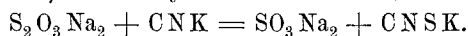


Über eine neue titrimetrische Bestimmung von Thiosulfat, auch bei Gegenwart von Sulfit.

Von

A. Gutmann.

Wie von Pechmann und Manck¹⁾ beobachteten, wird Natriumthiosulfat in wässriger Lösung durch Kochen mit Cyankalium in Sulfit verwandelt, während jenes in Rhodanat übergeht:



Wenn diese Reaktion quantitativ verlief, war es möglich, auf sie eine Titration der Thiosulfate zu gründen, es war nur nötig, das gebildete Rhodan nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung zu bestimmen. Diese Methode hätte ausserdem den Vorteil, dass man auch bei Gegenwart von Sulfit direkt Thiosulfat bestimmen könnte.

Wie ich mich durch eine systematische Untersuchung überzeugte, verläuft die Reaktion bei mässigem Überschuss von Cyankalium in der Tat quantitativ, und es lässt sich nach ihr Thiosulfat allein und neben Sulfit exakt ermitteln.

I. Einwirkung von überschüssigem Cyankalium auf Natriumthiosulfat.

Ich stellte eine $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung aus reinstem Natriumthiosulfat her und ermittelte ihren Titer mittels Kaliumbichromats auf bekannte Weise.

Zu je 20 oder 50 cc von dieser Lösung fügte ich etwa 0,3 oder 1 g reinstes, chloridfreies Cyankalium²⁾, also ungefähr das 3- bis

¹⁾ von Pechmann und Manck, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 2374 (1895); Dissertation A. Gutmann, München 1897: „Über den Abbau der Thiosulfate zu Sulfiten unter dem Einflusse reduzierender Salze in alkalischer Lösung“; Dobbin, Chem. News **77**, 131 (1898).

²⁾ Um Chlorid in Cyankalium nachzuweisen, titrierte ich in einem Teile der Lösung das Cyan nach Liebig, fügte sodann überschüssige $\frac{1}{10}$ -Silberlösung hinzu, säuerte mit Salpetersäure schwach an und brachte auf ein bestimmtes Volumen. In abgemessenen Teilen des Filtrates misst man schliesslich den Überschuss der Silberlösung mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonlösung nach Volhard zurück. Auf das Ganze berechnet, muss die Anzahl der in saurerer Lösung verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Silberlösung doppelt so gross sein, als die der nach Liebig verbrauchten. Ist sie grösser, so ist Chlorid vorhanden und man muss eine Korrektur vornehmen.

5-fache der berechneten Menge, sodann zirka 2 cc 15-prozentige chloridfreie Natronlauge und erhitzte etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade. Dann ist die Reaktion vollendet. Bei sehr verdünnten Thiosulfatlösungen ist durch vorheriges Eindampfen die Lösung zu konzentrieren. Die alkalische Flüssigkeit enthält nunmehr Sulfit, Rhodanat und das nicht verbrauchte Cyanid. Man hat somit Rhodan neben Cyan zu bestimmen. Hierzu titriert man zunächst das Cyan nach Liebig mit $\frac{n}{10}$ -Silberlösung, fügt hierauf $\frac{n}{10}$ -Silberlösung in bekanntem Überschuss hinzu, säuert mit Salpetersäure an und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen. In abgemessenen Teilen des Filtrates misst man die überschüssige Silberlösung mit $\frac{n}{10}$ -Rhodan ammoniumlösung nach Volhard zurück. Die Anzahl der vom Rhodan verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Silberlösung muss mit derjenigen der Kubikzentimeter der $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung übereinstimmen; 1000 cc $\frac{n}{10}$ -Silberlösung entsprechen somit $\frac{1}{10}$ -Molekül Natrium-Thiosulfat.

Wie aus den weiter unten angegebenen Daten ersichtlich, ist dies der Fall.

Ich befürchtete anfangs, das vorhandene Sulfit könnte die Titration stören, und beseitigte es daher auf folgende Weise: Die mit Cyankalium gekochte Lösung spülte ich in eine Messflasche, fügte verdünnte Salpetersäure hinzu bis zur schwach alkalischen Reaktion (unter Phenolphthaleïn-Zusatz) und dann so lange Baryumnitratlösung, als ein Niederschlag von Baryumsulfit entstand. Hierauf setzte ich zur Fällung des überschüssigen Baryumnitrates tropfenweise Sodalösung hinzu (in möglichst geringem Überschuss, um Umsetzung zwischen Soda und dem Baryumsulfit nach: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaSO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{BaCO}_3$ zu vermeiden) und füllte auf bis zur Marke. Die Lösung enthält neben geringen Mengen von Sulfit Rhodanat, Cyanid, Nitrat und Karbonat. In abgemessenen Teilen des Filtrates bestimmte ich sodann nach Zusatz von wenig Natronlauge mit $\frac{n}{10}$ -Silberlösung nach Liebig das Cyanid und weiter wie oben das Rhodanat. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle I.

Titration des bei der Einwirkung von Cyankalium auf Natriumthiosulfat entstehenden Rhodans.

I	II	III		IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Anzahl der angewandten $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung	Anzahl der cc. auf welche die Reaktionsflüssigkeit gebracht wurde ¹⁾	Von II zur Titration von Cyan und Rhodan abgemessene Anzahl cc (a), entsprechend cc $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung (b)		Zur Titration des Cyans nach Liebig verbrauchte Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung	Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung, welche zur Bestimmung des Rhodans zugesetzt wurden	Volumen von V nach dem Ausäuern mit Salpetersäure und nach dem Auffüllen cc	Volumen von VI, zur Bestimmung der überschüssigen Silberlösung verwendet cc	Zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung verbraucht cc $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonlösung	Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung, welche hiernach für das gebildete Rhodan nötig waren ²⁾	Für IX berechnete Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung = b von III, resp. = I
a	b									
50	*100	20	10	9,2	20,8	200	100	0,75	10,1	10,0
50	*100	20	10	9,2	22,8	200	100	1,8	10,0	10,0
20	*100	20	4	5,1	13,0	200	100	2,0	3,9	4,0
20	*100	20	4	5,15	15,0	200	100	2,9	4,05	4,0
50	*100	20	10	8,7	23,3	200	100	2,3	10,0	10,0
20	100	20	4	2,2	10,0	200	100	1,9	4,0	4,0
20	100	20	4	1,8	9,2	200	100	1,7	4,0	4,0
20	100	20	4	2,5	10,5	200	100	2,0	4,0	4,0
20	100	20	4	1,9	9,85	200	100	2,0	3,95	4,0
40	*200	25	5	3,9	20,0	200	100	5,5	5,1	5,0
40	*200	25	5	3,9	21,0	200	100	6,0	5,1	5,0
20	—	—	—	6,6	43,4	200	100	8,45	19,9	20,0
20	—	—	—	5,05	35,0	200	100	5,0	19,95	20,0
15	—	—	—	2,2	24,2	200	100	3,5	15,0	15,0
10	—	—	—	1,9	18,1	100	50	3,1	10,0	10,0
25	—	—	—	5,0	37,95	200	100	4,0	24,95	25,0

1) Bei den mit einem * bezeichneten Versuchen war das Sulfit mit Baryumnitrat beseitigt worden.

2) Bei dieser Rechnung ist zu berücksichtigen, dass Cyan in saurerer Lösung die doppelte Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Silberlösung braucht als in alkalischer nach Liebig. Im ersten Versuch (III) waren in einem Volumen, welches 10 cc $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat entsprach, zur Titration des Cyans nach Liebig 9,2 cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung verbraucht worden. Hierauf wurden 20,8 cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung hinzugefügt, also im Ganzen 30 cc und auf 200 cc aufgefüllt. In 100 cc dieser Lösung waren für die überschüssige Silberlösung nötig 0,75 cc $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonlösung, folglich für das Ganze 1,5 cc. 30,0 — 1,5 = 28,5 cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung waren hiernach vom Cyan und Rhodan zusammen verbraucht worden und hiervon vom Cyan 18,4 (die doppelte Anzahl der nach Liebig verbrauchten cc). Der Rest von 10,1 cc ist vom Rhodan verbraucht worden, das aus 10 cc $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung gebildet worden war.

Den Beweis, dass die Reaktion quantitativ im Sinne der obigen Formel verläuft, führte ich noch in der Weise, dass ich die Menge des gebildeten Sulfites bestimmte und ausserdem die des Rhodanates auf gewichtsanalytischem Wege.

Zur Bestimmung des Sulfites erhitzte ich 50 cc $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung mit 1,0 g Cyankalium und einigen Tropfen Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade, spülte die Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen Messkolben von 100 cc und füllte auf bis zur Marke. 20 cc dieser Flüssigkeit (= 10 cc $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung) säuerte ich mit Phosphorsäure stark an, destillierte die schweflige Säure im Kohlen-säureströme in Jod-Jodkaliumlösung und fällte die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung. Ich erhielt 1) 0,2289 g BaSO₄ und 2) 0,2310 g BaSO₄. Berechnet sind 0,2335 g BaSO₄, die Übereinstimmung kann in Anbetracht der ausgeführten Operationen als genügend gelten.

Die Menge des gebildeten Rhodanates bestimmte ich gewichtsanalytisch folgendermassen:

20 cc $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erhitzte ich $\frac{1}{2}$ Stunde mit 0,3 g Cyankalium, spülte in einen Messkolben von 100 cc, fügte Baryumnitratlösung in mässigem Überschusse zur Fällung des Sulfites hinzu und füllte auf bis zur Marke. In 50 cc des Filtrates (= 10 cc $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung) beseitigte ich durch Soda das überschüssige Baryumnitrat und füllte wiederum auf 100 cc auf. In je 20 cc des Filtrates (= 2 cc $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung) oxydierte ich den Schwefel des Rhodans mit Brom unter Zusatz von Kalilauge und bestimmte die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat. Ich erhielt 0,0471 und 0,0467 g BaSO₄. 2 cc $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entsprechen 2 cc $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung = 0,0467 g BaSO₄. Es hatte sich also auch nach dieser Bestimmung die geforderte Menge Rhodan gebildet.

Endlich stellte ich noch fest, dass zur Titration der angewendeten $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung dieselbe Anzahl Kubikzentimeter von dieser gebraucht wurde wie von $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

Je 25 cc $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung wurden mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und $\frac{n}{10}$ -Jodlösung bis zur Blaufärbung der zugesetzten Stärkelösung hinzugefügt. Ich verbrauchte 1) 25 cc und 2) 25 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

Man kann somit Thiosulfat auf die angegebene Weise titrieren. Zu einer solchen Bestimmung stellt man eine annähernd $\frac{n}{10}$ -Lösung davon her, fügt zu 50 cc von dieser etwa 1,0 g Cyankalium und 2 cc 15-prozentige Natronlauge, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade und spült

nach dem Erkalten in einen Messkolben von 100 cc. In mindestens 20 cc dieser Lösung titriert man zunächst nach Liebig das Cyan und verfährt dann weiter wie oben.

Diese Bestimmung der Thiosulfate kann sich in Fällen, in welchen Jod nicht angewendet werden kann, als nützlich erweisen. Besonders ist sie zum Beispiel geeignet, Thiosulfat neben Sulfit zu bestimmen.

Um zu konstatieren, dass Sulfite auch in grösserer Menge (1 Molekül Sulfit auf 1 Molekül Rhodanat war schon bei einzelnen Versuchen von Tabelle I, Seite 487 vorhanden) die Genauigkeit der Methode nicht beeinflussen, habe ich eine Reihe von Titrationsen unter Zusatz von wechselnden Mengen Natriumsulfit ausgeführt. Die folgende Tabelle II enthält die Ergebnisse. Wie man sieht, beeinträchtigt die Gegenwart von Sulfiten die Bestimmung nicht. Man muss nur bei Gegenwart von viel Sulfit, respektive Sulfat, Salpetersäure immer in reichlicher Menge zusetzen, um etwa in der alkalischen Flüssigkeit ausgefallenes Silbersulfit, respektive Silbersulfat, wieder vollständig in Lösung zu bringen.

Tabelle II.

Titration von Thiosulfat als Rhodanat bei Gegenwart von grösseren Mengen Sulfit.

I		II	III		IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Anzahl der angew. cc $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung (a) u. Menge des zugesetzten $\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ in Grammen (b)		Anzahl der cc, auf welche die Reaktionsflüssigkeit gebracht wurde.	Von II zur Titration von Cyan u. Rhodan abgemessene Anzahl cc (a), entspr. cc $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat (b)		Zur Titration des Cyans nach Liebig verbrauchte Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung	Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung, die zur Bestimmung des Rhodans zugesetzt wurden	Volumen von V nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach dem Auffüllen cc	Volumen von VI, zur Bestimmung der überschüssigen Silberlösung verwendet cc	Zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlös., verbraucht cc $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung	Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung, welche hiernach für das gebildete Rhodan nötig waren ¹⁾	Für IX berechnete Anzahl cc $\frac{1}{10}$ -Silberlösung = b von III, resp. = Ia
a	b		a	b							
20	1 g	100	20	4	2,2	18,0	200	100	5,9	4,0	4,0
50	3 „	100	20	10	2,25	35,8	200	100	11,8	9,95	10,0
20	2 „	100	20	4	4,2	25,0	200	100	8,4	4,0	4,0
25	4 „	100	20	5	3,3	11,35	100	50	1,5	5,05	5,0
50	5 „	100	20	10	1,2	32,5	200	100	10,7	9,9	10,0
15	2 „	—	—	—	1,8	19,2	100	50	1,2	15,0	15,0
40	4 „	—	—	—	0,6	51,2	200	100	5,3	40,0	40,0
50	5 „	—	—	—	0,8	58,45	200	100	3,8	50,05	50,0
30	4 „	—	—	—	1,0	38,8	200	100	3,9	30,0	30,0

¹⁾ Berechnung vid. Tabelle I.

Die bisher angewendeten Methoden¹⁾, welche den qualitativen Nachweis, respektive die quantitative Bestimmung von Thiosulfat und Sulfit neben einander bezwecken, beruhen zum Teil auf dem Unterschiede in der Löslichkeit der Erdalkalisalze (speziell des Strontiums) der beiden Säuren, zum Teil sind es auch solche, welche auf indirektem Wege, respektive durch Berechnung, zum Ziele führen sollen.

Die neue Methode ist aber auch geeignet, Thiosulfat qualitativ neben Sulfit rasch nachzuweisen. Man braucht hierzu nur das betreffende Thiosulfat mit überschüssigem Cyankalium (von diesem etwa das 2- bis 3-fache des berechneten) zu erhitzen, dann mit Salzsäure anzusäuern und mit Eisenchlorid auf Rhodan zu prüfen. Sind in dem betreffenden Thiosulfat auch noch Sulfid und Sulfat vorhanden — Soda- und Ultramarinindustrie —, so verfährt man folgendermaßen:

Die Lösung des Salzes wird, wenn sie nicht schon alkalisch ist, mit Alkalilauge schwach alkalisch gemacht und mit Kadmiumkarbonat, welches mit Wasser gleichmäßig zu einem dünnen Brei angerührt ist, kurze Zeit digeriert und das gebildete Kadmiumsulfid abfiltriert. Zum Filtrate, welches Thiosulfat und Sulfat enthält, fügt man Cyankaliumlösung im Überschusse zu und kocht kurze Zeit. Darauf neutralisiert man mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion unter Zusatz von Phenolphthalein und setzt Baryumchloridlösung in geringem Überschusse zu; Baryumsulfit und Baryumsulfat werden gefällt, während Rhodanat in Lösung bleibt. Man filtriert den Niederschlag ab und

¹⁾ Bödeker: *Liebig's Annalen d. Chemie* **117**, 193 (1861). — Villiers: *Comptes rendus* **104**, 177; diese Zeitschrift **27**, 393. — Grossmann: diese Zeitschrift **18**, 79 (1879). — Eliasberg: *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin* **19**, 320 (1886). — Kalmann: *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin* **20**, 568 (1887). — F. W. Richardson und H. E. Aykroyd: *Chem. Zentralblatt* **67**, 1080. — W. Autenrieth und H. Windhaus: diese Zeitschrift **37**, 290. — Walter Feld: *Chem. Ind.* **21**, 372. — *Chem. Zentralblatt* **69**, II, 868. — Browning und Howe: *Zeitschrift f. anorg. Chemie* **18**, 371; diese Zeitschrift **39**, 462. — G. Lunge und D. Segaller: *Chem. Zentralblatt* **71**, I, 1037. — Dupré und Korn: *Zeitschrift f. angew. Chemie* 1902, S. 225; diese Zeitschrift **44**, 557. — Müller und Dürkes: diese Zeitschrift **42**, 477 (1903). — C. Arnold und C. Mentzel: *Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel* 1903, S. 550. — Otto Huber: *Chemiker-Zeitung* **29**, 1227 (1905). — G. Hübener: *Chemiker-Zeitung* **30**, 58 (1906). — E. Rupp: *Chemiker-Zeitung* **30**, 924 (1906) *Naturforscher-Versammlung Stuttgart*.

wäscht ihn aus. Löst er sich klar in Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure, so war nur Sulfit vorhanden. Dies kann aus dem Thiosulfat entstanden sein, es kann aber auch schon vorher vorhanden gewesen sein. Löst er sich nicht klar, so war auch Sulfat in dem Salz enthalten. Das Filtrat von den Baryumsalzen enthält das Rhodanat, man säuert es mit Salzsäure an und versetzt mit Eisenchloridlösung.

Sulfit neben Thiosulfat weist man qualitativ wohl am besten mit Bödeker's Reagens nach (bei Abwesenheit von Sulfid). Handelt es sich um die quantitative Bestimmung von Thiosulfat, Sulfid, Sulfit und Sulfat nebeneinander, so versetzt man die Lösung mit in Wasser aufgeschlämmtem Kadmiumkarbonat. Das Gemenge von Kadmiumsulfid und unangegriffenem Kadmiumkarbonat wird abfiltriert, mit Bromsalzsäure oder rauchender Salpetersäure behandelt und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Das Filtrat vom Kadmiumsulfid wird mit den Waschwassern in einen Messkolben gebracht und dieser bis zur Marke aufgefüllt. Die Flüssigkeit enthält Thiosulfat, Sulfit und Sulfat.

a) Eine abgemessene Menge davon wird mit Brom behandelt und mit Baryumchlorid gefällt. Das so erhaltene Baryumsulfat stammt von Thiosulfat, Sulfit und Sulfat.

b) Eine andere abgemessene Menge wird mit Phosphorsäure der Destillation im Kohlensäureströme unterworfen und die entweichende schweflige Säure in Jodjodkaliumlösung geleitet etc. Das so erhaltene Baryumsulfat stammt von Sulfit und von der Hälfte des Schwefels des Thiosulfates.

c) In einer dritten abgemessenen Menge wird das Thiosulfat mit Cyankalium als Rhodanat bestimmt.

Es ist noch zu bemerken, dass Chloride und andere Halogenide bei der quantitativen Bestimmung der Thiosulfate als Rhodanat nicht anwesend sein dürfen. Man prüft Thiosulfate auf Chloride, indem man die betreffende Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und kocht. Ist Chlorid vorhanden, so fällt es als Chlorsilber aus. Man wäscht den Niederschlag völlig aus und behandelt ihn dann mit Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird nun mit Salpetersäure angesäuert. War Chlorid anwesend, so scheidet sich weisses Chlorsilber aus.

Sind Chloride zugegen und will man das Thiosulfat als Rhodan titrieren, so muss die Menge des Chlors bestimmt werden. Dies geschieht am einfachsten, indem man die angegebene qualitative Prüfung quantitativ durchführt oder nach Treadwell¹⁾ den Rhodan-Chlorsilberniederschlag mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat fällt etc.

Zur Prüfung der neuen Methode habe ich noch eine Anzahl Proben von Thiosulfaten des Handels untersucht und die erhaltenen Resultate mit denen verglichen, die man nach den anderen Methoden erhält. Es zeigte sich in allen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung. Die neue Methode ist aber darin den anderen überlegen, dass sie das Thiosulfat allein zu bestimmen gestattet. Bei den anderen lässt sich aus einer Bestimmung, zum Beispiel aus dem Verbrauch von $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, das Thiosulfat nicht berechnen, da etwa vorhandenes Sulfit auch Jod verbraucht. Bei diesen müssen stets zwei oder mehr verschiedene Bestimmungen gemacht werden, zum Beispiel bei Thiosulfat und Sulfit Ermittlung der $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und Bestimmung des Gesamt-schwefels. Liegen aber drei Salze vor (Thiosulfat, Sulfit und Sulfat), so müssen drei verschiedene Bestimmungen gemacht werden. Die neue Methode bedeutet eine grosse Vereinfachung der Thiosulfatbestimmung unter diesen Umständen.

1. Kaliumthiosulfat.

Präparat von Kahlbaum, teils trübe, teils farblose Kristalle, welche sich in Wasser unter Abscheidung von geringen Spuren Schwefel lösen. In der Literatur²⁾ ist ein Salz $S_2O_3 K_2 \cdot 1,5 H_2O$ (Molekulargewicht 217,42) beschrieben.

Ich stellte durch Auflösen von 10,871 g zu 250 cc eine $\frac{2}{10}$ -normale Lösung dar.

In abgemessenen Volumen dieser Lösung bestimmte ich,

1. die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, die das Thiosulfat und etwa vorhandenes Sulfit verbrauchten;
2. die Menge des Thiosulfates nach der Rhodanmethode;
3. die Menge des durch Säuren abscheidbaren Schwefels;
4. den Gesamt-Schwefel.

1) Lehrbuch der analyt. Chemie II. Teil 1903, S. 226.

2) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling. Bd. VI, 487.

ad. 1. 25 cc der Kaliumthiosulfatlösung liess ich in 75 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, welche mit Salzsäure schwach angesäuert war, langsam einfliessen und titrierte die überschüssige Jodlösung mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung zurück. Hierzu waren in 2 Versuchen nötig I) 27,0 und II) 27,1 cc $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung. Demnach wurden von 25 cc der Kaliumthiosulfatlösung verbraucht I) 48,0 und II) 47,9 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

ad. 2) 25 cc versetzte ich mit 2 cc 15-prozentiger Natronlauge, fügte 0,7 g Cyankalium hinzu und erhitze $\frac{1}{2}$ Stunde. Ich spülte in eine Messflasche, beseitigte Sulfit und Sulfat mit Baryumnitratlösung, dieses wieder mit Sodalösung in geringem Überschusse und füllte auf bis zur Marke. Ich verfuhr nun weiter wie Seite 486 angegeben. Die folgenden Zahlen haben die Bedeutung der Tabelle I, Seite 487.

I.	II.	III.		IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		a	b						
25	* 200	40	5	6,9	27,0	200	100	5,25	9,6
25	* 200	40	5	7,8	23,1	200	100	2,9	9,5
25	* 200	40	5	7,8	25,2	200	100	3,9	9,6

ad. 3) 25 cc der Lösung wurden mit verdünnter Salzsäure zur Trockne eingedampft und der abgeschiedene Schwefel auf gewogenem Filter gesammelt.

Gefunden I) 0,1502 g, II) 0,1518 g Schwefel. Berechnet ist 0,16 g Schwefel. Also gefunden im 1. Fall 93,8 % und im 2. 94,9 % des Berechneten.

ad. 4) 10 cc der Lösung (0,43484 g Salz enthaltend) wurden mit Brom in alkalischer Lösung behandelt und das gebildete Sulfat als Baryumsulfat gefällt.

Ich erhielt I) 0,927 g und II) 0,9295 g BaSO_4 .

Berechnung. Nach der Titration des Kaliumthiosulfates nach der Rhodanmethode wäre dasselbe 95- bis 96-prozentig, nach der Menge der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -Jodlösung 95,8 bis 96-prozentig. Hieraus geht hervor, dass das Kaliumthiosulfat kein Sulfit oder höchstens nur Spuren enthielt, sonst hätte der Jodverbrauch grösser sein müssen. Tatsächlich trat bei Anstellung der Bödeker'schen Reaktion nur eine ganz schwache Rosafärbung erst nach einiger Zeit auf. Nach der Bestimmung des Schwefels würde das Salz nur 93,8 bis 94,9-prozentig sein. Aber da sich bei der Zersetzung von Thiosulfaten mit Säuren Polythionsäuren, wenn auch nur in geringer Menge, bilden [nach Chance]

und Diakon¹⁾ Pentathionsäure, nach Spring²⁾ Trithionsäure], muss zu wenig Schwefel gefunden werden, und es kommt daher dieser Bestimmung kein Gewicht zu. Die fehlenden 4 % können anhängende Feuchtigkeit oder Sulfat oder beides zugleich sein. Bei 200° getrocknet lieferten 1,0871 g Substanz 0,139 g Wasser, das ist 12,8 %, während für $K_2S_2O_3 \cdot 1,5 H_2O$ 12,44 % berechnet sind. Hiernach dürfte das Nichtthiosulfat Sulfat sein.

Ich versuchte es zuerst in der Art zu bestimmen, dass ich die mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung titrierte Lösung, welche Tetrathionat und Sulfat enthielt, schwach ansäuerte und mit Baryumchloridlösung in der Kälte versetzte. Ich erhielt 0,015 g $BaSO_4$, was 10 % Sulfat entsprechen würde. Aber diese Bestimmung ist ganz unsicher, da die Tetrathionsäure verhältnismässig doch unbeständiger ist, als man gewöhnlich annimmt, und allmählich unter Bildung von Sulfat zerfällt nach der Gleichung:



Unter der Annahme nun, dass die fehlenden 4 % aus Wasser beständen, hätte ich aber bei der Gesamt-Schwefelbestimmung statt der gefundenen 0,927 g Baryumsulfat nur 0,8966 g finden sollen. Nimmt man dagegen an, dass sie aus Kaliumsulfat bestanden hätten, so hätte ich 0,920 g Baryumsulfat erhalten müssen. Hiermit stehen die erhaltenen Werte 0,927 und 0,929 g Baryumsulfat in genügender Übereinstimmung. Das Salz besteht hiernach aus 96 % $S_2O_3K_2 \cdot 1,5 H_2O$ und 4 % K_2SO_4 .

Präparat von E. Merck. Es sind grosse, farblose Kristalle, welche sich in Wasser fast klar auflösen. Ich stellte durch Auflösen von 5,4355 g Salz auf 250 cc eine $\frac{n}{10}$ -Lösung her.

1. 25 cc dieser Lösung (= 0,54355 g Salz) verbrauchten 24,1 und 24,0 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.
2. Nach der Rhodanmethode erhielt ich die folgenden Zahlen, welche die Bedeutung der Tabelle I, Seite 487 haben.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		a	b					
50	100	50	25	9,8	48,1	200	100	7,1 24,1
50	100	25	12,5	4,9	22,85	200	100	3,0 11,95

3. 50 cc der Lösung mit Salzsäure zersetzt lieferten 0,1542 g Schwefel, das ist wie immer zu wenig.

1) Comptes rendus **56**, 710; diese Zeitschrift **39**, 346.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **7**, 1157 (1874).

4. 10 cc der Lösung ($= 0,21742$ g Salz) lieferten dem Gesamtschwefel, entsprechendes Baryumsulfat $0,4595$ g und $0,4586$ g.
5. Wasserbestimmung ergab aus 25 cc der Lösung ($= 0,5435$ g Salz) $0,0692$ g Verlust, das ist gleich $12,7 \frac{0}{10}$ Wasser.

Berechnung: Auf Grund der Bestimmung des Thiosulfates nach der Rhodanmethode wäre das Kaliumthiosulfat 95,6 bis 96,4-prozentig. Da die Titration mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung fast genau dasselbe ergab, 96,4 und $96,0 \frac{0}{10}$, so ist das Salz frei von Kaliumsulfid oder es kann nur Spuren davon enthalten, worauf die sehr schwache Bödeker'sche Reaktion hinweist.

Für ein Kaliumthiosulfat, das aus $96 \frac{0}{10}$ $K_2S_2O_3 \cdot 1,5H_2O$ und $4 \frac{0}{10}$ K_2SO_4 besteht, sind an Gesamtschwefel als Baryumsulfat bei Anwendung von 10 cc der obigen Lösung $0,460$ g $BaSO_4$ berechnet. Hiermit stehen die erhaltenen Werte von $0,4595$ g und $0,4586$ g in guter Übereinstimmung.

2. Natriumthiosulfat.

Fixiernatron aus einer photographischen Handlung. Grosse, wasserhelle Kristalle, in Wasser klar löslich.

Reines Natriumthiosulfat hat die Zusammensetzung $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ Molekular-Gewicht 248,30.

Durch Auflösen von $6,2075$ g auf 250 cc stellte ich eine $\frac{n}{10}$ -Lösung her.

1. 25 cc dieser Lösung ($= 0,62075$ g Salz) verbrauchten 27,6 und 27,7 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung; demnach 100 cc 110,4 und 110,8 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. Hieraus geht hervor, da das Salz nicht verwittert war, dass es Sulfit enthalten muss. Es gab auch sofort die Bödeker'sche Reaktion.
2. Nach der Rhodanmethode erhielt ich die folgenden Zahlen von der Bedeutung der Tabelle I Seite 487.

I.	II.	III.		IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		a	b						
50	100	20	10	5,5	17,5	200	100	1,5	9,0
50	100	20	10	5,5	18,55	200	100	2,0	9,05
50	200	40	10	7,2	30,0	200	100	6,9	9,0
50	200	40	10	5,8	27,0	200	100	6,1	9,0

3. 50 cc der Lösung ($= 1,2415$ g Salz) mit Salzsäure zersetzt etc. lieferten I) $0,125$ und II) $0,1275$ g Schwefel. Da $0,16$ g be-

rechnet sind, so wären das 78,1 und 79,7 $\%$. Dieser niedrige Befund ist ausser durch die beim Kaliumthiosulfat angegebene Ursache nach Aarland¹⁾ und Ostwald²⁾ mit der unvollständigen Fällung des Schwefels des Thiosulfates bei Gegenwart von Sulfit zu erklären. Eine Thiosulfatsulfitlösung von ungefähr gleichen Teilen gibt in der Tat erst nach längerem Kochen mit Säure Schwefelausscheidung.

4. Gesamtschwefelbestimmung: 10 cc der Lösung (= 0,2483 g Salz) lieferten I) 0,4423 und II) 0,4416 g BaSO₄.
5. Wasserbestimmung: 25 cc der Lösung (= 0,62075 g Salz) lieferten 0,2325 g Wasser, das sind 37,5 $\%$. Für ein Salz, welches aus 90 $\%$ Na₂S₂O₃ + 5 H₂O und 10 $\%$ Na₂SO₃ + 7 H₂O besteht, ist berechnet bei Anwendung von 25 cc 0,2334, das sind 37,67 $\%$ Wasser.

Berechnung: Nach der Rhodanmethode enthält das Salz 90 $\%$ S₂O₃Na₂ · 5 H₂O. Bei der Titration mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung brauchte ich für 100 cc 110,4 und 110,8 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. Hiernach können in diesem Falle die 10 $\%$ fremde Substanz weder Wasser noch Sulfat (ausschliesslich) gewesen sein, da ich sonst nur 90 cc hätte verbrauchen sollen. Da die Bödeker'sche Reaktion auf Sulfit positiv ausfiel, ist die Annahme am einfachsten, dass jene 10 $\%$ fremdes Salz Natriumsulfit SO₃Na₂ · 7 H₂O sind. Hiermit stimmt der Mehrverbrauch an $\frac{n}{10}$ -Jodlösung ziemlich gut überein; unter der Annahme, dass jene 10 $\%$ Natriumsulfit sind, hätte ich für 25 cc der Lösung 27,4 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung verbrauchen sollen; ich fand 27,6 und 27,7 cc. Auch die Menge des erhaltenen Baryumsulfates aus dem Gesamtschwefel stimmt mit dieser Annahme sehr gut überein; ich hätte dann 0,4433 g BaSO₄ erhalten müssen, während ich 0,4429 und 0,4416 fand.

Das Salz besteht hiernach aus 90,0 $\%$ S₂O₃Na₂ · 5 H₂O und 10,0 $\%$ SO₃Na₂ · 7 H₂O.

3. Ammoniumthiosulfat.

Präparat von E. Merck. Schöne Kristallblättchen, in Wasser klar löslich, In der Literatur³⁾ ist ausser einem wasserfreien Salze

1) Chem. Zentralblatt 68, I, 677.

2) Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie Leipzig 1900, S. 304.

3) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling, Bd. VI, S. 484.

$S_2O_3(NH_4)_2$, Molekular-Gewicht 148,2, ein Salz $S_2O_3(NH_4)_2 + \frac{1}{3} H_2O$, Molekular-Gewicht 154,2, beschrieben.

Ich stellte eine $\frac{2}{10}$ -normale Lösung her, indem ich 7,41 g zu 250 cc löste.

1. Je 25 cc dieser Lösung (= 0,741 g Salz) verbrauchten 48,9 und 49,2 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

2. Nach der Rhodanmethode¹⁾ erhielt ich die folgenden Zahlen, welche die Bedeutung der Tabelle I, S. 487 haben.

I. II. III. IV. V. VI. VII. VIII. IX.

a b

25 * 100 20 5,0 5,1 24,0 100 50 2,25 10,0

25 * 100 20 5,0 5,1 25,85 100 50 2,7 9,95

3. 25 cc der Lösung verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 19,9 cc $\frac{n}{2}$ -HCl.

Berechnung: Nach der Titration des Ammoniumthiosulfates mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung wäre dasselbe 97,8 bis 98,4-prozentig; nach der Rhodanmethode wäre es 99,5 bis 100-prozentig. Aus der Differenz der beiden Methoden geht hervor, dass das Ammoniumthiosulfat wohl kein Sulfit enthalten kann — es versagte auch vollständig die Bödeker'sche Reaktion — dagegen geringe Mengen von Halogeniden. Eine qualitative Prüfung des Salzes nach der Seite 487 angegebenen Methode auf Halogenide ergab eine schwach positive Reaktion.

4. Magnesiumthiosulfat.

Präparat von E. Merck. Weisses, körniges Kristallpulver. In der Literatur²⁾ ist ein Salz $S_2O_3 Mg + 6 H_2O$ Molekular-Gewicht 244,48 beschrieben.

Ich löste zur Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Lösung 6,112 g zu 250 cc.

1. Je 25 cc dieser Lösung (= 0,6112 g Salz) verbrauchten 21,7 und 21,9 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurde das Magnesium durch Sodalösung als Karbonat gefällt und dann weiter wie gewöhnlich verfahren. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I. II. III. IV. V. VI. VII. VIII. IX.

a b

25 * 100 20 5 6,25 16,45 200 100 2,95 4,3

25 * 100 20 5 6,25 21,0 200 100 5,25 4,25

¹⁾ Die Ammoniumthiosulfatlösung ist vor dem Zusatze von Cyankalium mit überschüssiger Natronlauge in Natriumthiosulfatlösung überzuführen.

²⁾ Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling, Bd. VI, S. 488.

3. Gesamtschwefel: 10 cc der Lösung (= 0,24448 g Salz) lieferten 0,4227 g Baryumsulfat.

4. Die Lösung gab die Bödeker'sche Reaktion sehr schwach.

Berechnung: Aus 2 ergibt sich, dass das Präparat 85 bis 86 % $\text{S}_2\text{O}_3\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthält. Aus 1 würden sich 86,8 und 87,6 % ergeben. Da das Salz aber nach der Bödeker'schen Reaktion etwas Sulfit enthält, erklärt sich diese Differenz. Wäre das Präparat aus 85 % $\text{S}_2\text{O}_3\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 15 % $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, so hätte ich als Gesamtschwefel 0,4316 g Baryumsulfat finden müssen. Ich fand aber nur 0,4227 g Baryumsulfat. Die Differenz kann aber in diesem Falle nicht durch einen Gehalt an Sulfit bedingt sein, da ich dann noch mehr Baryumsulfat finden müsste, denn $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hat das Molekular-Gewicht 212,4, während $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ das Molekular-Gewicht 246,5 hat. Es bliebe nur noch übrig, an einen geringen Chloridgehalt zu denken, welcher auch in der Tat gefunden wurde.

5. Kalziumthiosulfat.

Präparat von E. Merck. Weisses, kristallinisches Pulver, in Wasser mit geringer Trübung löslich. In der Literatur¹⁾ ist ein Salz $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Molekular-Gewicht 260,25, beschrieben.

Zur Herstellung einer $\frac{n}{10}$ -Lösung wurden 6,5062 g zu 250 cc gelöst.

1. Je 25 cc der Lösung (= 0,65062 g Salz) verbrauchten 25,1 und 24,95 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, im Mittel 25 cc.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurde zuerst das Kalzium mit Sodalösung als Karbonat ausgefällt und dann weiter wie gewöhnlich verfahren. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I.	II.	III.		IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		a	b						
25	*100	20	5	3,4	12,6	200	100	2,1	5,0
25	*100	20	5	3,45	15,0	200	100	3,3	4,95

Bei diesem Salze ist die Übereinstimmung von 1 und 2 vollständig; man kann es als die reine Verbindung $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ansehen.

¹⁾ Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. VI, S. 485.

6. Strontiumthiosulfat.

Präparat von Kahlbaum. Es bildet ein weisses, kristallinisches Pulver, in Wasser mit geringer Trübung löslich. In der Literatur¹⁾ ist ein Salz $S_2O_3Sr \cdot 5H_2O$, Molekular-Gewicht 289,76, beschrieben.

Ich löste zur Herstellung einer n_{10} -Lösung 7,244 g auf 250 cc.

1. Je 25 cc (= 0,7244 g Salz) der Lösung verbrauchten 24,5 und 24,6 cc n_{10} -Jodlösung.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurde das Strontium durch Sodalösung gefällt und dann weiter wie gewöhnlich verfahren. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I.	II.	III.		IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		a	b						
25	* 100	20	5	5,0	18,0	200,0	100,0	4,1	4,8
25	* 100	20	5	5,0	12,55	200,0	100,0	1,35	4,85

3. Die Lösung gab die Bödeker'sche Reaktion schwach.

Nach 1 enthält das Präparat 98,0 bis 98,4 % $S_2O_3Sr \cdot 5H_2O$, nach 2 96,0 bis 97 %. Eine geringe Menge Sulfit, welche durch die Bödeker'sche Reaktion auch angezeigt wurde, genügt zur Erklärung dieser Differenz.

7. Baryumthiosulfat.

Das Präparat war durch Fällen einer Baryumchloridlösung mit Natriumthiosulfatlösung selbst hergestellt worden.

Es bildet ein weisses, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. In der Literatur²⁾ ist ein Salz $S_2O_3Ba \cdot 1H_2O$, Molekular-Gewicht 267,55, beschrieben.

1. Je 0,5351 g (20 cc n_{10} -Lösung entsprechend) wurden möglichst fein für sich zerrieben und mit Wasser in je 50 cc n_{10} -Jodlösung (sauer) gespült. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen n_{10} -Jodlösung wurden 30,1 und 30,0 cc n_{10} -Thiosulfatlösung gebraucht. Hiernach waren für jene 0,5351 g Baryumthiosulfat 19,9 und 20,0 cc n_{10} -Jodlösung erforderlich gewesen.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurden 1,0702 g (40 cc n_{10} -Lösung entsprechend) fein zerrieben, mit Sodalösung das Baryum gefällt und weiter wie gewöhnlich mit Cyankalium behandelt. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

1) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. VI, S. 492.

2) Ebenda S. 484.

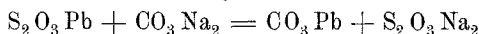
I.	II.	III.		IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		a	b						
40	*100	20	8	6,7	20,7	200	100	3,0	8,0
40	*100	20	8	6,7	18,0	200	100	1,65	8,0

Methode 1 liefert 99,5 bis 100,0 %, Methode 2 100 % Thiosulfat. Das Präparat war somit reines Baryumthiosulfat von der Zusammensetzung $\text{BaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

8. Bleithiosulfat.

Präparat von E. Merck. Fast weisses, krümliges, schweres Pulver. In der Literatur ist ein Salz $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$, Molekular-Gewicht 319,02 ¹⁾, beschrieben.

1. Je 0,638 g (20 cc $\frac{n}{10}$ -Lösung entsprechend) wurden möglichst fein für sich zerrieben und mit Wasser in je 30 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, welche mit Salzsäure schwach angesäuert war, gespült. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen $\frac{n}{10}$ -Jodlösung wurden je 11,25 cc $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung gebraucht. Hiernach waren für jene 0,638 g Bleithiosulfat je 18,75 cc $\frac{n}{10}$ -Jodlösung erforderlich gewesen.
2. Bei der Bestimmung des Thiosulfatgehaltes nach der Rhodanmethode wurden 1,276 g Bleithiosulfat (40 cc $\frac{n}{10}$ -Lösung entsprechend) zuerst für sich fein zerrieben, dann mit Sodalösung im Überschusse versetzt, mit Wasser in eine Messflasche gespült, mehrere Stunden bei 30—40° stehen gelassen, um quantitative Umsetzung nach der Gleichung



zu erreichen, und auf 100 cc aufgefüllt.

50 cc des Filtrates (= 0,638 g Bleithiosulfat oder 20 cc $\frac{n}{10}$ -Lösung entsprechend) wurden dann weiter wie gewöhnlich mit Cyankalium behandelt. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I.	II.	III.		IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
		a	b						
40	100	50	20	11,45	38,55	200	100	4,2	18,7

Nach Methode 1 enthält das Präparat 93,75 %, nach Methode 2 93,5 % Bleithiosulfat.

Die Anwendung der obigen Reaktion zum Nachweis von unterschwefligsauren Salzen in Fleisch werde ich in der Zeitschrift für Nahrungs- und Genussmittel veröffentlichen.

Vorstehende Arbeit wurde im staatlichen, hygienischen Institut in Hamburg ausgeführt.

1) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. VI, S. 485.