

# Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure\*.

## 1. Die Bestimmung des Kupfers.

Von

**E. Gagliardi und W. Pilz.**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Graz.

(Eingelangt am 20. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

### a) Trithiokohlensäure (T. T.).

Trithiokohlensäure bzw. deren Alkalisalze und Ammonsalze (abgek. T. T. Na bzw. T. T. NH<sub>4</sub>) sind schon lange bekannte Verbindungen. Sie wurden zuerst von *Berzelius*<sup>1</sup> dargestellt. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich analog den Alkalikarbonaten nach der Gleichung



Versucht man jedoch eine Darstellung nach diesem Schema, erhält man eine Lösung, die neben Trithiokohlensäure noch viel Alkalipolysulfid enthält. Eine solche Lösung ist für analytische Zwecke nicht verwendbar.

Geht man aber zur Darstellung von NaOH und CS<sub>2</sub> unter bestimmten Bedingungen aus<sup>2</sup>, so erhält man eine zirka 20%ige Lösung von T. T. Na bzw. T. T. NH<sub>4</sub>, die nur zirka 1% Polysulfid und etwas Alkalikarbonat enthält. Diese Lösung kann direkt für analytische Zwecke verwendet werden.

Metallsalze dieser Verbindung sind schon lange bekannt. So wurden besonders Salze vom Typus Me(CS<sub>3</sub>)S<sup>3</sup> dargestellt. Aber auch Ammonia-

---

\* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *Berzelius*, Ann. Physik **6**, 444, 446 (1864).

<sup>2</sup> Über eine praktische Art der Darstellung wird demnächst berichtet werden.

<sup>3</sup> *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. V, Abt. I, S. 468.

kate des Typus  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{CS}_3)_2\text{S}$  sind bekannt<sup>4</sup>. Ähnliche Verbindungen wurden auch vom Kupfer, Zink, Platin und anderen Metallen bearbeitet<sup>5</sup>. Alle diese Salze wurden auf indirektem Weg aus den Metallhydroxyden, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, meist unter Kühlung erhalten. *Jørgensen*<sup>6</sup> hat sehr eingehende Untersuchungen über die Struktur dieser Verbindungen angestellt.

Alle diese Trithiokarbonate haben die Eigenschaft gemeinsam, schon bei mittleren Temperaturen, alle aber bei der Siedetemperatur des Wassers sich unter Zurücklassung der entsprechenden Metallsulfide zu zersetzen.

Diese Eigenschaft wurde schon seit langem zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff benützt<sup>7</sup>, eine Methode, die auch zum Spurennachweis verwendet wird, wobei sich unter gegebenen Bedingungen aus  $\text{PbCS}_3$  beim Kochen  $\text{PbS}$  bildet<sup>8</sup>.

Diese Befunde veranlaßten uns, die Trithiokohlensäure bzw. deren Salze auf ihre Brauchbarkeit als Sulfidfällungsmittel als Ersatz für Schwefelwasserstoff zu untersuchen. In der Tat eignet sich diese Verbindung vorzüglich zu diesem Zweck.

Die analytisch verwendete Lösung ist eine tief orangerote gefärbte, geruchlose Flüssigkeit, die infolge Hydrolyse alkalisch reagiert und, in verschlossenen Flaschen aufbewahrt unbegrenzt haltbar ist. Von Mineralsäuren und starker Essigsäure wird die Verbindung unter Bildung von wenig  $\text{H}_2\text{S}$ , kolloidalem Schwefel und (flüchtigen) organischen Thioverbindungen zerstört. Schwefelkohlenstoff tritt bei dieser Art der Spaltung nicht auf. Sind jedoch Schwermetallionen in der Lösung vorhanden, verläuft die Reaktion in anderer Richtung, und zwar bilden sich bei tiefen Temperaturen zuerst Trithiokarbonate, die dann beim Erwärmen quantitativ in Sulfide zerfallen, wobei je nach der Art des Schwermetallions mehr oder weniger  $\text{H}_2\text{S}$  frei wird.

Es tritt also beim Erwärmen der Lösung  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch auf, allerdings weniger, als bei der Verwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff. Die Fällung kann in manchen Fällen ohne besondere Geruchsbelästigung am Arbeitstisch vorgenommen werden.

Da man es bei der später zu beschreibenden Darstellungsweise in der Hand hat, verschiedene Konzentrationen und wechselnde Alkalität der Reagenslösung zu wählen, schlagen wir zur einwandfreien Charakterisierung vor, das Reagens mit einer Kennzahl zu beschreiben.

Die *Kennzahl* läßt sich analytisch sehr leicht bestimmen. Sie besteht aus 2 Teilen. Die 1. Ziffer gibt die scheinbare Alkalität (scheinbare Normalität an  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) an. Dazu werden 10 ml der fertigen Reagenslösung mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt und in der Kälte mit 0,1 n  $\text{HCl}$  gegen Phenolphthalein titriert. (Andere Indikatoren sind wegen der starken Eigenfärbung der zu titrierenden Lösung nur schwer anwendbar.) Aus der

<sup>4</sup> O. F. Wiede und K. A. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 11, 379 (1896).

<sup>5</sup> K. A. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 14, 263 (1897).

<sup>6</sup> S. M. Jørgensen, Z. anorg. allg. Chem. 19, 109 (1899).

<sup>7</sup> F. W. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 18. Aufl., Bd. I, S. 360.

<sup>8</sup> F. Feigl und K. Weisselberg, Z. analyt. Chem. 83, 93 (1931).

verbrauchten Menge HCl läßt sich dann die Alkalität (scheinbare Normalität an NaOH) berechnen.

Die 2. Ziffer gibt die Menge des aktiven Schwefels (das ist der als Sulfid-schwefel fallende) und damit jene Konzentration an, die analytisch von Bedeutung ist. Die Bestimmung erfolgt am einfachsten dadurch, daß man den Gehalt einer zirka 1 n Kupfersulfatlösung (am besten jodometrisch) bestimmt; ein gemessener Überschuß dieser Cu-Lösung (am besten 30 bis 40 ml) wird mit 50 ml 2 n Schwefelsäure versetzt und dann mit genau 10 ml T. T. Na-Lösung in der Kälte gefällt. Man läßt 10 Min. in der Kälte unter häufigem Umschütteln stehen. Dabei fällt der S-Menge entsprechende Teil des Kupfers teils als schwarzes Sulfid, teils als dunkelbraunes Trithiokarbonat. Wieviel als Thiokarbonat und wieviel als Sulfid fällt, hängt von der Temperatur ab, hat aber keinen Einfluß auf die Bestimmung. Dann wird auf ein qualitatives Filter filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Filtrat jodometrisch zurückbestimmt. Die Differenz aus den Bestimmungen vor und nach der Fällung gibt die Menge des gefällten Kupfers und damit auch die Menge des als Sulfidschwefel in Rechnung zu stellenden S an.

Die 2. Ziffer der Kennzahl gibt die Menge Sulfidschwefel in Milligramm an, die in 10 ml Reagenslösung enthalten sind. KZ = 0,2/40 bedeutet also, daß die Reagenslösung an scheinbarer NaOH 0,2 ist und in 10 ml 40 mg als Sulfidschwefel in Rechnung zu stellenden S enthält.

Reaktionen, die Trithiokohlensäure in analytisch verwertbarer Weise liefern, sind Sulfidfällungen mit all jenen Schwermetallionen, die von  $H_2S$  und  $(NH_4)_2S$  auch gefällt werden. In alkalischer Lösung wirkt T. T. Na unter Einhaltung bestimmter Bedingungen wie Alkalipolysulfid.

Das Reagens kann also mit Vorteil an Stelle von Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid verwendet werden. Dabei stellen sich eine Reihe von Vorteilen ein, wie z. B. kurze Arbeitsdauer, weniger Geruchsbelästigung als durch Einleiten von gasförmigem  $H_2S$ , teilweise günstigere Fällungsbedingungen. Zu verweisen ist auf die besondere Billigkeit, die die Salze der Trithiokohlensäure allen anderen Sulfidfällungsmitteln, ja sogar dem üblichen Schwefelwasserstoff voraus haben.

Es sind Untersuchungen im Gange, die darauf abzielen, die Fällungsbedingungen für die erwähnten Schwermetallionen zu ermitteln.

#### b) Die Bestimmung des Cu mit Schwefelwasserstoff.

Bei der Fällung des Cu mit  $H_2S$  treten kaum Schwierigkeiten auf, sofern man in schwefelsaurer Lösung arbeitet. Die günstigsten Bedingungen liegen etwa bei 2 n  $H_2SO_4$  und Siedetemp., wobei man das Einleiten bis zum Erkalten der Lösung fortsetzen soll.

Bei Verwendung von salzsauren Lösungen liegen die Bedingungen anders. Aus 4 n HCl-saurer Lösung ist die Fällung nur dann quantitativ, wenn bei Zimmertemp. 40 Min.  $H_2S$  eingeleitet wird<sup>9</sup>, während in 2 n HCl-saurer Lösung bei 90° noch quantitative Fällung erfolgt. In siedender, an HCl 6 n-Lösung tritt überhaupt keine Abscheidung ein. Genaue Untersuchungen darüber finden sich bei *Strell*<sup>10</sup>. Es besteht auch ein Einfluß größerer Chlorid-

<sup>9</sup> L. Springer, Diss. München (1913).

<sup>10</sup> M. Strell, Diss. München (1908).

ionenkonzentrationen in an freier Säure freien Lösungen. So ist die Abscheidung mit  $H_2S$  aus einer Lösung, die an  $MgCl_2$  stärker als 1,5 bis 2,5 n ist, nicht mehr vollständig. Ebenso gelingt die Abscheidung aus säurefreien Lösungen, die an  $NaCl$  2 bis 4 n sind, nicht mehr quantitativ<sup>11</sup>.

Als Wägeformen kommen  $Cu_2S$  und  $CuO$  in Frage, wenn man nicht eine elektrolytische Bestimmung nach Lösen des Sulfids vorzieht.

c) Die Bestimmung des Cu mit T. T. Na.

Zunächst wurden qualitative Vorversuche zur Festlegung der optimalen Arbeitsbedingungen gemacht. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: eine Cu-Lösung wurde mit Säure auf eine bekannte Normalität gestellt, T. T. Na in der Kälte zugegeben, auf die beschriebene Temp. gebracht, filtriert und das Filtrat mit Kaliumcyanoferrat(II) auf Kupfer geprüft. Bei Verwendung von Schwefelsäure ergab sich dabei das in Tabelle 1 wiedergegebene Bild. Alle Säurekonzentrationen von 0,1 bis 6 n sind zulässig, wenn man bei Normalitäten über 5 n auf ein Sieden der Reaktionslösung verzichtet.

Tabelle 1. Cu aus schwefelsaurer Lösung mit T. T. Na.

Cu mg	$H_2SO_4$ n	T. T. Na ml	Fällungs- volumen ml	Temp. ° C zirka	Filtrat
25,7	0,1	10	30	100	Cu-frei
25,7	1,0	10	30	100	Cu-frei
25,7	2,0	10	40	100	Cu-frei
25,7	4,7	10	60	100	Cu-frei
51,4	6,0	15	70	100	Cu-haltig
51,4	6,7	15	75	90	Cu-frei

Weiters konnte beobachtet werden, daß nach Fällungen bei Zimmer-temp. — die auch Cu-freie Filtrate liefern — eine zirka 5 Min. lange Wartezeit vor der Filtration, am besten unter häufigem Umschütteln sich günstig auf die Filtrationsgeschwindigkeit auswirkt. Die bei Zimmer-temp. erhaltenen Niederschläge sind braunschwarz gefärbt.

Noch günstiger, weil schneller, sind Heißfällungen. Man verfährt dabei wie vorher angegeben, nur gibt man das Fällungsmittel zur bereits heißen angesäuerten Cu-Lösung. Dabei entwickelt sich neben  $H_2S$  auch  $CO_2$  (aus dem Gehalt des Fällungsmittels an Karbonat stammend), wodurch das ausfallende  $CuS$  kräftig durchgewirbelt wird. Es scheint, daß dadurch der Einschluß von Fremdionen in den Niederschlag herabgesetzt wird. Die Lösung färbt sich unmittelbar nach Zugabe des Reagenses orangefarben. Aber schon nach kurzer Zeit Kochens wird die

<sup>11</sup> W. Biltz und E. Marcus, Z. anorg. allg. Chem. 64, 236 (1909). — W. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3393 (1922).

überstehende Lösung klar und farblos. Es wird heiß filtriert. Alle auf diese Weise erhaltenen Niederschläge sind leicht und schnell filtrierbar und lassen sich mit wenig Flüssigkeit auswaschen.

Die Fällungen aus salz-, salpeter- und essigsaurer Lösung zeigen analoge Resultate wie die Fällung aus schwefelsaurem Medium, so daß von einer Wiedergabe der Tabellen abgesehen werden kann; nur ist die maximal zulässige Säurekonzentration bei HCl 5,5 n, bei HNO<sub>3</sub> 1 n und bei Essigsäure 10 n, wie bei den Fällungen des Kupfers mit Thioformamid<sup>12</sup>.

Aus ammoniakal. Lösung ist Kupfer nicht in befriedigender Weise fällbar, weil CuS in Polysulfiden teilweise löslich ist und das Fällungsmittel in ammoniakal. Lösung ein den Polysulfiden ähnliches Verhalten zeigt.

Zur quantitativen Fällung sind 2% mehr als die berechnete Menge des Fällungsmittels notwendig. Es erweist sich in der Praxis jedoch günstiger, mit einem etwas größeren Überschuß zu arbeiten. Dieser Überschuß schadet nicht.

Arbeitet man etwa mit T. T. Na KZ = 0,2/40, so braucht man zur Fällung von 77 mg Cu theoretisch 10 ml Fällungsmittel. Es erweist sich aber besser, 100 mg Cu mit zirka 20 ml Fällungsmittel abzuscheiden (das ist etwa die eineinhalbfache Menge der theoretisch notwendigen).

Schließlich wurde der Einfluß der Chloridionenkonzentration untersucht. Nachdem *W. Biltz* und *E. Marcus*<sup>11</sup> Kupfer aus einer Lösung, die an NaCl 2 bis 4 n war, nicht mehr quantitativ fällen konnten, war zu erwarten, daß auch bei Verwendung von T. T. Na Störungen eintreten würden. Das war aber nicht der Fall. Es wurden Cu-Lösungen, die an KCl bis zu 4,6 n waren und dazu noch freie HCl enthielten, mit T. T. Na gefällt, und das Filtrat untersucht: es zeigten sich keine Störungen, die Filtrate waren Cu-frei (Tabelle 2).

Tabelle 2. Einfluß der Chloridionenkonzentration auf die Fällung von CuS mit T. T. Na.

Cu mg	KCl n	HCl n	T. T. Na ml	Fällungs- volumen ml	Temp. ° C zirka	Filtrat
29,0	2,1	1,5	20	50	100	Cu-frei
29,0	2,9	1,5	20	50	100	Cu-frei
14,5	4,0	2,3	10	30	100	Cu-frei
14,5	4,6	2,3	10	30	100	Cu-frei

Zur Bestimmung des mit T. T. Na gefällten CuS wurde dieses auf einen Filtertiegel A 2 filtriert und im elektrischen Ofen bei 850° zu

<sup>12</sup> *E. Gagliardi* und *A. Loidl*, *Z. analyt. Chem.* **132**, 87 (1951).

CuO verglüht. Das zur Auswaage gelangende Produkt ist blauschwarz und nicht hygroskopisch.

Andererseits wurde das CuS in verd. HNO<sub>3</sub> gelöst, zum Vertreiben der Stickoxyde einige Zeit gekocht, zur restlosen Beseitigung derselben mit Bromwasser versetzt, das überschüssige Brom weggekocht und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Nach dem Erkalten der Lösung wurde das Cu jodometrisch bestimmt.

*Arbeitsvorschrift.* Die zu bestimmende Kupferlösung wird, wie früher angegeben, mit Säure versetzt und erwärmt. Dabei darf nicht vergessen werden, die alkalische Reaktion des Fällungsmittels, die aus der Kennzahl bekannt ist, in Rechnung zu stellen. Bei Siedebeginn wird mit einem Überschuß an T. T. Na-Lösung gefällt, wobei die Gesamtmenge des Fällungsmittels am besten mit einer Pipette auf einmal zugegeben werden soll. Darnach wird aufgeköcht und heiß filtriert. Die überstehende Lösung muß farblos und klar sein, was nach kurzer Kochzeit der Fall ist. Die Bestimmung des filtrierten CuS kann sodann auf beliebige Weise erfolgen. Der Zeitbedarf von der Zugabe des Fällungsmittels bis zur Beendigung der Filtration beträgt 8 bis 10 Min., wenn die Cu-Menge 200 mg nicht wesentlich übersteigt. Gewaschen wird, wie bei der Filtration durch Filtertiegel, mit einer 0,1 n heißen Lösung von Ammonsulfat.

### Zusammenfassung.

Es wird ein Sulfidfällungsmittel und dessen Charakterisierung durch eine Kennzahl beschrieben. Als erstes Beispiel wurde die Fällung des Cu als CuS beschrieben. Die maximal zulässigen Säurekonzentrationen werden angegeben. Die erhaltenen Niederschläge sind sämtlich leicht filtrier- und auswaschbar. Eine Konzentration an Chloridionen bis mindestens 4,6 n ist ohne Einfluß auf die Bestimmung. Eine Arbeitsvorschrift wird mitgeteilt, Beleganalysen werden beigebracht.

Tabelle 3. Beleganalysen.

Gegeben Cu mg	Gefunden Cu mg	Fehler		Bemerkung
		mg	%	Säure
88,7	88,9	+ 0,2	+ 0,22	} HNO <sub>3</sub>
112,6	112,8	+ 0,2	+ 0,17	
127,3	127,9	+ 0,6	+ 0,46	
170,8	171,2	+ 0,4	+ 0,24	} H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
136,5	136,8	+ 0,3	+ 0,23	
138,9	138,5	- 0,4	- 0,27	} HCl
150,5	150,5	± 0,0	± 0,00	
185,8	185,8	± 0,0	± 0,00	} CH <sub>3</sub> COOH
235,6	235,1	- 0,5	- 0,21	