

c) MnS gegen S_2O_8 -Lösung bei Gegenwart
von S_2O_3 , ohne SO_2 :

	$\frac{1}{100}$ -n. Jod ccm	$\frac{1}{100}$ -n. NaOH nach Jod ccm	$\frac{1}{100}$ -n. NaOH nach HgCl ₂ ccm	Mol.-Verh.
1) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	18,75	—	27,90	1,875 mol. S_2O_8 0,458 „ S_4O_6
2) Die gleiche Polythionat- Lösung mit MnS ca. $\frac{1}{2}$ Std. behandelt . .	23,36 23,46	— —	27,40 27,40	2,340 „ S_2O_8 0,200 „ S_4O_6
3) Die gleiche Polythionat- Lösung mit MnS — 21 Std. behandelt . . .	26,93 26,83	— —	27,32 27,36	2,688 „ S_2O_8 0,023 „ S_4O_6

Die Versuche 2 und 3 geben Aufschluß über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen MnS und $(NH_4)_2S_2O_8$. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde waren etwa 56%, nach 21 Stunden etwa 95% des Polythionats durch MnS zu Thiosulfat reduziert. Die Menge der nach MnS-Behandlung durch Kochen mit Quecksilberchlorid entstandenen freien Säure ist etwa 2% niedriger als bei der direkten Behandlung des Thionatgemisches mit Quecksilberchlorid.

d) MnS gegen SO_2 bei Gegenwart von S_2O_3
und S_4O_6 :

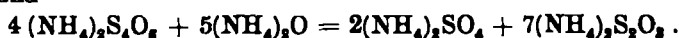
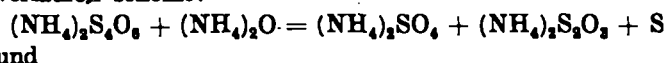
	$\frac{1}{100}$ -n. Jod ccm	$\frac{1}{100}$ -n. NaOH nach Jod ccm	$\frac{1}{100}$ -n. NaOH nach HgCl ₂ ccm	Mol.-Verh.
1) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	18,75	—	27,90	{ 1,875 mol. S_2O_8 0,458 „ S_4O_6
SO_2 -Lösung allein . . .	15,48	—	—	
10 ccm der Polythionat- Lösung mit 10 ccm der SO_2 -Lösung gemischt und ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt . . .	28,7 28,8	— —	33,1 33,0	statt 33,00
2) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	9,70 9,75 9,80	— — —	14,39 — 14,39	0,975 mol. S_2O_8 — 0,232 „ S_4O_6
Die gleiche Polythionat- Lösung mit MnS — $\frac{1}{2}$ Std. behandelt . . .	12,0	—	14,19	—
SO_2 -Lösung allein . . .	9,44	—	—	—
Die gleiche Polythionat- Lösung mit gleichem Teil der SO_2 -Lösung gemischt und ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt	15,57	—	17,56	statt 17,54
3) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	9,75	—	14,49	{ 0,975 mol. S_2O_8 0,237 „ S_4O_6
Die gleiche Thionat- Lösung mit MnS ca. $\frac{1}{2}$ Stunde behandelt . .	12,49 12,54	— —	14,29 14,31	
SO_2 -Lösung allein . . .	9,50	—	—	—
Die gleiche Thionat- Lösung mit gleichem Teil der SO_2 -Lösung gemischt und ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt	15,33	—	17,70	statt 17,66

Auch diese Versuche zeigen die Genauigkeit der Methode. Bei Versuch D 1 ist die Säurezahl der Polythionatlösung nach $HgCl_2$ -Behandlung 27,90 ccm NaOH
Die Säurezahl der SO_2 -Lösung nach Behandlung mit MnS und Kochen mit $HgCl_2$ muß sein 15,48 : 3 5,1 „ „
Zusammen demnach 33,00 ccm NaOH
Der Versuch ergibt 33,1 und 33 ccm im Mittel 33,05 ccm NaOH
Bei Versuch D 2 ist die Säurezahl der Polythionatlösung nach $HgCl_2$ -Behandlung 14,39 ccm NaOH
die der SO_2 -Lösung soll sein 9,44 : 3 3,15 „ „
Zusammen 17,54 ccm NaOH
Der Versuch ergibt 17,56 „ „

Die Jodzahlen sind bei den letzten Analysen mit angeführt, um zu zeigen, daß die Veränderung der Jodzahl durch Einwirkung von MnS auf S_4O_6 auf die Säurezahl nach Behandlung mit $HgCl_2$ keinen Einfluß hat. Alle Versuche zeigen, daß die Methode sehr genaue Resultate gibt.

Mit Hilfe dieser Methode wurde die Geschwindigkeit der Einwirkung von SO_2 auf S_2O_3 , ferner die Geschwindigkeit des Zerfalls von S_2O_3 in SO_4 , SO_2 und S_2 ermittelt.

Ferner hat sie Aufschluß gebracht über den Verlauf der Reaktionen zwischen Polythionat einerseits und Schwefelwasserstoff, Sulfiden und Alkalien andererseits. Als besonders bemerkenswert erwies sich dabei die Einwirkung von Ammoniak auf Polythionate, welche je nach den Versuchsbedingungen zwischen folgenden beiden Grenzen zu verlaufen scheint:



Der Vf. behält sich die Veröffentlichung der Versuchsergebnisse vor.

Bei der Bedeutung, welche die Thionate für die Technik zu gewinnen scheinen, wäre es erwünscht, wenn die hier erwähnten Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten auch von anderer Seite wiederholt und erweitert würden. Dies gilt auch bezüglich der Einwirkung von MnS auf S_2O_3 , welche auch Rückschlüsse auf die Einwirkung von H_2S auf S_4O_6 zulassen dürfte.

Alle Versuche in dieser Richtung dienen der endgültigen Lösung des Problems der nassen Schwefelwasserstoffreinigung.

Zur Kontrolle der Kesselwasserreinigung.

Von C. BLACHER.

(Eingeg. 25./3. 1913.)

In einem mit gleicher Überschrift versehenen Aufsatz (Angew. Chem. 26, I, 140—143 [1913]) führt G. Weissenberger aus, daß meine Tropfenmethode an Einfachheit und Schnelligkeit nichts zu wünschen übrig lasse, rügt jedoch die Mängel der Tropfflaschen und verlangt eine größere Genauigkeit der Analyse als um $0,5^\circ$ deutsch. Gerade die Einfachheit und Schnelligkeit der Tropfmethode, besonders im Hinblick darauf, daß andere maßanalytische Schnellmethoden auch kaum einen kleineren Fehler vermeiden lassen, als etwa $0,25^\circ$ deutsch, haben mich bewogen, die Tropfmethode weiter auszugestalten. Von mir sind jetzt Tropfflaschen konstruiert worden, die so beschaffen sind, daß ein Abtropfen vom Flaschenhalse ausgeschlossen ist, und viel sicherer eine konstante Tropfengröße einzuhalten gestattet¹⁾. Darüber soll nächstens in dieser Zeitschrift genauer berichtet werden. Bei stationären Kesseln hilft auch die genaueste Untersuchung des gereinigten Wassers ohne Kontrolle des Kesselwassers wenig. Bei Lokomotiven mögen die Verhältnisse anders liegen. [A. 76.]

¹⁾ Sie sind bereits in den von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf hergestellten Wasserprüfer meines Systems eingestellt.