

Mengen zugegen war, so dass ihre Abwesenheit noch nicht das Fehlen von Magnesium beweist. Kalzium scheint bei dieser Reaktion Anhydrit zu liefern und zwar häufig in Kristallen, die in die Länge gezogenen Sechsecken ähneln; sie sind von den Korundtafeln sofort durch ihr Verhalten im polarisierten Licht zu unterscheiden.

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

Von

Dr. J. Bodnár.

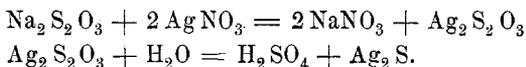
(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des königl. ungarischen pflanzenphysiologischen und phytopathologischen Institutes zu Magyaróvár.)

Zur Bekämpfung verschiedener Pflanzenkrankheiten wird — wie durch Versuche unserer Pflanzenschutzstation bewiesen ist — die durch Zusammenkochen von Kalk und Schwefel entstehende amerikanische Schwefelkalkbrühe mit grossem Erfolge verwendet. In der Schwefelkalkbrühe ist Schwefel in Polysulfid-, Thiosulfat-, Sulfit- und Sulfat-Verbindungen enthalten.

Im chemischen Laboratorium des genannten Institutes habe ich mich eingehend mit der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Schwefelkalkbrühe befasst, und es ist mir die Ausarbeitung einer titrimetrischen Methode gelungen, mittels welcher Thiosulfat neben Sulfit und Sulfid rasch und genau bestimmt werden kann.

In dieser Abhandlung wird nur von der Bestimmung des Thiosulfats bei Gegenwart von Sulfit die Rede sein.

Mein Verfahren habe ich auf die Wirkung von Silbernitrat auf Thiosulfat gegründet. Wenn man eine Thiosulfatlösung mit Silbernitrat versetzt, so wird der entstandene weisse Niederschlag zuerst gelb, dann braun und zum Schluss vollkommen schwarz. Der schnelle Farbenwechsel des Niederschlages erklärt sich dadurch, dass sich das weisse Silberthiosulfat bei Einwirkung von Wasser unter Bildung von schwarzem Silbersulfid rasch zersetzt. Die zwischen Thiosulfat und Silbernitrat stattfindenden Reaktionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Bei der Zersetzung des Silberthiosulfates durch Einwirkung des Wassers entsteht neben Silbersulfid auch Schwefelsäure, von deren Quantum auf die Menge des an der Reaktion teilnehmenden Thiosulfates geschlossen werden kann, weil die doppelte Menge des in der Schwefelsäure vorhandenen Schwefels dem Schwefelgehalt des Thiosulfates gleich ist. Zur Ergründung der Tatsache, dass die Reaktion zwischen Thiosulfat und Silbernitrat sich tatsächlich quantitativ vollzieht, habe ich Untersuchungen mit Natriumthiosulfat-Lösungen von bekanntem Thiosulfat-Gehalt angestellt, deren Ergebnisse in Tafel I. zusammengestellt sind.

Den Verlauf der Bestimmung gebe ich an Hand eines Beispiels im folgenden bekannt: In einen 100 *ccm* Messkolben gab ich, dem Quantum des zu bestimmenden Thiosulfates entsprechend, 5—10 *ccm* einer 2-prozentigen Silbernitratlösung, dann wurde mit Wasser bis auf etwa 60—70 *ccm* verdünnt und unter anhaltendem Schütteln die abgemessene Natriumthiosulfat-Lösung zugefügt. Danach schüttelte ich den verschlossenen Kolben so lange, bis sich der schwarze Niederschlag zusammenballte und die über demselben stehende Lösung vollkommen durchsichtig wurde. Das Zusammenballen des Niederschlages und die Klärung der Lösung vollzieht sich in einigen Minuten, vorausgesetzt, dass Silbernitrat im Überschuss vorhanden ist. Dann füllte ich den Kolben bis zur Marke auf, schüttelte gut um und filtrierte die Lösung durch einen mit Asbest gefüllten Trichter. Von dem kristallklaren Filtrat wurden 50 *ccm* abgemessen, zur Fällung des überschüssigen Silbernitrates Natriumchloridlösung im Überschuss zugegeben und die vorhandene Schwefelsäure, ohne das ausgeschiedene Silberchlorid zu filtrieren, mit $\frac{n}{20}$ -Natronlauge unter Benutzung von Methylorange als Indikator titriert. Aus der verbrauchten Menge Natronlauge kann das Natriumthiosulfat, beziehungsweise die Menge des in demselben enthaltenen Schwefels, folgendermaßen berechnet werden: Zum Beispiel: (Tafel I, Nr. 6). Zu 10 *ccm* 2-prozentiger Silbernitratlösung wurden 12 *ccm* $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung gegeben, 50 *ccm* des Filtrats verbrauchten 2,4 *ccm* Natronlauge. 1 *ccm* $\frac{n}{20}$ -Natronlauge entspricht 0,000801 *g* Schwefel, daher entsprechen die zum Titrieren verbrauchten 2,4 *ccm*, $2,4 \cdot 0,000801 = 0,001922$ *g* Schwefel. Da nur 50 *ccm* des Filtrates, also die Hälfte des Ganzen, titriert wurden, und in der Schwefelsäure nur halb so viel Schwefel ist als im Thiosulfat, so ist 0,001922 *g* mit 4 zu multiplizieren, und man bekommt auf diese Weise das Resultat, dass in 12 *ccm* $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfat die nach meinem Verfahren erhaltene Schwefel-

menge 0,007688 g beträgt. Wenn man dagegen den Schwefelgehalt der 12 ccm $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung berechnet, erhält man 0,007692 g. Wie ersichtlich, stimmen die berechneten und gefundenen Resultate nicht nur beim erwähnten Beispiel, sondern auch bei allen in Tafel I angeführten Bestimmungen überein.

Tafel I.

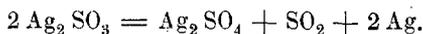
No.	Angewandt $\frac{n}{100}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	Menge des verwendeten 2-prozentigen AgNO_3 in ccm	50 ccm Filtrat verbrauchen $\frac{n}{20}$ -Na O H- Lösung ccm	Gefundene Schwefel- menge in g	Berechnete Schwefel- menge in g
1	5,8	5	1,2	0,003844	0,003718
2	6,7	5	1,3	0,004165	0,004294
3	7,0	5	1,4	0,004485	0,004487
4	8,0	5	1,6	0,005126	0,005128
5	9,8	5	2,0	0,006408	0,006282
6	12,0	10	2,4	0,007689	0,007692
7	20,2	10	4,0	0,012816	0,012948
8	26,0	10	4,9	0,015699	0,016666
9	28,0	10	5,3	0,016981	0,017948
10	30,5	10	5,9	0,018903	0,019550

Dieses Verfahren kann man sehr vorteilhaft auch zur Titerbestimmung von Natriumthiosulfatlösungen verwenden.

Auf Sulfit wirkt Silbernitrat nach folgender Gleichung ein:



Silbersulfit zersetzt sich dagegen zu Silbersulfat nur beim Kochen unter Ausscheidung von metallischem Silber:



Wenn daher in einer Lösung neben Thiosulfat auch Sulfit vorhanden ist, kann aus der Menge der Schwefelsäure, welche bei Zersetzung des Silberthiosulfates entsteht, auf die Menge des Thiosulfates geschlossen werden.

Wenn man zu Silbernitrat eine Sulfit enthaltende Thiosulfatlösung gibt, so wird der im Anfang zitronengelbe Niederschlag bald orange-gelb, später immer dunkelbrauner und schliesslich beinahe schwarz.¹⁾ Wenn

¹⁾ Wenn viel Sulfit zugegen ist, so bleibt der Niederschlag dunkelbraun.

man die Menge der Schwefelsäure aus der filtrierten Lösung des orangefarbenen oder braunen Niederschlages bestimmt, so erhält man viel weniger, als berechnet wurde: zum Beispiel 20 ccm 2-prozentiges Silbernitrat versetzt ich mit 10 ccm — 0,1 g Natriumsulfit enthaltender — $n/_{100}$ -Natriumthiosulfatlösung, dann verbrauchte ich zur Sättigung von 50 ccm der von dem orangefarbenen Niederschlag abfiltrierten Lösung 1,4 ccm $n/_{20}$ -Natronlauge, woraus folgt, dass der Schwefelgehalt von 10 ccm $n/_{100}$ -Natriumthiosulfat 0,00448 g, dagegen die Menge des berechneten Schwefels 0,00641 g beträgt, das heisst, viel grösser ist. Nachdem die Flüssigkeit vom Niederschlage nach 1—2 Stunden abfiltriert wurde, und 50 ccm des Filtrates 1,95 ccm $n/_{20}$ -Natronlauge verbrauchten, bekam ich 0,006248 g Schwefel, was schon sehr nahe an den berechneten Gehalt von 0,00641 g heranreicht.

Aus den Zahlen der Tafel II ersieht man, dass die Ergebnisse meiner Bestimmungen bei Gegenwart von verschiedenen Mengen Natriumsulfit mit den berechneten Werten gut übereinstimmen. Die Menge des Sulfites war in jedem Falle viel grösser als die des Thiosulfates.

Tafel II.

No.	An- gewandt $n/_{100}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ccm	Menge des Na_2SO_3 in %	Zur Bestimmung verbrauchte 4-prozentige AgNO_3 -Lösung in ccm	50 ccm Filtrat verbrauchten $n/_{20}$ -Na(OH)- Lösung ccm	Gefundene Schwefel- menge in g	Berechnete Schwefel- menge in g
1	8,2	1	8	1,7	0,005446	0,005256
2	10,5	1	10	2,1	0,006728	0,006730
3	12,0	1	12	2,4	0,007689	0,007692
4	14,3	1	14	2,8	0,008971	0,009166
5	19,5	1	18	3,8	0,012175	0,012499
6	23,0	1	21	4,4	0,014097	0,014743
7	25,8	1	24	4,8	0,015379	0,016537
8	29,0	1	27	5,4	0,017301	0,018589
9	35,0	1	33	6,7	0,021466	0,022435
10	6,2	1,5	8	1,2	0,003844	0,003974
11	15,4	1,5	20	3,0	0,009612	0,009871
12	20,0	1,5	25	3,9	0,012495	0,012820
13	10,8	2,0	15	2,2	0,007048	0,006922
14	15,0	2,0	25	2,9	0,009291	0,009615
15	25,0	2,0	40	4,9	0,015700	0,016025

Zur Bestimmung von Thiosulfat bei Gegenwart von Sulfit veröffentlichte Gutmann¹⁾ in den letzten Jahren eine titrimetrische Methode. Gutmann gründete sein Verfahren auf jene Beobachtungen von v. Pechmann und Manck²⁾, nach denen sich Thiosulfat, in wässriger Lösung mit Cyankalium gekocht, nach der Gleichung:



quantitativ zersetzt. Aus der Menge des gebildeten Sulfoeyanats berechnet er das Thiosulfat. Während beim Verfahren Gutmann's die Flüssigkeit kein Chlorid enthalten darf, übt bei meinen Methoden die Anwesenheit des Chlorids keine störende Wirkung aus; zum Beispiel habe ich in 20 ccm 2 % Kochsalz enthaltender $\frac{n}{100}$ -Natriumthiosulfatlösung 0,01268 g Schwefel gefunden, während der berechnete Wert 0,01282 g beträgt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

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

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Zur Bestimmung des Ozons dient in weitaus den meisten Fällen die jodometrische Methode. Bei der Einwirkung eines ozonhaltigen Gasgemisches auf Kaliumjodidlösung scheidet sich eine dem vorhandenen Ozon entsprechende Menge Jod aus, die nach dem Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt wird.

Nach den Gleichungen:



und



entspricht einem Molekül Natriumthiosulfat ein halbes Molekül Ozon.

¹⁾ Diese Zeitschrift 46, 485 (1907).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 28, 2374 (1895); diese Zeitschrift 46, 485.