

gilt dieser Satz, wie ja auch aus den von Lorenz mitgeteilten Zahlen hervorgeht, oft mit großer Annäherung.

Ein Beispiel möge meine Ansicht erläutern. An Stelle der Kationen denke ich mir kleine Stäubchen von Bronze und an Stelle der Anionen kleine Schweißesenteilchen. Dann ist

$$\eta_1 \text{ (Bronze gegen Eisen)} = 0.16,$$

$$\eta_2 (\text{ } \gg \text{ } \gg \text{ } \text{Bronze}) = 0.20,$$

$$\eta_3 \text{ (Eisen)} \rightarrow \text{Eisen} = 0.44.$$

Setzen wir nun $\eta = \frac{1}{3}(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)$, so wird

$$\eta = 0.27,$$

während $\eta_1 = 0.16$ ist.

Beide Reibungen sind also in diesem Beispiel sehr verschieden von einander.

Charlottenburg, den 27. Juli 1907.

516. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Laugen auf
Tetrathionate.

[IV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumarsenit und Kaliumcyanid auf Natriumtetrathionat¹⁾) habe ich auch die Einwirkung von ätzenden Alkalien resp. alkalischen Erden auf Tetrathionate untersucht, da über die hierbei stattfindende Reaktion die Angaben der Literatur nicht übereinstimmen.

Nach Fordos und Gelis²⁾ bilden sich Sulfit und Thiosulfat



$$\text{oder } 2\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 6\text{NaOH} = 3\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 2\text{SO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$$

nach Kehler³⁾ entstehen dagegen außer Thiosulfat noch Sulfat und Sulfid.



oder



Bei einer Neuuntersuchung fand ich, daß bei Anwendung von verdünnter etwa 15-proz. Natronlauge, Kalilauge, Calcium-,

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1728 [1905]; **39**, 509 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **44**, 227 [1842]. ³⁾ Poggend. Ann. **74**, 253.

Strontium- und Bariumhydroxyd die Reaktion nach der Angabe von Fordos und Gelis verläuft, daß dagegen bei Anwendung sehr konzentrierter Natronlauge (1:1) neben Thiosulfat und Sulfit in geringer Menge auch Sulfid gebildet wird, was nach den hierbei entstehenden Mengen von Thiosulfat, Sulfit und Sulfid wohl so zu erklären ist, daß neben der bei Anwendung von verdünnter Lauge stattfindenden Reaktion:



noch die folgende:



oder



im geringen Grade auftritt.

Die von Keßler beobachtete Bildung von Sulfid findet demnach nur bei Anwendung von konzentrierten Laugen statt. Sulfat bildet sich nach meinen Versuchen nicht.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von verdünnten Laugen auf Tetrathionate.

1. Verdünnte Natronlauge auf Natriumtetrathionat-lösung.

Erhitzt man eine Natriumtetrathionatlösung mit überschüssiger 15-proz. Natronlauge (auf 1 Mol. $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ etwa 40 Mol. Natronlauge) einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine Flüssigkeit, in der sich nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure qualitativ mit Bödekers Reagens¹⁾ Sulfit und Thiosulfat (in der bekannten Weise mit Säuren Schwefelausscheidung), nicht dagegen Sulfat, nachweisen lassen. Sie wird weder durch alkalische Zink- oder Bleilösung noch durch Cadmiumcarbonat, das in Wasser durch Anreiben fein verteilt ist, verändert, enthält also auch kein Sulfid.

Um den Verlauf der Reaktion quantitativ zu untersuchen, habe ich bei einem Teil der Versuche die Menge des gebildeten Sulfits, bei einem anderen Teile die des gebildeten Thiosulfats bestimmt nach einer von mir aufgefundenen Methode²⁾, nach welcher Thiosulfat neben Sulfit direkt titriert werden kann.

¹⁾ Ann. d. Chem. **117**, 193 [1861].

²⁾ Ztschr. für analyt. Chem. **46**, 485 [1907].

a) Bestimmung des Sulfits und des Thiosulfats.

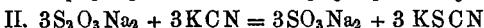
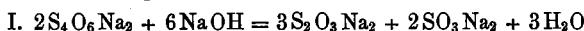
Die Bestimmung des Thiosulfats neben Sulfit beruht darauf, daß Thiosulfat durch Cyankalium¹⁾ zu Sulfit reduziert wird, wobei das Cyanid in Rhodanat übergeht nach der Gleichung:



Man hat also lediglich Rhodanat neben Cyanid zu bestimmen und braucht nicht einmal von einer Cyankaliumlösung bestimmten Gehaltes auszugehen.

Ich löste 3.0638 g $Na_2S_4O_6 + 2H_2O$ ($= \frac{1}{100}$ Mol.) in wenig Wasser, setzte 25 ccm 15-proz. Natronlauge (auf 1 Mol. Tetrathionat etwa 10 Mol. Natronlauge) hinzu und erhitzte $\frac{1}{2}$ Stunde mit kleiner Flamme. Dann fügte ich eine konzentrierte Lösung von 3 g Cyankalium in ca. 15 g Wasser hinzu und erwärme nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade.

Nach den Gleichungen



hat man jetzt in der Lösung Sulfit, Rhodanat, Cyanid und Natronlauge. Ich neutralisierte nun annähernd mit verdünnter Essigsäure, so daß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch war, und brachte auf 200 ccm (Lösung A).

Zur Bestimmung des Sulfits säuerte ich je 20 ccm dieser Lösung A mit Phosphorsäure an und destillierte die schweflige Säure im Kohlensäurestrom in Jodjodkaliumlösung. Das Destillat machte ich salzsauer und fällte mit Chlorbarium.

Ich erhielt



Nach der obigen Gleichung I. entstehen aus 2 Mol. Tetrathionat 2 Mol. Sulfit und nach Gleichung II. außerdem noch 3 Mol. Sulfit, zusammen 5 Mol. Sulfit. Ich verwendete ursprünglich $\frac{1}{100}$ Mol. $S_4O_6Na_2 \cdot 2H_2O$; die zur Bestimmung der schwefligen Säure benutzten 20 ccm entsprechen $\frac{1}{1000}$ Mol. $S_4O_6Na_2 + 2H_2O$. Dieses $\frac{1}{1000}$ Mol. muß, wenn die Gleichungen richtig sind, 2.5 $\frac{1}{1000}$ Mol. Sulfit bzw. Bariumsulfat liefern. 2.5 $\frac{1}{1000}$ Mol. $BaSO_4$ sind aber 0.5835 g. Die Übereinstimmung ist genügend.

Zur Bestimmung des Rhodans versetzte ich sodann 40 ccm der Lösung A zur Fällung des Sulfits mit überschüssigem Bariumnitrat, beseitigte dessen Überschuß durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung, füllte auf 200 ccm auf und bestimmte in je 50 ccm des Filtrats ($= \frac{1}{200}$ Mol. Tetrathionat) Cyanid und Rhodanat folgendermaßen.

Ich fügte zunächst zur schwach alkalischen Lösung $\frac{1}{10-n}$ Silbernitrat bis zur bleibenden Trübung (Liebigs Cyantitration); die so verbrauchte

¹⁾ v. Pechmann und Manck, diese Berichte **28**, 2375 [1895]; A. Gutmann, Dissertation München 1897: »Über den Abbau der Thiosulfate zu Sulfiten unter dem Einflusse reduzierender Salze in alkalischer Lösung«; Dobbin, Chemikal News **77**, 131 [1898].

Menge entspricht dem Cyanid: ich verbrauchte 1. 7.1 ccm, 2. 7.2 ccm
3. 7.3 ccm.

Hierauf fügte ich überschüssige $1/10\text{-n}$. Silberlösung hinzu, säuerte mit Salpetersäure an, füllte auf 200 ccm auf, filtrierte und maß in je 50 ccm Filtrat das überschüssige $1/10\text{-n}$. Silbernitrat mit $1/10\text{-n}$. Rhodanammonium zurück. Es wurden hinzugefügt an $1/10\text{-n}$. Silbernitratlösung bei 1. 18.0 ccm, bei 2. 23.0 ccm und bei 3. 25.0 ccm.

Zum Zurücktitrieren wurden verbraucht bei 1. 0.9 ccm, bei 2. 2.15 ccm und bei 3. 2.65 ccm $1/10\text{-n}$. Rhodanammoniumlösung. Auf das Ganze berechnet bei 1. 3.6 ccm, bei 2. 8.6 ccm, bei 3. 10.6 ccm $1/10\text{-n}$. Rhodanammoniumlösung.

Von den angewendeten Kubikzentimetern $1/10\text{-n}$. Silbernitrat ist nun abzuziehen:

1. die Anzahl der zur Titration des Cyanids verbrauchten Kubikzentimeter, da in saurer Lösung 1 Mol. Cyanid 1 Mol. Silbernitrat, in alkalischer Lösung 1 Mol. Cyanid aber nur $1/2$ Mol. Silbernitrat braucht, und

2. die zum Zurücktitrieren verbrauchten Kubikzentimeter $1/10\text{-n}$. Rhodanammonium.

Es bleiben dann bei

$$\begin{aligned} 1. \quad 18.0 - 7.1 - 3.6 &= 7.3 \text{ ccm } 1/10\text{-n}. \text{ Silbernitrat,} \\ 2. \quad 23.0 - 7.2 - 8.6 &= 7.2 \quad " \quad " \quad " \\ 3. \quad 25.2 - 7.3 - 10.6 &= 7.3 \quad " \quad " \quad " \end{aligned}$$

2 Mol. Tetrathionat liefern nach den oben angeführten Gleichungen 3 Mol. Rhodanat, folglich $1/2000$ Mol. Tetrathionat = $3/4000$ Mol. Rhodanat = 7.5 ccm $1/10\text{-n}$. Silbernitrat. Die Übereinstimmung ist genügend.

b) Über den Verbrauch von Natronlauge.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine Natriumtetrathionatlösung her, indem ich 20 ccm $1/10\text{-n}$. Jodlösung mit 20 ccm $1/10\text{-n}$. Natriumthiosulfatlösung vermischt. Diese Lösung enthielt $1/1000$ Mol. Natriumtetrathionat. Ich erhitzte diese frisch bereitete Tetrathionatlösung sodann mit 10 ccm 15-proz. titrierter Natronlauge $1/2$ Stunde zum gelinden Kochen, titrierte die überschüssige Lauge unter Phenolphthaleinzusatz (Na_2SO_3 ist gegen Phenolphthalein neutral) mit $1/2\text{-n}$. HCl zurück.

10 ccm obiger Lauge verbrauchten 86.2 ccm $1/2\text{-n}$. HCl zur Neutralisation, zurücktitriert wurden 80.2 ccm und 80.15 ccm $1/2\text{-n}$. HCl.

Es waren somit 6.0 ccm und 6.05 ccm $1/2\text{-n}$. NaOH verbraucht worden.

Nach der Gleichung



reagiert $1 \text{ Mol. S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ mit 3 Mol. NaOH
 $1/1000 \text{ " } \quad " \quad " \quad " \quad 3/1000 \text{ " } \quad " \quad " \quad ,$

das sind 6 ccm $1/2\text{-n}$. NaOH, was mit dem Gefundenen übereinstimmt.

2. Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf eine Kaliumtetrathionatlösung.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine Kaliumtetrathionatlösung her, indem ich 20 ccm $1/10\text{-n}$. Jodlösung mit einer frisch bereiteten ca. $1/10\text{-n}$.

Kaliumthiosulfatlösung, welche frei von Kaliumsulfit war, genau bis farblos titrierte. Diese Lösung, welche $\frac{1}{1000}$ Mol. Kaliumtetrathionat enthält, wurde mit 10 ccm titrierter Kalilauge ca. 30 Minuten bis eben zum gelinden Kochen erhitzt und die überschüssige Lauge unter Phenolphthaleinzusatz mit $\frac{1}{2}\text{-n}$. Salzsäure zurücktitriert (= Lösung A).

10 ccm obiger Kalilauge verbrauchten zur Neutralisation 91.0 ccm $\frac{1}{2}\text{-n}$. HCl, zurücktitriert wurden 1. 84.9 ccm und 2. 84.95 ccm $\frac{1}{2}\text{-n}$. HCl. Es waren somit 6.1 ccm und 6.05 ccm $\frac{1}{2}\text{-n}$. NaOH verbraucht worden. Nach der Gleichung:



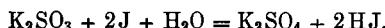
reagiert 1 Mol. $\text{S}_4\text{O}_6\text{K}_2$ mit 3 Mol. KOH
 $\frac{1}{1000}$ » » $\frac{3}{1000}$ » » .

Das entspricht 6 ccm $\frac{1}{2}\text{-n}$. NaOH, was mit dem Gefundenen übereinstimmt.

Die obige neutrale Lösung A, in welcher Bödekers Reagens Sulfit, mit Säuren Thiosulfat, jedoch kein Sulfid und kein Sulfat nachweisbar ist, wurde unter stetem Umrühren langsam in 50 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jodlösung gebracht. Dabei wird das Thiosulfat zu Tetrathionat nach der Gleichung



das Sulfit zu Sulfat nach:



Das überschüssige Jod wurde mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfatlösung zurücktitriert: 1. 15.3 ccm und 2. 15.5 ccm. Es waren somit 34.7 und 34.5 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jodlösung verbraucht worden.

Berechnung: 1000 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jod = 1000 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat = 1000 ccm $\frac{1}{20}\text{-n}$. Tetrathionat. Nach der Gleichung



werden aus $\frac{1}{1000}$ Mol. Tetrathionat gebildet:

1. 15 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat, welche 15 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jod verbrauchen nach:

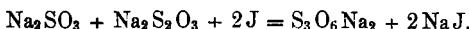


2. 10 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Sulfit, welche 20 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jod verbrauchen nach:



15 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jod aus 1. + 20 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jod aus 2. = 35 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jod. Ich verbrauchte jedoch nur 34.5 ccm und 34.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jod.

Dieser etwas zu niedrige Befund ist wohl damit zu erklären, daß nach Spring¹⁾ bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium sich geringe Mengen Trithionat bilden nach der Gleichung:



¹⁾ Ann. d. Physik 71, 254.

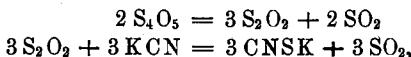
3. Einwirkung von Calcium-, Strontium- und Bariumhydroxyd auf Natriumtetrathionat.

Zu diesem Zwecke löste ich je 0.7659 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{1}{400}$ Mol.) in wenig Wasser, setzte eine Mischung von je 3.0 g 1) Calcium-, 2) Strontium- und 3) Bariumhydroxyd in Wasser zu und kochte $\frac{1}{2}$ Stunde. Dann fügte ich 3 ccm einer 10-prozentigen Cyankaliumlösung zu, kochte nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde, füllte auf 200 ccm auf und bestimmte in je 40 ccm des Filtrates $= \frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat das gebildete Rhodan in der auf S. 3616 angegebenen Weise.

Zur Bestimmung des Cyanides nach Liebig wurden bei 1) 4.1, bei 2) 3.8 und bei 3) 4.2 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Silberlösung verbraucht. Darauf wurden zu 1) 15.0, zu 2) 22.0 und zu 3) 29.0 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Silberlösung hinzugefügt, mit Salpetersäure angesäuert und 1) auf 100 ccm, 2) auf 200 ccm und 3) auf 200 ccm aufgefüllt.

50 ccm des Filtrates von 1) verbrauchten zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 1.55 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Rhodanlösung, 100 ccm des Filtrates von 2) verbrauchten zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 5.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Rhodanlösung, 100 ccm des Filtrates von 3) verbrauchten zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 8.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Rhodanlösung. Hiernach waren gebraucht worden für das gebildete Rhodan bei 1) 7.8 ccm, bei 2) 7.4 ccm und bei 3) 7.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Silbernitratlösung.

2 Mol. Tetrathionat liefern nach den Reaktionsgleichungen, welche bei der Zerlegung mit verdünnter Natronlauge gelten:



3 Mol. Rhodan, folglich $\frac{1}{2000}$ Mol. Tetrathionat $= \frac{3}{4000}$ Mol. Rhodan $= 7.5$ ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Silbernitratlösung.

Die Uebereinstimmung ist genügend.

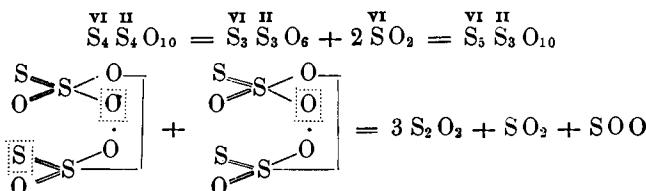
Der Verlauf der obigen Reaktionen nach der von Fordos und Gelis angegebenen und von mir durch die vorliegende Abhandlung bestätigten Gleichung ist mit einem den Tetrathionaten zukommenden, dem Hydroperoxyd ähnlichen Charakter leicht zu erklären.

Es wird nämlich im Tetrathionatmolekül ein zweiwertiges Schwefelatom durch ein intramolekulares Sauerstoffatom, welches (im Tetrathionat) weniger fest gebunden ist und sich mit Leichtigkeit an Arsenit unter Bildung von Arsenat¹⁾ anlagert, zu einem 6- resp. 4-wertigen Schwefelatom oxydiert.

Vor der Einwirkung von Natronlauge sind in 2 Mol. $\text{S}_4\text{O}_5 = \text{S}_8\text{O}_{10}$ 4 S von 6-Wertigkeit und 4 S von 2-Wertigkeit enthalten: $\text{S}_4^{\text{VI}} \text{S}_4^{\text{II}} \text{O}_{10}$.

Nach der Einwirkung von Natronlauge finden sich im gebildeten Thiosulfat 3 S von 6-Wertigkeit und 3 S von 2-Wertigkeit und im

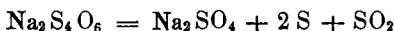
gebildeten Sulfit 2 S von 6- (resp. 4-) Wertigkeit wieder, in Summa also 5 S von 6-Wertigkeit und nur 3 S von 2-Wertigkeit:



Tetrathionsäureanhydrid.

II. Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf Natriumtetrathionat.

Die oben erwähnte Angabe von Keßler, daß bei der Einwirkung von Natronlauge auf Tetrathionate neben Thiosulfat noch Sulfat und Sulfid entstehen, wäre auch mit der Annahme, daß Keßler ein in Zersetzung begriffenes Präparat



in Händen gehabt habe, zu erklären. Ich habe mich deshalb bei den folgenden Versuchen von der Reinheit des verwendeten Tetrathionates: klare Löslichkeit in Wasser ohne Schwefelausscheidung, neutrale Reaktion, Abwesenheit von Sulfat und Sulfid, besonders überzeugt.

Eine konzentrierte Natriumtetrathionatlösung, bereitet aus 2.5 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ungefähr 5 ccm Wasser, versetzte ich mit etwa 20 ccm Natronlauge (1:1) und erwärme im Wasserbade. Es schied sich bald ein krystallinisches Salz aus, welches sich als Sulfit erwies. Außerdem färbte sich die Flüssigkeit deutlich gelb.

Mit Nitroprussidnatriumlösung gibt die mit wenig Wasser verdünnte Lösung eine rotviolette Färbung, welche bei stärkerer Verdünnung in Blutrot übergeht. Nach Virgili¹⁾ deutet diese Farbendifferenz — für gewöhnlich wird eine Sulfidlösung durch Nitroprussidnatrium blauviolett gefärbt — doch nur auf das Vorhandensein von Sulfid. Ich vermutete anfangs, das von Drechsel²⁾ angedeutete isomere Thiosulfat, welches mit Säuren in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure und nicht wie das gewöhnliche Thiosulfat in Schwefel und Schwefligesäure zerfällt, in Händen zu haben. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht beim Eintropfen schwarze Fällung, welche sich aber beim Umschütteln auffallender Weise unter Braunkärbung auflöst. Gegen alkalische Bleisalzlösung zeigt sie dasselbe Verhalten.

Mit Cadmiumcarbonat, welches durch Anreiben in Wasser fein verteilt wurde, entsteht ein orangegelber Niederschlag von Cadmiumsulfid. Mit verdünnter Salzsäure und Bariumchloridlösung versetzt, bleibt die Flüssigkeit kalt kurze Zeit klar, bald aber scheidet sich ein weißer bis gelblichweißer

¹⁾ Ztschr. für analyt. Chem. **45**, 409 [1906].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **4**, 20.

Niederschlag ab, wobei schweflige Säure entweicht: Thiosulfat (Sulfid) und Sulfit. Die mit Cadmiumcarbonat behandelte, durch Filtration von Cadmiumsulfid befreite Flüssigkeit gibt nach dem Kochen mit Kaliumcyanid, Zusatz von überschüssigem Bariumchlorid und Filtration, mit Salzsäure und Eisenchloridlösung eine blutrote Färbung von Rhodaneisen: Thiosulfat.

Quantitativer Verlauf der Reaktion.

Ich löste 1.2255 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($= \frac{4}{1000}$ Mol.) in möglichst wenig Wasser, setzte 10 ccm Natronlauge (1 + 1) zu und erwärmt im Wasserbade etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Nachdem die Flüssigkeit gelblich geworden war, fügte ich 0.5 g Cadmiumcarbonat mit 50 g Wasser angerieben hinzu. Der entstehende gelbe Niederschlag wurde noch kurze Zeit mit der Flüssigkeit erwärmt, das gebildete Cadmiumsulfid mitsamt dem unangegriffenen Cadmiumcarbonat abfiltriert und ausgewaschen. Ich erhielt nach der Oxydation mit Bromsalzsäure

I. 0.102 g, II. 0.09 g, III. 0.0898 g BaSO_4 .

Das Filtrat mit den Waschwässern wurde in einer Meßflasche auf 200 ccm aufgefüllt = Lösung A. Darin wurde bestimmt: a) der Gesamtschwefel, b) das Thiosulfat nach der Rhodanmethode.

a) Bestimmung des Gesamtschwefels.

Ich erhielt bei Anwendung von 20 ccm der Lösung A:

I. 0.362 g, II. 0.3659 g, III. 0.3612 g BaSO_4 ,

oder für die ganze angewandte Menge bei

I. 3.62 g, II. 3.65 g, III. 3.612 g BaSO_4 .

b) Bestimmung des Thiosulfates nach der Rhodanmethode.

	I.	II.	III.
Angewendet von der Lösung A . . . ccm	100	25	25
Menge des zugesetzten Cyankaliums . . g	0.3	0.1	0.1
Verbrauchte $\frac{1}{10}\text{-n}$. Silbernitratlösung zur Titration des Cyanides nach Liebig ccm	9.3	2.5	4.1
Im Überschuß hinzugefügte $\frac{1}{10}\text{-n}$. Silbernitratlösung ccm	50.7	22.5	20.9
Volumen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ccm	200	200	200
Von dieser Lösung zum Zurücktitrieren des Silbernitrat-Überschusses verwendet ccm	100	100	100
Die zum Zurücktitrieren verbrauchte $\frac{1}{10}\text{-n}$. Rhodanammoniumlösung nach Volhard ccm	8.2	6.8	5.1

Hier nach waren gebraucht worden für das gebildete Rhodan bei I. 25 ccm, bei II. 6.4 ccm, bei III. 6.6 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Silbernitratlösung und für die gesamte Menge (1.2255 g = $\frac{4}{1000}$ Mol.) $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{aligned}
 \text{bei I. } 50.0 \text{ ccm} &= \frac{5}{1000} \text{ Mol. CNSK} = \frac{5}{1000} \text{ Mol. S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \\
 \text{» II. } 51.0 \text{ »} &= \frac{5.1}{1000} \text{ » » »} = \frac{5.1}{1000} \text{ » » »} \\
 \text{» III. } 52.8 \text{ »} &= \frac{5.3}{1000} \text{ » » »} = \frac{5.3}{1000} \text{ » » »} .
 \end{aligned}$$

Wäre die Zerlegung ausschließlich nach der für die verdünnte Lauge geltenden Gleichung: $2 \text{S}_4\text{O}_5 = 3 \text{S}_2\text{O}_2 + 2 \text{SO}_2$ verlaufen, so hätten für jene $\frac{4}{1000}$ Mol. Tetrathionat $\frac{6}{1000}$ Mol. Thiosulfat gefunden werden müssen; wäre sie aber völlig nach der Gleichung: $3 \text{S}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ vor sich gegangen, so hätte man $\frac{4}{1000}$ Mol. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ finden müssen. Es wurden aber rund $\frac{5.2}{1000}$ Mol. erhalten.

Andererseits wurden auf $\frac{4}{1000}$ Mol. Tetrathionat rund 100 mg Bariumsulfat entsprechend dem Sulfidschwefel gefunden. Wäre die Zerlegung nach der zweiten Gleichung allein erfolgt, so hätten jene $\frac{4}{1000}$ Mol. $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\frac{4}{3} \frac{1}{1000}$ Mol. Bariumsulfat, das sind 0.311 g, liefern müssen. Aus den beiden Bestimmungen (sowohl der des Thiosulfates als der des Sulfidschwefels) geht hervor, daß beide Reaktionen neben einander stattfinden; und zwar die Gleichung $2 \text{S}_4\text{O}_5 = 3 \text{S}_2\text{O}_2 + 2 \text{SO}_3$ etwa 2.5-mal, die Gleichung $3 \text{S}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ einmal. Dann hätten entstanden sein müssen aus $\frac{4}{1000}$ Mol. $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ 115 mg Bariumsulfat als Sulfidschwefel und $\frac{5.2}{1000}$ Mol. Thiosulfat.

Zieht man endlich vom erhaltenen Gesamtschwefel (das ist derjenige vom Sulfit und Thiosulfat, nicht vom Sulfid), nämlich 3.62 g Bariumsulfat $= \frac{15.5}{1000}$ Mol. Bariumsulfat, die Menge desjenigen des Thiosulfates ab, und zwar $\frac{10.6}{1000}$ Mol., so bleiben rund $\frac{5}{1000}$ Mol. für den Sulfitschwefel übrig. Das Verhältnis vom Thiosulfatschwefel zum Sulfitschwefel ist also wie 2 : 1. Dieses Verhältnis besteht aber, wenn wie oben nach den anderen Bestimmungen die erste Gleichung 2.5-, die zweite 1-mal genommen wird. Man kann hiernach wohl annehmen, daß konzentrierte Lauge (1 + 1) das Tetrathionat im Sinne obiger beider Gleichungen zersetzt.