

# Über das Schmelzen des Natriumthiosulfats, ein Beitrag zur Kenntniss der Hydrate.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

Mit 2 Figuren im Text.

Wenn sich eine krystallwasserhaltige Substanz oder ein anderes analog aufgebautes krystallisiertes System infolge von Temperatursteigerung in ein homogen bleibendes flüssiges System umwandelt, so kann es sich hierbei um eine einfache Schmelzung handeln, d. h. um eine glatte Verwandlung des Krystalles in eine chemisch einheitliche Flüssigkeit, es kann aber auch das flüssige System als wechselseitige Lösung von Zerfallprodukten charakterisiert sein. Wenn nun auch viele Anzeichen dafür sprechen, daß die Schmelzung krystallwasserhaltiger Salze keine einfache Schmelzung ist,<sup>1</sup> so ist andererseits die Zahl der Fachgenossen doch immer noch groß, welche sich von der Annahme nicht frei machen können, daß die „Hydrate“ der Salze nicht nur im gelösten, sondern auch im geschmolzenen Zustande fortexistieren, wenigstens wenn zur Schmelzung keine wesentliche Temperatursteigerung erforderlich ist, wie etwa bei dem Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , das sich schon bei wenig über  $50^\circ$  verflüssigt. Wir hielten es deshalb nicht für überflüssig, einen weiteren, gelegentlich einer Übung gewonnenen, kleinen Beitrag zur Klärung der Sachlage beizusteuern.

Wenn das „Hydrat“  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  beim Schmelzen erhalten bleibt, so muß sich die Schmelze als chemisches Individuum charakterisieren, Systeme aber, welche außer diesem Hydrat noch einen der Komponenten  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  im Überschufs enthalten, sind dann Lösungen der überschießenden Komponente in dem Hydrat. Nun löst das geschmolzene Thiosulfat sowohl Wasser als auch das wasserfreie Salz sehr leicht auf; es lassen sich deshalb die Eigenschaften solcher Lösungen, die wasserfreies Salz und Wasser in wechselnden Verhältnissen enthalten, messend verfolgen. Trägt man

---

<sup>1</sup> Vergl. W. NERNST: „Theoretische Chemie“ (2. Aufl.), S. 584.  
Z. anorg. Chem. XXI.

dann die erhaltenen Maßzahlen in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, etwa derart, daß die Molekeln Wasser, welche in der Schmelze auf eine Molekel Thiosulfat kommen, die Abscissen, die Maßzahlen aber die Ordinaten sind, so muß in bekannter Weise der Verlauf des Kurvenzuges darüber Aufschluß geben, ob die Verflüssigung des krystallwasserhaltigen Thiosulfats durch Wärmezufuhr eine einfache Schmelzung ist, oder nicht.

Denn ist ersteres der Fall, so ist die verflüssigte Substanz  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  eine einheitliche Flüssigkeit, in welcher zwei Reihen von Lösungen zusammentreffen, nämlich Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}$  resp.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in dem Hydrat. In dem Kurvenzug muß deshalb der dem Hydrat entsprechende Punkt als der Schnittpunkt zweier Kurven auftreten, deren jede einer der beiden in dem Hydrat unendlich verdünnt werdenden, ganz verschiedenen Lösungen angehört. Ist jedoch das „Hydrat“ in seiner Schmelze mehr oder weniger in seine Komponenten zerfallen, so erscheint es nicht als Lösungsmittel zweier ganz verschiedener Reihen von Lösungen, sondern vielmehr als Glied in einer unendlich großen Anzahl von ihre Zusammensetzung kontinuierlich ändernden Lösungen. Deshalb kann auch der dem Hydrat entsprechende Punkt des Kurvenzuges kein ausgezeichneter sein, er muß mit den anderen einer Kurve angehören.

Als eine bequem und sehr exakt zu messende Eigenschaft des geschmolzenen Thiosulfats wählten wir seine elektrische Leitfähigkeit, die mittels des Telephons nach der KOHLRAUSCH'schen Methode gemessen wurde. Wegen der großen Leitfähigkeit der Schmelzen bedienten wir uns einer Tauchelektrode von großem Widerstande, die folgendermaßen konstruiert war. Ein etwa 1 cm weites Glasrohr wurde an einem Ende zu einem einige Centimeter langen, engen Röhrchen ausgezogen. In den weiten Teil, dicht über der Verjüngung, wurde eine platinierte, zum Cylinder aufgerollte Platinelektrode eingesenkt, eine gleiche Elektrode wurde der ersten gegenüber um die Aussenseite der Röhre gelegt. Beide waren natürlich fixiert. In normaler Chlorkaliumlösung ergab diese Tauchelektrode einen Widerstand von 1161.4 Ohm.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten geschmolzenen Thiosulfats von verschiedenem Wassergehalt wurde nun folgendermaßen verfahren.

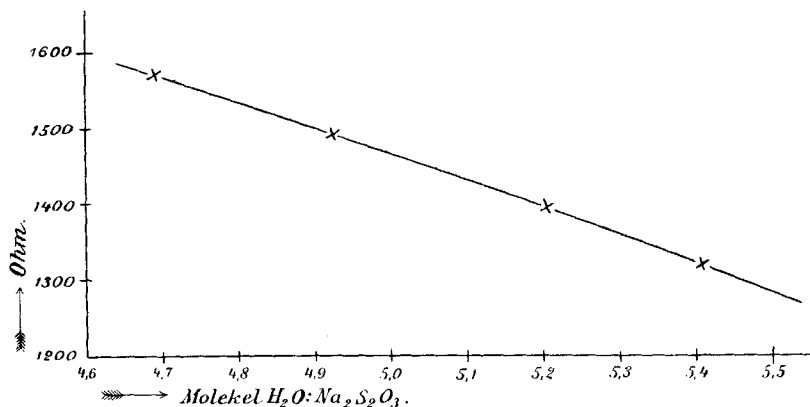
In einem Becherglase wurden 339.7 g krystallisiertes Thiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , bei  $60^\circ$  im OSTWALD'schen Thermostaten geschmolzen und 46.2 g Wasser hinzugegeben. Ein durch die Flüssigkeit hindurchgetriebener Luftstrom mischte dieselbe dauernd gut durch und

beschleunigte außerdem in erwünschter Weise das Verdampfen des Wassers. Von Zeit zu Zeit wurde nun die Leitfähigkeit mit Hilfe der Tauchelektrode bestimmt und die Zusammensetzung durch Wiegen des Becherglases ermittelt. Die erste Messung wurde bei der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6.65\text{H}_2\text{O}$ , die letzte bei  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4.69\text{H}_2\text{O}$  ausgeführt. In der Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

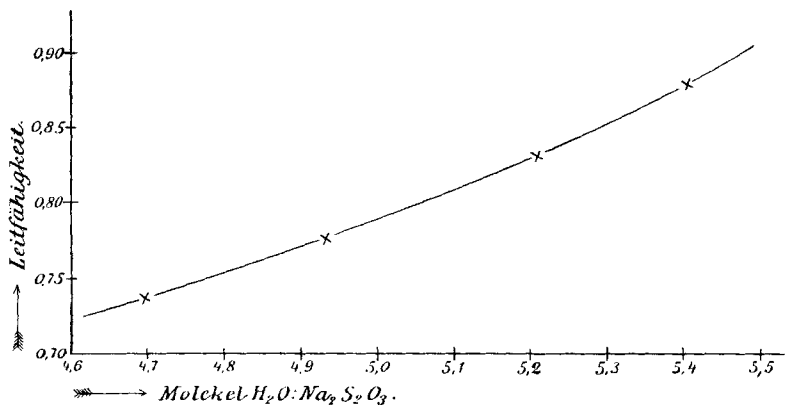
I.	II.	III.	IV.
Mol. $\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Widerstand in Ohm	Leitfähigkeit, norm.-KCl als Einheit	Verhältnis I:III
6.65	1074.8	1.081	6.15
6.39	1105.7	1.050	6.09
6.25	1133.7	1.024	6.10
6.13	1155.8	1.005	6.10
5.79	1204.9	0.964	6.01
5.60	1255.7	0.925	6.12
5.41	1320.2	0.880	6.15
5.21	1396.2	0.832	6.26
4.93	1493.6	0.778	6.34
4.69	1575.1	0.737	6.36

Am interessantesten sind die vier letzten Resultate, weil die hier zu Grunde liegenden Schmelzen in ihrer Zusammensetzung das „Hydrat“  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  einschließen. Sie sind deshalb in der Figur graphisch dargestellt.

#### I. Widerstandskurve.



## II. Leitfähigkeitskurve.



Wie ersichtlich, gehören die vier Punkte durchaus einer Kurve an, von einem Knicke bei der Zusammensetzung  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  ist keine Andeutung vorhanden. Die Verflüssigung des krystallwasserhaltigen Thiosulfats beim Erwärmen ist demnach keine einfache Schmelzung; die „Bindung“ zwischen dem Salz und dem Wasser ist mit der Krystallstruktur verschwunden.

Zum Schluß soll noch auf die interessante Konstanz des Verhältnisses I:III in Spalte IV hingewiesen werden: die Leitfähigkeit der Schmelze ist proportional ihrem Wassergehalt.

*Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, 12. August 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1899.