nicht ganz freiliegend blossgestellt ist, davon habe ich schon ein Beispiel angeführt[1]). Nach neun Jahren wurde an den ausgesiebten feinsten Kristallen aus einem Kilogramm Oxalsäure, die in einer Papierdüte im Schrank aufbewahrt wurde, kaum eine Erhöhung des Permanganatverbrauchs wahrnehmbar, und verwitterte Stellen waren selbst mit dem Mikroskop nicht zu entdecken. Unter solchen Umständen kann von einer Unzuverlässigkeit in dieser Hinsicht keine Rede sein, wenn man nur die allergewöhnlichste Sorgfalt auf die Aufbewahrung verwendet; ein Glasgefäss mit gut eingeschliffenem Stopfen bietet vollkommen Gewähr für die Beständigkeit selbst der feinsten Kristalle.

Was die verschiedenen schädlichen Wirkungen eines Kohlensäuregehalts im destillierten Wasser anbetrifft, so kann man ihre Spur bei aufmerksamer Beobachtung in zahlreichen Fällen entdecken. Ich vermag mehr als ein Dutzend Abhandlungen und Bücher aufzuzählen, in denen sich die aus dieser Ursache hervorgegangenen Fehlschlüsse empfindlich bemerkbar machen. Daher liegt mir auch besonders daran, zu verhüten, dass sich etwa bei der Nachprüfung meiner Arbeiten über die Oxalsäure nicht wieder solche, äusserlich vielleicht gar nicht erkennbare und daher nachträglich auch nicht zu widerlegende Irrtümer einschleichen.

Charlottenburg.

Neue und einfache titrimetrische Methode zur Bestimmung von Thiosulfat auch bei Gegenwart von Sulfit.

Von

Dr.-Ing. **A. Sander.**

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Grossh. Technischen Hochschule zu Darmstadt.)

Unter dieser Überschrift hat vor zwei Jahren J. Bodnár an dieser Stelle[2]) eine neue Methode zur Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit mitgeteilt, die auf dem verschiedenen Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen Silbernitrat beruht. Während nämlich das Silbersulfit bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, wird das Silberthio-

[1]) Diese Ztschrft. **55**, 28 (1916).
[2]) Diese Ztschrft. **53**, 37 (1914).

sulfat, wie schon Herschel[1]) und später Geuther[2]) beobachtet haben, augenblicklich zersetzt, wobei neben Silbersulfid freie Schwefelsäure entsteht. Diese Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

(1) $$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4,$$

und zwar, wie Bodnár nachwies, quantitativ. Durch Titration der gebildeten freien Säure mit Natronlauge kann man also leicht die Menge des ursprünglich vorhandenen Thiosulfats ermitteln, denn 1 Mol. Natriumthiosulfat entspricht 2 Mol. Natronlauge.

Die Werte, die man mit dieser neuen Methode erhält, sind, wie die von Bodnár mitgeteilten Analysen zeigen, und wie ich auch selbst bei der Nachprüfung der Methode fand, recht befriedigend, jedoch hat dieselbe den Nachteil, dass man bei Gegenwart von Sulfit den Niederschlag, um eine vollständige Zersetzung des Silberthiosulfats in Schwefelsilber und Schwefelsäure herbeizuführen, 1 bis 2 Stunden stehen lassen und dass man hierauf das Schwefelsilber abfiltrieren muss, ehe man zur Titration der gebildeten Schwefelsäure schreiten kann.

Erheblich einfacher und rascher gestaltet sich diese Bestimmung, wenn man an Stelle von Silbernitrat Quecksilberchlorid verwendet. Die Reaktionen, die bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Sulfite und Thiosulfate vor sich gehen, habe ich vor einiger Zeit an anderer Stelle[3]) ausführlich besprochen, es sollen daher hier nur die wichtigsten Ergebnisse nochmals angeführt werden.

Natriumsulfit bildet mit überschüssigem Quecksilberchlorid eine in Wasser lösliche komplexe Verbindung (nach Gleichung 2), während das aus dem Natriumthiosulfat entstehende unlösliche Quecksilberthiosulfat (siehe Gleichung 3) in genau der gleichen Weise wie das Silberthiosulfat alsbald in Quecksilbersulfid und freie Schwefelsäure zerfällt (siehe Gleichung 4). Das Quecksilbersulfid reagiert schliesslich mit dem überschüssigen Quecksilberchlorid sofort weiter unter Bildung von Quecksilbersulfochlorid (Gleichung 5).

(2) $$Na_2SO_3 + HgCl_2 = Hg\begin{matrix}<^{SO_3Na}\\ _{Cl}\end{matrix} + NaCl.$$

(3) $$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 = HgS_2O_3 + 2\,NaCl.$$

(4) $$HgS_2O_3 + H_2O = HgS + H_2SO_4.$$

(5) $$2\,HgS + HgCl_2 = Hg_3S_2Cl_2.$$

---

[1]) Edinburgh Philos. Journ. **1**, 16, 18, 397 (1819).

[2]) Ann. der Chem. **226**, 232 (1884).

[3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, I, 11 (1916).

Alle diese Umsetzungen verlaufen momentan und quantitativ. Man kann somit die gebildete freie Säure sofort titrieren und braucht nicht, wie dies bei der Methode von Bodnár erforderlich ist, 1—2 Stunden zu warten. Da ferner das Quecksilbersulfochlorid einen rein weissen, unlöslichen Niederschlag bildet, braucht es auch nicht abfiltriert zu werden, wie dies beim Schwefelsilber der Fall ist. Man setzt nur etwas Ammoniumchlorid zu, um die Ausscheidung von Quecksilberoxyd zu verhindern, und titriert dann mit $^n/_{10}$-Natronlauge und Methylorange als Indikator.

Beispiel: Ein Gemisch von 10 *ccm* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat und 10 *ccm* $^n/_{10}$-Natriumsulfit wurde mit überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt; zur Neutralisation der gebildeten freien Säure waren 19,90 *ccm* $^n/_{10}$-Natronlauge erforderlich (berechnet: 20,0 *ccm*). Ebensoviel Alkali wurde verbraucht, wenn 10 *ccm* $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat allein mit Quecksilberchlorid im Überschuss versetzt wurden. Wie man sieht, sind die Umsetzungsverhältnisse hier genau die gleichen wie bei der Methode von Bodnár, denn auch dort kommen auf 1 Mol. Thiosulfat 2 Mol. Natronlauge.

Wegen der einfacheren und rascheren Ausführbarkeit dürfte die neue Methode vor der Methode von Bodnár wohl den Vorzug verdienen. Sie ermöglicht ferner, in höchst einfacher Weise Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander zu bestimmen, worüber ich vor einiger Zeit an anderer Stelle[1]) ausführlich berichtet habe.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Tetzlaff.

Eine Vorrichtung zur Bestimmung der in Wasser gelösten Luftgase bringt L. W. Winkler[2]) in Vorschlag. Der Grundgedanke ist derselbe wie bei einem früheren Verfahren[3]) des Verfassers, die Ausführungsform aber eine andere; es werden also bei beiden Methoden die gelösten Luftgase, Sauerstoff und Stickstoff, durch Kohlendioxyd

[1]) Chem. Ztg. **39**, 945 (1915).

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, I, 366 (1915). — [3]) Diese Ztschrft. **40**, 523 (1901).