Ueber die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf einige Metallsalze und seine Anwendung in der quantitativen Analyse.

Von

Fr. Faktor.

Das Verhalten des Natriumthiosulfats zu den verschiedenen Säuren und Metallsalzen war Gegenstand zahlreicher Beobachtungen und Versuche. Es wurde bemerkt, dass eine stärkere Säure aus dem Natriumthiosulfat die Thioschwefelsäure austreibt. Die Thioschwefelsäure kann aber nicht lange für sich bestehen, sondern zersetzt sich schnell in Wasser, Schwefligsäureanhydrid und Schwefel. Es tritt deshalb Geruch nach schwefliger Säure unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung ein. Für diesen Vorgang galt die einfache Formel

Bei den Untersuchungen, die *Vaubel*¹⁾ unternommen hatte, und bei welchen nicht nur in der Kälte, sondern auch bei höherer Temperatur gearbeitet wurde, hat er gefunden, dass neben den angeführten Zersetzungsproducten auch noch grössere oder geringere Mengen Schwefelwasserstoff sich bilden. *Vaubel* nimmt an, dass die Thioschwefelsäure nach der Gleichung

zerfällt; durch die gegenseitige Einwirkung der beiden Verbindungen entsteht die Schwefelabscheidung und Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Mit demselben Thema befasste sich auch *G. Vortmann*²⁾, welcher zu Resultaten gelangte, die ihm gestatteten anzunehmen, dass die Zersetzung der freien Thioschwefelsäure nach folgender Gleichung vor sich geht:

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1686.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2307.

In der Regel entweicht beim Erwärmen einer verdünnten Natriumthiosulfatlösung mit Salzsäure ein wenig Schwefelwasserstoff. Diese Verbindung merkt man auch bei Zusatz von verdünnter Schwefel-, Butter-, Oxal-, Wein- und Kieselfluorwasserstoff-Säure.¹⁾ An den Wänden des Gefässes bildet sich immer ein Anflug von Schwefel, was man durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff auf einander erklären kann.

Bei Zersetzung einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung durch Salzsäure entsteht bekanntlich auch Tetrathionsäure. Die Bildung von Pentathionsäure, welche nur in kleinen Mengen erfolgt, wurde schon von G. Chancel und E. Diacon²⁾ beobachtet und von Vortmann wieder bestätigt. Schwefelsäure entsteht nach Vortmann nicht, und wenn Spuren derselben vorkommen, rühren sie vom Natriumsulfat her, welches dem Natriumthiosulfat beigemengt war.

Der Schwefelwasserstoff entwickelt sich aus dem Natriumthiosulfat nicht nur in Gegenwart stärkerer Säuren, sondern auch, wenn Lösungen von Metallsalzen, mit Natriumthiosulfatlösung versetzt, erwärmt werden. Man merkt dabei sehr oft einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Der entstandene Schwefelwasserstoff fällt das Metall. Welche Verbindung dabei entsteht, das hängt von dem Metallsalze ab. Wenn das Metall ein Sulfid gibt, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, wird es als Sulfid gefällt. Wenn das Metall kein Sulfid gibt, wie zum Beispiel die Chromoxydverbindungen, entsteht Hydroxyd, welchem viel Schwefel beigemengt ist.

Diese Eigenschaften des Natriumthiosulfats gestatten dessen Anwendung nicht nur in der qualitativen³⁾, sondern auch in gewissen Fällen in der quantitativen Analyse als Ersatz für Schwefelwasserstoff.

Nach Beendigung dieser Arbeit wurde eine Abhandlung: »Ueber die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren«⁴⁾ veröffentlicht, in der gesagt wird: Nachdem die Dissociationstheorie von Arrhenius allgemein zur Geltung gekommen ist, können wir sagen, dass in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium das Salz zum grössten Theile in seine Ionen gespalten ist, und das Hinzufügen der Säure gibt den

1) Wilh. Vaubel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1686.

2) Journ. f. prakt. Chemie **90**, 55.

3) G. Vortmann, Monatshefte f. Chemie (1886), **7**, 418; A. Orłowski, diese Zeitschrift **22**, 360.

4) Helmuth v. Oettingen, Zeitschrift f. physik. Chemie **33**, I. Heft.

Anlass dazu, dass die jetzt vorhandenen Wasserstoffionen mit den Hypo-sulfiten in Reaction treten, und die entsprechende Gleichung lautet:

Weder die Natriumionen noch die Anionen der hinzugefügten Säure treten in Wirksamkeit; nur die Wasserstoffionen betheiligen sich an der Reaction.

Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats zu einigen Metallsalzen habe ich viele Versuche unter verschiedenen Bedingungen gemacht, um zu bestimmen, ob und wie weit das Natriumthiosulfat zur Bestimmung dieser Metalle sich verwenden lässt, und ob dabei zuverlässige Resultate erhalten werden.

1. Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Chromate.

Wenn man eine Lösung von Kaliumdichromat mit einer warmen Lösung von Natriumthiosulfat kocht, scheidet sich während des Kochens aus der Flüssigkeit ein brauner Niederschlag ab, der nach dem Trocknen und Glühen grünes Chromoxyd gibt. Die Flüssigkeit verändert, wenn nicht ein grosser Ueberschuss von Natriumthiosulfat angewandt war, ihre rothe Farbe in eine gelbe. Die Veränderung der Farbe beweist, dass das Kaliumdichromat theilweise in normales Kaliumchromat übergegangen ist.¹⁾ Für den Reactionsverlauf gilt nach Popp folgende Gleichung:

Der sich ausscheidende Niederschlag ist nach Popp wässriges Chromichromat $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$.²⁾ Beim Glühen geht es in grünes Chromoxyd über. Das Chromichromat löst sich leicht in Säuren auf; aus den Lösungen fällen Alkalien Chromhydroxyd, während ein Chromat in Lösung bleibt. Beim Erwärmen mit Salzsäure entweicht Chlor; mit Ammoniak digerirt, gibt es eine gelbe Flüssigkeit von entstandenem Ammoniumchromat.

Um die Verhältnisse zu bestimmen, unter denen sich das Kaliumchromat vollständig fällen lässt, wurden Salzlösungen von bestimmten Concentrationen dargestellt. 2,945 g Kaliumdichromat wurden in 300 cc Wasser gelöst. Von Natriumthiosulfat habe ich 4,96 g in gleichem Volumen Wasser, also auch in 300 cc, in Lösung gebracht.

¹⁾ E. Kopp, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1864, S. 233.

²⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. **156**, 90. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. zu Berlin **4**, 58.

Bei den Versuchen wurde folgendermaassen verfahren:

Für jeden Versuch wurden 25 cc Kaliumdichromatlösung abgemessen. Das aufgelöste Kaliumdichromat entspricht 0,1273 g Cr_2O_3 .

Zur Kaliumdichromatlösung wurde Natriumthiosulfatlösung von obiger Concentration in verschiedenen Volumen zugesetzt. Beim Fällen wurde beobachtet, dass nicht nur die Menge von Natriumthiosulfat, sondern auch die Dauer, wie lange die Flüssigkeit im Kochen gehalten wird, von Einfluss auf die Bildung und auch auf das Quantum des ausgeschiedenen Niederschlages ist. Je länger die Lösungen gekocht werden, desto mehr Chromichromat entsteht.

a) Die Flüssigkeit, welche beide Salzlösungen enthält, wurde 3 Minuten im Kochen gehalten. 25 cc Kaliumdichromatlösung wurden zum Kochen gebracht, und dann wurde von Natriumthiosulfatlösung zugesetzt:

Cubikcentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:	Der entstandene Niederschlag lieferte nach dem Waschen und Glühen (Cr_2O_3):
12,5	0,0135 g
25	0,0232 «
35,5	0,0300 «
50	0,0400 «
75	0,0425 «
100	0,0428 «
125	0,0480 «

b) Wenn die Flüssigkeit 5 Minuten im Kochen gehalten wurde, betrug das Gewicht des nach dem Glühen erhaltenen Chromoxyds (Cr_2O_3) in 6 Versuchen, wobei von der Natriumthiosulfatlösung 150 cc verwendet wurden

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
0,0630 g	0,0635 g	0,0780 g	0,0815 g	0,0800 g	0,0890 g

In allen diesen Fällen bleibt die Menge des gefällten Chroms unter der theoretischen.

Um mit dem Natriumthiosulfat alles Chrom als Chromichromat niederzufällen, wurden 25 cc derselben Kaliumdichromatlösung während des Kochens mit einem Ueberschuss von concentrirter Natriumthiosulfatlösung versetzt. Nach längerem Kochen setzte sich der braune Niederschlag zu Boden. Die Flüssigkeit war klar und farblos. Das Filtrat

war vollständig frei von Kaliumchromat. Die Zersetzung könnte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Das geglühte Chromoxyd wog:

I.	II.	III
0,1270 g	0,1270 g	0,1271 g

was dem Quantum 0,1273 g von Chromoxyd, welches in 25 cc Kaliumdichromatlösung enthalten ist, entspricht.

Die durchgeführten Arbeiten beweisen, dass unter geeigneten Bedingungen aus Kaliumdichromat alles Chrom als Chromichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$) gefällt und als Chromoxyd (Cr_2O_3) gewogen werden kann. Die angegebene Methode gibt sehr gute Resultate, ist in kürzester Zeit durchführbar, so dass sie zur quantitativen Bestimmung vollkommen geeignet ist.

Aehnliche Versuche, wie mit dem Kaliumdichromat, wurden auch mit dem Kaliumchromat durchgeführt.

Die Lösung von normalem Kaliumchromat ändert ihre Farbe nicht, auch wenn sie längere Zeit mit concentrirter Natriumthiosulfatlösung im Kochen erhalten wird. Gleichviel, ob die Lösungen mehr oder minder concentrirt sind, nie bildet sich ein Niederschlag.¹⁾

Hingegen bildet sich bei Gegenwart von Ammoniumchlorid nach kurzem Kochen ein brauner Niederschlag von Chromichromat. Der Niederschlag setzt sich schnell zu Boden. Die Anwesenheit von Ammoniak verräth sich durch einen starken Geruch und die alkalische Reaction der sich entwickelnden Dämpfe. Beim Filtriren des Niederschlags erhält man ein farbloses Filtrat, welches frei von Kaliumchromat ist.

Die Einwirkung der angegebenen Verbindungen auf einander lässt sich etwa durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:

Dass die Abscheidung des Chroms quantitativ erfolgt, wurde durch einige Bestimmungen bestätigt. Für die Versuche wurde eine Lösung von 3,884 g Kaliumchromat in 300 cc Wasser hergestellt.

25 cc dieser Lösung enthalten 0,3232 g K_2CrO_4 ,
entsprechend 0,1271 g Cr_2O_3 .

¹⁾ E. Kopp, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1864, S. 233.

Bei drei Versuchen wog das Chromoxyd

I.	II.	III.	Mittel
0,1260 g	0,1265 g	0,1270 g	0,1264 g.

Wenn anstatt des Ammoniumchlorids Natriumchlorid verwendet wird, so erzielt man keine Fällung. Hingegen unterstützt Magnesiumchlorid die Bildung von Chromichromat.

Zwei Versuche, die bei Benutzung von Magnesiumchlorid vorgenommen wurden, lieferten

I.	II.
0,1270 g	0,1265 g Cr_2O_3 .

welche Resultate der theoretischen Menge, die in 25 cc der früher genannten Kaliumchromatlösung enthalten ist, entsprechen.

Nach den Beobachtungen, die ich gemacht habe, zersetzt sich beim Kochen das Ammoniumchlorid in seine Bestandtheile, und zwar in Ammoniak und Salzsäure. Die freie Salzsäure verursacht die Ueberführung des Chromats in Kaliumdichromat, welches sich mit Natriumthiosulfat fällen lässt. Aehnliche Resultate erhielt ich mit Magnesiumchlorid, welches sich hydrolytisch zersetzt. Es genügt immer eine sehr geringe Menge der Substanz, um die Ueberführung des Chromats in Dichromat zu erzielen.

2. Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Chromoxydverbindungen.

Concentrirte Natriumthiosulfatlösung fällt aus der Chromchloridlösung nach längerem Kochen grünes Chromhydroxyd, welchem viel Schwefel beigemischt ist. Am Anfang der Reaction entweicht etwas Schwefelwasserstoff, welcher sich durch seinen Geruch verräth. Die Reaction könnte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Es ist nicht nothwendig, den erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Wasser von Schwefel zu befreien. Da das getrocknete Chromhydroxyd geglüht und in Chromoxyd übergeführt wird, verbrennt dabei auch der Schwefel. Das erhaltene Chromoxyd ist von schön grüner Farbe.

Die Versuche, welche sich auf die Bestimmung von Chromoxyd in Chromverbindungen beziehen, gaben folgende Resultate.

In einer Chromchloridlösung wurde das Chrom in 10 cc mittelst Ammoniaks als Chromhydroxyd gefällt. Nach dem Glühen wog das Chromoxyd 0,3754 g.

In demselben Volumen der genannten Lösung habe ich bei Anwendung von concentrirtem Natriumthiosulfat zur Ausfällung gefunden:

I.	II.	III.	IV.
0,2350 g	0,2400 g	0,238 g	0,2405 g Cr_2O_3 .

Nach den erzielten Resultaten lässt sich diese Methode für die quantitative Chrombestimmung nicht verwerthen.

Um das Fällen von Chromoxydsalzen zu unterstützen und zugleich zu beschleunigen, wurde zur Lösung von Chromchlorid ein bestimmtes Volumen vom Kaliumchromat von bekannter Concentration zugesetzt. Zugleich habe ich auch etwas Ammoniumchlorid zugefügt (für das Kaliumchromat). Als die Flüssigkeit zum Sieden erwärmt wurde, setzte ich eine heisse Natriumthiosulfatlösung dazu. Der entstandene Niederschlag setzte sich rasch zu Boden.

Bei dem angeführten Verfahren wurde alles Chrom als Chromhydroxyd ausgeschieden.

Zu den Versuchen wurde eine Chromchloridlösung verwendet. Das Chrom in 25 cc derselben Lösung, als Chromoxyd bestimmt, wog 0,178 g.

In der Kaliumchromatlösung, die zur Verwendung kam, wurde das Chrom als Chromoxyd bestimmt. 1 cc dieser Lösung enthielt 0,020 g Cr_2O_3 .

25 cc Chromchloridlösung + 1 cc	I.	II.
Kaliumchromatlösung gaben	0,166 g Cr_2O_3	0,165 g Cr_2O_3
	— 0,020 « «	— 0,020 « «
	0,146 g Cr_2O_3	0,145 g Cr_2O_3 .

3. Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Bleisalze.

Zu den Versuchen, welche ausgeführt wurden, um die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Bleisalze kennen zu lernen, wurde Bleinitratlösung verwendet.

Die kochende Lösung von Bleinitrat mit heisser, concentrirter Natriumthiosulfatlösung versetzt, gibt einen weissen Niederschlag ¹⁾, der erst nach langem Kochen eine graue Farbe annimmt. Die graue Farbe geht aber auch nach längerem Kochen der Flüssigkeit nicht in schwarz über.

¹⁾ Dr. H. Vohl, Journ. f. prakt. Chem. 67, 177; Annalen d. Chemie u. Pharm. 96, 242.

Auf diese Art kann das Blei in Bleisalzen in Form von Bleisulfid nicht gefällt werden.

Doch kann man dies in folgender Weise ausführen.

Die löslichen Bleisalze werden in Bleichlorid übergeführt, welches in heissem Wasser löslich ist. Setzt man zu heisser Bleinitratlösung heisse Kochsalzlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erwärmen in Lösung geht. Wird die Bleichloridlösung mit heisser Natriumthiosulfatlösung versetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag, der bei fortgesetztem Erwärmen gelb und später grau gefärbt wird. Nach 12 stündigem Stehen geht der graue Niederschlag in den schwarzen über; dabei entsteht Bleisulfid. Ein Theil des Bleies ist als Schwefelmetall ausgeschieden. Die Bildung des Sulfids könnte durch die nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden:

Die Versuche, welche nach der angegebenen Methode durchgeführt wurden, gaben Resultate, die man nicht als befriedigend bezeichnen kann.

Ganz andere Resultate erhielt ich, wenn ich bei der Ueberführung von Bleisalzen in Bleichlorid Ammoniumchlorid verwendete. Sobald zur warmen Bleisalzlösung Ammoniumchlorid zugesetzt ist, entsteht sofort ein weisser Niederschlag von Bleichlorid, der sich in der Flüssigkeit löst. Setzt man zu der heissen Bleichloridlösung eine heisse, concentrirte Natriumthiosulfatlösung, so entsteht im Augenblicke ein schwerer, schwarzer Niederschlag, der Klumpen bildet. Das Filtrat ist rein, farblos und vollkommen frei von Bleisalzen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

Angewandtes			Berechnetes
Bleinitrat	gab	Bleisulfid	Bleisulfid
0,4140 g		0,2973 g	0,2983 g
0,3045 «		0,2137 «	0,2198 «
0,3265 «		0,2288 «	0,2357 «

4. Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Quecksilberoxydsalze.

Eine warme Lösung von Quecksilberchlorid, mit Natriumthiosulfat versetzt, fängt sich langsam an zu trüben, und bald darauf entsteht ein

schwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid. Die Zersetzung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

In dem Filtrate befindet sich ausser der Schwefelsäure auch Tetrathionsäure.¹⁾

Um das Verhalten der Quecksilberchloridlösung zur Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen, wurden 2,6763 g Quecksilberchlorid in 100 cc Wasser gelöst. Im gleichen Volumen Wasser habe ich 2,4690 g krystallisiertes Natriumthiosulfat in Lösung gebracht.

Für die einzelnen Versuche wurden je 10 cc Quecksilberchloridlösung verwendet. Wenn in diesem Volumen alles Quecksilber als Quecksilbersulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, so muss sein Gewicht 0,2286 g betragen.

Versuche.

Zu 10 cc der Quecksilberchloridlösung wurden 10 cc Natriumthiosulfatlösung zugesetzt. Das erhaltene Quecksilbersulfid wog in 5 Proben:

I.	II.	III.	IV.	V.
0,2281 g	0,2290 g	0,2272 g	0,2289 g	0,2282 g.

Der Durchschnitt der durchgeführten Proben für 10 cc Quecksilberchloridlösung beträgt 0,2282 g Quecksilbersulfid. Da das berechnete Quantum des Quecksilbersulfids 0,2286 g macht, so ist die Differenz 0,0004 g. Die Differenz ist also so gering, dass die Natriumthiosulfatlösung anstatt des Schwefelwasserstoffes zur quantitativen Bestimmung von Quecksilberoxydsalzen verwendet werden kann.

Das Füllen mit Natriumthiosulfat hat grosse Vortheile vor dem mit Schwefelwasserstoff. Letzteres dauert sehr lange, während es mit der Natriumthiosulfatlösung schnell und ohne Belästigung beendet ist.

5. Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Silbersalze.

Silbersalze geben bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumthiosulfat einen weissen Niederschlag ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$), der beim Erwärmen gelb, braun und endlich schwarz wird.²⁾ Das schwarze Pulver setzt sich

1) Dr. H. Vohl, Annalen d. Chemie u. Pharm. **96**, 240; Journal f. prakt. Chemie **67**, 175 u. 177; G. Vortmannn, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2307.

2) Dr. H. Vohl, Annalen d. Chemie u. Pharm. **96**, 237; Journal f. prakt. Chemie **67**, 177.

rasch zu Boden. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

Eine Reihe von Versuchen wurde mit einer Lösung durchgeführt, welche in 100 cc 1,70 g Silbernitrat enthielt. Zugleich wurde eine Natriumthiosulfatlösung dargestellt, wobei 1,24 krystallisirtes Natriumthiosulfat in 100 cc Wasser gelöst wurden.

Analysen mit 10 cc Silbernitratlösung.

Berechnet							0,1203 g Ag ₂ S.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Gefunden	0,1200,	0,1185,	0,1185,	0,1197,	0,1203,	0,1200	Ag ₂ S.
Mittel							0,1195 g Ag ₂ S.

Vergleicht man dieses Resultat mit der berechneten Menge 0,1203 g, so kann man die Anwendung von Natriumthiosulfatlösung zur quantitativen Bestimmung von Silber empfehlen.

6. Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Nickelsalze und Kobaltsalze.

Die Nickelsalze geben mit Natriumthiosulfat einen schwarzen Niederschlag — Nickelmonosulfid (NiS). Je länger die Lösungen gekocht werden, desto mehr Nickelsulfid scheidet sich aus. Das Ausscheiden von Nickelsulfid unterstützt ein Zusatz von Ammoniak.

Aus den erhaltenen Resultaten ist aber ersichtlich, dass die Nickelsalze nur langsam und unvollständig durch Natriumthiosulfat gefällt werden.

Aehnliche Verhältnisse wie bei Nickelsalzen findet man auch bei Kobaltsalzen. Auch wenn die Natriumthiosulfatlösung concentrirt und im Ueberschuss vorhanden ist, scheidet sich nur ein Theil des Kobaltes als Kobaltmonosulfid (CoS) aus.

Die Flüssigkeit hat dann eine blaue Farbe. Wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so verändert sie die blaue Farbe in eine violette und später in eine rothe. Aus der Lösung scheidet sich mittelst Thiosulfatlösung weiter das Kobalt als Sulfid aus, welches zuweilen einen an den Wänden des Gefäßes fest anliegenden Ueberzug bildet.