2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Polysulfid-schwefel neben Monosulfid- und Thiosulfatschwefel in der Schwefelkalkbrühe veröffentlicht A. Wöber¹⁾. Den Polysulfiden in der aus einem Gewichtsteil frisch gebranntem Kalk, 2—2 $\frac{1}{4}$ Gewichtsteilen fein gemahlenem Schwefel und 9—11 Gewichtsteilen Wasser hergestellten Schwefelkalkbrühe wird die Hauptwirkung gegen Pflanzenschädlinge, Insekten und Pilze, zugeschrieben. Es ist daher von Wichtigkeit, die Menge derselben festzustellen. In neuerer Zeit hat J. Bodnár²⁾ einige Mitteilungen darüber veröffentlicht und ein gewichtsanalytisches Verfahren für die Ermittlung der Polysulfide empfohlen. Wie der Verfasser aber nachweist, kann man in einfacherer Weise auch auf maßanalytischem Wege zu diesem Ziele gelangen, indem man die Schwefelverbindungen in alkalischer Lösung (abgemessenes Volumen von bestimmtem Gehalt) zu Sulfaten oxydiert, was mit Wasserstoffsuperoxydlösung leicht geschehen kann. Es erfolgt dies nach folgenden Gleichungen:

1. $\text{CaS}_4 + 6 \text{NaOH} + 13 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 16 \text{H}_2\text{O}$.
2. $\text{CaS}_5 + 8 \text{NaOH} + 16 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + 4 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 20 \text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{CaS}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Die Bestimmung des Thiosulfats neben Sulfid kann auch in kurzer Zeit nach dem Verfahren von Sander³⁾, welches auf der Einwirkung auf überschüssige wässrige Quecksilberchloridlösung nach der Gleichung:

4. $2 \text{CaS}_2\text{O}_3 + 3 \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CaSO}_4 + 4 \text{HCl} + 2 (\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2)$
- beruht, ausgeführt werden. Aus der Menge der entstandenen Salzsäure kann dann der Gehalt an Thiosulfat berechnet werden.

10 *ccm* der ursprünglichen Schwefelkalkbrühe werden mit ausgekochtem Wasser auf 200 *ccm* gebracht und gut durchgemischt.

Zur Thiosulfatbestimmung werden dann 10 *ccm* dieser Lösung zu etwa 50 *ccm* einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid zugesetzt. Nach kurzem Schütteln fügt man Ammoniumchlorid zu und fährt fort zu schütteln, bis sich ein rein weisser Niederschlag gebildet hat. Nun lässt man unter Verwendung von Methylorange als Indikator $\frac{n}{10}$ NaOH bis zum Farbenumschlag auf Gelb zulaufen unter Benutzung einer Vergleichslösung, die erhalten wird, indem man 10 *ccm* $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ auf Quecksilberchlorid einwirken lässt, Ammoniumchlorid und dann 20 *ccm* $\frac{n}{10}$ NaOH zugibt. Aus der verbrauchten Anzahl *ccm* $\frac{n}{10}$ NaOH (= A) kann der Thiosulfatschwefel berechnet werden. 1 *ccm* $\frac{n}{40}$ NaOH entspricht 0,003206 g Thiosulfatschwefel.

Die von Wöber angegebene Methode zur Polysulfidschwefelbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. Man gibt in einen

¹⁾ Chem. Ztg. 41, 569 (1917). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 55, 209 (1916). — ³⁾ Diese Ztschrft. 55, 340 (1916).

100 *ccm* Maßkolben 10 *ccm* n-NaOH und etwa 3 *ccm* säurefreies Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol Merck), fügt unter Schütteln 10 *ccm* der wie oben verdünnten Schwefelkalkbrühe zu und erhitzt unter Aufsetzen eines kleinen Trichters, bis Sauerstoff zu entweichen beginnt, setzt das Erhitzen dann noch 10 Minuten fort, lässt abkühlen und ergänzt mit destilliertem Wasser bis zur Marke. Nach gutem Umschütteln ermittelt man in 20 *ccm* der Flüssigkeit unter Verwendung von Methylorange als Indikator den Überschuss an Lauge, indem man $\frac{n}{10}$ HCl bis zur sauren Reaktion zufließen lässt und dann, nachdem man etwas erwärmt hat, mit $\frac{n}{10}$ NaOH zu Ende titriert. Bezeichnet man die anfangs in den Maßkolben gegebenen *ccm* NaOH mit x und den ermittelten Überschuss an Lauge mit y, so beträgt der Verbrauch an Alkali für den oxydierten Polysulfidschwefel und für die Hälfte des Thiosulfatschwefels $B = x - 5 \frac{y}{10}$. Aus den Gleichungen 3 und 4 findet man den Verbrauch an Normallauge für den Polysulfidschwefel $C = B - \frac{A}{10}$. 1 *ccm* n-NaOH = 0,01603 g Polysulfidschwefel.

Um den Gehalt der Schwefelkalkbrühe an Monosulfidschwefel festzustellen, versetzt man 25 *ccm* mit 10 *ccm* $\frac{n}{10}$ HCl angesäuerte $\frac{n}{10}$ Jodlösung mit 10 *ccm* der verdünnten Schwefelkalkbrühe und misst den Überschuss an Jodlösung mit $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ unter Verwendung von Stärke als Indikator. Aus der verbrauchten Jodmenge (D) erhält man die Menge des vorhandenen Monosulfids und des Thiosulfats. Die Neutralisation der Säure nach Gleichung 4 verlangt das doppelte an Alkali (A), als Jod nach der Gleichung

für das Thiosulfat verbraucht wird.

Die dem Monosulfid entsprechende Jodmenge E ist also $= D - \frac{A}{2}$ und 1 *ccm* $\frac{n}{10}$ Jodlösung entspricht 0,001603 Monosulfidschwefel.

Czapski.