

**DIE TITRATION
DES AMMONIUMHYDROSULFIDES
MIT FERRICYANKALIUM**

VON

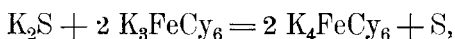
ANTS LAUR

TARTU (DORPAT) 1927

1. Zweck der Untersuchung.

Für die in unserem Laboratorium angestellten Untersuchungen über die Modifikationen des Manganosulfides war die Frage nach der Veränderung des Ammoniumhydrosulfides an der Luft von Bedeutung. In der Absicht, auf Vorschlag von Prof. G. Landesen, diese Untersuchung vorzunehmen, musste ich zunächst nach einer Methode suchen, die es erlaubte, die Sulfidmenge in einer Lösung von Ammoniumhydrosulfid in jedem Augenblick auch in Gegenwart von Polysulfid, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat rasch und direkt in alkalischer Lösung zu bestimmen. In der bisherigen Literatur findet man aber keine solche Methode (vgl. am Schluss die Literaturübersicht).

Durch Prof. G. Landesen wurde ich dann auf die Titrationmethode von S. Iimori (1) aufmerksam gemacht, die am meisten den gestellten Anforderungen zu entsprechen schien. Diese Methode besteht in der Titration des Sulfidschwefels mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung nach der Gleichung:



wobei eine Natriumnitroprussidlösung als Indikator benutzt wird.

Die Arbeit von Iimori bezieht sich nur auf Natrium- bzw. Kaliumsulfid. Bei der Anwendung seiner Methode zur Bestimmung des Ammoniumhydrosulfides zeigten sich manche Schwierigkeiten. Daher unterzog ich zunächst diese Methode einer vergleichenden Prüfung, suchte sie an diesen speziellen Fall anzupassen und berichte nachfolgend über die Resultate meiner Versuche.

2. Die Arbeit von S. Iimori. Nachprüfung seiner Resultate.

S. Iimori (1) titriert zunächst reine Sulfide und untersucht den Einfluss des Volumens und der Alkalikonzentration. Dann titriert er auch in Anwesenheit von Sulfit und Thiosulfat. Endlich folgen Versuche zur Klarstellung des Einflusses und der

Empfindlichkeit des Indikators, sowie ein Beispiel der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung eines säurelöslichen Sulfides.

Aus seinen Tabellen ersieht man, dass bei Beachtung gewisser Bedingungen (Alkali- und H_2S -Konzentration, Flüssigkeitsvolumen, Indikatormenge) Resultate zu erzielen sind, die ganz gut mit den gewichtsanalytischen Resultaten übereinstimmen.

Um mich mit dem Titrationsverlauf vertraut zu machen, habe ich einige Versuche von S. Iimori wiederholt. Im allgemeinen konnte ich die Beobachtungen von Iimori bestätigen. Der Verlauf der Titration ist leicht zu verfolgen (am besten in einer weissen Porzellanschale), der Farbumschlag von rotviolett über gräulichblau in gelblichweiss ist unter den angegebenen Bedingungen scharf. Eine Bemerkung möchte ich aber machen. Die Versuche von Iimori zeigen nämlich in Übereinstimmung mit den meinigen, dass unter sonst gleichen Bedingungen mit der Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens die zur Oxydation des Sulfides erforderliche Menge an Kaliumferricyanid abnimmt. Nun erklärt S. Iimori diese Beobachtung allein durch die Unempfindlichkeit des Indikators und meint, dass eine gleichzeitige Beteiligung des im Wasser gelösten Sauerstoffs kaum stattfindet. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, muss man jedoch annehmen, dass der im Verdünnungswasser gelöste Sauerstoff an der Oxydation des Sulfides teilnimmt.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	K_2S -Lsg. cm^3	Indik. 10 % Npn.- Lsg. in Tropfen	Wasser cm^3	$\frac{n}{10} K_3Fe(CN)_6$ -Verbrauch	
				mit gew. dest. Wasser	mit gekocht. Wasser
1.	50	10	0	33,64	—
2.	"	"	"	33,65	—
3—4.	"	"	50	33,35	33,40
5—6.	"	"	100	33,14	33,29
7—8.	"	"	200	32,81	33,18
9.	"	"	0	33,67	—

3. Die Herstellung einer reinen Ammoniumhydro-sulfidlösung.

Zur Ausarbeitung und Kontrolle der Titrierungsmethode war es wichtig, dass die Lösung nur Sulfid-Ion enthielt, nicht aber andere Schwefelverbindungen, auch nicht Polysulfide. Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Ammoniumhydro-sulfidlösung ist

die Herstellung, Aufbewahrung und Untersuchung derselben eine sehr schwierige Aufgabe. Der Umstand aber, dass eine Ammoniumhydrosulfidlösung sich unter dem Einfluss geringster Mengen Sauerstoff gelblich färbt, erlaubt in empfindlicher und bequemer Weise ein Urteil darüber, ob sie sich verändert hat oder nicht. Meine Bestrebungen, eine ganz farblose Lösung herzustellen und aufzubewahren, missglückten anfangs wiederholt. Ich übergehe hier die Schilderung dieser Versuche und beschreibe nur, wie es mir endlich gelungen ist, eine ganz farblose Lösung zu bereiten.

Wenn die Konzentration der Ammoniaklösung über 5% steigt, bilden sich nach Bloxam (2) beim Einleiten von H_2S Verbindungen von der Zusammensetzung $(NH_4)_2S \cdot nNH_4SH$, welche also weniger Schwefel enthalten, als dem reinen Ammoniumhydrosulfid entspricht. Ich habe deshalb als Ausgangslösung eine 5% = ca. 3 n Ammoniaklösung benutzt.

Zur Herstellung und Aufbewahrung der Lösung benutzte ich Flaschen aus weissem Glase (zu 0,5 L u. 2,5 L), die mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen waren. Ein Holzkork wurde mit Paraffin ausgekocht und noch warm in den erwärmten Hals der Flasche eingedrückt, so dass die obere Fläche des Korkes mit dem Flaschenhalsrand zusammenfiel. Oberhalb bedeckte ich den Kork dick mit Mendelejeff'schem Kitt. Ein unpräparierter gewöhnlicher Kork liess stets Luft durch, denn derselbe färbte sich von unten immer gelb, was an einem paraffinierten Korne nicht zu beobachten war.

Von den beiden durch den Kork gehenden Röhren reichte die eine bis zum Boden der Flasche, die andere endete an der unteren Fläche des Korkes. Dies ermöglichte später die Flasche vollständig zu füllen und zu entleeren. Durch die kurze Röhre konnte Wasserstoff in die Flasche eintreten und die Lösung aus der Flasche durch die längere Röhre in eine Pipette pressen. Die Röhren waren mit guten Glashähnen versehen. Anfänglich gebrauchte Gummischläuche und Quetschhähne hielten nie luftdicht, was an der baldigen Gelbfärbung der Lösung an denselben zu beobachten war.

Die Herstellung der Ausgangslösung des Ammoniumhydrosulfides geschah in folgender Weise. Ich spülte die Flasche mit ausgekochtem Wasser aus und sog sie dann mittels der Wasserstrahlpumpe möglichst leer. Darauf verband ich die Flasche mit dem Wasserstoffapparat, liess den Wasserstoff hineinströmen und

sog dann die Flasche wieder leer. Diese Operation wiederholte ich mehrere Male. Auf diese Art wurde die in der Flasche befindliche Luft am schnellsten und vollständigsten entfernt. Endlich evakuierte ich die Flasche bis zur Leistungsfähigkeit der Wasserstrahlpumpe (ca. 10 mm Hg).

Das Wasser zum Verdünnen der ca. 25 %-igen, von Kahlbaum bezogenen Ammoniaklösung kochte ich in einem grossen, spritzflaschenartig mit Glasröhren versehenen Kolben über eine Stunde, die ganze Zeit Wasserstoff durchleitend. Die Abkühlung des Wassers geschah auch in einer H_2 -Atmosphäre. Das Umfüllen des Wassers unter dem Drucke des Wasserstoffs aus dem nunmehr umgekehrt aufgestellten Kolben geschah in der Weise, dass durch die kurze Röhre das Wasser hinausfloss, während durch die längere, fast bis zum Boden des Kolbens reichende Röhre der Wasserstoff aus einem Kipp'schen Apparate, gereinigt durch eine dazwischen gestellte saure $KMnO_4$ -Lösung [Schobig (3)], nachströmte.

Um die Ammoniaklösung in die vorbereitete Flasche einzuführen, verband ich die lange Röhre derselben mit einem Trichter und goss in den Trichter soviel Ammoniaklösung, dass die Luftblasen, die in dem verbindenden Kautschukröhrchen geblieben waren, verdrängt wurden. Darauf öffnete ich vorsichtig den Röhrenhahn, in den Trichter fortwährend Ammoniakwasser nachgiessend, bis die Flasche gefüllt war; endlich sog ich noch mittels der Pumpe etwas Ammoniaklösung nach, so dass die Flasche wie auch die Röhren ganz mit der Flüssigkeit angefüllt waren, und verschloss dann die mit Gummischlauch und Quetschhähnen versehenen Röhrenden. Nun verband ich dieselbe lange Röhre mit einem vordem längere Zeit in Tätigkeit gehaltenen Schwefelwasserstoffapparat, von welchem man annehmen durfte, dass er ganz sauerstofffrei war. Vor dem Verbinden liess ich einige Zeit H_2S ausströmen, um auch aus dem Rohre die Luft herauszuspülen. Das Verbinden geschah hier, wie auch ferner, immer so, dass keine Luft dazwischen blieb.

Das äussere Ende der kurzen Röhre steckte ich mittels eines abgelenkten Glasrohrstückes in Wasser, damit auch von dieser Seite kein Sauerstoff hineingelange.

Nun liess ich einen starken Schwefelwasserstoffstrom durch, bis die Blasen nicht mehr absorbiert wurden. Hier sei noch erwähnt, dass gleich am Anfange kleine Bläschen nach oben stie-

gen, die augenscheinlich nicht absorbiert wurden. Bei näherer Untersuchung erwies sich dies Gas als Wasserstoff.

Die so erhaltene Ammoniumhydrosulfidlösung verdünnte ich bis ca. 0,1-normal in bezug auf das S'' -Ion. Für die verdünntere Lösung war eine Flasche (zu ca. 2,5 L), wie oben beschrieben, vorbereitet. Ich presste¹⁾ die Lösung aus der Flasche mit der konzentrierteren Lösung in eine Pipette, die vorher mit derselben Lösung ausgespült und darauf mit Wasserstoff gefüllt worden war. Die gefüllte Pipette setzte ich dann mittels eines kurzen Gummiröhrchens, das vorher mit einer Mohr'schen Klammer geschlossen war, mit der leeren 2,5-Liter-Flasche in Verbindung und liess, den Hahn vorsichtig öffnend, die Lösung in die vor-evakuierte Flasche hineinfließen. Darauf brachte ich die Flasche mit dem grossen Wasserkolben in Verbindung und liess sie ganz mit Wasser vollaufen, während in den Wasserkolben aus einem Kipp'schen Apparate Wasserstoff nachströmte.

Als es sich später zeigte, dass die Ammoniak- und die Schwefelwasserstoffkonzentration einander nicht entsprachen, sättigte ich die Lösung, wie schon beschrieben, mit Schwefelwasserstoff, oder setzte konzentrierte Ammoniaklösung in berechneter Menge (1,2 cm³) hinzu.

4. Die Kaliumferricyanidlösung.

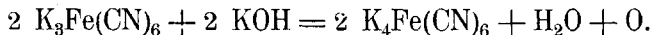
a. Angaben in der Literatur über das chemische Verhalten des Kaliumferricyanids und seiner Lösung.

Das feste Salz sowohl wie seine wässrige Lösung zersetzen sich beim Erwärmen unter Bildung von K_4FeCy_6 [Boudault (4); Wallace (5); Luckow (6)].

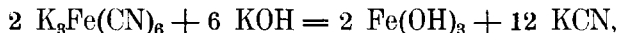
Die wässrige Lösung zersetzt sich im Sonnenlichte unter Bildung von K_4FeCy_6 und Abscheidung von $Fe(OH)_3$ [Schönbein (7); Luckow (6); Matuschek (8)].

1) Zum Pressen benutzte ich einen umgekehrt arbeitenden Aspirator, bestehend aus 2 grossen Flaschen, von welchen die eine auf dem Tische, die andere oben auf einem Wandregal stand. Verbunden waren sie durch ein langes Gummiröhr. Die auf dem Tische stehende Flasche füllte ich mit Wasserstoff, den ich zur Reinigung durch Drechselsche Kaliapparate mit $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und alkalischer Pyrogallollösung durchleitete. Auch zum Presswasser in den grossen Flaschen setzte ich Pyrogallol mit KOH hinzu; ebenso befestigte ich an das offene Rohr der oberen Flasche ein U-Röhr mit alkalischer Pyrogallollösung. Das geschah alles, um den Sauerstoff im Wasser zu binden und auch das Diffundieren der Luft durch das Wasser zu verhüten.

Die alkalischen Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen und bilden K_4FeCy_6 [Boudault (4); Monthiers (9); Playfair (10); Bloxam (11); Kassner (12); Prud'homme (13)]. Bei Gegenwart von reduzierenden Stoffen erfolgt diese Zersetzung nach der Gleichung:



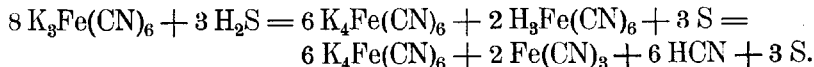
Nach Kassner (14) beginnt die alkalische Lösung sich aber auch freiwillig zu zersetzen bei Temperaturen von 60° an; bei andauerndem Sieden scheidet sie Eisenhydroxyd aus und bildet Kaliumcyanid. Eine Lösung erlitt bei achtstündigem Sieden einen Verlust von etwa 14 %. Die Zersetzung geschieht wahrscheinlich nach der Gleichung:



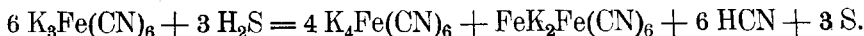
deren Gleichgewicht fast ganz nach links verschoben ist. Da aber KCN allmählich durch Ferricyankalium oxydiert wird, bildet sich immer mehr $Fe(OH)_3$, welches bei gewöhnlicher Temperatur kolloidal gelöst bleibt, die Lösung braun färbend, bei höherer Temperatur sich aber abscheidet, wodurch der weitere Zerfall des Ferricyankaliums herbeigeführt wird. Die Zersetzung nimmt auch mit der Menge des vorhandenen Kaliumhydroxydes zu. Andererseits aber wird sie verschwindend gering, auch bei Siedehitze, wenn man, wie Lenssen (16) gezeigt hat, von vornherein reichliche Mengen von Eisenhydroxyd durch Zusatz von Ferrichlorid erzeugt.

Bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln hält sich die alkalische Lösung aber doch jahrelang fast unverändert [Kassner (14)]. Dasselbe wird auch von der reinwässrigen Lösung behauptet [Imori (15)].

Über die Reaktion des Kaliumferricyanides mit Schwefelwasserstoff berichten Williamson (17) und Venditori (18). Williamson gibt für diese Reaktion die Gleichung:



Venditori zeigt, dass diese Gleichung der Wirklichkeit nicht entspricht, und stellt seinerseits eine andere Gleichung auf:



Also gilt die Titrationsgleichung von Iimori (Abschn. 1) als der einfachste Ausdruck der Mengenverhältnisse und zeigt wahrscheinlich nicht den wirklichen Verlauf der Reaktion.

Sulfit wirkt auf die wässrige Lösung des Kaliumferricyanids bei Lichtabschluss und Zimmertemperatur nicht ein, während bei Siedetemperatur Blaubildung erfolgt [Matuschek (19)].

b. Herstellung und Beständigkeit der Kaliumferricyanidlösung.

Das Kahlbaum'sche Kaliumferricyanid in grossen Kristallen wurde in heissem Wasser aufgelöst, filtriert, im Eiswasser unter Umrühren abgekühlt, abgesogen und in einem Thermostat bei 65—70° ca. 30 Stunden getrocknet. Die erhaltenen Kristalle waren sehr klein und gelblichrot. Aufbewahrt habe ich das so vorbereitete und getrocknete Kristallmehl sowie auch die daraus hergestellten Lösungen in vor Licht schützenden und gut verschlossenen Gefässen.

Zur Nachprüfung der Lichtempfindlichkeit der Kaliumferricyanidlösung liess ich sie in einer Bürette aus farblosem Glase im zerstreuten Tageslichte längere Zeit (einmal 8 Stunden, dann 34 Stunden) stehen und bestimmte danach auf die unten beschriebene Weise den Titer. Es ergab sich, dass die Verminderung des Titers das erstemal in den Fehlergrenzen lag, das zweitemal rund 0,02% pro Stunde betrug, also unbedeutend war.

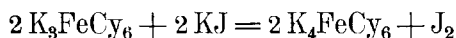
Die vor Licht geschützte Lösung erwies sich bei längerem Stehen und Gebrauch als sehr beständig. Eine Lösung, deren Titer zu 0,03286 gefunden worden war, zeigte nach 12 1/2 Monaten den Titer zu 0,03283, also eine Verminderung um nur 0,1%.

c. Die Titerstellung der K_3FeCy_6 -Lösung.

Nach E. de Haën (20) kann man Kaliumferricyanid massanalytisch bestimmen, indem man es in alkalischer Lösung reduziert (z. B. mit $FeSO_4$ oder PbO), filtriert, ansäuert und das gebildete K_4FeCy_6 mit $KMnO_4$ titriert. Diese Methode ist jedoch mit manchen Übelständen behaftet [Beckurts (21)]. Einigermaßen verbessert haben diese Methode Gintl (22), Kassner (23) und E. Müller u. O. Diefenthaler (24).

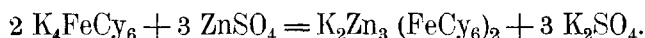
Besser und einfacher titriert man jodometrisch. Als erster hat E. Lenssen (25) eine derartige Methode vorgeschlagen. Er macht aus Jodkalium in salzsaurer Lösung mit Ferricyankalium eine äquivalente Menge Jod frei und titriert das letztere mit Na-

triumthiosulfat. Nach dieser Methode hat *Len s s e n* in vier Versuchen anstatt 100% 99,22 — 101,7 — 102,1 — 100,5 gefunden. Diese Methode ist augenscheinlich fehlerhaft, und zwar hängt dies davon ab, dass die Reaktion



nicht vollständig ist, sondern umkehrbar, weil das freie Jod wieder oxydierend auf das Ferrocyanid einwirkt. Das Gleichgewicht hängt besonders von den Konzentrationen ab.

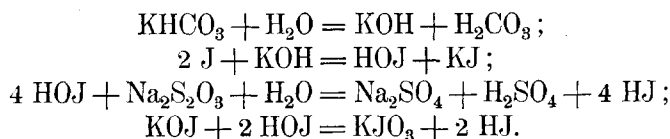
C. Mohr (26) verschob das Gleichgewicht vollständig nach rechts dadurch, dass er Zinksulfat hinzufügte. Es bildet sich das unlösliche Kaliumzinkferrocyanid:



C. Mohr versetzt die Kaliumferricyanidlösung mit Salzsäure und Jodkalium, darauf mit Zinksulfat, endlich nach einiger Zeit mit Natriumbikarbonat und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Die Resultate von fünf Versuchen sind: 100,58 — 99,95 — 100,45 — 99,70 — 100,4 anstatt 100%. Wie ersichtlich, sind diese Resultate im Vergleich mit denen von *Len s s e n* schon viel besser.

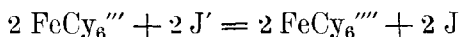
Die Arbeitsweise von *Mohr*, die Salzsäure mit Natriumbikarbonat zu neutralisieren, ist aber prinzipiell falsch. Wegen der Anwesenheit von Jod ist die Lösung gefärbt, man kann also nicht genau neutralisieren und ist genötigt, einen Überschuss an Natriumbikarbonat zuzusetzen. Die Untersuchungen von *Topf* (27), *F. Foerster* u. *K. Gyr* (28), *W. Meclenburg* (29), *E. Müller* u. *O. Diefenthaler* (30) haben gezeigt, das Jod in einer hydrokarbonathaltigen Lösung Hypojodit, unterjodige Säure und Jodat bildet. Die unterjodige Säure oxydiert aber Natriumthiosulfat zu Sulfat, also entspricht ein Molekül von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 8 Atomen Jod, und es wird deshalb nur $\frac{1}{8}$ des in der Lösung vorhandenen Jods angezeigt. Man findet zu wenig Jod, und folglich auch zu wenig Kaliumferricyanid.

Die Gleichungen sind nach *Foerster* folgende:



Wenn man nun die Resultate von Lenssen und Mohr betrachtet, so erscheint es auffallend, wie sie doch ungefähr richtige Resultate erzielt haben. Es herrschen sogar die Zuviel-Resultate vor.

Am einfachsten und sichersten erscheint wohl die Methode von E. Müller und O. Diefenthaler (24). Hier verlaufen die Reaktionen in neutraler bzw. sehr schwach saurer Lösung. Die Oxydation von Jodkalium durch Ferricyanid geht in saurer Lösung freilich viel leichter als in neutraler vor sich, jedoch erfordert die Reaktion



selbst keine freie Säure und wird durch Anwesenheit von Zinksulfat genügend beschleunigt. Müller u. Diefenthaler geben folgende Vorschrift zur praktischen Ausführung der Titration. Man bringt 0,7 g des Ferricyanids in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, löst es in ca. 50 cm³ Wasser, fügt 3 g Jodkalium und 1,5 g eisenfreies Zinksulfat (ZnSO₄ · 7H₂O) hinzu und titriert sofort nach dem Umschütteln mit 1/20 n. Natriumthiosulfatlösung. Liegt eine saure Ferricyanidlösung vor, so neutralisiert man sie sorgfältig mit Natronlauge, indem man die Lauge in geringem Überschuss zusetzt und dann mittels einiger Tropfen Schwefelsäure eben sauer macht. Alkalische Lösungen müssen mit Schwefelsäure neutralisiert oder schwach angesäuert werden.

In zwei Versuchen erhielten E. Müller u. O. Diefenthaler nach dieser Methode 100,045 % und 99,988 % anstatt 100 %.

Im Verlauf meiner Arbeit habe ich im ganzen dreimal Lösungen von K₃FeCy₆ hergestellt und titriert. Den Natriumthiosulfattiter habe ich nach Treadwell (31) mit reinem resublimiertem Jod bestimmt. Weiter lasse ich nun meine Versuchsdaten bezüglich dieser Titrationsen in Tabellen geordnet folgen.

Die erste Lösung.

Tabelle 2.

Na₂S₂O₃-Titerstellung.

Vers. Nr.	KJ g (ca.)	J g	Wasser cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	T _{Na₂S₂O₃ 1)} J	Abweichung vom Mittel	
						in g	in %
1.	3	0,2956	200	22,40	0,013196	+ 0,00031	+ 0,23
2.	4	0,5018	„	38,12	0,013134	- 0,00031	- 0,23
Das Mittel					0,013165		

1) $T_{\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{J}}} = 0,013196$ bedeutet: ein cm³ der Na₂S₂O₃-Lsg. entspricht 0,013196 g J. $T_{\text{K}_3\text{FeCy}_6}$ zeigt die Menge des K₃FeCy₆ in g in einem cm³ Lösung.

Tabelle 3.
K₃FeCy₆-Titerstellung.

Vers. Nr.	KJ g (ca.)	ZnSO ₄ (Wasserfrei) g	Wasser cm ³	K ₃ FeCy ₆ cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	T _{K₃FeCy₆}	Abweichung v. Mittel	
							in g	in %
1.	3	1	25	25	24,07	0,03286		+0,06
2.	"	"	"	"	24,04			-0,06

Die zweite Lösung.

Tabelle 4.
Titerstellung von Na₂S₂O₃-Lösung.

Das Jod wurde 2 mal sublimiert (mit KJ und ohne) und 3 Tage im Exsiccator über CaCl₂ gehalten.

Vers. Nr.	KJ g (ca.) (2+1)	J g	Wasser cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	T _{Na₂S₂O₃/J}	Abweichung v. Mittel		Bemerkungen
						in mg	in %	
1.	3	0,3480	200	27,78	0,012527	+0,007	+0,06	
2.	"	1,1140	"	89,05	0,012510	-0,01	-0,08	
3.	"	0,5159	"	41,20	0,012522	+0,002	+0,02	Jod vom vorigen Jahre.
4.	"	0,5264	"	42,06	0,012516	-0,004	-0,03	Das käufl. re-subl. Jod. fein verrieben und 17 Stn. über CaCl ₂ getr.
5.	"	0,4619	"	36,88	0,012525	+0,006	+0,04	Dasselbe 24 Stn.
				Im Mittel 0,012520				

Bemerkungen zu den Tabellen.

1. Die erste Lösung habe ich mit der Absicht bereitet, den Titer jodometrisch zu ermitteln. Deshalb ist auf eine genaue Herstellung nicht acht genommen. Z. B. hatte ich die Flasche, in die ich die Lösung eingoss, nicht getrocknet. Davon kann es abhängen, dass der Titer etwas zu klein im Vergleich mit dem nach der genommenen Menge berechneten ausfiel. (Berechnet 0,032925, gefunden 0,03286, also um 0,2% weniger). Wenn man

Tabelle 5.
Titerstellung der K_3FeCy_6 -Lösung.

Vers. Nr.	KJ g (ca.)	ZnSO ₄ (H ₂ O- frei) g	Wasser cm ³	K ₃ FeCy ₆ cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	T _{K₃FeCy₆}	Abweichung v. Mittel		Bemerkungen
							in mg	in %	
1.	3	1,5	160	28,82	29,29	0,033006	-0,024	-0,07	Überall 0,5 cm ³ 0,5 % Stärke zugesetzt (ge- gen Ende).
2.	"	"	"	17,94	18,25	0,033038	+0,008	+0,02	
3.	2,5	"	"	—	—	—	—	—	Ein blinder Ver- such. Keine Färbung!
4.	3	"	30	20,30	20,67	0,033070	+0,040	+0,12	
5.	"	"	"	22,72	23,09	0,033035	-0,025	-0,08	
Im Mittel						0,033030			

Die dritte Lösung.

Tabelle 6.
Titerstellung der Na₂S₂O₃-Lösung.

Vers. Nr.	KJ g (ca.)	J g	Wasser cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	T _{Na₂S₂O₃} J	Abweichung v. Mittel	
						in mg	in %
1.	3	0,1466	200	11,58	0,01266	+0,05	+0,38
2.	"	0,3719	"	29,56	0,01258	-0,03	-0,23
3.	"	0,2720	"	21,59	0,01260	-0,01	-0,08
Im Mittel					0,01261		

Tabelle 7.
Titerstellung der K_3FeCy_6 -Lösung.

Vers. Nr.	KJ g (ca.)	ZnSO ₄ (H ₂ O- frei) g	Wasser cm ³	K ₃ FeCy ₆ cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	T _{K₃FeCy₆}	Abweichung v. Mittel		T _{Na₂S₂O₃} J
							in mg	in %	
1.	3	1,5	175	30,32	30,53	0,03294	-0,02	-0,06	0,012634
2.	"	"	"	20,90	21,01	0,03288	-0,08	-0,24	0,012640
3.	2	"	15	12,71	12,83	0,03302	+0,06	+0,18	0,012603
4.	"	"	"	12,63	12,74	0,03300	+0,04	+0,12	0,012611
Im Mittel						0,03296			
5.	3	"	175	23,26	23,48	—	—	—	0,012602
Im Mittel									0,012618

Versuch 5 ist mit der zweiten Lösung gemacht.

übrigens die Differenzen zwischen den einzelnen Titrationen in den Tabellen 2 u. 3 betrachtet, so sieht man, dass diese Abweichung ganz in den Fehlergrenzen der Bestimmungen liegt.

Bei den anderen Lösungen, die behutsamer hergestellt wurden, sind auch die Abweichungen kleiner. Bei der zweiten Lösung fiel der Titer um 0,1% zu hoch, bei der dritten um 0,1% zu niedrig aus im Vergleich mit dem berechneten Titer 0,03300.

Da diese Abweichungen wieder in den Fehlergrenzen der Bestimmungen liegen, so halte ich es wohl für berechtigt, das auf die oben beschriebene Weise gereinigte Kaliumferricyanid als ganz rein zu betrachten und den Titer nach seiner Menge zu berechnen.

2. Wenn man ferner die einzelnen Resultate der Titrierungen miteinander vergleicht, so findet man, dass die Abweichungen bei Titrationen mit Jod und bei solchen mit Kaliumferricyanid so ziemlich von einer und derselben Ordnung sind. Die maximalen Abweichungen vom Mittel sind

in der Tabelle 2	$\pm 0,23\%$
3	$\pm 0,06\%$
4	$+ 0,06\% - 0,08\%$
5	$+ 0,12\% - 0,08\%$
6	$+ 0,38\% - 0,23\%$
7	$+ 0,18\% - 0,24\%$

Die grössten Abweichungen treten in den Tabellen 2 und 6 auf, wo mit Jod titriert worden ist. Es scheint also, als ob die Titrierung mit Kaliumferricyanid etwas sicherer ist, als mit reinem Jod. Da ferner das Titrieren mit Kaliumferricyanid nach Müller und Diefenthäler nach meinen Erfahrungen auch bequemer erscheint, als mit Jod, oder mit Kaliumbichromat nach Zulkowsky, womit ich auch einige Versuche durchgeführt habe, so taucht der Gedanke auf, ob Kaliumferricyanid nicht als die beste Ursubstanz in der Jodometrie zu empfehlen wäre¹⁾.

In der 7-ten Tabelle habe ich den Natriumthiosulfattiter auf Grund der Titrierungen mit Kaliumferricyanid berechnet. Der Titer der K_3FeCy_6 -Lösung wurde nach der gelösten Menge zu 0,03300 berechnet. Die fünfte Titration ist mit dem Rest der zweiten K_3FeCy_6 -Lösung gemacht. Das Mittel aus den fünf Be-

¹⁾ Wie ich später gefunden habe, hat J. M. Kolthoff (53) schon im J. 1921 K_3FeCy_6 als Urstoff in der Jodometrie empfohlen. Vgl. auch R. L a n g (54).

stimmungen ist 0,012618, also sehr nahe dem Mittel aus der Tabelle 6. Die maximalen Abweichungen sind hier aber geringer als in der Tabelle 6.

5. Über das Nitroprussidnatrium, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Das Präparat war von Kahlbaum bezogen und ohne weiteres in Gebrauch genommen worden.

Über das chemische Verhalten des Natriumnitroprussides gegen Sonnenlicht, Erwärmen, Natriumhydroxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Sulfide, Sulfite und Thiosulfate findet man in der Literatur folgende Angaben.

Es zersetzt sich mit Wasser im Sonnenlicht und beim Aufkochen [Overbeck (33); Städeler (34)]. Also muss man das Salz selbst, wie auch seine Lösungen, in dunklen Flaschen aufbewahren.

Durch Alkalien wird es beim Kochen in Ferrocyanid, Ferrihydroxyd und Nitrit zersetzt [Playfair (32); Weith (35); Städeler (34); Pavel (36)].

Überschüssiges Ammoniak bewirkt auch in der Kälte eine allmähliche Zersetzung, bei welcher Stickstoff entwickelt wird und eine eigentümliche unlösliche schwarze Verbindung entsteht [Playfair (32)]. Nach K. A. Hofmann (37) bildet sich $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NH}_2$.

Beim Einleiten von H_2S in die wässrige Lösung werden Berlinerblau, Berlinergrün und Schwefel gefällt, während die Lösung Ferrocyanatnatrium und Natriumeisennitrososulfid enthält [Playfair (32); Roussin (38); Pavel (36)].

Über das Verhalten des Nitroprussidnatriums gegen Sulfide findet man in der Literatur mehrere Bemerkungen und auch eingehendere Untersuchungen. Die prächtige blauviolette Färbung, die Alkalisulfide mit Nitroprussidnatriumlösung erzeugen, war schon L. Gmelin bekannt, obwohl er das reine Nitroprussidnatrium selbst noch nicht kannte [Playfair (39)]. Als erster hat Playfair (32) die Färbung näher untersucht. Er bemerkt, dass die Färbung mit der Zeit verschwindet infolge einer Zersetzung, bei welcher Cyan, Ammoniak, Stickstoff, Eisenoxyd, ein Ferrocyan- und Schwefelcyanmetall, sowie ein salpetrigsaures Salz entsteht.

Weiter haben sich mit dieser Reaktion beschäftigt Oppenheim (40), Hadow (41), Béchamp (42), Bong (43), K. A.

Hofmann (44), J. Fages Virgili (45). Den Gang der Reaktion und die Natur der entstehenden roten Substanz vollständig aufzuklären haben sie nicht vermocht, weil das Reaktionsprodukt sich zu leicht zersetzt. Hofmann, der die Nitroprusside sehr eingehend untersucht hat, meint, dass sich hier wahrscheinlich sogar ein schwefelfreies Produkt bildet, das rot gefärbt ist (44b)¹⁾.

Béchamp bemerkt über die verschiedenen Farbnuancen, dass die Purpurfarbe bei vorherrschendem Schwefelmetall, die violette oder blaue bei vorherrschendem Sulphydrat eintritt. Schwefelwasserstoff gibt aber keine Färbung. Eine konzentrierte $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung gibt schon eine violette, eine verdünnte — eine blaue Färbung.

Juan Fages Virgili kommt in seiner ausführlichen Abhandlung zum Schlusse, dass es eigentlich nur zwei Farbgänge: blau und rot, und ihre Mischungen. Damit die blaue Farbe erscheine, dürfe freies Alkali weder anwesend sein, noch sich bilden. Die blaue Substanz sei eine Molekularverbindung, ein Additionsprodukt des Sulfides an das lösliche oder unlösliche Nitroprussiat. Wenn aber hinreichende Mengen freien Alkalis vorhanden sind, entstehe eine rote Färbung.

Die rote Farbe sei eigentlich das Resultat eines rein physikalischen Phänomens: es sollen sich nämlich gleichzeitig zwei Substanzen bilden, eine blaue, die das einzige Reaktionsprodukt zwischen Sulfid und Nitroprussiat darstelle, und eine gelbe, die durch Einwirkung eines Alkalis oder Erdalkalis auf das normale Nitroprussiat entstehe (gewöhnlich ein quaternäres Nitroprussiat).

In Hinsicht auf die Anwendbarkeit des Natriumnitroprussiates in der Analyse behauptet J. F. Virgili, dass es kein Reagens auf das Sulfidion, sondern auf die nicht ionisierten löslichen Sulfide sei. Deshalb sei es empfindlicher unter denjenigen Bedingungen, bei welchen die Dissoziation und auch die hydrolytische Spaltung der Sulfide verhindert oder zurückgedrängt ist.

Die Empfindlichkeitsgrenzen der Reaktion haben Béchamp (44), Reichard (46) und Iimori (47) untersucht.

Béchamp erhielt keine Färbung mit 0,4%-iger Nitroprussidnatriumlösung, wenn pro Liter weniger als 0,061 g K_2S , oder 0,047 g Na_2S , oder 0,031 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst waren. Wenn der

1) Später (44c) kommt Hofmann jedoch zur Meinung, dass diese Farbreaktion auf der Bildung schwefelhaltiger Produkte beruht.

Indikator konzentrierter ist, ist auch die Grenze niedriger. Viel niedriger liegt sie auch, wenn in der Lösung freies Alkali vorhanden ist (bis 0,0085 g K_2S pro Liter).

Nach Reichard kann man mit gesättigter Lösung (ca. 20 %) von Natriumnitroprussid noch 0,000018 g H_2S nachweisen (in einem kleinen Volumen).

Imori hat die Empfindlichkeit des Indikators systematischer untersucht. Er nahm verschiedene Wassermengen (50, 100, 150 u. 200 cm^3), setzte je gleiche Mengen Nitroprussid hinzu und titrierte mit einer verdünnten (0,0045 mol.) Schwefelnatriumlösung bis zu eben deutlich sichtbarer Purpurfärbung. Dieselben Versuche wiederholte er auch mit verschiedenen Nitroprussidmengen. Es ergab sich, dass die zur Hervorrufung der Purpurfärbung erforderliche Sulfidmenge dem Volumen der Flüssigkeit direkt proportional ist, und, falls die Lösung eine genügende Menge des Nitroprussides enthält (5—15 Tropfen einer 10 %-igen Lösung), für eine bestimmte Wassermenge (50 cm^3) fast stets eine bestimmte Sulfidmenge (1 cm^3 einer 0,0045 molaren Lösung) dazu verbraucht wird.

Die Grenzkonzentration des Schwefelwasserstoffes, die auf das Nitroprussidnatrium noch deutlich reagiert, berechnet sich also zu 0,00009 molar. Das stimmt mit Béchamp ziemlich gut überein.

Imori empfiehlt deshalb, für seine Titrationen bei grösseren Volumen eine Korrektur von 0,1 mg H_2S für je 50 cm^3 Flüssigkeit in Rechnung zu bringen.

Schwefeldioxyd, Sulfite u. Thiosulfate üben nach Playfair [32] keine bemerkliche Einwirkung auf die Nitroprussidverbindungen aus.

Meine Beobachtungen beziehen sich auf die Beständigkeit und Anwendbarkeit einer Nitroprussidnatriumlösung als Indikator nach längerem Stehen. Ich kann sagen, dass es ungeachtet seiner Zersetzlichkeit recht lange als Indikator tauglich bleibt. Ich bereitete nämlich eine 2 %-ige Lösung und bewahrte sie in einem Fläschchen aus durchsichtigem farblosem Glase auf. Nach 6 Monaten war sie noch gelblichbraun, obwohl sie sehr oft in zerstreutem Lichte stand. Nach einem Jahre war sie bereits grünlich. Nach anderthalb Jahren war sie dunkelgrün geworden, doch gab sie mit einer Natriumhydroxyd enthaltenden Ammoniumhydrosulfidlösung noch eine recht schöne violettrote Färbung. Titrieren konnte man mit ihr ebensogut, wie mit einer frisch hergestellten Lösung.

6. Die vorläufigen Titrationen.

Im Anfang wurde versucht, die Ammoniumhydrogensulfid-Lösung direkt mit der Kaliumferricyanidlösung zu titrieren nach Zusatz von 3 Tropfen (\hat{a} $0,04 \text{ cm}^3$) einer 10 %-igen Natriumnitroprussid-Lösung als Indikator. Der Versuch missglückte, weil die anfangs entstandene blaue Färbung beim Zusatze von Kaliumferricyanidlösung allmählich in eine grüne überging, ohne dass sich ein Übergangspunkt feststellen liess. Darauf versuchte ich in Gegenwart von Natriumhydroxyd zu titrieren. Hier war das Resultat befriedigend, weil der Umschlag deutlich zu unterscheiden war. Wenn die Titrationen genau unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, betragen die Unterschiede zwischen den einzelnen Titrationen unter $0,05 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ K}_3\text{FeCy}_6$ -Lösung. Unter verschiedenen Bedingungen aber waren die Unterschiede grösser. Es wurde daher der Einfluss der verschiedenen Bedingungen systematisch untersucht, um festzustellen, ob überhaupt und unter welchen Bedingungen ein richtiges Resultat zu erzielen ist.

Als Beispiel für die Vorversuche mag hier eine Reihe von Titrationen Platz finden, die mit der letzten Ammoniumhydrogensulfid-Lösung, deren Bereitung unter 3 beschrieben worden ist, durchgeführt sind.

Tabelle 8.

Titer der K_3FeCy_6 -Lösung = $0,03300 \text{ g/cm}^3$ $\text{K}_3\text{FeCy}_6 = 0,001708 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2\text{S}$.

H_2S -Menge in 10 cm^3 der NH_4SH -Lösung, gewichtsanalytisch und jodometrisch bestimmt (s. unten) = $0,0167 \text{ g}$.

Vers. Nr.	$\text{H}_2\text{O cm}^3$	n-NaOH cm^3	Indikator 10 % Tropf.	NH_4SH -Lsg. cm^3	K_3FeCy_6 -Lsg. cm^3	H_2S gefunden		Fehler		Bemerkungen
						in g	in %	in mg	in %	
1.	—	—	1	10	?	0,0165	—	—	—	Kein deutlicher Umschlag!
2.	35	2,2	2	"	9,68	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	Deutl. Umschl.
3.	"	"	"	"	9,67	0,0164	98,8	-0,2	-1,2	" "
4.	"	1,0	"	"	9,59	0,0167	98,4	-0,3	-1,6	" "
5.	—	2,0	1	"	9,77	0,0167	100,0	0,0	0,0	Sehr guter Umschl.
6.	"	"	"	"	9,79	0,0167	100,0	0,0	0,0	" " "
7.	"	"	"	"	9,78	0,0167	100,0	0,0	0,0	" " "
8.	9	1,0	"	"	9,70	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	" " "
9.	"	"	"	"	9,72	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	" " "

7. Die qualitative Analyse der Ammoniumhydrosulfidlösung.

Für die Ausarbeitung einer Methode zum Titrieren des Sulfidschwefels ist es selbstverständlich wichtig, dass die Versuchslösung keine anderen Schwefelverbindungen enthalte.

Meine Lösung, die wie unter 3 beschrieben hergestellt worden war, war ganz farblos und klar. Beim Ansäuern und Stehenlassen war keine Ausscheidung von Schwefel zu bemerken. Daraus konnte man mit Sicherheit schliessen, dass kein Polysulfid sich gebildet hatte.

Zur Entdeckung der anderen Schwefelverbindungen bin ich nach der Methode von Browning und Howe [48] verfahren. Ich nahm ca. 5 cm³ der Lösung und versetzte sie mit ca. 3 cm³ einer 10⁰/₀-igen essigsäuren Zinkacetatlösung. Der entstandene schneeweisse Niederschlag ballte sich bald zu Flocken zusammen. Zum Filtrieren benutzte ich ein Barytfilter und einen Trichter mit Rillen, damit das Filtrieren schneller vor sich gehe. Das klare Filtrat gab mit Baryumchlorid keinen Niederschlag, also war kein Sulfat vorhanden.

Darauf tröpfelte ich $\frac{n}{10}$ -Jodlösung hinzu. Schon der erste Tropfen färbte die Lösung gelb.

Eine Trübung durch Baryumsulfat trat, auch nachdem die Lösung mittels salzsaurer Stannochloridlösung entfärbt worden war, nicht auf. Folglich war kein Sulfit anwesend.

Nun fügte ich Bromwasser in geringem Überschusse hinzu und entfärbte nochmals mit Stannochloridlösung. Hätte ich ursprünglich Thiosulfat in der Lösung gehabt, so wäre es durch Jod in Tetrathionat übergeführt, das Tetrathionat durch Brom zu Sulfat oxydiert und als BaSO₄ abgeschieden worden. Es war aber auch hier keine Trübung im Vergleich mit einem blinden Versuch wahrnehmbar. Um ganz sicher zu sein, überliess ich die Lösung längerem Stehen, aber auch am anderen Tage hatte sich noch keine Spur von einem Niederschlage gebildet. Auf Grund dieser Versuche konnte ich schliessen, dass meine Bestrebung, eine von den genannten Schwefelverbindungen freie Ammoniumhydrosulfidlösung herzustellen, erfolgreich war.

8. Die quantitative Analyse der Ammoniumhydro-sulfidlösung.

A. Die Ammoniumbestimmung.

Um die Ammoniummenge in meiner Lösung zu bestimmen, titrierte ich 10 cm³ der Lösung, die mit einem Tropfen Methylorange-lösung schwach gelb gefärbt war, mit $\frac{n}{10}$ -HCl. Zum besseren und sichereren Erkennen des Endpunktes stellte ich zum Vergleich ebensolche Bechergläser mit ebensoviel dest. Wasser (ca. 15 cm³) und Indikator nebenbei. In einem Glase liess ich die Flüssigkeit neutral, also rein gelb, im anderen Glase machte ich das Wasser mit einem Tropfen $\frac{n}{10}$ -Säure sauer, also schwach orange.

Resultate, wie folgt:

Tabelle 9.

$$T_{\text{HCl}} = 0,003630$$

Vers. Nr.	NH ₄ SH-Lsg. cm ³	Indik. (M.-or.-Lsg.) Tropfen	HCl $\frac{n}{10}$ cm ³	Das Mittel. HCl cm ³	T NH ₄	Normalität
1.	10	1	4,98			
2.	"	"	5,02	5,00	0,000898	0,0498
3.	"	"	4,99			

B. Die gewichtsanalytische Schwefelbestimmung in der Ammoniumhydro-sulfidlösung.

Die gewichtsanalytische Sulfidschwefelbestimmung geschieht bekanntlich in der Weise, dass der Schwefel zuerst zu Schwefelsäure oxydiert, dann mit Baryumchlorid abgeschieden und als Baryumsulfat gewogen wird.

Nun ist aber das Resultat solcher Bestimmungen bekannt-

lich von verschiedenen Bedingungen abhängig, und zwar von der Art der Oxydation und der oxydierenden Substanz, von der Weise, wie man das Baryumsulfat abscheidet, ob bei gewöhnlicher Temperatur oder kochend, ob schnell, in einem Gusse oder tropfenweise, ob konzentriert oder verdünnt, ob man länger stehen lässt oder gleich filtriert, und zuletzt auch von der Anwesenheit verschiedener anderer Ionen.

Es kann somit, wie das Kolthoff u. Vogelenzang [49] betonen, keine allgemeine Vorschrift für die Sulfatbestimmung als BaSO_4 in beliebigen Lösungen gegeben werden.

Nach beinahe 40 Versuchen während der ganzen Arbeit konnte ich die folgende Arbeitsweise für richtige gewichtsanalytische Ermittlung des Schwefelgehaltes im vorliegenden Falle ausbilden. Oxydiert wurde dabei sowohl mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung als auch mit Bromwasser.

a. Die Oxydation mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung.

Es wurden in ein Becherglas von 200 cm^3 27 cm^3 $\frac{n}{10}$ -Ammoniaklösung genommen, 3 cm^3 30% „Perhydrol“ Merck („für Tropfen“) zugesetzt und unter Umrühren 10 cm^3 NH_4SH , das Pipettenende in der Flüssigkeit haltend, einfließen gelassen. Die Flüssigkeit wurde darauf aufgeköcht und mit 4 cm^3 n-Salzsäure versetzt. Die Reaktion mit Lackmus war sauer. Nach einer halben Stunde wurde in die siedende Lösung das $1\frac{1}{2}$ -fache der erforderlichen Menge einer $0,3$ -normalen heißen Baryumchloridlösung unter Umrühren hineingetröpfelt. Der Niederschlag war grob kristallin und fiel sehr schnell zu Boden. Die Glaswände und der Glasstab wurden mit wenig Wasser nachgespült und dann das Glas über Nacht stehen gelassen. Am andern Tage wurde durch ein Barytfilter filtriert, zum Filtrate etwas BaCl_2 -Lösung hinzugesetzt und beiseite gestellt. Nach längerem Stehen war kein Niederschlag bemerkbar, also war die Fällung vollständig.

Der Niederschlag wurde zweimal mit kaltem Wasser dekantiert und darauf auf das Filter gespült; der Glasstab und die Wände mit einem mit Gummiende versehenen Glasstabe rein gewischt und mehrmals mit etwas Wasser gespült. Der Nieder-

schlag wurde zuletzt auf dem Filter gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Opaleszenz mehr zeigte. Das getrocknete Filter und der Niederschlag wurden endlich unter Beobachtung aller bekannten Massregeln restlos in den Tiegel gebracht, offen 20 bis 30 Minuten geglüht, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Gewöhnlich war das Gewicht nach so langem Glühen konstant und änderte sich nicht mehr, auch nach Behandlung mit Bromwasser oder Schwefelsäure.

b. Die Oxydation mit Bromwasser.

50 cm³ gesättigten Bromwassers wurden in ein Becherglas von ca. 200 cm³ gegossen und 10 cm³ Ammoniumhydrosulfidlösung unter Umrühren, das Pipettenende in der Flüssigkeit haltend, hinzufließen gelassen. Ebenso wie bei *a* war auch hier keine Schwefelabscheidung zu bemerken, die Lösung blieb ganz klar. Das Glas wurde mit einem Uhrglas bedeckt und einige Zeit stehen gelassen; darauf 5 cm³ Äther zugesetzt [Järvinen (50)], wieder 10 Minuten stehen gelassen, dann auf ein kleines Feuer gestellt. Bei Anwesenheit von Äther verflüchtigt sich, wie ich beobachten konnte, das Brom viel schneller, als ohne Äther. Als die Lösung ganz farblos geworden war, wurden das Deckglas und die Wände abgospült und noch Wasser bis zum ursprünglichen Volumen zugesetzt, aufgeköcht und 5 cm³ einer 3%-igen BaCl₂-Lösung heiss unter tüchtigem Umrühren tropfenweise hinzugefügt; darauf mit 2 Tropfen Methylrot versetzt und 3n-Ammoniak hinzugetröpfelt, bis nur noch eine schwach rote Färbung nachgeblieben war (verbraucht 2,8 cm³ 3n-NH₄OH); über Nacht stehen gelassen, filtriert usw. wie unter *a*.

In derselben Weise wurden sowohl Bromwasser als auch Wasserstoffsuperoxydlösung mit BaCl₂ geprüft. Die Niederschläge betragen unter 0,5 mg, weshalb sie, als in den Fehlergrenzen liegend, nicht in Betracht gezogen worden sind.

Resultate:

nach a. 0,1141 g BaSO₄ = 0,01666 g H₂S in 10 cm³.
 nach b. 0,1145 g BaSO₄ = 0,01672 g H₂S in 10 cm³.

C. Die jodometrische Schwefelbestimmung.

Die jodometrische Schwefelbestimmung wird gewöhnlich für die leichteste und einfachste Bestimmungsweise gehalten. Sie hat aber doch einige Nachteile, die die Sicherheit und Einfachheit dieser Methode beeinträchtigen. Erstens darf man nicht direkt mit Jodlösung titrieren wegen der Oxydierbarkeit und Flüchtigkeit des Schwefelwasserstoffes. Zweitens besteht bekanntlich die Notwendigkeit in saurer Lösung zu titrieren, was aber den Nachteil hat, dass etwas Schwefel sich als Schwefelwasserstoff verflüchtigt. S. Imori [1] meint sogar, dass man bei dieser Arbeitsweise nicht selten um 2—6 % zu niedrige Resultate erhält.

Weiter muss man bei der jodometrischen Sulfidbestimmung darüber sicher sein, dass keine anderen oxydierbaren Schwefelverbindungen anwesend sind. Polysulfid wird nicht mitbestimmt, wohl aber Sulfit und Thiosulfat.

Um mit der jodometrischen Arbeitsweise bekannt zu werden und sie mit der Kaliumferricyanidtitration vergleichen zu können, habe ich mehrere Gehaltsbestimmungen meiner Ammoniumhydrosulfidlösungen auch auf jodometrischem Wege durchgeführt. Dabei habe ich unter verschiedenen Bedingungen titriert, um zu sehen, wie das Resultat dadurch beeinflusst wird. Die Angaben über die Bedingungen der Versuche und die erhaltenen Resultate finden sich in der Tabelle 10.

Die Versuche 1—3 sind mit einer Natriumsulfidlösung angestellt, 4—16 — mit einer Ammoniumhydrosulfidlösung, welche Spuren von Thiosulfat und Sulfit enthielt, 17—19 — mit einer reinen Ammoniumhydrosulfidlösung.

Es ist überall mit Thiosulfat bis hellgelb titriert worden, dann wurden 2 cm³ 0,5 % Stärkelösung hinzugefügt und endlich Thiosulfat bis zur Entfärbung hinzugetropfelt.

Wenn man die Tabelle betrachtet, so sieht man, dass die jodometrischen Resultate recht gut mit den gewichtsanalytischen Resultaten übereinstimmen.

Ferner kann man bemerken, dass es bei der jodometrischen Titration des Ammoniumhydrosulfides ganz gleich ist, ob man in verdünnter oder konzentrierterer Lösung, direkt oder nach schwachem bzw. starkem Ansäuern titriert. Bei starkem An-

säuern stört ein wenig, wie immer bei jodometrischen Titrationsen in stark saurer Lösung, das Nachblauen.

Demgegenüber zeigt sich bei der jodometrischen Titration des Natriumsulfides ein recht grosser Unterschied zwischen den Resultaten bei der Titration ohne oder mit Ansäuern. Während die Resultate mit Ansäuern mit dem gravimetrischen Resultat ungefähr übereinstimmen, ist das Resultat ohne Ansäuern viel zu gross.

Tabelle 10.

Vers. Nr.	H ₂ O cm ³	HCl cm ³	J+KJ-Lsg. cm ³	Na ₂ S- resp. NH ₄ SH-Lsg. cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. cm ³	T _J	T _{Na₂S₂O₃}	H ₂ S in g gefunden		Bemerkungen
								jodom.	gravim.	
1.	30	—	20	10	10,54	0,01261	0,01264	0,01415	0,01163	Das Ende schlecht
2.	—	5 (20%)	"	"	13,01	"	"	0,01179	"	Das Ende gut
3.	—	"	"	"	13,05	"	"	0,01183	"	"
4.	—	—	"	"	9,04	0,01256	0,01252	0,01854	0,01857	"
5.	—	7 (0,1n)	"	"	8,99	"	"	0,01863	"	"
6.	—	—	"	"	9,02	"	"	0,01858	"	"
7.	—	—	"	"	9,03	"	"	0,01856	"	"
8.	—	—	"	"	8,97	"	"	0,01866	"	"
9.	—	—	"	"	9,00	"	"	0,01861	"	"
10.	250	—	"	"	8,95	"	"	0,01870	"	"
11.	—	—	"	"	8,98	"	"	0,01864	"	"
12.	250	—	"	"	8,93	"	"	0,01873	"	"
13.	—	10 (0,1n)	"	"	8,98	"	"	0,01864	"	"
14.	400	"	"	"	8,96	"	"	0,01868	"	"
15.	"	10 (20%)	"	"	8,95	"	"	0,01870	"	Blaut nach
16.	—	—	"	"	8,97	"	"	0,01866	"	"
17.	—	—	"	"	10,14	"	0,01248	0,01672	0,01672	"
18.	—	—	"	"	10,15	"	"	0,01671	"	"
19.	—	—	"	"	10,15	"	"	0,01671	"	"

9. Die Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Bedingungen auf das Resultat der Titration einer reinen Ammoniumhydrosulfidlösung mit einer ca. $\frac{n}{10}$ -Kaliumferricyanidlösung.

a. Der Einfluss der Titrationsgeschwindigkeit.

Tabelle 11.

$$T_{\text{K}_3\text{FeCy}_6} = 0,03300 \text{ g/cm}^3 \quad \text{K}_3\text{FeCy}_6 = 0,001708 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2\text{S}.$$

H₂S-Gehalt in 10 cm³ der NH₄SH-Lösung (gravim.) = 0,0187 g.
NaOH-Lösung 1,000 normal.

Vers. Nr.	H ₂ O cm ³	NaOH			Indikat. (10%) Tropfen NH ₄ SH cm ³	H ₂ S-Konz.	Titr.-Dauer in Minuten	K ₃ FeCy ₆ cm ³	H ₂ S gefunden		Fehler		
		cm ³	Ae-quiv.	Konz.					in g	in %	in mg	in %	
1.	38	2,2	2	0,044	2	10	0,011	2	10,85	0,0185	98,9	-0,2	-1,1
2.	"	"	"	"	"	"	"	4	10,83	0,0185	98,9	-0,2	-1,1
3.	"	"	"	"	"	"	"	7	10,60	0,0181	96,8	-0,6	-3,2

Bemerkungen. Die Äquivalente des Natriumhydroxydes beziehen sich auf $\frac{1}{2}\text{S}$.

Unter der Konzentration ist die Anzahl Mole pro Liter zu verstehen.

Die Titrationsdauer ist die Zeit vom Momente der Entnahme der NH₄SH-Lösung mit der Pipette bis zum Momente, in dem der letzte Tropfen der K₃FeCy₆-Lösung zugeetzt wurde.

Wie auf Grund der Eigenschaften der reagierenden Substanzen zu erwarten ist, hat die Geschwindigkeit des Titrierens einen gewissen, wenn auch geringen Einfluss auf das Resultat. Dieser Einfluss erklärt sich wohl aus der leichten Oxydierbarkeit des Sulfides an der Luft.

Wie ersichtlich, ist dieser Einfluss beim schnellen Titrieren fast ohne Bedeutung. Bei den späteren Versuchen habe ich zu jeder Titration immer ungefähr dieselbe Zeit (3 Min.) gebraucht.

b. Der Einfluss des Flüssigkeitsvolumens.

Tabelle 12.

$T_{K_3FeCy_6} = 0,03300 \text{ g/cm}^3$ $K_3FeCy_6 = 0,001708 \text{ g/cm}^3$ H_2S .
 H_2S -Gehalt in 10 cm^3 NH_4SH -Lösung (gravim.) = $0,0167 \text{ g}$.
 $NaOH$ -Lösung $1,000$ normal.

Vers. Nr.	$H_2O \text{ cm}^3$		NaOH		Indik. $10,0\%$ Tr.	$NH_4SH \text{ cm}^3$	H_2S -Konz.	Gesamt v. cm^3	$K_3FeCy_6 \text{ cm}^3$	H_2S gefunden		Fehler		Bemerkungen
	cm^3	Äq.	Konz.	in g						in %	in mg	in %		
1.	—	1	1	0,091	1	10	0,045	11	9,62	0,0164	98,2	—0,3	—1,8	Der Umschlag gut
2.	9	"	"	0,050	"	"	0,024	20	9,62	0,0164	98,2	—0,3	—1,8	" " "
3.	19	"	"	0,033	"	"	0,016	30	9,60	0,0164	98,2	—0,3	—1,8	Der Umschlag nicht ganz gut
4.	29	"	"	0,025	"	"	0,012	40	9,59	0,0164	98,2	—0,3	—1,8	Der Umschl. schlecht
5.	39	"	"	0,020	"	"	0,009	50	9,49	0,0162	97,0	—0,5	—3,0	Der Umschl. noch schlechter
6.	59	"	"	0,014	"	"	0,007	70	9,56	0,0163	97,6	—0,4	—2,4	Der Umschlag ganz schlecht Wahrscheinlich ist übertitriert worden

Hier sind die absoluten Mengen des Natriumhydroxydes und des Indikators überall dieselben. Verändert worden ist nur das Titrationsvolumen durch Verdünnen mit Wasser. Das Wasser war gewöhnliches destilliertes, nicht ausgekochtes. Die Reihenfolge des Zusatzes der Lösungen ist hier, wie auch bei anderen Versuchen, wo sie nicht besonders angegeben ist, Wasser, Natronlauge, Ammoniumhydrosulfid, Natriumnitroprussid und Kaliumferricyanid.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, vermindert sich mit dem Vergrössern des Volums, allmählich und ziemlich unbedeutend, die verbrauchte Kaliumferricyanidmenge. Der Farbenumschlag aber wird immer undeutlicher, verschwommener, der Endpunkt also immer unsicherer, je grösser das Titrationsvolumen ist. Bei dem Versuch 6 ist deshalb wahrscheinlich übertitriert worden. Es ist auch möglich, aber unwahrscheinlich, dass beim Versuch 5 der Endpunkt zu früh genommen wurde.

Nach 10 Minuten ist überall noch 1 Tropfen 10% -iger Nitroprussidnatriumlösung hinzugefügt worden, worauf aber keine Farbenänderung mehr zu beobachten war.

Es ist hier, wie auch in der Tabelle 11, überall zu wenig

gefunden worden. Das erklärt sich, wie die folgenden Versuche zeigen werden, daraus, dass zu wenig Natriumhydroxyd genommen worden war.

Auf Grund dieser Tabelle kann man sagen, dass zur Erlangung richtigerer und sicherer Resultate in möglichst kleinem Volum titriert werden muss.

c. Der Einfluss der Natriumhydroxymenge.

Tabelle 13.

$$T_{K_3FeCy_6} = 0,03300 \text{ g/cm}^3 \quad K_3FeCy_6 = 0,001708 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2\text{S}.$$

H₂S-Gehalt in 10 cm³ der NH₄SH-Lösung (gravim.) = 0,0167 g.
NaOH-Lösung 1,000 normal.

Vers. Nr.	H ₂ O cm ³				NaOH				H ₂ S gefunden		Fehler		Bemerkungen	
	cm ³	Äq.	Konz.	Tr.		H ₂ S-Konz.	Gesamtvol. cm ³	K ₃ FeCy ₆ cm ³	in g	in %	in mg	in %		
				Indik. 10 %	NH ₄ SH cm ³									
1.	9,5	0,5	0,5	0,025	1	10	0,025	20	9,26	0,0158	94,6	-0,9	-5,4	Der Umschlag befriedigend
2.	9,0	1,0	1,0	0,050	"	"	"	"	9,66	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	" " schön:
3.	8,5	1,5	1,5	0,075	"	"	"	"	9,73	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	Auch gut. Beim Stehen geringes Nachdunkeln
4.	8,0	2,0	2,0	0,100	"	"	"	"	9,70	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	" "
5.	7,5	2,5	2,5	0,125	"	"	"	"	9,72	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	" "
6.	7,0	3,0	3,0	0,150	"	"	"	"	9,79	0,0167	100,0	0,0	0,0	Nach 1 St. + 1 Tr. Npn. + 0,02 cm ³ K ₃ FeCy ₆
7.	6,0	4,0	4,0	0,200	"	"	"	"	9,92	0,0169	101,2	+0,2	+1,2	" " " "
8.	—	10,0	10,0	0,500	"	"	"	"	10,18	0,0174	104,2	+0,7	+4,2	" " " "
9.	2,0	8,0	8,0	0,400	"	"	"	"	10,14	0,0173	103,6	+0,6	+3,6	" " " "
10.	4,0	6,0	6,0	0,300	"	"	"	"	10,06	0,0172	103,0	+0,5	+3,0	" " " "
11.	5,0	5,0	5,0	0,250	"	"	"	"	9,94	0,0170	101,8	+0,3	+1,8	" " " "
12.	7,0	3,0	3,0	0,150	"	"	"	"	9,83	0,0168	100,6	+0,1	+0,6	" " " "
13.	8,0	2,0	2,0	0,100	"	"	"	"	9,76	0,0167	100,0	0,0	0,0	" " " "
14.	9,0	1,0	1,0	0,050	"	"	"	"	9,65	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	" " " "

Hier sind die Titrations bei konstantem Volum durchgeführt, es sind also auch die Indikator- und Schwefelwasserstoffkonzentrationen konstant. Um über die relative Menge des Natriumhydroxydes eine bessere Vorstellung zu haben, ist auch die Äquivalentzahl des Natriumhydroxydes (in bezug auf $\frac{1}{2}S$) gesondert angegeben.

Um irgendwelche Tendenz auszuschliessen, habe ich zuerst die Natronlaugemenge vermehrt, dann allmählich vermindert. Wie nun ersichtlich, steigt die verbrauchte Kaliumferricyanidmenge mit der Zunahme, sinkt mit der Abnahme der Natriumhydroxydmenge. Bei dem gegebenen Volum und Schwefelwasserstoffkonzentration erhält man nun ein Resultat, bei dem der Fehler unter 1% ist, wenn die Äquivalentzahlen des Natriumhydroxydes 1,5 bis 3, bzw. die Konzentrationen 0,075 bis 0,150 Mol/Lit betragen.

Der Einfluss des Natriumhydroxydes ist sehr bedeutend. Wie die vorläufigen Versuche zeigten, gelingt die Titration in Abwesenheit des Natriumhydroxydes überhaupt nicht. Bei ungenügender Menge der Natronlauge (Vers. 1) kann man titrieren, aber der Minus-Fehler ist noch gross.

Der Farbenumschlag ist am besten bei der NaOH-Konzentration = 0,05 (Vers. 2 u. 14). Hier wird die anfänglich rotviolette Farbe zuerst blau, dann grünlichblau, und am Ende verschwindet die blaue Nuance dank einem Tropfen Kaliumferricyanid vollständig und es bleibt ein reines Grünlich-gelblich-weiss zurück. Diese Färbung verändert sich hier nicht mehr, auch nicht nach Zusatz von 1 Tropfen Indikator. Bei den Konzentrationen des Natriumhydroxydes 0,075 — 0,150 ist der Umschlag auch noch gut, beim Stehen ist aber ein geringes Nachblauen zu beobachten, das nach dem Zusatz von etwas Kaliumferricyanid verschwindet und dann nicht mehr wiedererscheint.

Um zu sehen, wie die Titration in Gegenwart von noch mehr Natriumhydroxyd verläuft, habe ich noch eine Reihe von Versuchen angestellt (Tabelle 14).

Hier ist zuerst mit normaler Natronlauge titriert worden, zuletzt aber mit 5-normaler, um das Volumen nicht zu viel zu vergrössern. Überall ist bis zum Verschwinden der bläulichen Nuance titriert worden. Die Endfarbe ist bei Anwesenheit von weniger Natriumhydroxyd gelb, je mehr aber NaOH anwesend ist, um so gelbbrauner wird die Endfarbe. Auch hier ist der Endpunkt um so unsicherer, je grösser das Volumen und je mehr Natriumhydroxyd vorhanden ist. Beim Versuch 6 und weiter

Tabelle 14.

$$T_{K_3FeCy_6} = 0,03300 \text{ g/cm}^3 \quad K_3FeCy_6 = 0,001708 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2\text{S}.$$

H₂S-Gehalt in 10 cm³ der NH₄SH-Lösung (gravim.) = 0,0167 g.

NaOH-Lösung 1,000 normal und 5,0 normal.

H ₂ O cm ³	(n bzw. 5n) NaOH		Tr. Indik. 10%	NH ₄ SH cm ³	H ₂ S-Konz.	Gesamtvol. cm ³	K ₃ FeCy ₆ cm ³	H ₂ S gefunden		Fehler		Bemerkungen
	cm ³	Äq.						Konz.	in g	in %	in mg.	
9	1	0,050	1	10	0,025	20	9,65	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	
"	(n)	"	"	"	"	"	9,60	0,0164	98,2	-0,3	-1,8	
"	2	0,167	"	"	0,042	12	9,75	0,0167	100,0	0,0	0,0	Nach 5 Min. + 0,04 cm ³
"	(n)	"	"	"	"	"	(9,79)	(0,0167)	(100,0)			
"	"	"	"	"	0,025	20	9,70	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	" 1 " + 0,02 "
"	"	"	"	"	"	"	(9,72)	(0,0166)	(99,4)	(-0,1)	(-0,6)	
"	10	0,500	"	"	"	"	10,16	0,0174	104,2	+0,7	+4,2	" 2 " + 0,04 "
"	(n)	"	"	"	"	"	(10,23)	(0,0175)	(104,8)	(+0,8)	(+4,8)	" 2 St. + 1 Tr. Npn. + 0,03 cm ³
"	30	0,750	"	"	0,012	40	10,47	0,0179	107,2	+1,2	+7,2	" 5 Min. + 1 " " + 0,23 "
"	(n)	"	"	"	"	"	(10,86)	(0,0186)	(111,4)	(+1,9)	(+11,4)	" 2 St. + 2 " " + 0,16 "
"	50	0,835	1+	"	0,008	60	11,09	0,0189	113,2	+2,2	+13,2	" 5 Min. + 1 " " + 0,13 "
"	(n)	"	+1	"	"	"	(11,57)	(0,0198)	(118,6)	(+3,1)	(+18,6)	" 1 " + 1 " " + 0,07 "
"	"	"	+1	"	"	"	"	"	"	"	"	" 1 St. + 2 " " + 0,28 "
"	10	2,500	1	"	0,025	20	10,51	0,0180	107,8	+1,3	+7,8	" 2 Min. + 1 " " + 1,19 "
"	(5 n)	"	"	"	"	"	(12,04)	(0,0205)	(122,7)	(+3,8)	(+22,7)	" 2 " + 1 " " + 0,15 "
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	" 1 St. + 2 " " + 0,19 "
"	20	3,333	"	"	0,016	30	10,49	0,0179	107,2	+1,2	+7,2	" 1 Min. + 1 " " + 2,35 "
"	(5 n)	"	"	"	"	"	(14,10)	(0,0241)	(144,2)	(+7,4)	(+44,2)	" 3 " + 1 " " + 0,43 "
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	" 3 " + 1 " " + 0,36 "
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	" 1 1/2 St. + 2 " " + 0,47 "
"	50	4,166	"	"	0,008	60	9,37	0,0160	95,8	-0,7	-4,2	" 1 Min. + 3 " " + 4,65 "
"	(5 n)	"	"	"	"	"	(17,31)	(0,0293)	(177,2)	(+12,9)	(+77,2)	" 2 " + 1 " " + 2,05 "
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	" 2 " + 1 " " + 0,40 "
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	" 1 St. + 2 " " + 0,84 "

störte besonders die Erscheinung, dass nach Zusatz von Kaliumferricyanid die blaue Färbung verschwand, beim Umrühren aber nach einigen Sekunden wieder hervortrat.

Bei dem Versuche Nr. 7 wurde die Farbe nach Zusatz von ca. 8 cm³ Kaliumferricyanidlösung so undeutlich, dass es notwendig war, noch einen Tropfen Nitroprussidnatrium zuzusetzen, worauf sich die Lösung stark rötlich färbte. Dasselbe geschah auch nachdem der Zusatz bis 10 cm³ gestiegen war. Da hier mehr Indikator angewendet wurde, war auch der Verbrauch an Kaliumferricyanid grösser.

Bei den Versuchen 5—10 sind nach verschiedenen Zeiträumen 1—2 Tropfen Nitroprussidnatrium zugesetzt worden, worauf eine rötliche Färbung wieder auftrat. Nach einem gewissen Zusatz von Kaliumferricyanid verschwand diese Nuance wieder. Diese Zusätze sind zusammen genommen und der Gesamtverbrauch in Klammern angegeben.

Beim Versuch 10 trat eine eigenartige Erscheinung auf. Nach Zusatz von zwei letzten Tropfen des Indikators, nachdem bereits ca. $17,1 \text{ cm}^3$ K_3FeCy_6 -Lösung hinzugefügt worden war, fingen die Tropfen von Kaliumferricyanid an, eine fast schwarze Farbe bzw. einen schwarzen Niederschlag zu bilden, wobei auch die Lösung ganz dunkel wurde. Es wurde bis zu $24,5 \text{ cm}^3$ K_3FeCy_6 -Lösung hinzugefügt, wobei nach ca. $21,8 \text{ cm}^3$ die Färbung am tiefsten war (dunkelbraunrot), weiter aber etwas heller wurde. Am andern Tage (nach ca. 12 Stunden) war die Lösung wieder rein gelb geworden. Der Zusatz von 2 Tropfen Nitroprussidnatrium zeigte nun keine Veränderung in der Farbe. Es wurden jetzt noch ca. 12 cm^3 K_3FeCy_6 -Lösung hinzugefügt, worauf die Lösung dunkelgrünlichgelb wurde, die braune Färbung aber nicht mehr auftrat.

Es ist mir nicht ganz klar, wie die Bildung dieser dunklen Farbe zu erklären ist. Wahrscheinlich spielt hier das Ammoniumhydrosulfid keine Rolle, da es bereits längst oxydiert sein müsste; es handelt sich hier vielmehr um eine Reaktion zwischen konzentriertem Natriumhydroxyd, Kaliumferricyanid und Nitroprussidnatrium. Als Bestätigung davon mag folgende Beobachtung dienen. 5-normales Natriumhydroxyd mit Kaliumferricyanid versetzt ergibt eine hellgelbe Färbung, 5-normales NaOH mit 10% Natriumnitroprussid zeigt eine orangegelbe Färbung; beim Zusammengiessen der beiden Lösungen entsteht aber eine braunrote Färbung, die ziemlich ähnlich der beim Titrieren beobachteten (nur freilich etwas heller) aussieht.

Es ist möglich, dass man es hier mit den von K. A. Hofmann (51) angeführten unbeständigen Verbindungen Ferropentacyannitritnatrium, $\text{Na}_4\text{FeCy}_5\text{NO}_2$, welches aus Nitroprussidnatrium durch Natronlauge entsteht und rotgelb ist, und seinem Oxydationsprodukte Ferripentacyannitritnatrium $\text{Na}_5\text{FeCy}_5\text{NO}_2$ (tief carmoisinrot) zu tun hat.

Der letzte Versuch weist auch auf ein mögliches Übertitrieren hin, da augenscheinlich infolge einer gegenseitigen Einwir-

kung von NaOH, K_3FeCy_6 und Nitroprussidnatrium eine rote Färbung entstehen kann, welche ein Vorhandensein von Sulfid vortäuscht.

d. Der Einfluss der Indikatormenge.

Tabelle 15.

$$T_{K_3FeCy_6} = 0,03300 \text{ g/cm}^3 \quad K_3FeCy_6 = 0,001708 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2\text{S}.$$

H_2S -Gehalt in 10 cm^3 der NH_4SH -Lösung (gravim.) = 0,0167 g.
NaOH-Lösung 1,000 normal.

Vers. Nr.	H_2O cm^3		NaOH		Indik. Tr.	NH_4SH cm^3	H_2S -Konz.	Gesamtvol. cm^3	K_3FeCy_6 cm^3	H_2S gefunden		Fehler		Bemerkungen
	cm^3	Äq.	Konz.	in g						in %	in mg	in %		
1.	9	1	1	0,050	1	10	0,025	20	9,58	0,0164	98,2	-0,3	-1,8	1 Indik.-Tropfen = 0,04 cm^3
2.	"	"	"	"	()	"	"	"	9,62	0,0164	98,2	-0,3	-1,8	Gräulichblau → gelb
3.	"	"	"	"	()	"	"	"	9,55	0,0163	97,6	-0,4	-2,4	" → dunkelgelb
4.	"	"	"	"	()	"	"	"	9,54	0,0163	97,6	-0,4	-2,4	" "
5.	"	"	"	"	()	"	"	"	9,43	0,0161	96,4	-0,6	-3,6	" → noch dunkler gelb
6.	"	"	"	"	()	"	"	"	9,18	0,0157	94,0	-1,0	-4,0	" → „Terrakotta“
7.	"	"	"	"	()	"	"	25,00	—	—	—	—	—	" → " Übertitriert worden
8.	"	"	"	"	()	"	"	"	9,00	0,0154	92,2	-1,3	-7,8	" → "
9.	"	"	"	"	—	"	"	"	9,70	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	Weiss → gelblich
10.	"	"	"	"	1+1	"	"	"	9,65	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	Gräulichblau → milchweiss
11.	"	"	"	"	()	"	"	"	9,63	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	" → gelblichweiss

Bei den obigen Versuchen sind das Titrationsvolumen und die Konzentrationen konstant gehalten, die Indikatormenge aber ist geändert worden. Eine Titration (№ 9) ist ohne Indikator durchgeführt, die anderen mit 10%- und 1%-igen Nitroprussidlösungen.

Beim Versuch Nr. 9, ohne Indikator, wurde die Lösung im Anfang gelblich, darauf aber reinweiss, welche Farbe am Ende dank 2—3 Tropfen in gelb überging. Es wurde bei elektrischer Beleuchtung (wie auch bei allen anderen Versuchen) titriert, deshalb war das Erscheinen der Gelbfärbung nicht gut bemerkbar, und es schien, als wäre übertitriert worden. Wurde aber 1 Tropfen 10⁰/₀-Nitroprussidlösung zugesetzt, so färbte sich die Lösung rosa, und wurde erst nach Zusatz von 2 Tropfen = 0,04 cm³ K₃FeCy₆-Lösung wieder weiss.

Beim Versuch Nr. 10 wurde die Lösung anfangs mit 1 Tropfen 1⁰/₀-Nitroprussidlösung versetzt; nach Zusatz von ca. 7 cm³ K₃FeCy₆-Lösung entfärbte sich die Lösung aber gänzlich, so dass es notwendig erschien, noch einen Tropfen Indikator zuzusetzen. Die Blaufärbung trat wieder auf und der Endumschlag war befriedigend (gräulichblau → milchweiss).

Je mehr Nitroprussidnatrium genommen wird, desto brauner ist die gelbe Endfarbe.

Beim Versuch 7 mit 20 Tropfen Indikator verschwand bei ca. 9 cm³ K₃FeCy₆-Lösung die blaue Nuance, die Lösung war aber noch so dunkel gefärbt (Terrakotta = dunkelbräunlichgelb), dass ich die Titration für noch unbeendet hielt und Kaliumferricyanidlösung weiter hinzutröpfelte. Obwohl ich dabei sogar über 25 cm³ K₃FeCy₆-Lösung zugab, blieb die Farbe doch ebenso dunkel. Bei dem Versuche 8 ist deshalb der Punkt genommen worden, wo die bläuliche Nuance verschwand, was verhältnismässig gut bemerkbar war.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, beeinflusst die Natriumnitroprussidmenge das Resultat ziemlich stark in verminderndem Sinne. Es empfiehlt sich deshalb möglichst wenig Indikator bei der Titration zu verwenden. Auch ist der Farbumschlag bei wenig Indikator deutlicher.

e. Der Einfluss der Reihenfolge des Zusatzes der Lösungen.

(Tabelle 16.)

Um einen tieferen Einblick in den Titrationsvorgang zu erhalten, habe ich die Reihenfolge des Zusatzes der Lösungen geändert. Die gewöhnliche Reihenfolge war: NaOH + H₂O + NH₄SH + Nitroprussidnatrium + K₃FeCy₆. Nun folgen Versuche, wo Kaliumferricyanid in der Hauptmenge vor dem Ammoniumhydrosulfid in das Reaktionsgemisch hineingebracht wurde. Ein-

c. Der Einfluss der Reihenfolge.

Tabelle 16.

Vers. Nr.	H ₂ O cm ³		NaOH		Indik. 10% Tr. NH ₄ SH cm ³	H ₂ S-Konz.	Gesamtvol. cm ³	K ₃ FeCy ₆ cm ³	Reihenfolge	H ₂ S gefunden		Fehler		Bemerkungen	
	cm ³	Äq.	Konz.	in g						in %	in mg	in %			
1.	9	1	1	0,050	1	10	0,025	20	9,58	NaOH+H ₂ O+NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0164	98,2	-0,3	-1,8	
2.	—	"	"	0,091	"	"	0,045	11	9,61	NaOH+H ₂ O+NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0164	98,2	-0,3	-1,8	
3.	—	"	"	0,050	"	"	0,025	20	9,88	NaOH+9,4 cm ³ K ₃ FeCy ₆ +NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0169	101,2	+0,2	+1,2	Der Umschlag scharf. Rot→blau→gelblichweiss
4.	—	"	"	"	"	"	"	"	9,87	NaOH+9,4 cm ³ K ₃ FeCy ₆ +NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0169	101,2	+0,2	+1,2	Der Umschlag scharf. Rot→blau→gelblichweiss
5.	9	"	"	0,033	"	"	0,017	30	9,88	H ₂ O+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +NaOH+NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0169	101,2	+0,2	+1,2	Der Umschlag scharf. Rot→blau→gelblichweiss
6.	"	"	"	"	"	"	"	"	9,76	H ₂ O+NaOH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Stehen + NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0167	100,0	0,0	0,0	10 Min. Stehen im Dunkeln. Scharf
7.	"	"	"	"	"	"	"	"	9,82	H ₂ O+NaOH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Stehen + NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0168	100,6	+0,1	+0,6	10 Min. Stehen im elektr. Lichte. Scharf
8.	—	"	"	0,050	"	"	0,025	20	9,80	NaOH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+NH ₄ SH+K ₃ FeCy ₆	0,0167	100,0	0,0	0,0	+Npn.: gelb→rötlich. Der Umschlag auch schön (→gelblichweiss)
9.	9	"	"	0,033	"	"	0,017	30	9,68	H ₂ O+NaOH+NH ₄ SH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	Scharf, ohne Nachblauen
10.	"	"	"	"	"	"	"	"	9,74	H ₂ O+NaOH+NH ₄ SH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	" " "
11.	"	"	"	"	"	"	"	"	9,68	H ₂ O+NaOH+NH ₄ SH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	" " "
12.	8	2	2	0,067	"	"	"	"	9,88	H ₂ O+NaOH+NH ₄ SH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0169	101,2	+0,2	+1,2	" " "
13.	"	"	"	"	"	"	"	"	9,89	H ₂ O+NaOH+NH ₄ SH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0169	101,2	+0,2	+1,2	" " "
14.	—	10	10	0,500	"	"	0,025	20	10,16	NaOH+NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0174	104,2	+0,7	+4,2	Nach 1 Min. → bläulich+0,06 cm ³ " 1 " +1 Tr. Npn. +0,04cm ³
15.	—	"	"	0,333	"	"	0,017	30	11,12	NaOH+9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +NH ₄ SH+Npn.+K ₃ FeCy ₆	0,0190	113,7	+2,3	+13,7	Gut. Rot→gelb. Blaut nach. +1 Tropfen Npn.+0,05cm ³

mal wurde auch Nitroprussidnatrium vor dem Ammoniumhydro-sulfid zugesetzt. Es sind auch Titrierungen ausgeführt worden, bei welchen das Nitroprussidnatrium erst kurz vor Beendigung der Titration eingeführt wurde.

Wie ersichtlich, ist es nicht einerlei, in welcher Reihenfolge die Lösungen beim Titrieren zugesetzt werden. Besonders nimmt das Resultat zu, wenn Kaliumferricyanid vor dem Ammoniumhydro-sulfid zum Gemische hinzugefügt wird.

Das Resultat wird, wie man aus der Tabelle sieht, etwas auch dadurch beeinflusst, ob das Nitroprussidnatrium vor oder nach dem Ammoniumhydro-sulfid hinzugesetzt wird. Wenn es eben vor dem Schluss der Titration hinzugesetzt wird, ist der Endumschlag sehr deutlich, besser als gewöhnlich, es wird aber etwas mehr Kaliumferricyanid verbraucht. Das Nitroprussidnatrium hat wahrscheinlich keine Zeit sich zu zersetzen, die Farbe ist rein (rot oder rosa, nicht gräulich, wie sonst) und schlägt scharf um.

Zwei Versuche sind angestellt worden (Nr. 6 u. 7), um zu prüfen, ob das Stehen des Kaliumferricyanides mit Natronlauge im Dunkeln und im elektrischen Lichte irgendeinen Einfluss auf das Resultat ausübt. Im Lichte ist freilich etwas mehr verbraucht worden, es scheint also, als ob etwas Kaliumferricyanid sich im Lichte zersetzt habe; doch fällt die Differenz fast in die Fehlergrenzen der Titration.

Augenfällig ist der Unterschied zwischen den Resultaten der Versuche 6, 7 und 5. Diese Differenz übersteigt die gewöhnliche Fehlergrenze und muss irgendeinen besonderen Grund haben. Dass bei den Versuchen 6 u. 7 die Flüssigkeit vor dem Zusatze des Ammoniumhydro-sulfides stehen gelassen worden ist, sollte eigentlich einen Unterschied in entgegengesetzter Richtung ergeben. Sonst liegt ein Unterschied in der Ausführung noch darin, dass bei dem Versuche 5 die Kaliumferricyanidlösung vor, bei den Versuchen 6 u. 7 aber nach der Natronlauge in das Verdünnungswasser gegossen wurde.

Eine mögliche Erklärung dieser Differenz werde ich später im Zusammenhange mit anderen Beobachtungen zu geben versuchen.

Bemerkenswert ist der grosse Einfluss der Veränderung der Reihenfolge bei der Titrierung mit grösserem Natriumhydroxyd-gehalt (Versuche 14 u. 15).

Es sind weiter noch Versuche angestellt worden (Tabelle 17), um zu entscheiden, ob die Äquivalentzahl oder die Konzentration des Natriumhydroxydes bei der Titration Bedeutung haben.

Tabelle 17.

Vers. Nr.	H ₂ O cm ³		NaOH Konz.	Indik. 10% Tr.	NH ₄ SH cm ³	H ₂ S Konz.	Gesamtvol. cm ³	K ₃ FeCy ₆ cm ³	Reihenfolge	H ₂ S gefunden		Fehler		Bemerkungen
	cm ³	Ag.								in g	in %	in mg	in %	
1.	9	1	0,050	1	10	0,025	20	9,57	H ₂ O (gew. dest.) + NaOH + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0163	97,6	-0,4	-2,4	Die Endfarbe milchweiss
2.	28	2	"	2	"	0,012	40	9,59	H ₂ O (gew. dest.) + NaOH + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0164	98,2	-0,3	-1,8	" dunkelgelb
3.	47	3	"	3	"	0,008	60	9,64	H ₂ O (gew. dest.) + NaOH + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0165	98,8	-0,2	-1,8	" grünlichgelb
4.	"	"	"	"	"	"	"	9,58 (9,65)	H ₂ O (gew. dest.) + NaOH + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0164 (0,0165)	98,2 (98,8)	-0,3 (-0,2)	-1,8 (-1,2)	Nach 1/2 Min. + 0,07 cm ³
5.	66	4	"	4	"	0,006	80	9,63	H ₂ O (gew. dest.) + NaOH + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	Schlechter Umschlag (violettblau → grünlichgrün)
6.	"	"	"	"	"	"	"	9,63	H ₂ O (gew. dest.) + NaOH + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	" " "
7.	"	"	0,044	"	"	"	90	10,12	H ₂ O (g. dest.) + NaOH + 9,5 cm ³ K ₃ FeCy ₆ + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0173	103,6	+0,6	+3,6	Sehr schöner Umschlag (violettrot → fast weiss)
8.	"	"	"	"	"	"	"	10,20	H ₂ O (g. dest.) + NaOH + 9,5 cm ³ K ₃ FeCy ₆ + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0173	103,6	+0,6	+3,6	" " "
9.	"	"	"	"	"	"	"	10,20	H ₂ O (ausgekocht) + NaOH + 9,5 cm ³ K ₃ FeCy ₆ + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0173	103,6	+0,6	+3,6	" " "
10.	"	"	"	"	"	"	"	9,66	H ₂ O (ausgek.) + NaOH + 9,5 cm ³ K ₃ FeCy ₆ + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0174	104,2	+0,7	+4,2	" " "
11.	"	"	0,050	"	"	"	80	9,66	H ₂ O (ausgekocht) + NaOH + NH ₄ SH + Npn. + K ₃ FeCy ₆	0,0165	98,8	-0,2	-1,2	Schlecht. Die Endfarbe dunkel

*3

Wie aus der Tabelle ersichtlich, halten Verdünnung und Vermehrung der Natriumhydroxydmenge einander das Gleichgewicht, so dass das Resultat sich nur ganz unbedeutend verändert. Die wichtigste Folgerung aus diesen Versuchen ist, dass bei bestimmter Natriumhydroxydkonzentration das Resultat, unabhängig vom Volumen, ungefähr konstant bleibt. Das richtige Resultat erhält man also bei einer Konzentration von 0,075 bis 0,150 (vgl. S. 32), während die Äquivalentzahl des Natriumhydroxydes keine Bedeutung hat.

Doch wird das Titrieren immer schwieriger und unsicherer, je grösser das Volumen ist. Der Farbenumschlag wird immer schlechter und verschwommener, die Endfarbe immer dunkler. Man kann freilich in grösserem Volumen titrieren, und die Resultate können sogar gut miteinander übereinstimmen (vgl. Vers. 5 u. 6), aber man muss darin besonders geübt sein; dabei ist das Resultat doch nicht so sicher, wie bei kleinerem Volum.

Wenn die Reihenfolge des Zusatzes derart verändert worden ist, dass Nitroprussidnatrium erst kurz vor der Beendigung der Titration hinzugesetzt wird, so ist der Umschlag wieder sehr schön, aber der Mehrverbrauch an Kaliumferricyanid doch sehr bedeutend.

Zuletzt ist noch untersucht worden, ob der im Verdünnungswasser gelöste Sauerstoff irgendeinen Einfluss auf das Resultat ausübt. Wie die Versuche 7—10 zeigen, geht bei Benutzung von gekochtem Wasser etwas mehr Kaliumferricyanid auf: also muss auch hier, wie am Anfange bei der Nachprüfung der Versuche von Iimori, angenommen werden, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff an der Oxydation teilnimmt.

S. Iimori (52) nimmt zur Erklärung des Mehrverbrauches an Kaliumferricyanid bei grösseren Mengen des Natriumhydroxydes in der Lösung an, dass etwas Schwefel durch Natriumhydroxyd wieder in die Sulfidform übergeführt wird. In geringem Masse kann das möglich sein, wahrscheinlich aber wirkt auch ein anderer Umstand mit. Auf Grund meiner Versuche (s. besonders Tab. 14, Vers. 10; Tab. 16, Vers. 3—8 u. 14—15) muss wohl angenommen werden, dass etwas Kaliumferricyanid durch Natronlauge zersetzt wird. Diese Zersetzung verläuft parallel mit der Hauptreaktion und ist um so bedeutender, je konzentrierter die Natronlauge ist und je schneller die K_3FeCy_6 -Lösung hineingegossen wird (zeitweilige lokale Konzentrationssteigerung).

Tabelle 18.

Vers. Nr.	NaOH		Indik. 10% Tr. NH ₄ SH cm ³	H ₂ S- Konz.	Na ₂ SO ₃ (0,5n) cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ (0,1 n) cm ³	Polysulfid cm ³	Gesamtvol. cm ³	Reihenfolge	K ₃ FeCy ₆ cm ³	H ₂ S gefunden		Fehler		Bemerkungen	
	H ₂ O cm ³	Konz.									in g	in %	in mg	in %		
1.	9	1	0,050	1	10	0,025	—	—	20	H ₂ O+NaOH+NH ₄ SH+ +3,5 cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+ +K ₃ FeCy ₆	9,70	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	
2.	7	"	"	"	"	"	2	—	"	H ₂ O+NaOH+Na ₂ SO ₃ +NH ₄ SH+ +9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+ +K ₃ FeCy ₆	9,75	0,0167	100,0	0,0	0,0	Die Endfarbe grün (rosa→grün)
3.	3	"	"	"	"	"	6	—	"	" " " "	9,70 (9,74)	0,0166 (0,0166)	99,4 (99,4)	-0,1 (-0,1)	-0,6 (-0,6)	Nachrötung. + 1Tr. Npn.+0,04 cm ³ . Kein Schwefel
4.	—	"	"	"	"	"	9	—	"	" " " "	9,53 (9,79)	0,0163 (0,0167)	97,6 (100)	-0,4 (0,0)	-2,4 (0,0)	Rosa→hellgrün. Nach- rötung.
5.	—	"	"	"	"	"	—	9	"	NaOH+Na ₂ S ₂ O ₃ +NH ₄ SH+ +9,5cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+ +K ₃ FeCy ₆	9,69	0,0166	99,4	-0,1	-0,6	+1Tr.Npn.+0,26 cm ³ Gut. Rosa→grünlich- grau. Scharf
6.	—	"	"	"	"	"	1	8	—	NaOH+Na ₂ S ₂ O ₃ +Na ₂ SO ₃ + +NH ₄ SH+9,5 cm ³ K ₃ FeCy ₆ + +Npn.+K ₃ FeCy ₆	9,69 (9,73)	0,0166 (0,0166)	99,4 (99,4)	-0,1 (-0,1)	-0,6 (-0,6)	Gut. Rosa→hellgrün. Nachrötung Nach 3 Min. +1Tr.Npn. +0,04 cm ³ → gräu- lichgrün
7.	9	"	"	"	ca.0,025	—	—	10	"	H ₂ O+NaOH+Polysulf.+ 8cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+K ₃ FeCy ₆	9,54	0,0163	97,6	-0,4	-2,4	Gut. Rosa→gelblich- weiss
8.	—	"	"	"	"	"	1	8	10	NaOH+Na ₂ S ₂ O ₃ +Na ₂ SO ₃ +Poly- sulf.+8cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+ K ₃ FeCy ₆	9,49 (9,55)	0,0162 (0,0163)	97,0 (97,6)	-0,5 (-0,4)	-3,0 (-2,4)	Rosa → grün. Nachrö- tung Nach 1 Min. +1Tr.Npn. +0,06 cm ³
9.	—	2	0,100	"	10	ca. 0,05	—	10	"	NaOH+Polysulf.+NH ₄ SH+ 18cm ³ K ₃ FeCy ₆ +Npn.+ +K ₃ FeCy ₆	19,20	0,0328	98,2	-0,6	-1,8	Gut. Violettblau→gelb. Beim Stehen keine Veränderung. (9,70 cm ³ + 9,54 cm ³ = 19,24 cm ³)

10. Die Titration des Ammoniumhydrosulfides in Gegenwart von Sulfit, Thiosulfat und Polysulfid.

(Tabelle 18).

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 16° C) titriert worden. Da der Umschlag bei veränderter Reihenfolge, bei welcher der Indikator erst kurz vor der Beendigung der Titration hinzugefügt wird, recht deutlich ist und man dabei auch gut übereinstimmende Resultate erhält, so ist hier diese Reihenfolge benutzt worden. Bei etwas niedrigerer Konzentration des Natriumhydroxydes erhält man augenscheinlich auch bei dieser Reihenfolge ganz richtige Resultate.

Wie ersichtlich, ist der Einfluss des Sulfites nicht gross. Es ist doch Sulfit in ziemlich grossem Überschusse (1 bis 4,5 Äquiv.) angewendet worden. In Gegenwart von Sulfit entsteht nur die Unannehmlichkeit, dass die Endfarbe nicht weiss bzw. gelb ist, sondern grün. Bei einer grösseren Menge von Sulfit verschwindet die Rosafärbung vorzeitig, beim Stehen beobachtet man dann eine Nachrötung. Wenn man die zur Beseitigung dieser Nachrötung notwendige Menge von Kaliumferricyanid in Rechnung zieht, ist das Resultat befriedigend.

Die Gegenwart von Thiosulfat beeinflusst das Resultat nicht merklich. Ebenso übt die gleichzeitige Anwesenheit von Sulfit und Thiosulfat keinerlei merkbaren Einfluss aus.

Zur Herstellung von Polysulfid wurde in eine Flasche von 50 cm³ 0,0829 g Schwefelblumen geschüttet, die Flasche evakuiert, darauf Wasserstoffgas hineingelassen, wieder ein Vakuum erzeugt, die Flasche hierauf mit der Ammoniumhydrosulfidflasche verbunden und ca. 55 cm³ NH₄SH-Lösung eintreten gelassen. Es wurde öfters umgeschüttelt und nach 3 Tagen titriert. Der gesamte Schwefel wurde dabei nicht aufgelöst, doch war die Flüssigkeit tiefgelb geworden.

Wenn Polysulfid mittitriert worden wäre, hätte ich einen höheren Wert erhalten. Dass weniger gefunden worden ist, zeigt, dass der Mehrbetrag an S im Polysulfid gegen Sulfid keinen Einfluss hat. Der geringere Wert ist durch die Herstellung und die Weise, wie die Probe genommen wurde (Einsaugen in die Pipette, um den Versuch nicht kompliziert zu machen), erklärbar.

Aus den angestellten Versuchen folgt, dass mittels der Kaliumferricyanidtitration die Sulfidmenge bei gleichzeitiger An-

wesenheit von Thiosulfat, Polysulfid und nicht zu grossen Sulfitmengen ganz sicher bestimmbar ist, natürlich bei Beachtung der oben festgestellten Bedingungen. Man braucht dabei nicht durchaus bei niedriger Temperatur zu titrieren, wie es S. Iimori gemacht hat, da man augenscheinlich auch bei gewöhnlicher Temperatur befriedigende Resultate erzielt.

11. Zusammenstellung der Bedingungen zur Ermittlung eines richtigen Resultates. Beurteilung der Methode.

Es seien hier die notwendigen Bedingungen zur Erzielung eines richtigen Resultates zusammengefasst.

Die Reihenfolge des Zusatzes der Lösungen soll $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{SH} + \text{Nitroprussidnatrium} + \text{K}_3\text{FeCy}_6$ sein. Diese Reihenfolge darf ohne weiteres nicht geändert werden. Die Titrationsdauer muss möglichst kurz sein, 2—4 Minuten. Die Alkalinität der Lösung muss vorher ermittelt und so geregelt werden, dass die Konzentration des freien Natrium- bzw. Kaliumhydroxydes in den Grenzen von 0,075 bis 0,150 Mole pro Liter bleibt (die Konzentration des H_2S sei dabei unter 0,05). Das Volumen darf variieren, doch ist die Titration in kleinerem Volumen (10 bis 20 cm^3) glatter und schärfer. Die Indikatormenge sei möglichst gering, 1 Tropfen einer 10%-gen Natriumnitroprussidlösung genügt vollkommen. Die Beleuchtung spielt keine Rolle: man erhält dasselbe Resultat, ob man bei Tageslicht oder elektrischem Lichte titriert.

Bei Beachtung der angegebenen Bedingungen ist eine solche Titration nicht unsicherer, als die jodometrische oder alle anderen Titrationsen, bei denen ja auch gewisse Bedingungen zu beachten sind. In der Anwendbarkeit zur Bestimmung des Sulfidions übertrifft diese Methode die jodometrische, da hier die Anwesenheit von Thiosulfat, Polysulfat und kleineren Mengen Sulfid nicht stört.

Besonders geeignet ist diese Methode zur Verfolgung der Veränderung einer Sulfidmenge bei bestimmten Reaktionen, wie z. B. bei der Oxydation an der Luft, wo Produkte entstehen, die auf Kaliumferricyanid und Nitroprussidnatrium nicht einwirken.

12. Zusammenfassung der Resultate der vorliegenden Arbeit.

1. Es ist gezeigt worden, dass, im Gegensatz zu der Meinung von S. Iimori, der im Verdünnungswasser gelöste Sauerstoff an der Oxydation der Sulfide teilnimmt und merklich die verbrauchte Kaliumferricyanidmenge vermindert.

2. Es ist ein Verfahren ausgearbeitet worden zur Herstellung und Aufbewahrung einer reinen Ammoniumhydrosulfidlösung.

3. Es ist die jodometrische Bestimmung des Ammoniumhydrosulfides näher untersucht worden.

4. Es sind genauere Vorschriften zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Ammoniumhydrosulfidschwefels als BaSO_4 ausgearbeitet worden.

5. Es ist die Anwendbarkeit der Kaliumferricyanidlösung zur Titration des Ammoniumhydrosulfides näher untersucht und eine Titrationsanweisung gegeben worden.

6. Es ist eine durch Versuche gestützte neue Annahme gemacht worden zur Erklärung des Mehrverbrauches an Kaliumferricyanid bei der Vergrößerung der Alkalikonzentration in der Lösung (vgl. S. 36).

7. Es ist gezeigt worden, dass Sulfit, Thiosulfat und Polysulfid das Resultat auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht beeinflussen.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. G. Landesen für die Anregung zur vorliegenden Arbeit sowie für seine Hinweise und Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

1. Satoyasu Iimori, Japan. Journ. of Chem. 1 (1922) 43—54.
2. W. P. Bloxam, Journ. of the Chem. Soc. 67 (1895) 283.
3. E. Schobig, J. f. prakt. Ch. [N. F.] 14 (1876) 289; Z. f. anal. Ch. 17 (1878) 348.
4. Boudault, J. f. pr. Ch. [1] 36 (1845) 24.
5. Wallace, J. of the Chem. Soc. 7 (1855) 77.
6. Luckow, Chem. Zeit. 15 (1891) 1492.
7. Schönbein, Ann. der Phys. u. Ch. 67 (1846) 89.
8. Matuschek, Chem. Zeit. 25 (1901) 411, 522, 601, 742.
9. Monthiers, J. f. pr. Ch. [1] 41 (1847) 118.
10. Playfair, J. of the Ch. Soc. 9 (1857) 129.
11. Bloxam, Chem. News 48 (1883) 73.
12. Kassner, Chem. Zeit. 13 (1889) 1407.
13. Prud'homme, Bull. de la Soc. Chim. de France 29 (1903) 1010.
14. Kassner, Arch. d. Pharm. 234 (1896) 330.
15. Iimori, Japan. J. of Chem. 1 (1922) 44.
16. Lenssen, J. f. pr. Ch. 80 (1860) 408.
17. Williamson, Liebig's Annalen 57 (1846) 237.
18. Venditori, Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti) [5] 15 (1906), I, 370.
19. Matuschek, Chem. Zeit. 25 (1901) 587.
20. E. de Haën, Lieb. Ann. 90 (1854) 160.
21. Beckurts, Massanalyse (1913) 555.
22. Gintl, Wien. akad. Ber. 1867, II, 841.
23. Kassner, Arch. d. Pharm. 228 (1890) 182.
24. E. Müller u. O. Diefenthaler, Z. f. anorg. Ch. 67 (1910) 418.
25. E. Lenssen, Lieb. Ann. 91 (1854) 240.
26. C. Mohr, Lieb. Ann. 105 (1858) 60.
27. Topf, Z. f. anal. Ch. 26 (1887) 137, 277.
28. Foerster u. Gyr, Z. f. Elektroch. 9 (1903) 1.
29. W. Mecklenburg, Z. f. anorg. Ch. 67 (1910) 322.
30. E. Müller u. O. Diefenthaler, Z. f. anorg. Ch. 67 (1910) 432.
31. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Ch. II (1921) 550.
32. Playfair, Lieb. Ann. 74 (1850) 317—340.
33. Overbeck, Ann. der Phys. u. Ch. 87 (1852) 110.
34. Städel, Lieb. Ann. 151 (1869) 17.
35. Weith, Lieb. Ann. 147 (1868) 315.

36. Pavel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 15 (1882) 2614.
37. K. A. Hofmann, Z. f. anorg. Ch. 10 (1895) 264.
38. Roussin, Lieb. Ann. 107 (1858) 124.
39. Playfair, Lieb. Ann. 74 (1850) 318.
40. Oppenheim, J. f. pr. Ch. [1] 81 (1860) 305.
41. Hadow, J. of the Chem. Soc. 19 (1866) 344.
42. Béchamp, Compt. rend. 62 (1866) 1087 u. 1089; Z. f. anal. Ch. 5 (1866) 442; Ann. de Ch. Phys. (IV) 16 (1869) 202; Z. f. anal. Ch. 9 (1870) 77.
43. Bong, Bull. de la Soc. Ch. de Paris [2] 24 (1875) 268.
- 44-a. K. A. Hofmann, Z. f. anorg. Ch. 12 (1896) 162; Lieb. Ann. 312 (1900) 28.
- 44-b. K. A. Hofmann, Z. f. anorg. Ch. 12 (1896) 165.
- 44-c. K. A. Hofmann, Lieb. Ann. 312 (1900) 31.
45. J. Fages Virgili, Z. f. anal. Ch. 45 (1906) 409—439.
46. Reichard, Z. f. anal. Ch. 43 (1904) 222—230.
47. Iimori, Japan. J. of Chem. 1 (1922) 50.
48. Browning u. Howe, Z. f. anorg. Ch. 18 (1898) 371.
49. Kolthoff u. Vogelenzang, Z. f. anal. Ch. 58 (1919) 49—69.
50. K. K. Järvinen, Z. f. anal. Ch. 63 (1923) 378.
51. K. A. Hofmann, Lieb. Ann. 312 (1900) 1.
52. Iimori, Japan. J. of Chem. 1 (1922) 52.
53. I. M. Kolthoff, Z. f. anal. Ch. 60 (1921) 454.
54. R. Lang, Z. f. anorg. Ch. 138 (1924) 271.

Literatur

über Nachweis und Bestimmung der Sulfide, Hydro- und Polysulfide, sowie Sulfite, Thiosulfate und Sulfate nebeneinander.

№	Autor.	Literaturstelle.	Inhalt der Arbeit (kurz angedeutet).
Qualitative Methoden.			
1	C. Boedeker.	Lieb. Ann. 117 (1861) 193.	SO ₃ '' in Ggw. von S ₂ O ₆ '' u. S ₂ O ₃ ''. ZnSO ₄ + Nitroprussidnatrium + SO ₃ '' → → rote Färbung. Verstärkung durch K ₄ FeCy ₆ .
2	B. Reinitzer.	C. [3. F.] 12, 465; Z. anal. Ch. 22 (1883) 254.	Eine Berichtigung zu (1).
3	A. Villiers.	Bull. de la Soc. Chim. de Paris 47, 546; Z. anal. Ch. 27 (1888) 393.	SO ₃ '' in Ggw. von S ₂ O ₃ '' u. SO ₄ '' (auch Thionsäuren). K ₂ SO ₃ (alk. R.) + BaCl ₂ = = BaSO ₃ + 2 KCl (neutr. R.). 2 KHSO ₃ (neutr. R.) + BaCl ₂ = 2 KCl + + BaSO ₃ + H ₂ O + SO ₂ (saure R.). Neutr. mit HCl + BaCl ₂ + Dest. → SO ₂ ! oder + Filtr. + J → BaSO ₄ .
4	R. Greig Smith.	Chem. News 72, 39; Z. anal. Ch. 39 (1900) 461.	Die Lsg. wird behandelt mit BaCl ₂ , HCl, J u. Br — (S'', SO ₄ '', SO ₃ '', S ₂ O ₃ '')! Sulfid wird durch CO ₂ entfernt.
5	W. P. Bloxam.	Chem. News 72, 63; Z. anal. Ch. 39 (1900) 461.	Einige Bemerkungen zu (4). Anstatt CO ₂ wird ein Gemisch von ZnCl ₂ + CdCl ₂ + + NH ₄ Cl + NH ₃ empfohlen.
6	P. E. Browning u. E. Howe.	Z. anorg. Ch. 18 (1898) 371—7; Z. anal. Ch. 39 (1900) 463.	Verbesserungen zu (4).
7	C. Arnold u. C. Mentzel.	Z. f. Unters. d. Nähr.- u. Genuss- mittel 6 (1903) 550.	S ₂ O ₃ '' neben SO ₃ '' in Lebensmitteln. S ₂ O ₃ '' wird mit Na-Amalg. zu H ₂ S reduz. u. mit Nitroprussid-Na nachgewiesen.
8	A. Gutmann.	Z. anal. Ch. 46 (1907) 490.	S'' + SO ₃ '' + SO ₄ '' + S ₂ O ₃ ''. Alkal. Lsg. + CdCO ₃ -Brei — S''! Filtrat + KCN-Lsg. + Neutralisieren (fast) + BaCl ₂ ↓ SO ₃ '' u. SO ₄ ''. Filtr. + HCl + FeCl ₃ → rote F. — S ₂ O ₃ ''! SO ₃ '' getrennt mit Nitropr.-Na.
9	E. Votoček.	Ber. 40 (1907) 414—18; C. 1907, 1843.	SO ₃ '' neben S ₂ O ₃ '' u. Thionaten. (Auch norm. Sulfite neben SO ₂ u. Bisulfiten; norm. Sulfide neben Sulhydraten). Norm. Sulfite, Monosulfide u. Polysulfide entfärben verd. Lsgg. von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe (Fuchsin u. a.).

№	Autor.	Literaturstelle.	Inhalt der Arbeit (kurz angedeutet).
4	A. Classen u. O. Bauer.	Ber. 16 (1883) 1061; Z. anal. Ch. 23 (1884) 220.	$\text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_4''$. 1) Dest. mit $\text{HCl} \rightarrow \text{SO}_2$ ($\text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3''$); $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4'' + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$. 2) Filtr. — $\text{S} - \text{S}_2\text{O}_3''$! 3) Filtr. + $\text{BaCl}_2 -$ $-\text{SO}_4''$!
5	W. Kalmann u. J. Spüller.	Z. anal. Ch. 29 (1890) 629.	Analyse von Soda-Rohlaugen und Mutter- laugen (Na_2CO_3 , Na_2S , NaOH , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Kombinierte alkali- u. jodo- metrische M. 5 Titrierungen.
6	Richardson u. Aykroyd.	J. Soc. Chem. Ind. 15 (1896) 171; C. 1896, I, 1080.	$\text{S}'' + \text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_4''$. SO_4'' : in zitronensaurer Lsg. + BaCl_2 in d. Kälte. S'' : Titr. mit ammon. Zn-Lsg. nach Schwarz. SO_3'' u. $\text{S}_2\text{O}_3''$: Titr. mit Jod im Filtr. von S'' u. acidim. Best. der entst. Säure.
7	W. Autenrieth u. A. Windaus.	Z. anal. Ch. 37 (1898) 290—300.	$\text{S}'' + \text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_4''$. S'' : $\rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{SO}_4'' \rightarrow \text{BaSO}_4$. SO_3'' u. $\text{S}_2\text{O}_3''$: 1) Gesamtjodverbrauch; 2) Jodverbrauch nach dem Fällen des SO_3'' als SrSO_3 . Korrektur. SO_4'' : $\rightarrow \text{BaSO}_4$, nach dem Verjagen von SO_2 u. H_2S in CO_2 -Atm. durch Kochen mit HCl .
8	W. Feld.	Chem. Ind. 21, 372—80; C. 1898, II, 868.	a) S'' in wasserlösl. Sulfiden: Zers. mit CO_2 ; " " unlösl. " " " " in Ggw. von MgCl_2 . b) SO_3'' : Zers. mit HCl , Dest., SO_2 jodo- metrisch. c) $\text{S}_2\text{O}_3''$: Oxyd. mit J, Redukt. mit ($\text{Al} + \text{HCl}$) zu H_2S ; H_2S jodometrisch. d) $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3''$: 1) Titr. mit J; 2) Red- dukt. des entst. $\text{S}_4\text{O}_6''$ mit $\text{Al} + \text{HCl}$ zu H_2S ; H_2S jodom. e) SO_3'' neben $\text{S}_2\text{O}_3''$: 1) $\text{S}_2\text{O}_3''$ zu ($\text{HgS} +$ $+\text{SO}_4''$) mit HgCl_2 ; 2) + $\text{HCl} + \text{Sieden} \rightarrow$ $\rightarrow \text{SO}_2 - \text{jodom.} - \text{SO}_3''$! f) $\text{S}'' + \text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3''$: 1) S'' nach a. 2) Rückstand im Kolben + $\text{HgCl}_2 + \text{Dest.}$ mit $\text{HCl} - \text{SO}_3''$! 3) Eine frische Por- tion + J + Dest. mit ($\text{Al} + \text{HCl}$) im CO_2 -Strome $\rightarrow \text{H}_2\text{S}$ jodom. — $\text{S}_2\text{O}_3''$! g) Alkali- u. Erdalk. - $\text{S}'' + \text{Polys.} +$ $+ -\text{SO}_3'' + -\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{freier S} + \text{Metall-}$ sulfid: 1) Freier S: Extr. mit $\text{CS}_2 +$ $+ \text{Verdampf.}$ 2) S'' : Rückstand von (1) + $\text{MgCl}_2 + \text{Dest.}$ mit CO_2 nach a. 3) Polys. S: scheidet sich bei (2) aus + $+ \text{Extr.}$ mit CS_2 nach (1). 4) FeS : Rückst. von (3) + Oxyd. mit J + Extr. mit CS_2 . 5) $\text{S}_2\text{O}_3''$: nach c. 6) SO_3'' (kann nur anwesend sein, wenn kein fr. S u. Polys. vorhanden sind): nach e.

N ^o	Autor.	Literaturstelle.	Inhalt der Arbeit (kurz angedeutet).
9	G. Lunge u. D. Segaller.	J. Soc. Chem. Ind. 19 (1900) 221—3; C. 1900, I, 1037.	$\text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3''$. Verteidigung von (3) gegen Angriffe von (6).
10	A. Gautier.	Compt. rend. 132 (1901) 518—23; C. 1901, I, 853.	$\text{S}'' + \text{SH}' + \text{S}_n + \text{S}_2\text{O}_3''$. Dest. im CO_2 -Strome 1) bei 60° , 2) im Vakuum bei $25-30^\circ$. H_2S gewogen als Ag_2S .
11	Dupré jun. u. W. Korn.	Z. ang. Ch. 15, 225; Z. anal. Ch. 44 (1905) 557.	$\text{S}'' + \text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3''$. 1) Gesamtjodverbrauch. 2) S'' als CdS gefällt; Filtrat in 2 Hälften geteilt: I) $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3''$ jodometrisch; II) SO_3'' durch Kochen mit $(\text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{CH}_3\text{COONa}) + \text{KClO}_3$ zersetzt und $\text{S}_2\text{O}_3''$ jodometrisch.
12	G. Hübener.	Chem. Zeit. 1906, 58—60.	$\text{S}'' + \text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_4''$. $\text{Lsg.} + \text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdS} + \text{Br} \rightarrow \text{SO}_4'' \rightarrow \text{BaSO}_4 - \text{S}''!$ Filtrat in 3 Teile geteilt: I) Gesamtjodverbrauch. II) Dest. mit verd. H_2SO_4 im CO_2 -Strome; Titr. mit J. Aus I u. II ber. SO_3'' u. $\text{S}_2\text{O}_3''!$ III) Oxyd. mit übersch. J + $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$; $-(\text{SO}_3'') - \text{SO}_4''!$
13	E. Rupp.	Chem. Zeit. 1906, 924—4.	$\text{S}'' + \text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{S}_4\text{O}_6''$. Titrationen mit Jod in neutr. und alkal. Lsgg.
14	A. Gutmann.	Z. anal. Ch. 46 (1907) 491; C. 1907, II, 1267.	$\text{S}'' + \text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_4''$. $\text{Lsg.} + \text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{BaSO}_4 - \text{S}''!$ Filtrat in 3 Teile geteilt: I) + Br $\rightarrow \text{BaSO}_4$ — Gesamtschwefel! II) Dest. mit H_3PO_4 im CO_2 -Strom $\rightarrow \text{SO}_2$; Titr. mit J: $\text{SO}_3'' + 1/2\text{S}_2\text{O}_3''!$ III) + Kochen mit KCN ($\text{S}_2\text{O}_3'' \rightarrow \text{CNS}'$); Titr. mit $\text{AgNO}_3 - \text{S}_2\text{O}_3''!$
15	F. Dhuique- Mayer.	Rev. gén. de Ch. pure et appl. 11 (1908) 273; C. 1908, II, 1124.	$\text{S}'' + \text{SH}' + \text{S}_n + \text{S}_2\text{O}_3''$. Kombinierte jodometrische, alkali- u. acidimetrische Methode.
16	W. Feld.	Z. angew. Ch. 24 (1911) 290—4.	$\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_2 + \text{Polythionate}$. 1) Titr. mit J und NaOH in Ggw. von NH_4Cl . 2) Titr. mit NaOH nach Zers. der Lsg. mit HgCl_2 .
17	"	Z. angew. Ch. 26 (1913) 286—8; C. 1913, II, 382.	$\text{SO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{S}_4\text{O}_6''$. 1) $\text{SO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3''$ Jodom.; + NH_4Cl + Titr. mit NaOH. 2) Lsg. + MnS ; in Nd. SO_3'' . Filtr. + HgCl_2 + acidimetr. Titr.

№	Autor.	Literaturstelle.	Inhalt der Arbeit (kurz angedeutet).
18	E. Bosshard u. W. Grob.	Chem. Zeit. 37 (1913) 465; Z. anal. Ch. 53 (1914) 124.	$\text{SO}_3'' + \text{HSO}_3' + \text{S}_2\text{O}_3''$. 1) Alkalim.- u. acidim. Titrr. mit Methylor. und Phenolphth. — $\text{SO}_3'' + \text{HSO}_3'$! 2) + $\text{HgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ + acidim. Titrr. mit M.-or. — $\text{S}_2\text{O}_3''$!
19	A. Besson.	Chem. Zeit. 37 (1913) 926—6.	$\text{SO}_3'' + \text{HSO}_3' + \text{S}_2\text{O}_3''$. 1) Wie bei (18). 2) Lsg. + Kochen mit $\frac{n}{10}$ NaOH und H_2O_2 ; alkalim. Titrr. des NaOH-Überschusses.
20	J. Bodnár.	Z. anal. Ch. 53 (1914) 37—41.	$\text{S}_2\text{O}_3''$ neben SO_3'' . Lsg. + AgNO_3 ; $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 +$ $+ \text{Ag}_2\text{S}$. Acidim. Ag_2SO_3 zersetzt sich nicht bei gew. Temp.
21	W. Iwanow.	J. russ. phys.-chem. Ges. 46 (1914) 419.	$\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3''$. Kritik zu (20). Eigenes Verf.: 1) $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3''$ jodom. 2) Lsg. + $\text{KJO}_3 + \text{KJ} + \text{Stehen}(\text{SO}_3'' \rightarrow \text{SO}_4'') +$ $+ \text{Titrr. mit J-S}_2\text{O}_3''$!
22	A. Sander.	Z. angew. Ch. 28 (1915) 9—12; C. 1915, I, 345.	Auf das Verhalten von HgCl_2 zu S-Verbb. sind gegründet die Bestimmungen von 1) freier H_2SO_3 neben H_2SO_4 u. and. Säuren; 2) Polythionat neben Thiosulfat u. fr. SO_2 .
23	"	Chem. Zeit. 39 (1915) 945—7; C. 1916, I, 267; Z. anal. Ch. 55 (1916) 340.	Verwertung der HgCl_2 -Reaktionen: 1) $\text{S}'' + \text{S}_2\text{O}_3''$: a) Gesamtjodverbrauch; b) Lsg. + $\text{HgCl}_2 + \text{acidim. Titrr. — S}_2\text{O}_3''$! 2) $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3''$: ebenso. 3) $\text{HSO}_3' + \text{SO}_3''$: ebenso. 4) $\text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3'' + \text{S}''$: a) Gesamtjodver- brauch; b) in derselben Lsg. acidim. Titrr. — SO_3'' ! c) Lsg. + $\text{HgCl}_2 + \text{acidim.}$ Titrr. — $\text{S}_2\text{O}_3''$! Aus der Differenz S'' !
24	"	Z. angew. Ch. 29 (1916) 11—12.	Näheres über die Rkk. von HgCl_2 mit S-Verbb.
25	J. A. Muller.	Bull. Soc. Chim. de France [4] 19 (1916) 8—9; C. 1916, I, 598.	$\text{S}'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{S}_2\text{O}_6'' + \text{SO}_4''$. 1) Gesamtjodverbrauch. 2) Jodverbrauch nach dem Schütteln unter Einw. eines Vakuums in essigs. Lsg. ($\text{H}_2\text{S} \uparrow$) — $\text{S}_2\text{O}_3''$! Aus d. Differenz S'' ! 3) SO_4'' -Best. in verd. essigs. Lsg. in CO_2 -Atm. als BaSO_4 . 4) Lsg. + Vertreiben des H_2S wie bei (2) + Schmelzen des Rückst. mit KOH u. KNO_3 im Ag-Tiegel ($\text{S}_2\text{O}_6''$ u. $\text{S}_2\text{O}_3'' \rightarrow \text{SO}_4''$); aus der Differenz $\text{S}_2\text{O}_6''$!
26	J. Bodnár.	Chem. Zeit. 39 (1915) 715; Z. anal. Ch. 55 (1916) 208—10.	Analyse der Schwefelkalkbrühe. ($\text{S}'' + \text{S}_n + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3'' + \text{SO}_4''$). Die M. beruht auf den Rkk. des AgNO_3 mit den Polysulfiden und dem Thiosul- fat. 2 Filtrationen, eine Wägung im Gooch-Tiegel, 1 acidim., 1 alkalim., 1 Titrr. mit AgNO_3 nach Mohr.

№	Autor.	Literaturstelle.	Inhalt der Arbeit (kurz angedeutet).
40	K. Pauli.	Z. anal. Ch. 68 (1926) 286-98.	<p>1) Titr. mit Jod — $\text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3''!$ 2) Lsg. + $\text{BaCl}_2 - \text{SO}_4''!$ 3) Lsg. + $\text{SrNO}_3 \rightarrow \text{SO}_4'' + \text{SO}_3'' \downarrow +$ + Stehen + Filtr. Filtrat + Titr. mit Jod — $\text{S}_2\text{O}_3''!$ Aus der Differenz — $\text{SO}_3''!$ $\text{HS}' + \text{S}'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{SO}_3'' + \text{CO}_3'' +$ + $\text{HCO}_3' + \text{OH}'.$ Kritik zu (29). Eigenes Verf.: Ein Teil der Lsg. wird mit Ba(OH)_2 carbonatfrei gemacht und darauf „vor“ und „nach“ der Ba-Fällung streng parallel 1) der Jod-Verbrauch, 2) die J-Acidität (jodom.), 3) die Hg-Acidität (M.-or.), 4) die Alkalität (M.-or.) ermittelt.</p>

Anorganisch-analytisches Laboratorium
der Universität Tartu (Dorpat).
November, 1926.