

Dies zeigt also, daß Thiosulfat, das sich meistens in den technischen Präparaten besonders nach längerem Lagern immer vorfindet, keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung ausübt.

Die Resultate sind etwas niedriger als die, nach dem Verfahren mit Quecksilberchlorid von Boshardt und Grob²⁾ gefundenen, jedoch geben die Verfasser selbst an, daß die Werte leicht etwas zu hoch ausfallen. Vergleichende Versuche mit dem Verfahren von Knecht und Hibbert, welche Methylenblau verwenden, fielen merkwürdigerweise sehr verschieden aus. Die Resultate nach diesem Verfahren waren um mehrere Prozente niedriger. Es scheint, daß durch das Einstreuen von festem Hydrosulfit in die Methylenblaulösung durch die momentan starke Konzentration das Methylenblau weiter als bis zur Leukobase reduziert wird. Vergleichende Versuche, bei welchen das Hydrosulfit zuerst in Lauge gelöst war, ergaben dann auch nur noch Differenzen von 0,2–0,5%.

Die bisherigen Verfahren über Titration des Hydrosulfits mit Ferrisalz³⁾ lassen die Titration immer in mineralisierendem Medium erfolgen. Es treten dabei, gerade bei der Analyse von festem Hydrosulfit, leicht Schwierigkeiten dadurch auf, daß das Hydrosulfit unter Schwefelabscheidung zersetzt wird, wodurch das Resultat stark beeinflusst wird. Auch die Anwesenheit von Thiosulfat beeinträchtigt das Resultat, selbst wenn in der Kälte titriert wird, erheblich.

Ich habe nun noch Versuche gemacht, eine mit Formaldehyd stabilisierte Hydrosulfitlösung zu titrieren. Das Verfahren wird durch den Umstand, daß bei mindestens 50° titriert werden muß, etwas ungenau, da hierbei der Endpunkt nicht so scharf erhalten wird. Um die in diesem Falle rascher erfolgende Rückoxydation des Ferrosalzes zu verzögern, gibt man vor der Rücktitration etwas leicht siedenden Petroläther zu, wodurch die Luft durch den schwereren Petrolätherdampf aus dem Titrierkolben verdrängt wird. Man kann auf diese Weise noch leicht eine Genauigkeit von 0,5% erreichen.

Zusammenfassung.

Verfahren zur Titration von Hydrosulfit unter Verwendung einer genau $\frac{1}{10}$ n-Ferriammoniumsulfatlösung bei Gegenwart von Essigsäure, überschüssigem Natriumacetat und Salicylsäure als Indicator in einer Kohlensäureatmosphäre, die durch Bicarbonat erzeugt wird. Zur Verwendung kommt Überschuß des Ferrisalzes, der mit alkalischer Hydrosulfitlösung, das unter Petroläther aufbewahrt wird, schnell zurücktitriert wird. [A. 51.]

Neue Apparate.

Eine neue Skala*) zur direkten p_H -Ablesung.

Von Dr. A. Hock.

Agrikulturchemisches Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan.

(Eingeg. 24. April 1926.)

In den letzten Jahren hat die Reaktionsmessung in allen einschlägigen Gebieten, hauptsächlich im biologischen und biochemischen, so in ihrer Anwendung und Bedeutung gewonnen, daß ein modern eingerichteter Laboratoriumsbetrieb kaum

²⁾ Boshardt und Grob: Ch. Ztg. 37, 483 [1913].

³⁾ Mohr: Z. analyt. Ch. 12, 138 [1873]; König und Krauch: Z. analyt. Ch. 19, 259 [1880]; Bollenbach: Ch. Ztg. 32, 146 [1908].

*) Dieselbe kann von der Firma F. u. M. Lautenschläger, München, Lindwurmstr. 29/31, bezogen werden.

mehr ohne die entsprechenden Meßvorrichtungen auskommen wird. Die vielen Arbeiten und Veröffentlichungen in den einzelnen Fachzeitschriften geben davon genügend Kunde. Außer in rein wissenschaftlichen Instituten bekommt die Reaktionsmessung allmählich auch den gebührenden Platz in den industriellen, praktischen Betrieben eingeräumt und wird dort als wertvolles unentbehrliches Hilfsmittel benutzt. Bis vor kurzem hat es allerdings noch an einfachen, brauchbaren Apparaten auf diesem Gebiete gefehlt; dieser Mangel konnte hauptsächlich durch den Ausbau der elektrometrischen Meßmethode, die ja immer noch das Standardmeßverfahren darstellt und durch Vervollkommen des elektrometrischen H-Ionenapparates ziemlich beseitigt werden.

Bei der elektrometrischen Wasserstoff-H-Ionen-Messung wurde meistens bis jetzt noch die Ausrechnung der Werte aus den Meßresultaten als lästig und zeitraubend empfunden. Durch die neuere Apparatur, die die unmittelbare Milli-Volt-Ablesung gestattet (vgl. die folgende Abhandlung S. 647) und ganz besonders durch die vom Verfasser ausgearbeitete p_H -Skala*), die im folgenden kurz beschrieben werden soll, kommt eine Berechnung ganz in Wegfall.

Die Skala gestattet aus gemessenen oder errechneten Millivoltzahlen die p_H -Werte bei entsprechenden Temperaturgraden abzulesen; sie soll der Tabellenform gegenüber den Vorzug größerer Übersicht und Handlichkeit besitzen, so daß bei einiger Übung auch rascher damit abgelesen werden kann. Besonders für praktische Betriebe, aber auch für wissenschaftliche Institute, wo fortlaufend Kontroll- und Serienmessungen ausgeführt werden müssen, ist die Skala ein wertvolles Hilfsmittel. Ihre sorgfältige Ausführung in stabiler Form (Metall) bietet dafür Gewähr.

Die Skala ist sowohl für Chinhydron als auch Platin-Wasserstoff (altes Meßverfahren) ausgearbeitet und so angeordnet, daß die eine Seite der Metallscheibe für Chinhydron — die andere für Platin-Wasserstoff gilt. Fig. 1 zeigt ein verkleinertes Bild der Skalenanordnung und zwar die Chinhydronseite. Fig. 2 gibt einen Ausschnitt davon vergrößert wieder.

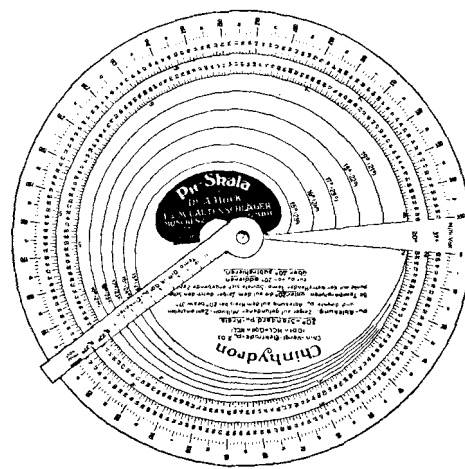


Fig. 1.

Ausführung der Skala:

Standard p_H Kreis 20°; die Werte dafür sind von 2 zu 2 M. V. auf dem Kreis eingetragen; außerdem sind für 37° die Werte im selben Sinne aufgenommen; dieser Kreis mit den Werten ist der besseren Übersicht halber rot eingetragen. Für die Temperaturgrade unter 20° und über 20° gelten nun die entsprechenden Spiralen:

Für Chinhydron: 1. Spirale für 19° und 21°
2. " " 18° " 22° → in der Skala rot eingezeichnet
3. " " 17° " 23°
4. " " 16° " 24°
5. " " 15° " 25°

Für Pt-H: 1. Spirale für 19° und 21°
2. " " 18° " 22° → in der Skala rot eingezeichnet
3. " " 17° " 23°
4. " " 16° " 24°
5. " " 15° " 25°

