Über die Analyse von Polythionaten.

Von ALBIN KURTENACKER und ALBERT FRITSCH.

Im Vorjahre haben wir eine Methode zur Bestimmung von Tetrathionsäure ausgearbeitet, die auf der Einwirkung von Cyanid auf eine neutrale Tetrathionatlösung beruht.¹⁾ Hierbei vollzieht sich in verdünnter Lösung bei Zimmertemperatur folgende Reaktion:

Das entstandene Thiosulfat wird nach dem Ansäuern mit $n_{/10}$ -Jodlösung titriert.

Die damaligen Arbeiten fortsetzend untersuchten wir nun das Verhalten von Trithionat gegenüber Cyanid in der Hoffnung, auf diesem Wege zu einer einfachen Bestimmungsmethode von Tri- und Tetrathionsäure nebeneinander zu gelangen. Trithionat reagiert mit Cyanid, wie inzwischen auch F. RASCHIG²⁾ angegeben hat, nach der Gleichung:

Die Reaktion verläuft also unter Bildung von Sulfit. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob die Reaktion unter den bei der Tetrathionatbestimmung eingehaltenen Bedingungen quantitativ verläuft. Dann wäre die Bestimmung der beiden Polythionsäuren nebeneinander einfach durchführbar. Man hätte bloß die Summe Thiosulfat und Sulfit, die nach den obigen Gleichungen entstehen, mit Jod zu titrieren und hierauf das aus Thiosulfat gebildete Tetrathionat neuerlich nach den Cyanidverfahren zu bestimmen.

Die Untersuchungen zeigten aber, daß die Cyanid-Trithionatreaktion in neutraler Lösung bei weitem nicht vollständig verläuft. Man erhält viel zu niedrige und sehr schwankende Resultate. Nur in der heißen alkalischen Lösung erhielten wir quantitative, der obigen Gleichung entsprechende Umsetzung. Unter diesen Um-

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 202, 262.

²⁾ *Z. angew. Chem.* **33** (1920), 260.

ständen wird aber auch Tetrathionat zum Teil bis zu Sulfit abgebaut, so daß die Methode zur Bestimmung der beiden Polythionsäuren in der oben angedeuteten Art nicht geeignet ist.

Während der Ausführung der obigen Untersuchung wurden zwei Methoden zur Analyse von Polythionsäuren veröffentlicht.

F. RASCHIG (l. c.) läßt auf das Gemisch der Polythionate eine Lösung von Natriumsulfit einwirken, wodurch die höher geschwefelten Polythionsäuren zu Trithionat abgebaut werden unter gleichzeitiger Bildung von Thiosulfat:

Der Gehalt an Tetrathionat bzw. Pentathionat kann aus der Abnahme des Jodtiters der Sulfitlösung berechnet werden.

Wir haben nach dieser Methode einige Bestimmungen von Natriumtetrathionat durchgeführt, aber keine befriedigenden Resultate erhalten.

Die Ursache der abweichenden Resultate ist, wie wir nachträglich fanden, aus Versuchen von O. COLEFAX¹⁾ erklärbar. COLEFAX hat die Wechselwirkung zwischen Polythionaten und Sulfit eingehend studiert und u. a. gefunden, daß die Tetrathionat-Sulfitreaktion eine langsam verlaufende Reaktion ist, die bei Anwendung äquivalenter Mengen Sulfit und Tetrathionat nicht vollständig verläuft, sondern zu einem Gleichgewicht führt. Quantitative Umsetzung erhielt der genannte Autor bei Anwendung eines doppelten Überschusses an Sulfit, auch hier jedoch erst nach 24stündigem Stehen. Soll die Reaktion also zur analytischen Bestimmung von Tetrathionat verwendet werden, so wird man diese Faktoren berücksichtigen und hauptsächlich auch in Kohlendioxيداتmosphäre arbeiten müssen, da sich der Titer der Sulfitlösung beim Stehen an der Luft rasch ändert.

Die zweite Methode zur Polythionatbestimmung rührt von E. H. RIESENFELD und G. W. FELD²⁾ her. Die Grundlage der Methode bildet die Bestimmung der Trithionsäure durch Kochen mit Kupfersulfatlösung und Wägen des nach folgender Reaktionsgleichung ausgeschiedenen Kupfersulfides:

Die übrigen Polythionsäuren sollen beim Kochen mit Kupfersulfat-

¹⁾ *Journ. Chem. Soc. London* **93** (1908), 798.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **119** (1921), 225.

lösung nicht angegriffen werden. Sie werden nach teilweise bekannten Methoden auf indirektem Wege bestimmt.

RIESENFELD und FELD haben mit Hilfe ihrer Methode die Zusammensetzung der WACKENRODERschen Flüssigkeit bestimmt, außerdem haben sie Lösungen von Kaliumtetrathionat und Kaliumtrithionat analysiert. Sie fanden, daß in der Lösung jedes der beiden letztgenannten Salze alle drei Polythionsäuren in wechselnder Menge vorhanden sind. Besonders bemerkenswert ist, daß die Lösung des aus Jod und Thiosulfat hergestellten Tetrathionates auf 100 Mole Gesamtpolythionat nur 75,0 Mole Tetrathionat enthielt, neben 15,9 Molen Tri- und 9,1 Molen Pentathionat. Nach 14tägigem Stehen der Lösung verschiebt sich das Verhältnis noch mehr zuungunsten des Tetrathionats, denn die Lösung enthielt dann nur mehr 62,7 Mole Tetrathionat, dagegen 24,0 Mole Tri- und 13,3 Mole Pentathionat. Aus diesen und ähnlichen Analysenergebnissen schließen die beiden Autoren, daß die Tetrathionsäure die unbeständigste der Polythionsäuren ist, und sie nehmen an, daß auch beim Titrieren von Thiosulfat mit Jod das primär gebildete Tetrathionat alsbald in ein Gemisch aller Polythionate zerfallen müsse. Allerdings würde sich dieses Gemisch nach außen wie reines Tetrathionat verhalten, da beim Zerfall von Tetrathionat zunächst eine gleiche Anzahl Moleküle Tri- und Pentathionat entsteht. Das gegenseitige Verhältnis muß sich aber sehr bald ändern, denn das oben untersuchte Kaliumtetrathionat, das, wie gesagt, aus Jod und Thiosulfat gewonnen war, enthielt von vornherein ganz ungleiche Mengen Trithionat und Pentathionat.

Da die genannten Ergebnisse der Untersuchung von RIESENFELD und FELD für die analytische Chemie, insbesondere für die Jodometrie, von großer Bedeutung sind, haben wir die Resultate auf ihre Richtigkeit geprüft.

Es zeigte sich, daß die Kupfersulfatmethode in reinen Trithionatlösungen richtige Werte gibt, was RIESENFELD und FELD übrigens nicht geprüft hatten. Dagegen ist die Methode bei Gegenwart anderer Polythionsäuren unbrauchbar, da diese, wie wir uns an Tetrathionatlösungen überzeugten, beim Kochen mit Kupfersulfat ebenfalls zersetzt werden. Das zu diesen Versuchen verwendete Natriumtetrathionat war frei von anderen Polythionaten; als es aber der Vorschrift von RIESENFELD und FELD entsprechend eine halbe Stunde lang mit Kupfersulfatlösung gekocht wurde, schied sich Kupfersulfid in einer Menge ab, die 14,6% Trithionat hätte ent-

sprechen müssen. Bei längerer Kochdauer zersetzt sich das Tetrathionat schließlich vollständig im Sinne der Gleichung:

Das Gewicht des abgeschiedenen Kupfersulfids entsprach ziemlich genau dieser Gleichung und auch die Bildung von freiem Schwefel wurde der Gleichung entsprechend während der ganzen Dauer des Kochprozesses beobachtet. Die Zersetzung des Tetrathionates unter den hier eingehaltenen Umständen war übrigens von vornherein zu erwarten, denn Tetrathionatlösungen zerfallen schon beim Kochen für sich allein allmählich in Tri- und Pentathionat und dieser Zerfall muß bei Gegenwart von Kupfersulfat stark beschleunigt werden, da das jeweils gebildete Trithionat alsbald zersetzt und damit das Gleichgewicht andauernd gestört wird. Unter Berücksichtigung der Pentathionatbildung läßt sich der Zersetzungs Vorgang des Tetrathionates durch die beiden Gleichungen

darstellen, die summiert die oben angeführte Gleichung geben.

Nach dem Gesagten sind die von RIESENFELD und FELD in Polythionatgemischen ausgeführten Trithionatbestimmungen unrichtig; da die anderen Polythionaten unter Zugrundelegung des Trithionatwertes gerechnet wurden, sind auch diese Resultate falsch. Die aus den Analysenergebnissen gezogenen Schlüsse sind demnach irrig.

Es würde zu weit führen, wenn wir untersuchen wollten, inwieweit die von den beiden Autoren angenommene Reaktionsfolge in der WACKENRODERschen Flüssigkeit nach Ausschaltung der falschen Analysenresultate noch zutreffend ist. Es sei hier, um auf den Anlaß zu unserer Untersuchung zurückzukommen, bloß festgestellt, daß ein aus Jod und Thiosulfat hergestelltes Tetrathionat nicht ein Gemisch aller Polythionate ist, wie die beiden Autoren annehmen, sondern es ist tatsächlich reines Tetrathionat. Ebenso enthält auch die bei der Titration von Jod mit Thiosulfat erhaltene Lösung nur Tetrathionat und keine anderen Polythionate. Dies zeigen u. a. die zahlreichen Versuche über die Einwirkung von Cyanid auf Tetrathionat, die wir im Vorjahre ausführten. Wir verwendeten damals sowohl Lösungen von reinem Tetrathionat, wie auch Lösungen, die wir jeweils durch Abtitrieren von $n/10$ -Thiosulfat mit

$n/_{10}$ -Jod herstellten. In allen Fällen erhielten wir vollständig übereinstimmende Resultate, insbesondere war unter den Reaktionsprodukten mit Cyanid kein Sulfit nachzuweisen. Dies bedeutet, daß die untersuchten Lösungen zum Mindesten kein Trithionat enthielten. Da ohne Trithionatbildung auch kein Pentathionat entstehen kann, muß letzteres ebenfalls abwesend sein. Durch qualitative Reaktionen ist übrigens leicht nachzuweisen, daß ein aus Jod und Thiosulfat hergestelltes Tetrathionat kein Pentathionat enthält.

Aus diesen Feststellungen geht hervor, daß Tetrathionat nicht so unbeständig sein kann, wie RIESENFELD und FELD dies annehmen. Im Laufe der Untersuchung haben wir im Gegenteil gefunden, daß Tetrathionatlösungen recht beständig sind, beständiger sogar, als in der Literatur vielfach angegeben wird. Wir konnten an Lösungen von Natriumtetrathionat nach 14tägigem Stehen noch keine Spur von Zersetzung nachweisen. RIESENFELD und FELD haben übereinstimmend mit H. DEBUS¹⁾ konstatiert, daß eine Kaliumtetrathionatlösung nach zweiwöchentlichem Stehen sauer reagiert und schweflige Säure enthält. Auch HERTLEIN²⁾ hält die neutrale Lösung von Kaliumtetrathionat für ziemlich unbeständig. Die Differenz zwischen diesen Beobachtungen und unserem Befund ist mit ziemlicher Sicherheit darauf zurückzuführen, daß die von den genannten Autoren untersuchten Salze unrein waren. Nach den Untersuchungen von MACKENZIE und MARSHALL³⁾ setzt schon ein geringer Thiosulfatgehalt die Beständigkeit von Tetrathionatlösungen stark herab und die Zersetzung wird durch etwa entstandene schweflige Säure sehr beschleunigt. Das von RIESENFELD und FELD untersuchte Salz enthielt nach ihren Angaben etwa 8,6% Thiosulfat, ebenso dürfte das von HERTLEIN auf gleiche Art dargestellte Salz stark thiosulfathaltig gewesen sein. DEBUS hat das Tetrathionat aus WACKENRODERScher Flüssigkeit hergestellt, es enthielt also sicherlich kleine Beimengungen von Thiosulfat oder von schwefliger Säure.

Versuche.

1. Trithionat. Wir führten die Versuche mit Natriumtrithionat aus, das nach der Methode von R. WILLSTÄTTER⁴⁾ aus Natrium-

¹⁾ *Lieb. Ann.* **244** (1888), 124.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **19** (1896), 290.

³⁾ *Journ. Chem. Soc.* **93** (1908), 1732.

⁴⁾ *Berliner Ber.* **36** (1903), 1831.

thiosulfat und Perhydrol dargestellt wurde. Das erhaltene Salz war nicht vollkommen rein, es enthielt etwas Sulfat und seine Lösung reagierte schwach sauer. Dagegen wurde die Lösung nach Stärkezusatz durch einen Tropfen $n/_{10}$ -Jodlösung blau gefärbt und sie blieb auf Zusatz von Lauge klar. Das Salz war also frei von Sulfid, Thiosulfat und Pentathionat.

Der Trithionatgehalt der Lösungen wurde nach der Methode von FELD-SANDER¹⁾ bestimmt, welche auf der Umsetzung mit Quecksilberchlorid und Titrieren der entstandenen Säure beruht:

Zur Kontrolle wurden auch Bestimmungen nach der Methode von ELIASBERG²⁾ ausgeführt durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung und Rückmessung des Alkaliüberschusses:

Die nach dieser Methode enthaltenen Resultate stimmten aber schlechter überein und waren im Mittel meist etwas niedriger als die Resultate der Quecksilberchloridmethode. Da die letzteren Werte auch mit den Ergebnissen der Caynid- und der Kupfersulfatmethode besser in Einklang zu bringen waren, sehen wir sie als die richtigeren an. Die niedrigen Resultate nach ELIASBERG sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Trithionat durch Wasserstoffsuperoxyd unter den hier eingehaltenen Bedingungen nicht vollständig zu Sulfat oxydiert wird. Wie unten gezeigt werden soll, gibt die Methode von ELIASBERG bei der Analyse von Tetrathionatlösungen gute Resultate, was mit den Angaben von ELIASBERG übereinstimmt. Das Verhalten von Trithionat gegenüber Wasserstoffsuperoxyd hat dieser nicht untersucht. A. SANDER³⁾ hat die Methode von ELIASBERG im Verein mit seiner eigenen Methode zur Bestimmung von Tri- neben Tetrathionat empfohlen. Er führt jedoch keine Beleganalysen an.

8,7810 g des Natriumtrithionats wurden in 250 ccm Wasser gelöst.

15 ccm der Lösung verbrauchten nach FELD-SANDER 16,29, 16,33 ccm $n/_{2}$ -Lauge, im Mittel entsprechend 2,04 Millimolen Trithionat. (Nach ELIASBERG wurden in derselben Menge im Mittel 1,96 Millimole Trithionat gefunden.)

¹⁾ *Z. angew. Chem.* **24** (1911), 290; **29** (1916), 11.

²⁾ *Berliner Ber.* **19** (1886), 322.

³⁾ *Z. angew. Chem.* **29** (1916), 16.

Die Einwirkung von Cyanid auf Trithionat sollte zunächst unter den bei der Tetrathionatbestimmung eingehaltenen Bedingungen untersucht werden. Je 15 ccm der obigen Lösung wurden nach starkem Verdünnen mit einer Lösung von 1 g KCN versetzt und 15 Minuten lang stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit in überschüssige, angesäuerte Jodlösung eingegossen und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurückgemessen. Es wurden verbraucht 9,8, 21,9 ccm n_{10} -Jod statt 40,8 ccm. Die Umsetzung ist also unter diesen Umständen sehr unvollständig.

Die folgenden Versuche wurden in alkalischer Lösung (15 ccm n_{10} -Lauge) unter sonst gleichen Bedingungen wie vorher ausgeführt.

Je 10 ccm der Lösung verbrauchten nach 15 Minuten langem Stehen 22,02, nach 30 Minuten langem Stehen 25,79 ccm n_{10} -Jodlösung statt 27,2 ccm. Die Resultate sind also besser als die obigen, aber auch nicht quantitativ.

Wenn die alkalische Lösung während einer halben Stunde nahe zum Sieden erhitzt wurde, ergab sich quantitative Umsetzung. Es wurden verbraucht 26,99, 27,35, 27,71 ccm n_{10} -Jodlösung statt 27,2 ccm.

Zur Überprüfung der RIESENFELD-FELDSchen Kupfersulfatmethode wurde eine Trithionatlösung benützt, die nach SANDER 1,27 Millimole Trithionat in 15 ccm enthielt. (Nach ELIASBERG wurden 1,22 Millimole gefunden.)

15 ccm dieser Lösung wurden mit einer Lösung von 10 g Kupfersulfat in 200 ccm Wasser versetzt, mit 10 ccm Schwefelsäure (1:3) angesäuert und eine halbe Stunde lang gekocht. Das ausgefällte Kupfersulfid wurde abfiltriert, gewaschen und vor dem Gebläse gegläht. Das Filtrat wurde nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht; es blieb klar.

In guter Übereinstimmung mit dem SANDERSchen Wert wurden gefunden 0,1000 g CuO, entsprechend 1,26 Millimolen Trithionat.

Kochen mit nicht angesauerter Kupfersulfatlösung führte ebenfalls zu vollständiger Zersetzung. Dem Kupfersulfid sind jedoch kleine Mengen basischen Kupfersalzes beigemischt, weshalb die Resultate etwas zu hoch ausfallen. Statt der oben erhaltenen 0,1000 g wurden in diesem Falle 0,1034 g CuO gewogen, entsprechend 1,30 Millimolen Trithionat.

2. Tetrathionat. Wir stellten Natriumtetrathionat nach der

Methode von KLOBUKOW¹⁾ aus Thiosulfat und Jod her und reinigten das Salz durch 1—2maliges Umkristallisieren.

Bei der qualitativen Prüfung erwies sich das Salz als rein; seine wäßrige Lösung reagierte neutral, sie wurde durch einen Tropfen $n/_{10}$ -Jodlösung (nach Stärkezusatz) blau gefärbt, sie gab mit Merkuronitrat einen gelben Niederschlag und schließlich blieb sie auf Zusatz von Bariumchlorid, von ammoniakalischer Silberlösung und von Lauge klar. Das Tetrathionat war demnach frei von Sulfat, Thiosulfat, Sulfit und auch frei von Pentathionat.

Daß das auf obige Art hergestellte Tetrathionat auch kein Trithionat enthält, zeigen, wie schon oben erwähnt wurde, unsere vorjährigen Versuche über die Tetrathionat-Cyanidreaktion. Die Abwesenheit in Betracht kommender Beimengungen von Trithionat geht auch aus den folgenden quantitativen Bestimmungen hervor. Wir bestimmten den Tetrathionatgehalt der Salzlösung nach den Methoden von FELD-SANDER (I), von ELIASBERG (II), nach der Cyanidmethode (III) und durch Überführung des Gesamtschwefels in Bariumsulfat (IV).

Nach allen diesen Methoden wird Trithionat mitbestimmt, aber schon bei einem Trithionatgehalt von wenigen Prozenten können die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate nicht mehr übereinstimmen. Denn Trithionat gibt pro Mol nach der Methode I den gleichen Wert wie Tetrathionat, nach II nur $\frac{2}{3}$ dieses Wertes, nach III ungleichmäßige Resultate und nach IV $\frac{3}{4}$ des Tetrathionatwertes.

Analysenergebnisse: 7,4881 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 250 ccm Wasser gelöst. Die einzelnen Bestimmungen wurden in je 15 ccm der Lösung durchgeführt, die Gesamtschwefelbestimmung in dem fünften Teil dieser Menge. Die Resultate dieser Bestimmung sind jedoch ebenfalls auf 15 ccm umgerechnet.

		Millimolen
Nach I verbraucht	11,70 ccm $n/_{2}$ -Lauge entspr.	1,463 Tetrathionat
„ II „	17,52, 17,48 ccm $n/_{2}$ -Lauge entspr.	1,460, 1,457 „
„ III „	14,54, 14,55 ccm $n/_{10}$ -Jod entspr.	1,454, 1,455 „
„ IV erhalten	1,3615, 1,3625 g BaSO_4 entspr.	1,457, 1,459 „

Die Analysenergebnisse stimmen demnach so gut überein, als angesichts der Verschiedenheit der angewendeten Methoden überhaupt erwartet werden konnte. Nach diesen Resultaten ist das Tetrathionat als rein anzusehen.

¹⁾ H. BILTZ u. W. BILTZ, Übungsbeispiele aus der unorg. Experimentalchemie, S. 122.

Verhalten gegenüber Kupfersulfat: 5,5921 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 500 ccm Wasser gelöst. 50 ccm dieser Lösung enthielten nach Bestimmungen mittels der Cyankaliummethode 1,810 Millimole Tetrathionat.

Je 50 ccm der Lösung wurden mit einer Lösung von 10 g Kupfersulfat versetzt, die mit 10 ccm Schwefelsäure (1:3) angesäuert war. Hierauf wurde mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 200 ccm verdünnt und eine halbe Stunde lang gekocht. Das ausgefällte Kupfersulfid wurde als Oxyd zur Wägung gebracht; sein Gewicht betrug 0,0265, 0,0279 g. Das Filtrat ergab nach weiterem halbstündigem Erhitzen 0,0279, 0,0245 g CuO . Das Filtrat wurde nun neun Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Erhalten 0,0894, 0,0842 g CuO , und bei weiterem achtstündigem Kochen 0,0049, 0,0103 g CuO . Nun blieb die Flüssigkeit auch bei stundenlangem Kochen klar.

Im ganzen wurden demnach 0,1487, 0,1469 g CuO erhalten, statt 0,1441 g CuO , welche nach der oben angegebenen Zersetzungsgleichung: $\text{S}_4\text{O}_6'' = \text{S}_3\text{O}_6'' + \text{S}$ zu erwarten wären.

Beim Kochen mit neutraler Kupfersulfatlösung verläuft der Zersetzungsvorgang analog, nur sind die Niederschläge, wie schon bei Trithionat angegeben wurde, mit basischen Kupfersalzen verunreinigt.

Ein Teil der hier verwendeten Lösung wurden 14 Tage lang stehen gelassen und nach dieser Zeit untersucht. Die Lösung war nach wie vor neutral, sie reduzierte kein Jod und blieb auf Zusatz von Bariumchlorid, Lauge und ammoniakalischer Silberlösung klar. Die Tetrathionatbestimmung nach der Cyanidmethode ergab einen Gehalt von 1,809 Millimolen Tetrathionat gegenüber 1,810 Millimolen knapp nach Herstellung der Lösung. Weder durch qualitative Reaktionen noch durch die quantitative Bestimmung war also eine Veränderung der Lösung nachzuweisen.

Brünn, Deutsche technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1922.