

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 9—16

Aufsatzteil

15. Januar 1915

Studien über Sulfite, Thiosulfate und Polythionate. I.

Von Dr. Ing. A. SANDER.

(Mittellung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.)

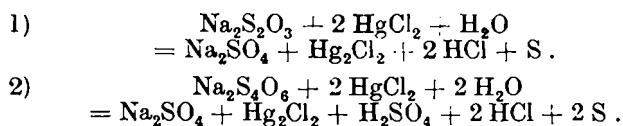
(Eingeg. 14./12. 1914.)

Vorwort.

Die Thiosulfate und Polythionate haben in letzter Zeit durch das von W a l t h e r F e l d ausgearbeitete Verfahren zur direkten Gewinnung von Ammoniumsulfat aus den Gasen der Steinkohlendestillation eine erhöhte technische Bedeutung erlangt. Die dem Verfahren zugrunde liegenden Reaktionen sind zum Teil schon von F e l d und seinen Mitarbeitern einem näheren Studium unterzogen worden, es blieben jedoch manche Fragen, darunter auch solche, die mit dem Gasreinigungsverfahren nicht in direktem Zusammenhang stehen, noch ungelöst. Ferner erschien es wünschenswert, auch das Verhalten der analogen Verbindungen einer Reihe anderer Metalle, so z. B. des Kaliums und Natriums, näher zu studieren. Aus diesem Grunde habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. B u n t e, sowie im Einverständnis mit dem im Frühjahr 1914 verstorbenen Herrn F e l d es unternommen, die Reaktionen einiger Sulfite, Thiosulfate und Polythionate einer systematischen Prüfung zu unterziehen. Über die hierbei gemachten Beobachtungen soll in der folgenden Abhandlung kurz berichtet werden.

1. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf schweflige Säure, Sulfite, Thiosulfate und Polythionate.

Die reduzierende Wirkung der genannten Verbindungen auf Quecksilberchlorid ist zwar schon lange bekannt, sie ist aber von F e l d zuerst für analytische Zwecke nutzbar gemacht worden. Nach seiner Angabe¹⁾ findet bei der Einwirkung von überschüssigem Quecksilberchlorid auf eine Lösung von Thiosulfat oder Polythionat eine quantitative Umsetzung dieser Salze zu Sulfat statt, und zwar nach folgenden Gleichungen:



Bei dieser Umsetzung werden also auf 1 Mol. Thiosulfat zwei Äquivalente, auf 1 Mol. Tetrathionat (oder Trithionat) dagegen vier Äquivalente einwertiger Säure frei. Durch Titration der gebildeten Säure mit Natronlauge und Methylorange als Indicator läßt sich somit der Gehalt einer Lösung an Thiosulfat oder an Polythionat leicht bestimmen. Man muß hierbei nur darauf achten, daß stets Quecksilberchlorid im Überschuß vorhanden ist, weil sonst statt Kalomel schwarzes Quecksilbersulfid ausfällt, das die nachfolgende Titration der gleichzeitig gebildeten Säure sehr erschwert oder unmöglich macht.

Beim Eingießen der Lösung von Thiosulfat oder Polythionat in die Lösung des Quecksilberchlorids tritt schon in der Kälte augenblicklich ein gelblich gefärbter Niederschlag von Kalomel und Schwefel auf, und das Gemisch reagiert sofort stark sauer. Die Oxydation ist in beiden Fällen, wenn man wiederholt umschüttelt, je nach der Verdünnung der Lösungen nach 40—45 Minuten beendet. Die Angabe von F e l d²⁾, daß die Reaktion bei dem Polythionat erst nach längerem Kochen vollständig sei, hat sich, wenigstens für

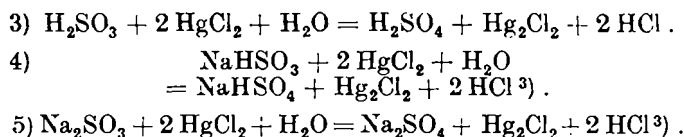
das Alkalitetrathionat, als nicht zutreffend erwiesen, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Da auf 1 Mol. Kaliumtetrathionat bei der Umsetzung mit Quecksilberchlorid nach Gleichung 2 vier Äquivalente einwertiger Säure entstehen, zu deren Neutralisation 4 Mol. Ätznatron notwendig sind, so sind also bei Anwendung von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumtetrathionatlösung zur Neutralisation der gebildeten Säure 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge erforderlich. Es wurden bei dem Versuch verbraucht:

nach 15 Minuten	31,65 ccm NaOH
„ 25 „	36,95 „ „
„ 45 „	39,95 „ „
„ 60 „	39,95 „ „
15 Minuten gekocht	39,95 „ „

Die Umsetzung wird jedoch erheblich verlangsamt, wenn Chlornatrium oder andere Chloride außer dem Quecksilberchlorid in der Polythionatlösung enthalten sind.

Anders verhalten sich die schweflige Säure sowie die sauren und normalen Sulfite dem Quecksilberchlorid gegenüber. Hier geht die Umsetzung zu Schwefelsäure oder zu Sulfat nur in der Hitze quantitativ vor sich, und zwar nach folgenden Gleichungen:



Die Oxydation von freier schwefliger Säure nach Gleichung 3) zu Schwefelsäure verläuft nur dann quantitativ, wenn es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt; bei höherer Konzentration dagegen entweicht ein großer Teil des Schwefeldioxyds beim Kochen in die Luft, noch ehe die Einwirkung des Quecksilberchlorids erfolgt ist. Bei einer Säure, die etwas mehr als 2 g SO_2 im Liter enthielt, trat beim Kochen noch ein ziemlicher Verlust an Schwefeldioxyd ein, und erst bei einer Konzentration von weniger als 0,5 g SO_2 im Liter gelang es, die schweflige Säure mit Hilfe von Quecksilberchlorid quantitativ in Schwefelsäure zu überführen. In der Kälte geht diese Oxydation nur sehr langsam vor sich; erst nach mehrstündigem Stehen ist in der Lösung ein schwacher Niederschlag von Kalomel wahrnehmbar und selbst nach mehreren Tagen ist die Oxydation noch nicht vollständig, wie die folgende Tabelle 1 zeigt.

Tabelle I. Einwirkung von HgCl_2 auf schweflige Säure.

Nr.	an- gewandt H_2SO_3 ccm	verbr. $\frac{1}{10}$ -n. Jod ccm	g SO_2 im Liter	nach Zusatz von HgCl_2 verbr.		berechn. ccm
				kalt ccm	$\frac{1}{10}$ -n. NaOH n. Kochen ccm	
1.	10	6,8	2,178	5,40	12,70	13,60
2.	10	4,4	1,409	6,15*)	8,35	8,80
3.	10	1,0	0,320	1,20	2,00	2,00
4.	10	0,6	0,192	—	1,15	1,20

*) Nach 3 Tagen.

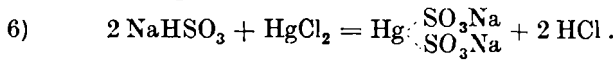
Recht interessant ist die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Natriumsulfid und Natriumbisulfid. Die Lösung des Sulfids erleidet beim Zusatz von Quecksilberchlorid in der Kälte keine wahrnehmbare Veränderung, dagegen wird die Lösung des Bisulfids in dem Moment, wo Quecksilberchlorid zugesetzt wird, stark sauer. Zur Neutralisation der gebildeten Säure ist die gleiche Menge Natronlauge nötig, die vorher bei der Überführung der schwefligen Säure in

¹⁾ Angew. Chem. 24, 293 [1911].

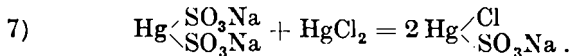
²⁾ Angew. Chem. 24, 293 [1911].

³⁾ Hierbei werden jedoch verschiedene Zwischenreaktionen durchlaufen, worüber weiter unten näher berichtet wird.

Natriumbisulfid gebraucht wurde. Um eine oxydierende Wirkung des Quecksilberchlorids kann es sich hierbei auf keinen Fall handeln, denn die Lösung bleibt vollkommen klar, und es scheidet sich kein Kalomel ab, wie dies beim Kochen der Fall ist. Es entsteht vielmehr eine komplexe Verbindung, ein Quecksilbersulfonat von der folgenden Zusammensetzung:



Diese Verbindung wurde bereits vor vielen Jahren von Barth⁴⁾ beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Natriumbisulfidlösung erhalten und näher untersucht. Nach seiner Angabe setzt sich das Sulfonat mit Quecksilberchlorid weiter zu Natrium-Chlorquecksilbersulfonat um, und zwar nach folgender Gleichung:



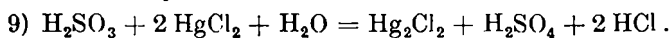
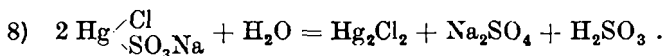
Da im vorliegenden Falle von vornherein überschüssiges Quecksilberchlorid zur Anwendung gelangte, enthält die Lösung also das obige Chlorquecksilbersulfonat, sowie freie Salzsäure, und zwar auf 1 Mol. Bisulfid 1 Mol. Salzsäure. Hiermit stimmen auch die bei der Titration erhaltenen Ergebnisse gut überein (vgl. Tabelle II).

Tabelle II.
Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Bisulfid
in der Kälte.

Nr.	angewandt	verbraucht $\frac{1}{10}$ -u.	nach Zusatz von
	H_2SO_3	NaOH z. Bildung von NaHSO_3	HgCl_2 in der Kälte verbr. $\frac{1}{10}$ -n-NaOH
	ccm	ccm	ccm
1.	10	2,35	2,40
2.	10	2,50	2,50
3.	10	4,95	4,95
4.	10	7,00	6,95

Setzt man nicht dem Natriumbisulfid, sondern der freien schwefligen Säure direkt Quecksilberchlorid im Überschuß zu und titriert hierauf mit Natronlauge, so verläuft die Reaktion nicht in zwei Stufen, wie dies durch die Tabelle II zum Ausdruck gebracht wird, sondern ohne Unterbrechung, d. h. also, man braucht zur Neutralisation der Lösung für 1 Mol. schweflige Säure zwei Mol. Natronlauge.

Wenn man nun diese neutralisierte Lösung, die noch überschüssiges Quecksilberchlorid enthält, kurze Zeit kocht, so wird die Lösung abermals sauer, und nun scheidet sich auch Kalomel ab. Es tritt hierbei ein Zerfall des Chlorquecksilbersulfonats ein, und die frei gewordene schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert. Die Umsetzung erfolgt nach folgenden Gleichungen:



Die zwei Moleküle des Chlorquecksilbersulfonats liefern also in diesem Falle 4 Äquivalente freie Säure, oder mit anderen Worten, für ein Mol. des als Ausgangsmaterial verwendeten Bisulfits werden nun zur Neutralisation der Lösung 2 Mol. Natronlauge gebraucht. Die sämtlichen oben angeführten Reaktionen (Gleichung 6—9) verlaufen gleichzeitig, wenn man in der Hitze Quecksilberchlorid auf Natriumbisulfid einwirken läßt. Man erhält dann als Endergebnis die oben unter 4) formulierte Gleichung. Die bei der Titration der gebildeten freien Säure erhaltenen Werte sind jedoch stets niedriger als die berechneten, weil auch hier wieder genau wie oben ein Teil des Schwefeldioxyds beim Kochen in die Luft entweicht, ehe es mit dem Quecksilberchlorid in Reaktion treten konnte. Besonders fehlerhafte Werte erhält man, wenn dem Bisulfid noch Chlornatrium zugesetzt wurde. In diesem Falle wird das Chlorquecksilbersulfonat nämlich nur unvollständig zerlegt, und es wird infolgedessen auch weniger Säure frei. Die letzte Spalte der Tabelle III bringt dies deutlich zum Ausdruck.

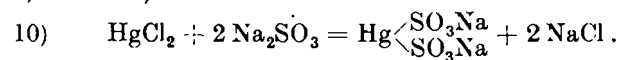
Tabelle III.

Einwirkung von HgCl_2 auf Bisulfid in der Hitze.

Nr.	angewandt	verbr. z. Bil-	nach Zusatz von HgCl_2 , verbr.		b. Gegenwart von NaCl ccm
	H_2SO_3	dung v. NaHSO_3 , $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	n. Kochen	berechnet $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	
	ccm	ccm	ccm	ccm	
1.	10	2,35	7,00	7,05	4,10
2.	10	2,50	7,20	7,50	6,70
3.	10	2,85	8,35	8,55	7,90
4.	10	3,05	8,50	9,15	—
5.	10	3,40	9,80	10,20	7,60
6.	10	4,10	11,70	12,30	—
7.	10	5,50	16,10	16,50	—

Wie die Tabelle zeigt, beträgt die Differenz zwischen den beim Kochen mit Quecksilberchlorid erhaltenen und den berechneten Werten im Durchschnitt 0,3—0,4 ccm, dagegen sind die beim Kochen in Gegenwart von NaCl erhaltenen Werte viel zu niedrig, und zwar ist die Differenz um so größer, je mehr NaCl in der Lösung vorhanden war.

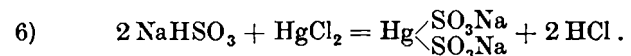
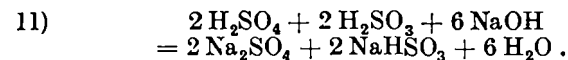
Genau das gleiche Verhalten wie das Bisulfid zeigt das normale Sulfid, denn auch hier entsteht mit Quecksilberchlorid eine komplexe Verbindung, die sich mit überschüssigem Quecksilberchlorid weiter umsetzt und beim Kochen unter Bildung von freier Säure zerlegt wird (nach Gleichung 7, 8 und 9).



Die komplexe Verbindung gibt mit Chlorbarium nur einen schwachen Niederschlag, wogegen bei Zusatz von etwas Wasserstoffsperoxyd eine starke Fällung von Bariumsulfat entsteht. Es tritt hierbei infolge der Oxydation offenbar eine Spaltung des Komplexes ein.

2. Bestimmung von freier schwefliger Säure neben Schwefelsäure und anderen Säuren.

Das soeben beschriebene charakteristische Verhalten des Bisulfits gegenüber Quecksilberchlorid kann in einfachster Weise zur Bestimmung von freier schwefliger Säure neben anderen Säuren benutzt werden. Man titriert das Säuregemisch zunächst mit Alkali unter Verwendung von Methylorange als Indicator und ermittelt so die Gesamtsäure, hierauf setzt man in der Kälte Quecksilberchlorid im Überschuß zu und bestimmt die hierbei frei gewordene Säuremenge abermals durch Titration mit Alkali. Auf diese Weise erhält man den Gehalt des Gemisches an schwefliger Säure, denn, wie oben näher erläutert wurde, ist die bei der Umsetzung des Bisulfits mit dem Quecksilberchlorid gebildete Salzsäure der ursprünglichen Menge von schwefliger Säure äquivalent. Handelt es sich z. B. um ein Gemisch von Schwefelsäure mit schwefliger Säure, so verlaufen die Umsetzungen nach folgenden Gleichungen:



Die Titration nach Gleichung 6) ergibt also den Gehalt an schwefliger Säure, die Titration nach Gleichung 11) den Gehalt an schwefliger Säure + Schwefelsäure. Durch einfache Subtraktion der beiden Werte erhält man schließlich den Gehalt an Schwefelsäure.

Das folgende Beispiel möge dies beweisen:

a) 10 ccm Schwefelsäure verbrauchen 7,30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

b) 10 ccm schweflige Säure verbrauchen 3,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

a + b) Ein Gemisch aus je 10 ccm dieser beiden Säuren verbraucht 10,55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

c) Die neutralisierte Lösung verbraucht nach Zusatz von Quecksilberchlorid: 3,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

Zur Kontrolle wurden ferner 20 ccm des Gemisches (a + b) mit Jod titriert; der Jodverbrauch berechnet sich zu 2 · b bzw. 2 · c. Es wurden verbraucht 6,50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod.

⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. 9, 192 [1892].

Für Gemische, die neben schwefliger Säure noch Salzsäure enthalten, ist dieses Verfahren nicht anwendbar, da in diesem Falle das bei der Titration a) sich bildende Chlornatrium die Umsetzung mit Quecksilberchlorid in der gleichen Weise, wie dies oben schon betont wurde, stört, und hierdurch zu niedrige Werte für die schweflige Säure gefunden werden. Dagegen ist diese neue Methode, wie die obigen Zahlen zeigen, zur Bestimmung von Schwefelsäure neben schwefliger Säure sehr gut zu brauchen.

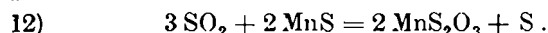
Als besonders zweckmäßig hat sich die neue Analysenmethode erwiesen zur Bestimmung der fortschreitenden Oxydation einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure. Während man zu dieser Bestimmung bisher zwei verschiedene Meßflüssigkeiten nötig hatte und zunächst die schweflige Säure auf jodometrischem Wege und danach die Gesamtsäure auf acidimetrischem Wege ermittelte, benötigt man zur Ausführung der neuen Methode nur eine eingestellte Alkalilösung, sowie eine konz. Sublimatlösung. Die folgenden Zahlen mögen zeigen, daß die Genauigkeit der neuen Analysenmethode durchaus befriedigend ist.

10 ccm einer Lösung von schwefliger Säure verbrauchen nach mehrtägigem Stehen 15,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die neutralisierte Lösung wurde mit Quecksilberchlorid versetzt und verbrauchte hierauf 13,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Bei der ersten Titration wurden demnach $15,1 - 13,7 = 1,4$ ccm NaOH zur Neutralisation der durch Oxydation von SO_2 entstandenen Schwefelsäure verbraucht. Zur Kontrolle wurden weitere 10 ccm der schwefligen Säure mit Jod titriert; es wurden verbraucht 27,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, welche Zahl mit dem berechneten Werte $13,7 \cdot 2 = 27,4$ ccm gut übereinstimmt. Bei einer ganz frisch bereiteten Lösung von schwefliger Säure ist der Alkaliverbrauch, wie oben in Tabelle I gezeigt wurde, sowohl vor wie nach dem Zusatz von Quecksilberchlorid genau der gleiche.

3. Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freiem Schwefeldioxyd.⁵⁾

Unter dieser Überschrift teilte W. Feld im Jahrgang 1913 dieser Zeitschrift (Angew. Chem. 26, I, 286—288) eine Analysenmethode mit, nach der zunächst das freie Schwefeldioxyd zusammen mit dem Thiosulfat durch Titration mit Jodlösung bestimmt werden soll. Weiter sollte durch Titration der hierbei aus dem Schwefeldioxyd gebildeten freien Säure mit Natronlauge das Schwefeldioxyd für sich bestimmt werden. Schließlich sollte eine andere Probe der Lösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid gekocht werden, wobei das Schwefeldioxyd, das Thiosulfat, sowie das Polythionat in der oben näher beschriebenen Weise umgesetzt werden unter gleichzeitiger Bildung von freier Säure, deren Menge wiederum durch Titration mit Natronlauge ermittelt wird.

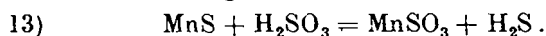
Um beim Kochen der Lösung mit Quecksilberchlorid einen Verlust an Schwefeldioxyd zu vermeiden, muß dieses vorher gebunden werden, und zwar benutzte Feld hierzu eine Aufschlammung von Mangansulfid, mit dem sich das Schwefeldioxyd in der Kälte sofort quantitativ nach folgender Gleichung umsetzen sollte:



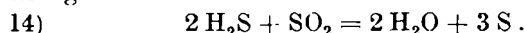
Bei der Nachprüfung dieser Methode erhielt ich trotz genauester Einhaltung der von Feld gegebenen Vorschrift, namentlich auch seiner Angaben über die Herstellung der Mangansulfidaufschlammung, Werte, die fast stets ganz erhebliche Abweichungen sowohl untereinander, wie auch von dem berechneten Gehalt der Lösung ergaben. Es wurde daher eine Reihe von Versuchen mit Schwefeldioxyd allein angestellt, und zwar wurde die Einwirkung einer verdünnten, frisch bereiteten Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser auf eine Aufschlammung von Mangansulfid näher untersucht. Aber auch hierbei wurden durchaus schwankende Werte erhalten, die darauf hinwiesen, daß die Umsetzung nicht im Sinne der obigen Gleichung verläuft. Feld macht hierüber folgende Angaben (l. c., S. 286): „... Dagegen ist Mangansulfid vorzüglich geeignet, um SO_2 und zwar nur in

Form von S_2O_3 , schnell und vollständig zu binden ... Bei kräftigem Umschütteln einer Lösung von SO_2 mit MnS tritt die Lösung sofort und vollständig ein. Der Sicherheit halber läßt man unter häufigem Umschütteln etwa eine halbe Stunde stehen.“

Bei meinen Versuchen zeigte sich nun, daß die Bindung der schwefligen Säure durchaus nicht „nur“ in Form von Thiosulfat erfolgt, sondern daß neben diesem auch Sulfid und Schwefelwasserstoff in wechselnder Menge entstehen, je nachdem das Mangansulfid oder die schweflige Säure im Überschuß vorhanden ist. Dies ist auch die Ursache, weshalb die Literaturangaben über diese Reaktion so sehr voneinander abweichen. Rammeisberg, der wohl zuerst die Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangansulfid studiert hat, sagt⁶⁾: „Verteilt man frisch gefälltes Mangansulfid in Wasser und leitet einen Strom von Schwefeldioxyd durch, so verwandelt es sich unter Abscheidung von Schwefel in Manganthiosulfat.“ Zu einem anderen Ergebnis gelangte Guérou⁷⁾. Er ließ in eine Aufschlammung von Mangansulfid in Wasser unter ständigem Umschütteln eine verd. Lösung von schwefliger Säure langsam eintropfen, so daß also stets ein Überschuß von Mangansulfid vorhanden war. Hierbei beobachtete er zunächst die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die Bildung von Mangansulfid gemäß der Gleichung:



Während ein Teil des Schwefelwasserstoffes in die Luft entweicht, tritt der Rest mit dem Schwefeldioxyd unter Ausscheidung von Schwefel in Reaktion nach der Gleichung:



Ein Teil des hierbei abgeschiedenen Schwefels verbindet sich schließlich mit dem zuerst gebildeten Sulfid zu Thiosulfat:



Als Endprodukte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangansulfid erhält man also neben Manganthiosulfat stets auch noch Mangansulfid, und zwar ist die Menge des Thiosulfats um so größer, je weniger Schwefelwasserstoff in die Luft entweichen ist.

Mit diesem Befunde Guérou's stimmen meine Versuchsergebnisse, über die später im Zusammenhang ausführlicher berichtet werden soll, gut überein. Sie finden ferner ihre Bestätigung durch die aus jüngster Zeit stammenden Untersuchungen von Henderson und Weiser⁸⁾, deren Arbeit ich mir im Original leider erst längere Zeit nach ihrer Veröffentlichung beschaffen konnte. Sie fassen das Ergebnis ihrer Untersuchungen wie folgt zusammen: Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangansulfid findet zunächst eine doppelte Umsetzung nach Gleichung 13) statt; wenn die Reaktionsbedingungen die Oxydation des Schwefelwasserstoffes durch Schwefeldioxyd zulassen, wird eine entsprechende Menge von Thiosulfat gebildet.

Hiermit ist wohl hinlänglich bewiesen, daß das von Feld vorgeschlagene Mangansulfid zur quantitativen Bindung der schwefligen Säure nicht geeignet ist, zumal es mit großer Sorgfalt hergestellt werden muß, damit es ohne Veränderung einige Zeit aufbewahrt werden kann.

Ich bemühte mich daher, diesen wunden Punkt der Feldschen Methode zu beseitigen und ein anderes Mittel zur quantitativen Bindung der freien schwefligen Säure auffindig zu machen. Das nächstliegende Mittel hierzu ist die Verwendung von Natronlauge, und man gelangt hiermit auch zum Ziele, wenn man die besonderen Verhältnisse bei der Umsetzung von Natriumbisulfid mit Quecksilberchlorid, nämlich die oben beschriebene Bildung eines komplexen Salzes unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure, genügend berücksichtigt.

Die von mir ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freier schwefliger Säure wird nun folgendermaßen ausgeführt. 10—20 ccm

⁶⁾ Pogg. Ann. 56, 305 [1842].

⁷⁾ Compt. rend. 75, 1276 [1872].

⁸⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 239—244 (1913).

⁵⁾ In Gemeinschaft mit cand. chem. H. Krank.

der Lösung werden zunächst mit Jod titriert (a), wobei das Thiosulfat in Tetrathionat übergeführt, und die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird; deren Menge wird hierauf durch Titration mit Natronlauge bestimmt. (b). $b/2$ ergibt dann den Jodverbrauch für die schweflige Säure und $a - b/2$ den Jodverbrauch für das Thiosulfat.

In einer zweiten Probe von 10—20 ccm wird dann die schweflige Säure durch Titration mit Natronlauge in Natriumbisulfat übergeführt (c) und diese Lösung in 30 ccm (oder nach Bedarf entsprechend mehr) einer kaltgesättigten Lösung von Quecksilberchlorid eingegossen. Es entsteht sofort ein kräftiger Niederschlag von Schwefel und Kalomel und die Lösung wird stark sauer. Die Reaktionen, die hierbei vor sich gehen, sind folgende:

1. Das Natriumbisulfat bildet mit dem Quecksilberchlorid chlorquecksilbersulfonsaures Natrium unter Abspaltung von Salzsäure, und zwar ist deren Menge (d) äquivalent der oben verbrauchten Menge Natronlauge (c).

2. Das Thiosulfat wird in Sulfat verwandelt, wobei ebenfalls Salzsäure frei wird; ihre Menge (e) ist gleich $2 \cdot (a - b/2)$, denn aus 1 Mol. Thiosulfat entstehen 2 Mol. Salzsäure.

3. Das Polythionat wird ebenfalls in Sulfat übergeführt, wobei auf 1 Mol. Polythionat (einerlei ob Di-, Tri-, Tetra- oder Pentathionat) 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Schwefelsäure frei werden. Die dem Polythionat entsprechende Säuremenge (x) ist gleich der Gesamtsäuremenge (s) minus der dem Thiosulfat und dem Natriumbisulfat entsprechenden Säuremenge, also $x = s - (e + d)$.

Anfangs wurde die Umsetzung mit dem Quecksilberchlorid unter Anlehnung an die Vorschrift Felds in der Hitze ausgeführt, wobei auch das Bisulfat in Sulfat übergeführt wird (siehe Gleichung 8 und 9). Hierbei erhält man jedoch stets zu niedrige Werte, da bei der Zersetzung des Quecksilbersulfonats in der Hitze, wie oben näher ausgeführt wurde, immer etwas Schwefeldioxyd verloren geht. Man muß daher bei Zimmertemperatur arbeiten und das Gemisch nach dem Eingießen in die Quecksilberchloridlösung unter wiederholtem Umschütteln 30—40 Minuten stehen lassen. Man setzt hierauf der sauren Flüssigkeit etwas Chlorammonium zu und titriert die gebildete Säure mit Natronlauge unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Das Titrieren der trüben Flüssigkeit bereitet, sobald man es einige Male wiederholt hat, keinerlei Schwierigkeiten mehr. Besonders genaue Resultate erzielt man, wenn man sich eine genau neutralisierte Vergleichslösung als Muster danebenstellt.

Im folgenden sind einige auf diesem neuen Wege erhaltene Werte angegeben, die die Brauchbarkeit der Methode erweisen.

Zur Untersuchung wurde eine Lösung verwendet, die 3 ccm $1/10$ -n. Natriumthiosulfat, 5 ccm $1/10$ -n. Natriumtetrathionat und 10 ccm schweflige Säure enthielt. Die schweflige Säure war frisch bereitet durch Einleiten von Schwefeldioxyd (aus einer Bombe) in ausgekochtes destilliertes Wasser. 10 ccm dieser Lösung verbrauchten 5,5 ccm $1/10$ -n. Jod. Es wurden zwei Proben des Gemisches von genau gleicher Zusammensetzung wie oben angegeben hergestellt. Die eine Probe wurde in eine gemessene Jodlösung gegossen und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Hierbei wurden 8,5 ccm $1/10$ -n. Jod verbraucht (a). Diese Lösung wurde sodann mit Natronlauge neutralisiert, wobei 11,0 ccm $1/10$ -n. Natronlauge verbraucht wurden (b). Der Jodverbrauch für die schweflige Säure $b/2$ ist somit $11,0 : 2 = 5,5$ ccm, und der Jodverbrauch für das Thiosulfat $a - b/2 = 8,5 - 5,5$ gleich 3,0 ccm.

Die zweite Probe des Gemisches wurde zunächst mit $1/10$ -n. Natronlauge neutralisiert, wozu 2,75 ccm erforderlich waren (c). Sodann wurde die Lösung in überschüssige Quecksilberchloridlösung eingegossen, und die hierbei frei gewordene Säure wurde mit $1/10$ -n. Natronlauge titriert. Hierbei wurden 28,70 ccm $1/10$ -n. NaOH verbraucht (s). Die berechnete Menge Natronlauge betrug 28,75 ccm. Hiervon entfallen auf die schweflige Säure bzw. das Natriumbisulfat 2,75 ccm, da die aus diesem gebildete Säuremenge (d) gleich der zur Bildung des Bisulfats verbrauchten Alkalimenge (c) ist. Auf das Thiosulfat entfallen $e = 2 \cdot (a - b/2) = 2 \cdot (8,5 - 5,5) = 6,0$ ccm NaOH. Auf das Tetrathionat

schließlich kommen $x = s - (e + d) = 28,70 - (6,0 + 2,75) = 19,95$ ccm NaOH. Da 1 ccm $1/10$ -n. NaOH 0,027 034 : 4 = 0,006 758 g Natriumtetrathionat entspricht, wurden in dem Gemisch 0,1348 g Natriumtetrathionat gefunden. Die angewandte Menge betrug 0,135 17 g.

Die Methode wurde mit den verschiedensten Mischungen geprüft und ergab stets sehr befriedigende Werte.

[A. 200.]

Die Herstellung der Silber Spiegel nach Liebig.

(Aus unveröffentlichten Briefen.)

Von Dr. EMIL LENK, Darmstadt.

(Schluß von S. 7.)

Doch schon am 2. Juni (1860) resigniert Liebig (Brief an Dr. Schindling):

„Die gestern von St. Petersburg empfangenen Nachrichten stimmen meine Erwartungen sehr herunter. Petit-Jean hat bereits eine Silberspiegelfabrik in St. P., und da ich auf seinen persönlichen Vorschlag, halbpact mit ihm zu machen, nicht eingegangen bin, so macht er nur eine schwer zu bestehende Erneuerung. Um meine Spiegel auszuschließen, gibt er seine Methode umsonst beinahe; sobald sich in England eine Gelegenheit zum Verkauf darbietet, wird er es dort ebenso machen. Was ist nun da zu tun? Das Schlimme ist, daß die Fabrik in Doos keine eigenen Reisenden hat und von dem guten Willen der Fürther Händler abhängig ist. Unter den gegenwärtigen Verhältnissen kann die Fabrik in Doos nicht prosperieren, und doch ist meine Ehre so sehr daran beteiligt, daß sie mit Erfolg fortbesteht. . . . Es kann nach meinem Ermessen nicht zweifelhaft sein, daß sich andere Unternehmer finden werden, wenn die Spiegel, die in Doos fabriziert werden, bekannter und im Handel zu haben wären. Ich verzweifle darum noch nicht, denn welches neue Geschäft kann sich rühmen (ich erwähne nur die Ultramarinfabrik von Filtner in Nürnberg), in den ersten Jahren gute Geschäfte zu machen, nur das halte ich für ganz sicher, daß, wenn die Richtung des Geschäftes in Doos sich nicht ändert, sehr viele Jahre vergehen werden, ehe es einen erklecklichen Gewinn abwirft. . . .“

Vom 2. Juli 1860 ist ein Brief von Wildbad erhalten; am 20. Juli wird wieder aus München mitgeteilt, daß Liebig Hoffnung hat, mit einem Engländer der Spiegel wegen in Geschäftsverbindung zu treten.

Nach der erwähnten Veröffentlichung eines Artikels über Silber Spiegel in der Allgemeinen Zeitung (Briefe vom 2., 20. und 25. Juli 1860) schreibt Liebig am 15. Aug. 1860 an Dr. Schindling:

München, 15. August 60.

Lieber Herr Doktor,

Die angesehensten und reichsten industriellen Notabilitäten Augsburgs beabsichtigen, wie Sie aus der Einlage entnehmen werden, eine Aktiengesellschaft zu bilden, um die Silberspiegelfabrikation in größtem Maßstabe zu betreiben. Nach Herrn Fabiens Äußerungen ist dies ein Plan, den Herr Sonder (der Chef des Hauses Lotzbeck) schon längere Zeit vorhatte, und es ist mein an Dr. Dingle eingesandter Aufsatz gewesen, der die Aufmerksamkeit dieser Herren auf mein Verfahren gelenkt hat; sie machten mir den Vorschlag, mit ihnen in Verbindung zu treten und mich mit einer Anzahl von Aktien und einer jährlichen Rente oder Abgabe gegen die Mitteilung meines Verfahrens zu beteiligen, was ich natürlich nicht annehmen konnte. Es läßt sich aber nicht verkennen, daß dies ein Wendepunkt in der Silberspiegelfabrikation sein wird. Ohne daß eine Gesellschaft zusammentritt, die ein paar mal hunderttausend Gulden in das Geschäft steckt und die Fabrikation mit äußerstem Nachdruck und Beharrlichkeit betreibt, wird nie etwas daraus; der Maßstab der Fabrik in Doos ist so klein, und die Herren Crämer werden die Mittel nicht aufwenden wollen, welche dazu gehören, eine große Nachfrage zu bewerben, wodurch der Widerstand