

428. G. Vortmann: Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats zu Säuren und Metallsalzen.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Seit einer Reihe von Jahren habe ich das Verhalten des Natriumthiosulfats zu Metallsalzen zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht, und war meine Aufmerksamkeit auch darauf gerichtet, die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren und die Einwirkung dieser Zersetzungsproducte auf Metallsalze eingehend zu prüfen.

Vor Kurzem erschien nun in diesen Berichten¹⁾ eine Arbeit, welche ebenfalls die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren behandelt; da Verfasser zu anderen Resultaten gelangte, auch über die Zersetzung der Thioschwefelsäure eine Ansicht entwickelte, welche von der meinigen wesentlich abweicht, glaubte ich mit der Veröffentlichung meiner bisher erhaltenen Resultate nicht mehr warten zu sollen.

Vaubel nimmt in der angeführten Arbeit an, dass die durch Säuren in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure zunächst in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure zerfällt; die Schwefelabscheidung und Entwicklung von Schwefeldioxyd erklärt er damit, dass diese ihre Entstehung der gegenseitigen Einwirkung der beiden Säuren verdanken.

Die Bildung der Schwefelsäure beweist er damit, dass er bei der Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren stets Spuren von Schwefelsäure nachweisen konnte, wie auch durch das Auftreten dieser Säure bei der Zersetzung des Silberthiosulfats.

Vaubel stellte seine Versuche in der Weise an, dass er eine gewogene Menge Natriumthiosulfat in einem grossen Kolben mit Säuren verschiedener Concentration zusammenbrachte und im verschlossenen Gefäss, bald in der Kälte, bald in der Wärme einige Stunden stehen liess, hierauf mit Wasser verdünnte und die Menge der Zersetzungsproducte bestimmte. Gegen diese Methode lässt sich aber einwenden, dass die Zersetzungsproducte, da sie längere Zeit mit einander in Berührung bleiben, auch auf einander einwirken können, dass ferner durch Anwendung concentrirter Säuren, besonders der Schwefelsäure, Nebenreactionen stattfinden können.

Bei meinen Versuchen versetzte ich die wässrige Lösung des Natriumthiosulfats mit der verdünnten Säure oder der Lösung eines Metallsalzes in einem Kölbchen, erhitze hierauf zum Kochen, um das Schwefeldioxyd auszutreiben und bestimmte im Rückstande die übrigen bei der Zersetzung entstandenen Producte. Hierbei wandte ich bald

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1686. W. Vaubel: »Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren«.

einen Ueberschuss an Natriumthiosulfat, bald an Säure bezw. Metallsalz an und erleichterte die Verjagung des Schwefeldioxyds durch Einleiten von Kohlendioxyd oder Wasserstoff, indem ich diese Gase von Anfang an in langsamem Strome durch die Flüssigkeit streichen liess, um dadurch auch einer Oxydation des Schwefeldioxyds durch den Sauerstoff der Luft vorzubeugen.

Ich gelangte so zu ganz anderen Resultaten als Vaubel; dieselben gestatten mir anzunehmen, dass die Zersetzung der freien Thioschwefelsäure zunächst nach folgender Gleichung vor sich geht:



Welche Endproducte erhalten werden, hängt von verschiedenen Umständen ab; der Sauerstoff wirkt entweder auf den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel ein, wobei Schwefeldioxyd entweicht, oder es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und das Schwefeldioxyd wird zu Schwefelsäure oxydirt; drittens kann der Sauerstoff auch auf noch unzersetzte Thioschwefelsäure unter Bildung von Tetrathionsäure einwirken.

In der Regel entweicht, wenn man eine verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat mit Salzsäure erwärmt, anfangs ein wenig Schwefelwasserstoff; bei einer concentrirteren Lösung wird letzterer kaum bemerkt, da die geringe Menge desselben durch den Ueberschuss an Schwefeldioxyd sofort im Kölbchen zersetzt wird, was man daran bemerkt, dass die Wände desselben sich über der Flüssigkeit mit einem dünnen Anflug von Schwefel bedecken. Es wird mithin ein Theil des Schwefelwasserstoffs auch durch das Schwefeldioxyd unter Schwefelabscheidung zersetzt; wahrscheinlich findet aber diese Reaction nicht in der Flüssigkeit statt, sondern ausserhalb derselben, da sonst die Menge des im freien Zustande abgeschiedenen Schwefels eine grössere sein müsste, als sie thatsächlich gefunden wird.

Einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt man sehr häufig, wenn man ein Metall aus seiner Lösung durch Natriumthiosulfat als Sulfid ausfällt, besonders deutlich bei Quecksilberoxyd- und -oxydulsalzen.

Bei der Zersetzung einer rein wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat durch verdünnte Salzsäure sind freier Schwefel, Schwefeldioxyd und Tetrathionsäure nebst Spuren von Pentathionsäure die einzigen Zersetzungsproducte, Schwefelsäure konnte ich in keinem Falle nachweisen. Wenn Spuren von letzterer aufzufinden sind, so rühren diese von einer geringen Verunreinigung des Natriumthiosulfats durch Natriumsulfat her; bei Anwendung von ganz reinem Salz bemerkt man beim Kochen mit Salzsäure niemals eine Spur Schwefelsäure. Die Prüfung des käuflichen Natriumthiosulfats auf Schwefelsäure bietet einige Schwierigkeiten, da eine grosse Menge Thiosulfat die

Erkennung mittelst Chlorbaryum beeinträchtigt. Man verfährt am besten so, dass man die Thiosulfatlösung mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titrirt, bis ein Tropfen der letzteren die Flüssigkeit eben gelblich färbt, hierauf säuert man schwach mit Salzsäure an und prüft mit Chlorbaryum. Ein grosser Ueberschuss von Jod und Erwärmung sind zu vermeiden, da hierdurch erst Schwefelsäure entstehen könnte.

Die Bildung der Pentathionsäure bei der Zersetzung von Thio-sulfaten durch Säuren wurde schon von G. Chancel und E. Diacon¹⁾ beobachtet und wundere ich mich sehr, dass Vaubel gar nichts hiervon erwähnt, da bei jenen Versuchen, wo er nicht gerade mit concentrirten Säuren arbeitete, die Bildung von Polythionsäuren sicher zu erwarten war.

Versetzt man die Lösung des Natriumthiosulfats mit einem Metallsalz und kocht die neutrale oder schwach angesäuerte Flüssigkeit, so hängt es von dem betreffenden Metall ab, welche Zersetzungsproducte auftreten; bildet dasselbe keine Schwefelverbindung, z. B. Aluminium, so fällt es als Hydroxyd, mit Schwefel gemengt, nieder, und die Zersetzung verläuft so, wie bei Anwesenheit einer verdünnten Säure allein. Bildet jedoch das Metall ein in verdünnten Säuren unlösliches Sulfid, z. B. Kupfer, Silber u. a., so entsteht Schwefelsäure, und zwar bei den angeführten Metallen die theoretisch berechnete Menge, indem aller Schwefelwasserstoff zur Fällung des Metalls verbraucht wird. Tetrathionsäure entsteht nur dann, wenn das Metalloxyd eine Reduction erfährt, z. B. Kupferoxydsalz zu Oxydulsalz, oder das Natriumthiosulfat im Ueberschuss vorhanden ist. Bei einigen Metallen (Arsen, Antimon, Zinn) erhält man einen Niederschlag von Schwefelmetall, es entweicht Schwefeldioxyd, die Flüssigkeit enthält aber nur sehr wenig Schwefelsäure, mitunter kaum bemerkbare Spuren, hingegen viel Tetra-, in einigen Fällen auch erhebliche Mengen von Pentathionsäure.

Was meine Versuche anbetrifft, so theile ich dieselben hier nur im Auszuge mit, indem ich mir eine ausführliche Mittheilung für später an anderem Orte vorbehalte.

1. Verhalten des Natriumthiosulfats zu Salzsäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Natriumthiosulfat nach folgender Gleichung zersetzt:



Gleichzeitig entsteht etwas Tetrathionsäure und zwar werden bisweilen 20 pCt. des angewandten Thiosulfats in Tetrathionsäure verwandelt; Spuren von Pentathionsäure sind ebenfalls nachweisbar. Die Menge des in freiem Zustande abgeschiedenen Schwefels ist, obiger

¹⁾ Compt. rend. 56, 710. Journ. für prakt. Chem. 90, 55 (1863).

Gleichung entsprechend, gleich derjenigen des im Schwefeldioxyd enthaltenen Schwefels. Berechnet man die Procente des abgeschiedenen Schwefels auf die wirklich zersetzte Menge Natriumthiosulfat, indem man das in Tetrathionat übergeführte Thiosulfat von der im Versuche angewandten Menge in Abzug bringt, so erhält man nahezu die theoretisch berechnete Zahl.

Obige Zersetzungsgleichung verlangt für 100 Gewichts-Theile krystallisirtes Thiosulfat 12.91 Gewichts-Theile freien Schwefel. Meine Versuche ergaben folgende Resultate (die Menge des als Schwefeldioxyd verflüchtigten Schwefels wurde aus der Differenz berechnet):

Procente des ganzen in Reaction getretenen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			Procente des zersetzten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ freier Schwefel
freier S	S als SO_2	S als $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	
11.73	11.67	2.43	12.96
10.765	10.24	4.82	13.20
11.63	—	—	—
11.60	12.01	2.22	12.69
11.63	—	—	—

Es ist gleichgiltig, ob das Natriumthiosulfat oder die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Die Reaction erleidet eine geringe Veränderung, wenn gewisse Salze der Alkalien oder alkalischen Erden zugegen sind. Jodkalium bewirkt, dass die Menge des abgeschiedenen Schwefels etwas grösser wird; gleichzeitig giebt es Veranlassung zur Bildung von Schwefelsäure. In zwei Versuchen wurden 12.64 und 12.97 pCt. Schwefel in freiem Zustande, berechnet auf die Gesamtmenge des angewandten Thiosulfates erhalten, ferner 1.26 und 0.89 pCt. Schwefel, welche in Schwefelsäure übergeführt worden waren.

2. Verhalten zu Aluminiumchlorid. Eine neutrale Lösung desselben zersetzt das Natriumthiosulfat genau so, wie verdünnte Salzsäure. Es scheidet sich Aluminiumhydroxyd, mit Schwefel gemengt, ab und die Lösung enthält Tetrathionsäure, aber keine Spur von Schwefelsäure. Die Menge des in Tetrathionsäure übergeführten Schwefels betrug in zwei Versuchen 3.25 und 4.25 pCt. des angewandten Natriumthiosulfats. Die Zersetzung geht somit nach folgender Gleichung vor sich:

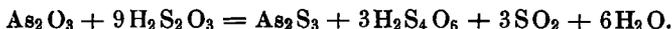


Zu Beginn der Zersetzung entweicht stets ein wenig Schwefelwasserstoff. Bei Anwesenheit von Jodkalium findet auch hier Bildung von Schwefelsäure statt.

3. Verhalten zu Kupfersulfat. Das Verhalten der Kupfersalze zu Natriumthiosulfat habe ich im vorigen Jahre¹⁾ bereits ausführlich besprochen; ich will hier nur erwähnen, dass die Bildung von freier Schwefelsäure bei der Zersetzung des Kupfernatriumthiosulfats dazu benutzt werden kann, die Menge des in Lösung gewesenen Kupfers auf acidimetrischem Wege zu bestimmen. Diesbezügliche Versuche haben mir sehr gute Resultate ergeben und bin ich gegenwärtig mit der weiteren Ausarbeitung dieser maassanalytischen Methode beschäftigt.

4. Verhalten zu Quecksilbersalzen. Bei genügender Menge von Thiosulfat erhält man Schwefelmetall; die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit enthält viel Schwefelsäure, wenig Tetra-, keine Pentathionsäure.

5. Verhalten zu arseniger und zu Arsensäure. Das Arsen wird bei genügendem Ueberschuss an Thiosulfat vollständig als Sulfid gefällt; bei Anwesenheit von arseniger Säure ist in der filtrirten Flüssigkeit hauptsächlich Tetrathionsäure, nebst Spuren von Pentathionsäure enthalten. Schwefelsäure entsteht nicht oder nur in geringen Spuren. Ist zu wenig Natriumthiosulfat vorhanden, so bleibt ein Theil der arsenigen Säure in Lösung und die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Zwei Drittel des vorhandenen Schwefels sollen mithin in Tetrathionat übergeführt werden; zwei Versuche ergaben 16.08 und 15.46 pCt. Schwefel, statt 17.14 pCt. (auf angewandtes Natriumthiosulfat berechnet).

Bei der Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Arsensäure bildet sich ebenfalls Schwefelarsen, dagegen, statt Tetrathionsäure, viel Pentathionsäure; auch hier entsteht Schwefelsäure nur in sehr geringer Menge.

6. Verhalten zu Antimonchlorür. Die Reaction geht in derselben Weise vor sich, wie bei der arsenigen Säure; das Filtrat vom Schwefelantimon enthält nur Spuren von Schwefelsäure, dagegen viel Tetrathionsäure.

7. Verhalten zu Zinnchlorür. Eine schwach saure Zinnchlorürlösung giebt beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung einen gelblich weissen Niederschlag, der Zinnsulfid und Zinnhydroxyd enthält; das Filtrat enthält Schwefelsäure und Pentathionsäure. Enthält die Zinnchlorürlösung so viel freie Salzsäure, dass alles Zinn in Lösung bleibt, so bilden sich ebenfalls Schwefelsäure und Thionsäuren, die Menge des abgeschiedenen Schwefels ist aber grösser,

¹⁾ Monatsh. für Chem. 1888.

wahrscheinlich in Folge der Reduction der schwefeligen Säure durch das Zinnchlorür.

8. Verhalten zu Zinnchlorid. Man erhält dieselben Producte, wie bei der Einwirkung des Natriumthiosulfats auf Zinnchlorür. Der Niederschlag ist nahezu weiss und enthält Zinnsulfid und Zinnhydroxyd; das Filtrat enthält Schwefelsäure und Polythionsäure.

Es ergibt sich somit aus vorstehenden Versuchen, dass die freie Thioschwefelsäure gemäss der oben angeführten Gleichung zunächst in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt; letzterer wirkt bei Abwesenheit von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen auf den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung ein. Bei Anwesenheit von Metallen, deren Sulfide in verdünnten Säuren nicht oder wenig löslich sind, wird entweder die schwefelige Säure durch den Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydirt oder ein Theil des noch unzersetzten Natriumthiosulfats in Tetra-, bezw. Pentathionat übergeführt.

Aachen, den 31. Juli 1889.

429. J. Messinger und G. Vortmann: Ueber eine neue Körperklasse von jodirten Phenolen¹⁾.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Erste Mittheilung.)

[Eingegangen am 15. August.]

Die Einwirkung von Jod auf Phenole ist bisher noch wenig untersucht worden; als wir das Verhalten derselben zu Jod und Alkali prüften, fanden wir, dass hierbei meist gefärbte, flockige Niederschläge entstanden. Dieses Verhalten zeigten alle Phenole und deren Derivate; Aether der Phenole gaben jedoch diese Reaction nicht. Die Fällung alkalischer Phenollösungen durch Jod ist meist eine vollständige und dürfte sich sehr wahrscheinlich auch zur quanti-

¹⁾ Die in Folgendem beschriebene Jodirungsmethode und alle nach derselben aus Phenolen und deren Derivaten dargestellten Präparate wurden von den »Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.« in Elberfeld zur Patentirung angemeldet. Das Thymolpräparat wird unter dem Namen »Annidalin« als Ersatzmittel des Jodoforms in Anwendung gebracht.