Silber hinterlassene Salz wurde von Herrn Güttes analysirt und gab auf aconitsaures Silber stimmende Werthe.

I. 0,2585 g gaben 0,1682 Ag.

II. 0,2095 g „ 0,1362 Ag.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_7H_7O_7Ag_3$	$C_6H_3O_6Ag_3$	I.	II.
Ag	61,48	65,45	65,06	65,01

Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf den Natriumdicarboxyaconitsäuremethylester sind Versuche im hiesigen chemischen Institute im Gange.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Bergakademie zu Freiberg (Sachsen).

Ueber die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze;

von *O. Brunck*.

(Eingelaufen am 15. Februar 1903.)

Ueber das Verhalten der hydroschwefligen Säure gegen Metallsalze ist wenig mehr bekannt, als dass die Salze der Edelmetalle durch dieselbe reducirt werden und dass aus einer Lösung von Kupfersulfat nach vorheriger Entfärbung Kupferhydrür gefällt wird, eventuell gemengt mit metallischem Kupfer, Angaben, die bereits von dem Entdecker der hydroschwefligen Säure, Schützenberger¹⁾, gemacht worden sind. Nur vereinzelt finden sich noch in der Literatur zerstreut Notizen über die Einwirkung der Säure auf Metallsalze. Nachdem durch die Arbeiten von Bernthsen und Bazlen²⁾ und die Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik das hydroschwefligsaure Natrium ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, schien es

¹⁾ Compt. rend. **69**, 196.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 126 (1901).

von Interesse, das Verhalten dieser äusserst reactionsfähigen Verbindung gegenüber den Salzen der wichtigeren Metalle näher zu studiren, zumal sich erwarten liess, dass die starke Reducationswirkung derselben mit Vorthail zu analytischen Zwecken verwerthet werden könne.

Das verwendete Natriumhydrosulfit wurde mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle derselben meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Dasselbe wird in Form einer mit Aceton, Alkohol oder einer anderen geeigneten, möglichst wasserfreien Flüssigkeit hergestellten steifen Paste, in Blechbüchsen verlöthet, in den Handel gebracht. Nach Vorschrift genannter Fabrik wird dasselbe nach dem Oeffnen der Blechbüchse am besten mit absolutem Alkohol zu einem Teige angerührt und unter Alkohol in mit Gummistopfen verschlossenen Glasbüchsen aufbewahrt. In feuchtem Zustande stellt die Substanz ein hellgraues, krystallinisches Pulver dar, das nach dem Trocknen fast vollständig weiss wird. Die alkohol-feuchte Masse, zwischen Filtrirpapier abgepresst, löst sich leicht in kaltem Wasser zu einer trüben, dunkel gefärbten Flüssigkeit, welche ein wasserhelles, bei grösserer Concentration schwach gelblich gefärbtes Filtrat liefert. Der geringe dunkle Rückstand enthält neben organischer Substanz etwas Zink, Eisen, Blei und Kupfer. Versetzt man das Filtrat mit etwas Alkohol, so scheidet sich sofort das reine Salz in weissen Krystallen aus und bei weiterem Zusatze von Alkohol erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Dieser wird unter möglichstem Luftausschluss abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und unter absolutem Alkohol aufbewahrt. Uebrigens kann man sich direct der abfiltrirten, klaren Lösung des technischen Productes bedienen, die man sich bei jeweiligem Gebrauche frisch bereitet, da das Natriumhydrosulfit auch bei Ausschluss von Luft in wässriger Lösung, wie Bernthsen gezeigt hat, eine Umlagerung erfährt im Sinne der Gleichung:

Beim Ansäuern mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure färbt sich die frisch bereitete Lösung je nach der Concentration gelb bis rothgelb, bleibt aber völlig klar; erst nach einiger Zeit beginnt sie sich unter Schwefelabscheidung und gleichzeitiger Entfärbung zu trüben. Auf Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Natrium verändert sich die Lösung des Salzes nicht, auch nicht beim Erhitzen, verhält sich also gerade wie die Lösung von thioschwefelsaurem Natrium.

1. *Kupfer.*

Bezüglich der Einwirkung der hydroschwefligen Säure resp. ihrer Salze auf Kupferlösungen sagt Schützenberger (loc. cit.):

„Le liquide jaune reducteur, additioné de sulfate de cuivre, donne instantanément et à froid un précipité rouge très ténu, formé selon la dose de ce dernier, tantôt de hydrure de cuivre, tantôt (s'il y a excès de sulfate) d'un mélange d'hydrure de cuivre et de cuivre métallique; l'hydrure de cuivre ainsi précipité se convertit assez rapidement en sulfure de cuivre: on conçoit en effet, que l'hydrure de cuivre réduise l'acide sulfureux, comme le fait l'hydrogène sulfuré.“ Ebenso soll nach seiner Angabe auch die Lösung des von ihm dargestellten (natürlich unreinen) Natriumsalzes aus einer Lösung von Kupfersulfat Kupferhydrür fällen.

Diese Beobachtungen Schützenberger's kann ich nicht vollständig bestätigen. Fügt man zu einer Lösung von Kupfervitriol tropfenweise eine frisch bereitete Lösung von Natriumhydrosulfit, so ruft der erste Tropfen bereits einen rothgelben, rasch rothbraun werdenden Niederschlag hervor; es wird also nicht zuerst alles Kupfer zu Oxydulsalz reducirt. Beim Umrühren ballt sich der Niederschlag zusammen und setzt sich rasch ab. Fügt man unter fortwährendem Rühren so lange von dem Reagens hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt sofort und wäscht aus, so entwickelt der Niederschlag weder im feuchten Zustande, noch über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet mit Salzsäure Wasserstoff, enthält also kein Kupfer-

hydrür. Vielmehr besteht derselbe aus metallischem Kupfer, dem etwas Schwefelkupfer beigemischt ist.

Giebt man umgekehrt die Lösung von Kupfervitriol zu überschüssigem Natriumhydrosulfit, so erhält man anfangs auch einen rothbraunen Niederschlag, der sich aber ohne Gasentwicklung rasch braungrün und dann schwarz färbt unter Uebergang in Schwefelkupfer. Bei verschiedenen Versuchen unter Variation der Bedingungen konnte niemals ein Niederschlag erhalten werden, der mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung Kupferchlorür gebildet hätte. Die Bildung von Kupferhydrür ist auch von vornherein gar nicht zu erwarten, da dies von schwefliger Säure, die als Oxydationsproduct der hydroschwefligen Säure stets vorhanden ist, unter Gasentwicklung leicht zersetzt wird, wie Controlversuche ergaben, die mit Kupferhydrür, das mittelst unterphosphoriger Säure hergestellt war, angestellt wurden. Die Bildung des Schwefelkupfers braucht nicht auf die Einwirkung von Kupferhydrür zurückgeführt zu werden, sondern kann durch directe Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf das ausgefällte Kupfer entstehen. Die Reaction zwischen Natriumhydrosulfit und Kupfervitriol wird daher am einfachsten durch folgende Formel veranschaulicht.

Kupferchlorid wird durch Natriumhydrosulfit zuerst vollständig zu Chlorür reducirt, das als weisser Niederschlag zur Abscheidung gelangt; erst durch einen Ueberschuss des Reductionsmittels findet langsam Umwandlung zu metallischem Kupfer statt. Auch wenn man soviel Salzsäure zur Kupferlösung hinzufügt, dass das Chlorür in Lösung gehalten wird, findet eine Abscheidung von Kupfer erst durch überschüssiges Natriumhydrosulfit statt.

Eine ammoniakalische Kupferlösung wird bekanntlich durch Natriumhydrosulfit entfärbt, eine Reaction, die ja zur Bestimmung des Wirkungswerthes letzterer Substanz dient. Fügt

man diese im Ueberschusse hinzu, so scheidet sich langsam das Metall als spiegelnder Belag ab.

Als Oxydationsproduct der hydroschwefligen Säure tritt nur schweflige Säure, aber keine Schwefelsäure auf.

Die Ausfällung des Kupfers erfolgt quantitativ in neutraler wie in saurer Lösung. Der Niederschlag ist dicht und lässt sich sehr leicht filtriren und auswaschen, so dass ganz beträchtliche Mengen des Metalls auf einem verhältnissmässig kleinen Filter gesammelt werden können. Behufs Wägung führt man den Niederschlag am einfachsten nach sehr rasch von statten gehender Trocknung durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome in das Sulfür über. Doch kann man ihn natürlich auch in Salpetersäure lösen und das Kupfer elektrolytisch abscheiden. Die Fällung des Kupfers durch Natriumhydrosulfit kann mit Vortheil angewandt werden, wenn es sich darum handelt, grössere Mengen desselben rasch quantitativ abzuscheiden. Da Eisen, Zink, Nickel und Kobalt aus saurer Lösung durch Natriumhydrosulfit nicht gefällt werden, das Zink auch keinerlei Neigung zeigt, in den Kupferniederschlag einzugehen, wie dies bei der Fällung durch Schwefelwasserstoff der Fall ist, so eignet sich diese Methode besonders zur Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart genannter Metalle. Wie die nachstehenden Beleganalysen zeigen, sind die Resultate ganz befriedigend:

1)	Angewandt	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1242 \text{ g Kupfer} \\ 0,2523 \text{ g Zink} \end{array} \right\}$	gefunden:	0,1244 g Kupfer
2)	„	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1242 \text{ g Kupfer} \\ 0,1175 \text{ g Nickel} \end{array} \right\}$	„	0,1240 g Kupfer
3)	„	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0993 \text{ g Kupfer} \\ 0,2523 \text{ g Zink} \\ 0,1493 \text{ g Kobalt} \end{array} \right\}$	„	0,0992 g Kupfer
4)	„	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1242 \text{ g Kupfer} \\ 0,2523 \text{ g Zink} \\ 0,1175 \text{ g Nickel} \end{array} \right\}$	„	0,1245 g Kupfer.

Bei 1) und 2) wurde das Kupfer als Sulfür gewogen, bei 3) und 4) als Metall nach vorausgegangener elektrolytischer Fällung. Den Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrome

in wägbares Kupfer überzuführen, ist unthunlich, da derselbe fast immer schwefelhaltig ist. Die Menge des gebildeten Schwefelkupfers ist abhängig von dem Ueberschusse des Natriumhydrosulfits; dieser soll natürlich so gering als möglich sein.

2. Silber.

Natriumhydrosulfit ruft in nicht allzuverdünnten Lösungen von Silbersalzen sofort einen schwarzgrauen Niederschlag von metallischem Silber hervor, der beim Erhitzen mit Wasser heller und dichter wird und beim Drücken mit dem Glasstabe Metallglanz annimmt. Die Fällung ist auch in einer freien Salpetersäure enthaltenden Lösung eine vollständige. Da der Niederschlag stets schwefelhaltig ist, so lässt er sich nicht durch einfaches Glühen an der Luft in wägbare Form überführen, vielmehr muss das Glühen im Wasserstoffstrome vorgenommen werden. Besondere Vorzüge besitzt die Fällungsmethode vor den allgemein üblichen nicht; von der Anführung von Beleganalysen kann daher Abstand genommen werden.

3. Gold.

In Goldlösungen von einiger Concentration entsteht durch Natriumhydrosulfit sofort ein schwarzer, flockiger Niederschlag von reducirtem Metall, während die über demselben stehende Flüssigkeit von fein suspendirtem Metall blau gefärbt erscheint. Sehr verdünnte Goldlösungen färben sich bei vorsichtigem Zusatz einer stark verdünnten Hydrosulfitlösung purpurroth, bleiben aber völlig klar. Bei weiterem Zusatz des Reagenzes schlägt die rothe Farbe in blau oder blaugrau um, worauf sich die Flüssigkeit unter Abscheidung des Metalls rasch entfärbt: das gebildete Goldhydrosol wird durch überschüssiges Natriumhydrosulfit gerade wie durch jedes andere Salz in das unlösliche Gel übergeführt.

Die intensive Färbung der colloidalen Goldlösung ermöglicht den Nachweis von Gold selbst in sehr verdünnten Lösungen. Durch progressive Verdünnung einer 0,1 procentigen Lösung

wurden Goldlösungen von verschiedenem Gehalte dargestellt und diese in engen Reagenscylindern mit wenigen Tropfen einer sehr stark verdünnten Lösung von Natriumhydrosulfit versetzt.

Concentration

- 1 : 1000 Dunkel purpurrothe Lösung, auch in dünner Schicht völlig undurchsichtig.
 1 : 10000 Purpurrothe Färbung; in 14 cm hoher Schicht undurchsichtig.
 1 : 100000 Rosafärbung; auch in 1 cm dicker Schicht deutlich erkennbar.
 1 : 200000 In dünner Schicht kaum erkennbare Färbung; in 14 cm hoher Schicht Rosafärbung.
 1 : 500000 In 14 cm hoher Schicht schwache, aber deutliche Rosafärbung.
 1 : 1000000 Farblos.

Die Grenzen, bis zu welchen sich Gold in wässriger Lösung durch Natriumhydrosulfit nachweisen lässt, sind also ungefähr die gleichen, welche Döring³⁾ für die Empfindlichkeit der Goldpurpurreaction ermittelt hat. In Hinsicht auf die quantitative Abscheidung bietet Natriumhydrosulfit keine Vorzüge vor den üblichen Reductionsmitteln, wie Ferrosulfat, schweflige Säure, salzsaures Hydroxylamin u. s. w.

4. Zink.

Zink bildet bekanntlich mit hydroschwefliger Säure ein Salz, das bei der Einwirkung des Metalles auf wässrige schweflige Säure entsteht gemäss der Formel

und von Nabl⁴⁾ in reinem Zustande dargestellt und analysirt wurde. Ein Natrium-Zink-Doppelsalz der hydroschwefligen Säure, das in Wasser etwas weniger löslich ist als das Natriumsalz, wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt. Wie daher nicht anders zu erwarten, wird eine neutrale Zinklösung

³⁾ Berg- und hüttenmänn. Zeitg. 1900, Nr. 9.

⁴⁾ Wiener Monatsh. **20**, 679.

durch Natriumhydrosulfit nicht verändert, auch nicht beim Erwärmen. Versetzt man jedoch eine nicht zu verdünnte Lösung von Zinkvitriol mit *überschüssigem* Natriumhydrosulfit und kocht, so entsteht ein dichter, weisser Niederschlag von Schwefelzink. Doch ist die Fällung auch bei längerem Erhitzen nicht vollständig. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

Ebenso wird Zink aus essigsaurer Lösung beim Erhitzen gefällt; doch ist auch bei Gegenwart von Natriumacetat die Fällung unvollständig. Aus mineralsaurer Lösung kann natürlich Zink als Sulfid nicht gefällt werden; doch weicht das Verhalten insofern von dem gegen Schwefelwasserstoff ab, als auch bei Gegenwart anderer, durch Natriumhydrosulfit fällbarer Metalle Zink nicht mit gefällt wird, wie ich bereits beim Kupfer erwähnte.

5. Cadmium.

Bezüglich der Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Cadmiumsalze giebt Bernthsen⁵⁾ bereits an, dass in neutraler Lösung kein Niederschlag entstehe, dass sich aber beim Ansäuern derselben ein gelber Niederschlag von Cadmiumsulfid bilde. Bernthsen nimmt an, dass derselbe durch den bei der Zersetzung der freien hydroschwefligen Säure entstehenden Schwefelwasserstoff hervorgerufen werde.

Fügt man zu einer neutralen, verdünnten Lösung von Cadmiumsulfat Natriumhydrosulfit, so ist keine Veränderung zu bemerken. Wendet man aber beide Substanzen in Form nicht zu verdünnter Lösungen an, so entsteht nach wenigen Augenblicken ein weisser, krystalliner Niederschlag. Derselbe wurde zuerst durch Decantiren mit wenig Wasser ausgewaschen und dieses dann allmählich durch Alkohol verdrängt. Die im Vacuum getrocknete Substanz stellt ein weisses, krystallines Pulver dar, das sich in Wasser ziemlich leicht, aber doch schwerer als Natriumhydrosulfit löst. Die wässrige Lösung zeigt die

⁵⁾ Diese Annalen **208**, 172 (1881).

Reactionen der Hydrosulfite; beim Ansäuern scheidet sich gelbes Cadmiumsulfid aus. Erhitzt man die Substanz im geschlossenen Röhrchen, so färbt sie sich gelb unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Es bildet sich ein Gemenge von Cadmiumsulfid und Natriumsulfid, das sich in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung klar löst.

Zur Analyse wurde Cadmium aus der durch Salzsäure vollständig zersetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, wieder gelöst und nach Ueberführung in das Cyandoppelsalz elektrolytisch abgeschieden, eine Methode, die, was Genauigkeit betrifft, der Wägung des Cadmiumsulfids auf tarirtem Filter jedenfalls weit vorzuziehen ist.

Natrium wurde als Sulfat, der Schwefel in gesonderter Probe nach Oxydation durch Bromwasser als Baryumsulfat bestimmt. Die Analyse ergab für Cadmium, Natrium und Schwefel das Atomverhältniss 1:1:2. Demnach besteht die Verbindung aus zwei Mol. Cadmiumhydrosulfit und einem Mol. Natriumhydrosulfit. Das Salz enthielt stets etwas Wasser, so dass anfangs ein Gehalt von Krystallwasser vermuthet wurde. Da aber die Menge desselben sehr schwankend war, auch beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz, und bei längerem Auswaschen mit Alkohol auf Bruchtheile eines Procentes sank, muss dasselbe als mechanisch, allerdings sehr energisch anhaftende Feuchtigkeit betrachtet werden. Dieselbe wurde jedesmal in gesonderter Probe durch directe Wägung bestimmt und die Analysenresultate auf trockne Substanz umgerechnet.

Von einer Probe mit 2,08 pC. Feuchtigkeit gaben
 0,3756 g Substanz 0,1256 Cd.
 1,0928 g „ 0,2278 Na_2SO_4 .
 0,3756 g „ 0,7796 BaSO_4 .

Von einer Probe mit 0,71 pC. Feuchtigkeit gaben
 0,3276 g Substanz 0,1119 Cd.

	Berechnet für	Gefunden	
	$2\text{CdS}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$		
Cd	34,31	34,15	34,40
Na	7,03	6,90	—
S	29,35	29,10	—

Giebt man jedoch Natriumhydrosulfit zu einer schwach angesäuerten Lösung von Cadmiumsulfat, so scheidet sich Cadmiumsulfid ab, gerade wie beim Ansäuern einer neutralen, mit Natriumhydrosulfit versetzten Cadmiumlösung. Nimmt man mit Bernthsen an, dass dasselbe durch primär gebildeten Schwefelwasserstoff entstehe, so müsste, wenn man von zwei Portionen einer frisch bereiteten Natriumhydrosulfitlösung die eine mit einigen Tropfen Cadmiumsulfatlösung und dann beide mit genau der gleichen Menge Säure versetzt, die Abscheidung von Cadmiumsulfid in der einen und die von Schwefel in der anderen gleichzeitig eintreten. Dies ist aber nicht der Fall. Die Bildung von Schwefelcadmium erfolgt nach wenigen Augenblicken, während die angesäuerte Natriumhydrosulfitlösung längere Zeit völlig klar bleibt. Da eine neutrale mit Cadmiumsulfat versetzte Hydrosulfitlösung beim Kochen ebenfalls Cadmiumsulfid abscheidet, so glaube ich die Bildung des letzteren durch folgende Gleichung interpretiren zu können:

Die Fällung des Cadmiums ist bei einem Ueberschusse von Natriumhydrosulfit vollständig. Der Niederschlag ist jedoch sehr fein vertheilt und zeigt Neigung, trübe durchs Filter zu gehen, so dass man längere Zeit unter Umrühren erhitzen muss, um ein Dichterwerden desselben zu bewirken. Die Fällung durch Schwefelwasserstoff ist daher vorzuziehen, ausgenommen etwa bei der Trennung des Cadmiums von Zink, die bei Anwendung von Natriumhydrosulfit nach einmaliger Fällung eine vollständige ist, während die Fällung durch Schwefelwasserstoff bekanntlich wiederholt werden muss, um Schwefelcadmium frei von Zink zu erhalten.

6. Quecksilber.

Quecksilbersalze werden durch Natriumhydrosulfit in neutraler wie in saurer Lösung zu metallischem Quecksilber reducirt. In den Lösungen der Mercurisalze ruft zwar der erste

Tropfen des Reagenzes ebenfalls einen schwarzgrauen Niederschlag von metallischem Quecksilber hervor, das sich aber beim Umschütteln mit dem noch vorhandenen Mercurisalz zu Mercurosalz umsetzt. Bei Quecksilberchlorid vollzieht sich dieser Umsatz sehr rasch; bei den übrigen Mercurisalzen gemäss der Tendenz der entsprechenden Mercuroverbindungen, in Metall und Mercurisalz zu zerfallen, langsam und unvollständig. Ein Ueberschuss von Natriumhydrosulfit reducirt die Mercuroverbindungen vollständig zu Metall. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der das metallische Quecksilber durch überschüssiges Natriumhydrosulfit in Quecksilbersulfid verwandelt wird.

Die Abscheidung des Quecksilbers erfolgt quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei Gegenwart freier Säure. In manchen Fällen vermag daher das Natriumhydrosulfit mit Vortheil zur Trennung des Quecksilbers von anderen, unter diesen Bedingungen nicht fällbaren Metallen dienen.

Ueber das Verhalten des Natriumhydrosulfits gegenüber den Salzen der übrigen wichtigeren Metalle wie auch den Verbindungen des Arsens, Tellurs u. s. w. werde ich demnächst berichten.

Nach Niederschrift vorstehender Abhandlung erhalte ich Kenntniss von einer soeben erschienen Arbeit von Julius Meyer⁶⁾ „Zur Kenntniss der hydroschwefligen Säure“, worin derselbe unter Anderem auch die Einwirkung dieser Säure auf die Lösung der Salze einiger Metalle beschreibt. Bezüglich des Verhaltens der hydroschwefligen Säure gegenüber Kupfersalzen bestätigt Meyer meine Beobachtung, dass Kupferhydrür als Reactionsproduct nicht auftritt. Im Uebrigen bewegen sich seine Untersuchungen in anderer Richtung, insofern er das Verhalten der Säure gegen sehr verdünnte Lösungen der Metallsalze studirte mit Rücksicht auf die eventuelle Bildung colloider Metalllösungen.

⁶⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 43.