Zur titrimetrischen Bestimmung des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat.

Von

F. W. KÜSTER und MAX GRÜTERS.

Das Kaliumwismutthiosulfat, $K_2Bi(S_2O_3)_3$, gehört zu den schwerer löslichen Kaliumsalzen. In verdünntem Alkohol ist seine Löslichkeit im Gegensatz zu dem analogen Natriumsalz so klein, daß der Gedanke nahe liegt, das Salz zur quantitativen Bestimmung des Kaliums neben Natrium zu benutzen, zumal wegen des Thiosulfatgehaltes die jodometrische Meßmethode Anwendung finden könnte. CARNOT¹ hat denn auch schon vor einer ganzen Reihe von Jahren eine hierauf gegründete Kaliumbestimmungsmethode ausgearbeitet und mit der Angabe veröffentlicht, daß sehr gute Resultate erhalten würden. Merkwürdigerweise ist nun die CARNOTSche Methode in keines der gebräuchlichen Lehrbücher der analytischen Chemie übergegangen, so daß wir die Idee für noch nicht bearbeitet halten mußten. Erst als wir schon eine Reihe von Versuchen angestellt hatten, fanden wir einen kurzen Hinweis auf die alte CARNOTSche Arbeit in LUNGES „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“,² jedoch wird die Methode hier nicht beschrieben und auch nichts über ihre Brauchbarkeit gesagt. Da nun unsere Vorversuche im Gegensatz zu den Angaben CARNOTS durchaus unzuverlässige Resultate gegeben hatten, so gaben wir trotz der scheinbaren Erledigung der Sache durch CARNOT unsere Arbeit nicht auf, sondern wir stellten noch sehr zahlreiche weitere Versuche an, indem wir teils streng nach den Vorschriften CARNOTS, teils unter anderen

¹ *Compt. rend.* 86 (1878), 480.

² Bd. I, (1899), S. 463.

Bedingungen arbeiteten. Nachdem sich die gänzliche Unbrauchbarkeit der Methode ergeben hatte, bemühten wir uns dann noch mit Erfolg, den Grund für die Fehler in den Resultaten aufzudecken.

Bringt man Lösungen von Natriumthiosulfat, Kaliumchlorid und Wismutchlorid in angemessenem Verhältnis zusammen, so entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der, namentlich auf Zusatz von Alkohol, kanariengelbe Krystalle von Kaliumwismutthiosulfat ausfallen, während aus einer kein Kalium enthaltenden Mischung auch bei weit stärkerem Alkoholzusatz nichts ausfällt.

Ist die Ausfällung der Kaliumsalze nur einigermaßen vollständig, bevor die Fällung der Natriumsalze beginnt, so läßt sich der Kaliumgehalt sehr leicht durch Titration des Thiosulfats mit Jod bestimmen, eventuell unter Benutzung einer empirisch gefundenen Korrektur. Und zwar kann man entweder den Kaliumniederschlag abfiltrieren, auswaschen, in Wasser lösen und in dieser Lösung das Thiosulfat bestimmen, oder man macht eine Resttitration, indem man mit abgemessenen Mengen einer eingestellten Thiosulfatlösung arbeitet und nach Fällung des Niederschlages einen bestimmten Teil des Filtrats auf Hyposulfit titriert. CARNOT scheint nur nach der ersten Methode gearbeitet zu haben, wir haben es auf beide Arten versucht, unter vielfacher Abänderung der Fällungsart, der Mengen und Konzentrationsverhältnisse, des Alkoholzusatzes, alles ohne richtige Zahlen zu erhalten.

Aus den zahlreichen Versuchen mögen einige typische als Beleg angeführt werden.

Was zunächst die Lösungen betrifft, so wurde mit 0.1, 0.2, 0.5 und 1.0 normalem Thiosulfat¹ und Kaliumchlorid gearbeitet. Zur Titration des Thiosulfats gelangte eine 0.1 norm. Jodlösung zur Anwendung. Bei einer Anzahl von Versuchen wurde abgewogenes festes Wismutchlorid in wenig überschüssiger Thiosulfatlösung durch Schütteln gelöst. Es löst sich dabei leicht fast vollständig zu einer gelben Flüssigkeit, die sich nach längerer oder kürzerer Zeit unter Abscheidung von Schwefelwismut zersetzt. Bei anderen Versuchen wurde das Wismutchlorid in alkoholischer Lösung zugesetzt. Die Lösung wurde erhalten durch Auflösen von 20 g Wismutchlorid in 20 ccm verdünnter Salzsäure und Auffüllen mit absolutem Alkohol auf 200 ccm.

Die Fällungen wurden meistens so gemacht, daß zu der Na-

¹ Die 0.5 *n*-Thiosulfatlösung hatte den Korrektionsfaktor 0.984.

triumwismutthiosulfatlösung die Kalilösung gefügt und dann mit Alkohol nach und nach unter öfterem Schütteln (zur Erlangung besserer Krystalle) bis zur Marke aufgefüllt wurde. Die Lösung und die abgeschiedenen Krystalle blieben meistens $\frac{1}{4}$ Stunde lang, oft länger unzersetzt. Zersetzten sie sich früher, so wurde die Bestimmung nicht benutzt. Sind die Krystalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, so zersetzen sie sich nicht mehr, trocken scheinen sie unbegrenzt haltbar zu sein. Bei schnellem Arbeiten hat man also genügend Zeit für alle Operationen. Die Lösung zersetzt sich um so schneller, je saurer sie ist, ein gewisser Säuregehalt läßt sich aber wegen der Hydrolyse des Wismutsalzes nicht vermeiden. Versuche, nach Angaben der Literatur „neutrale“ alkoholische oder wässrige Wismutlösungen zu erhalten, gelangen nicht, wie auch die Theorie voraussehen läßt.

Titriert man nun eine Wismutthiosulfatlösung mit Jod, so ist der Umschlag fast nicht zu erkennen, da er auch bei Zusatz von viel Stärke allmählich von gelb in braun übergeht. Es beruht dies auf der Bildung von nicht ionisiertem gelbem Wismutjodid. CARNOT gibt schon an, daß durch Zusatz von rauchender Salzsäure der Umschlag viel schärfer werde, nämlich von schwach gelb in tief braunviolett. Da diese Wirkung auf die zugefügten Chlorionen zurückzuführen ist, indem sich nach dem Massenwirkungsgesetz hauptsächlich farbloses, nichtionisiertes Wismutchlorid bildet, so haben wir die Salzsäure mit gleichem Erfolg durch konzentrierte Natriumchloridlösung ersetzt, die den Vorteil hat, nicht auf das Thiosulfat zersetzend einzuwirken. Übrigens ergaben Versuche, daß auch schon stark zersetzte (braun gefärbte) Lösungen ihren Titer nur wenig verändert hatten.

Aus der folgenden Tabelle kann man klar die verschiedenen Einflüsse, welche Änderung der Konzentration und des Alkoholzusatzes ausüben, erkennen.

Unter I. ist angegeben, in welchen Mengenverhältnissen die Salze miteinander vermischt und dann mit Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt wurden.

Unter II. findet man, wieviel Kubikzentimeter Alkohol in 100 ccm des so erhaltenen Gemisches waren.

Unter III. sind die Kubikzentimeter 0.1 Jodlösung eingetragen, welche zur Rücktitration von 20 ccm der Mischung hätten verbraucht werden müssen, wenn das Kaliumsalz glatt und quantitativ ausgefallen wäre; IV. gibt die wirklich verbrauchten Kubikzentimeter

Jodlösung, V die Differenz des wirklichen und des theoretischen Verbrauches.

Nr.	I				II	III	IV	V
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	BiCl_3	KCl	H_2O				
1	10 ccm 0.5 n	0.4 g	20 ccm 0.1 n	—	70	5.85	5.68	-0.17
2	10 „ 0.5 „	0.4 „	25 „ 0.1 „	—	65	4.83	5.21	+0.38
3	10 „ 0.5 „	0.4 „	5 „ 0.5 „	10 ccm	75	4.83	2.73	-2.10
4	15 „ 0.5 „	0.6 „	10 „ 0.5 „	—	75	4.75	2.04	-2.71
5	7 „ 0.5 „	0.35 g	5 „ 0.5 „	18 ccm	75	1.89	1.70	-0.19
6	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	18 „	75	1.89	1.84	-0.05
7	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	23 „	70	1.89	2.74	+0.85
8	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	23 „	70	1.89	2.13	+0.24
9	7 „ 0.5 „	0.35 „	5 „ 0.5 „	23 „	70	1.89	2.37	+0.48
10	20 „ 1.0 „	20 ccm	15 „ 1.0 „	—	77	10.0	5.40	-4.60
11	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	20 ccm	57	10.0	10.5	+0.5
12	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	20 „	57	10.0	10.35	+0.35
13	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	20 „	57	10.0	11.62	+1.62
14	20 „ 1.0 „	20 „	15 „ 1.0 „	10 „	67	10.0	7.45	-2.55

Bei den Versuchen 1—9 wurden die abgewogenen Mengen festes Wismutchlorid in der Thiosulfatlösung aufgelöst, bei Versuch 10—14 jedoch fand die oben definierte alkoholische Wismutlösung Anwendung. Die Niederschläge wurden abfiltriert und mit einem Teile des Filtrates Resttitrationen ausgeführt.

Bei den jetzt folgenden Versuchen jedoch wurde genau nach CARNOTS Vorschrift gearbeitet, d. h. mit einer Thiosulfatlösung von 200 g Salz im Liter und der alkoholischen Wismutlösung. Der Niederschlag wurde im Goochtiiegel abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, im Tiegel gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt und 20 ccm dieser Lösung mit Jod titriert. Bei diesen direkten Versuchen (15—17) bedeutet also ein Mehrverbrauch von Jod gegen die Theorie eine zu starke Ausfällung, während bei den Versuchen 1—14 infolge der Restanalyse die Verhältnisse umgekehrte waren.

Nr.	I				II	III	IV	V
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	BiCl_3	KCl	Alkohol				
15	10 ccm	10 ccm	5.0 ccm 1.0 n	50 ccm	79	10.0	13.08	+3.08
16	10 „	10 „	5.0 „ 1.0 „	25 „	68	10.0	11.48	+1.48
17	10 „	10 „	5.0 „ 1.0 „	15 „	60	10.0	11.60	+1.60

Die Versuche lassen deutlich erkennen, daß bei geringem Alkoholzusatz (Versuche 2, 7, 8, 9, 11, 12, 13) nicht alles Kaliumsalz

gefällt wird, daß aber bei Zusatz von mehr Alkohol ständig mehr Wismutthiosulfat ausfällt, als es dem Kaliumgehalt entspricht (Versuche 1, 3, 4, 5, 6, 10, 14). Eine empirische Feststellung der Alkoholmenge, durch welche gerade alles Kalium ausgefällt würde, ist darum unmöglich, weil bei verschiedenen Mengen Kalium die nötigen Alkoholmengen auch verschieden sind. Andererseits bewirkt bei gleicher Salzkonzentration unter Umständen ein geringerer Alkoholzusatz eine stärkere Fällung (Versuche 16, 17).

Noch schlimmer aber ist der Umstand, daß selbst bei vollständig gleichen Parallelversuchen die erhaltenen Resultate stark verschieden sind (Versuche 5, 6; 7, 8, 9; 11, 12, 13), daß also der Niederschlag eine ungleichmäßige, von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängige Zusammensetzung hat. Da die erhaltenen Krystalle immer ein gutes, vollständig homogenes Aussehen hatten, so lag die Vermutung nahe, daß die verschiedene Zusammensetzung auf einer vermutlich isomorphen Beimengung von Natriumsalz beruhe; ist es doch eine bekannte Tatsache, daß komplexe, hochmolekulare Kalium- und Natriumsalze im Gegensatz zu den einfachen Salzen isomorphe Mischkrystalle zu bilden vermögen. Ist dies auch in unserem Falle zutreffend, so muß die Zusammensetzung des Niederschlages mit der Zusammensetzung der Lösung variieren, d. h. zu jeder Lösung von bestimmter Zusammensetzung gehört ein Bodenkörper von bestimmter Zusammensetzung. Durch zufällige kleine Änderungen bei der Fällung könnte der zuerst ausfallende Körper eine andere Zusammensetzung haben, als dem Gleichgewicht entspricht, müßte sich aber bei andauernder Berührung mit der Lösung in einen Körper von konstanter Zusammensetzung umwandeln. Vorausgesetzt ist dabei, daß die isomorphe Mischung stabil ist, also die kleinere Löslichkeit hat, und daß die Mischungsreihe vollständig ist. Wäre sie unvollständig in der Art, daß sich immer nur einige Prozente des einen Körpers im anderen lösen, so würden zu einer Lösung bestimmter Zusammensetzung zwei Endmischungen konstanter Zusammensetzung gehören und beliebige Mischungen dieser Endmischungen mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht sein, so daß der Bodenkörper eine ganz inkonstante Zusammensetzung haben würde.

Es lag nicht in unserer Absicht, näher zu untersuchen, welcher der theoretisch möglichen Fälle hier vorliegt. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Wismutthiosulfate würden die experimentellen Schwierigkeiten auch sehr groß, vielleicht unüberwindlich sein, weil die Zersetzung zu schnell eintritt, als daß man sicher sein könnte,

den Gleichgewichtszustand schon erreicht zu haben. Für unseren Zweck genügte der Nachweis, daß überhaupt Natriumsalze dem Niederschlag isomorph beigemengt seien, da sich hierdurch alle Fehler und Unregelmäßigkeiten erklären würden und gleichzeitig die Unmöglichkeit erwiesen wäre, diese Methode der Kaliumbestimmung jemals zu einer praktisch anwendbaren zu machen.

Der Nachweis wurde nun in folgender Weise geführt: 20 ccm Thiosulfatlösung und 20 ccm Wismutlösung (als Lösungen dienten die CARNOTSchen Thiosulfat- und Wismutlösungen) geben zusammen keinen Niederschlag. Auf Zusatz von 15 ccm 1.0 norm. Kaliumchloridlösung entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag ohne weiteren Alkoholzusatz. Es wurde auch kein Alkohol mehr hinzugefügt, trotzdem CARNOT zur völligen Ausscheidung noch einen Zusatz von 100—150 ccm Alkohol vorschreibt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit Wasser, dann einige Male mit verdünntem Alkohol gewaschen und jetzt nach und nach auf dem Filter in zwei Fraktionen gelöst. Konnte in der ersten Fraktion ein eventueller Natriumgehalt noch von adhärierendem Natriumsalz herrühren, so war dies bei der zweiten Fraktion ganz ausgeschlossen, eventuell doch noch vorhandenes Natriumsalz mußte in fester Lösung vorhanden gewesen sein.

Aus den Lösungen wurde zunächst das Wismut durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat zur Abscheidung des Schwefels gekocht, nochmals filtriert und unter Zusatz von Überchlorsäure zur Abscheidung des Kaliums auf dem Wasserbade eingedampft.¹ Die Krystalle wurden dann mit wenig Wasser angerieben und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumkarbonat versetzt, abermals eingedampft und mit Alkohol mehrfach ausgezogen und abfiltriert; das Filtrat wieder eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit einer filtrierten Lösung von Kaliumpyroantimoniat versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich die charakteristischen Kryställchen von Natriumpyroantimoniat ausgeschieden, und zwar in beiden Fraktionen ungefähr gleich viel. In gleicher Weise wurde festgestellt, daß das zugesetzte Kaliumkarbonat keine nachweisbaren Mengen Natrium enthielt.

Hiermit war also der Nachweis erbracht, daß Natrium dem Niederschlag isomorph beigemengt ist, lange bevor es etwa durch

¹ Über die notwendigen Kautelen beim Nachweis von Natrium als Natriumpyroantimoniat vergl. FRESSENIUS, Qual. Analyse.

zu großen Alkoholzusatz gefällt werden würde, und damit ist die Unmöglichkeit einer Kaliumbestimmung nach dieser Methode erwiesen. Wie CARNOT seine guten Resultate erhalten hat, kann um so weniger verstanden und nachgeprüft werden, als er keine einzige Beleganalyse angibt.

Vorstehende Untersuchung wurde in den Monaten Januar bis März 1903 ausgeführt und zwar vom analytischen Gesichtspunkte aus. Eine nähere Untersuchung der sonstigen Eigenschaften des Natrium- und Kaliumwismutthiosulfats lag nicht in unserer Absicht. Nähere Angaben hierüber finden sich in einer nachher erschienenen Arbeit von O. HAUSER: „Über Wismutalkalithiosulfate.“¹ Die meisten Angaben des Autors können wir nach eigenen Beobachtungen bestätigen. Aufser der Bemerkung, daß die Methode zur Kaliumbestimmung ungeeignet sei, geht HAUSER auf die analytische Seite der Sache nicht ein, so daß sich die Arbeiten nicht weiter berühren.

¹ *Z. anorg. Chem.* 35, 1.

Clausthal, Chem. Institut der Bergakademie, Juli 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1903.