

## Zur Reduktion des Thiosulfations\*.

Von

N. Konopik und F. Holzinger.

Mit 5 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Die Reduktion wäßriger Thiosulfatlösungen wurde einerseits mit Natriumamalgam unter verschiedenen Bedingungen (Konzentration, Temperatur usw.), andererseits elektrolytisch an mehreren Metallelektroden untersucht. In allen Fällen entstanden Sulfid und Sulfit in äquimolaren Mengen. Die Reaktionsergebnisse werden diskutiert.

### I. Reduktion mit Natriumamalgam.

Schon vor 80 Jahren erwähnte *Spring*<sup>1</sup> die Reaktion von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit Natrium, das er in Form von Natriumamalgam anwendete. Er gab, allerdings ohne genauere Unterlagen, dafür folgendes Schema:



das in den nachfolgenden beschriebenen Versuchen quantitativ bewiesen wird. 30 Jahre später haben *Arnold* und *Mentzel*<sup>2</sup> die Reduktion von Thiosulfat mit 0,5%igem Natriumamalgam zu  $\text{Na}_2\text{S}$  zum qualitativen Nachweis von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in Lebensmitteln verwendet. Das entstehende Sulfid wurde mit Natriumnitroprussid identifiziert. Die Methode wird als spezifisch für Thiosulfat neben Sulfit bezeichnet, da letzteres in alkalischer Lösung nicht reduzierbar ist. Daß außer Sulfid bei dieser Reaktion Sulfit selbst entsteht, geht aus dieser Arbeit nicht hervor.

In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde die Reduktion wäßriger Natriumthiosulfatlösungen in Abhängigkeit von der Menge und

\* Herrn Prof. Dr. A. Franke zum 80. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> W. Spring, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1157 (1874).

<sup>2</sup> C. Arnold und C. Mentzel, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 550 (1903); vgl. auch Anm. 3, S. 111.

Konzentration der  $S_2O_3^-$ -Lösung, von der Menge des Natriumamalgams und von der Temperatur untersucht. Hierfür war es notwendig, *Thiosulfat, Sulfit und Sulfid quantitativ nebeneinander* zu bestimmen, nachdem die beiden letztgenannten Ionen als Reduktionsprodukte in qualitativen Vorversuchen festgestellt worden waren (Sulfat, das durch Oxydation von Sulfit entstehen kann, aber bei Fernhalten von Sauerstoff nicht entsteht, wurde nur in einem Versuch bestimmt). Als genaue und rasche Methode erwies sich grundsätzlich die sog. „Formaldehyd-Methode“ von *Kurtenacker*<sup>3</sup> als brauchbar, die zur Erzielung besserer Sulfidwerte in etwas abgeänderter Form zur Ausführung kam.

### Analysenverfahren und Arbeitsmethodik.

#### *Analyse.*

Nach der *ursprünglichen Vorschrift* von *Kurtenacker* werden die 3 Bestandteile durch 3 Titrationen ermittelt:

a) Einfließenlassen eines aliquoten Teiles der Reaktionslösung in Jodlösung und Rücktitration von überschüssigem Jod mit Thiosulfat: Verbrauch A (alle Volumenangaben bezogen auf das Gesamtvolumen der Probelösung), entsprechend der Summe: Thiosulfat + Sulfit + Sulfid.

b) In einem anderen Teile der Lösung wird Sulfid mittels Zinkkarbonat ausgefällt. Nach Filtration ergibt ein aliquoter Teil des Filtrats bei der Titration die Summe: Thiosulfat + Sulfit (Verbrauch B).

c) Ein zweiter Teil des Filtrats wird nach Zugabe von Formaldehyd titriert: Thiosulfat (Verbrauch C).

Der Sulfidgehalt berechnet sich aus  $A - B$ , der Sulfitgehalt aus  $B - C$ . Den Sulfid- und Sulfitwerten haften somit die Mängel von Differenzbestimmungen an. Dazu kommt die leichte Oxydierbarkeit von Sulfit, *besonders in alkalischer Lösung*. B wird daher meist zu klein gefunden und damit  $A - B$  zu groß. *Kurtenacker* empfiehlt zwar zur Stabilisierung einen Zusatz von wenigen Millilitern Alkohol oder Glycerin, der sich auch bewährt. Trotzdem wurden aber nach dieser Vorschrift die Sulfitwerte der 1. Versuchsreihe zu tief und damit die Sulfidwerte zu hoch gefunden (siehe Tabelle 1). Um zu genaueren Werten zu gelangen, wurde einerseits die Reaktionslösung direkt ohne vorherige Verdünnung analysiert und andererseits eine direkte Sulfidbestimmung im  $ZnS/ZnCO_3$ -Niederschlag ausgeführt.

Die *Analyse der Reaktionslösung* gestaltet sich wie folgt: Zur Herstellung von Zinkkarbonat werden zwei Lösungen bereitet, die in 100 ml ausgekochtem dest. Wasser 20 g  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  bzw. 10 g  $Na_2CO_3$  enthalten. Zu 10 ml der Karbonatlösung in einem 100-ml-Becherglas werden 10 ml  $ZnSO_4$ -Lösung unter ständigem Umrühren hinzugefügt, 5 ml Wasser zugegeben, die zu untersuchende Lösung in den Zinkkarbonatbrei unter Rühren eingetragen und nach 1 Min. durch ein Weißbandfilter filtriert. Bringt man die Aufschlämmung in einem Guß auf das Filter, so erhält man ein trübes Filtrat. Läßt man jedoch den Niederschlag im Becherglas absitzen und filtriert zuerst die überstehende Lösung (2 bis 5 ml genügen), so erhält man völlig klare Filtrate. Der Niederschlag wird 4- bis 5mal mit je 1 ml tropfenweise aufgebrachtem Aqua dest. gewaschen, dann das Filter

<sup>3</sup> *A. Kurtenacker*, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, S. 127ff. Stuttgart 1938.

mit Pinzette aus dem Trichter entfernt, auseinandergebreitet, der Niederschlag mit der Spritzflasche direkt in einen 200 ml *Erlenmeyer*-Kolben gespült und im Spülwasser fein verteilt. Zwischendurch wird in einen 500-ml-Schliffkolben 0,1 n Jodat eingebracht und für je 20 ml dieser Lösung 15 ml 10%ige NaJ-Lösung und 30 ml 10%ige Essigsäure zugegeben. (Die mit ausgekochtem Aqua dest. bereitete Jodidlösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.) Der Aufschlämmung des Niederschlages werden nun 5 ml 40%iger Formaldehyd (um Sulfid zu binden) und 30 ml 10%ige Essigsäure hinzugefügt, einige Male rasch umgeschwenkt, in die bereitstehende Jodlösung gegossen und 3mal mit wenig Aqua dest. gespült. Bei geschlossenem

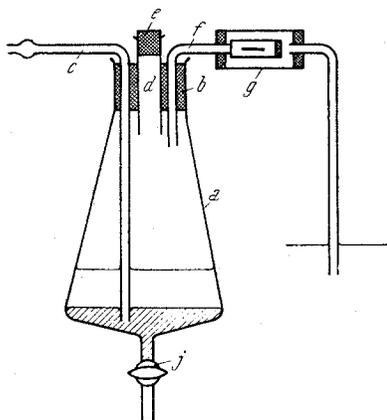


Abb. 1. Reduktionsgefäß für die Versuche mit Natriumamalgam.

Schliff wird nun 1 Min. — eventuell unter vorsichtiger Entlastung des Überdruckes — geschüttelt, dann der Stopfen abgespült und überschüssiges Jod mit 0,1 n Thiosulfat zurücktitriert. Der Verbrauch entspricht dem vorhandenen Sulfid.

Das Filtrat des  $ZnS/ZnCO_3$ -Niederschlages wird, mit 5 ml 40%igem Formaldehyd und 30 ml 10%iger Essigsäure versetzt, in überschüssiges Jod eingetragen und durch Rücktitration der Thiosulfatgehalt ermittelt.

Zur Bestimmung des Sulfidgehaltes wird ein Teil der ursprünglichen Reaktionslösung in überschüssiges Jod tropfenweise unter Umschütteln eingebracht, mit Thiosulfat zurücktitriert und der Sulfidgehalt nach Abzug der für Sulfid und Thiosulfat verbrauchten Jodmengen berechnet.

Zur Überprüfung des angeführten Analysenganges wurden Titrationsen an synthetischen Gemischen ausgeführt, deren Ergebnisse befriedigend waren.

#### Apparatur.

Abb. 1 zeigt das Reduktionsgefäß *a*, einen etwa 100 ml fassenden *Erlenmeyer*-Kolben mit schwach trichterförmigem Boden, an dem möglichst dicht der Abfließhahn *j* angesetzt ist. Das Gefäß ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen *b* verschlossen. Durch eine Bohrung geht ein Gasleitungsrohr *c* bis dicht an den Boden; durch die zweite, größere Bohrung ein mit einem Gummistopfen *e* verschlossenes Glasrohr *d* und durch die dritte ein Glasrohr *f* zu einem Bunsenventil *g* und von da in das Wasser des Thermostaten, in dem sich das Gefäß während der Dauer eines Versuches befand. Durch *c* wurde über Aktivkupfer gereinigter  $N_2$  eingeleitet.

#### Verwendete Reagenzien.

Die zum Einsatz gelangenden Thiosulfatlösungen wurden aus p. a.  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$  mit ausgekochtem Aqua dest. meist frisch hergestellt und ihr Gehalt jodometrisch bestimmt.

Natriumamalgam wurde auf die bereits beschriebene Weise<sup>4</sup> bereitet.

<sup>4</sup> Vgl. N. Konopik und K. Szlaccka, Mh. Chem. 83, 291 (1952).

*Durchführung einer Reduktion.*

Ein gemessenes Volumen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurde durch *d* in den Kolben gebracht, *d* mit *e* verschlossen und durch *c* ein rascher gereinigter  $\text{N}_2$ -Strom etwa 20 Min. lang eingeleitet. Diese Maßnahme erwies sich wegen der leichten Oxydierbarkeit von Sulfid als unbedingt erforderlich. Danach wurde durch *d* mit Hilfe eines geeigneten kleinen Trichters eine gemessene Menge Amalgam eingefüllt und neuerlich mit *e* verschlossen. Während der Dauer der Reduktion wurde kein Gas eingeleitet.

An der Grenzfläche wäßrige Lösung/Amalgam war praktisch keine Gasentwicklung zu beobachten (nur eine ganz geringfügige Zersetzung durch Spuren von Verunreinigungen).

Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsgefäß dem Thermostaten entnommen und das Amalgam durch *j* abgelassen, aber nur soviel, daß das Ansatzrohr gerade noch mit Amalgam gefüllt war. Nun wurde einige Male zur Durchmischung der Lösung gut umgeschüttelt und dann erst das restliche Amalgam abgelassen. Die gesamte Prozedur benötigte nicht mehr als 20 Sek., das heißt die Versuche konnten auf 20 Sek. genau abgebrochen werden. Der Austritt des Amalgams wurde durch kurzes Einleiten von  $\text{N}_2$  kompensiert. Dann wurde *e* geöffnet und mittels Pipette zur Analyse entnommen.

Eine kleine Veränderung der Arbeitsweise wurde bei den Versuchen zur Abhängigkeit von der Amalgammenge vorgenommen. Hier war es vorteilhafter, zuerst das Amalgam einzubringen, 10 Min. lang kräftig zu entlüften und dann erst die bereits außerhalb des Reaktionsgefäßes luftfrei gemachte Lösung hinzuzugeben.

**Die einzelnen Reduktionsversuche.**

Im folgenden sind die bei den einzelnen Reduktionen erhaltenen Ergebnisse mit den nötigen Angaben versehen in Form von Tabellen angeführt. In der graphischen Darstellung sind die Mengen Thiosulfat bzw. Sulfid, berechnet in Prozenten des gesamten eingesetzten Schwefels einerseits als Funktion der Zeit (in Minuten) aufgetragen [Sulfid in Form von  $(100 - \% \text{S}_2\text{O}_3) / 2$ ], andererseits gegen das Vielfache der theoretisch zur Reduktion benötigten Menge Natrium. Auf eine Wiedergabe aller Umsatz-Zeit-Kurven, die einander sehr ähnlich sind, kann verzichtet werden; es wurden zwei charakteristische Beispiele ausgewählt: Abb. 2 (Versuch Nr. 4 a, b) zeigt langsamen Umsatz und den geringen Einfluß von Temperaturveränderungen. Abb. 3 (Versuch Nr. 6) bringt ein Beispiel für praktisch 100%igen Umsatz in etwa 1 Std. In Abb. 4 ist der Umsatz (nach 1 Std.) in Abhängigkeit vom Natriumüberschuß dargestellt (Versuch. Nr. 7).

*1. Versuchsreihe.*

9,695 ml 1 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurden mit 7 ml 0,8%igem Amalgam (teils fest; Na-Gehalt 0,76 g, siehe auch Tabelle 1a) bei 20° C versetzt. In 9,695 ml 1 m Thiosulfatlösung sind 0,6218 g S = 100% enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,45 g Na verbrauchen. Da jeweils 0,76 g Na eingesetzt wurden, war ein 1,7facher Überschuß an Na vorhanden.

Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden die beiden Phasen, wie beschrieben, getrennt, die wäßr. Lösung in einen 250-ml-Meßkolben gespült und aufgefüllt. Die Analyse erfolgte in aliquoten Teilen nach der ursprünglichen „Formaldehydmethode“ (siehe S. 141).

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_2O_3$ ) / 2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
2	16,68	11,83	69,03	97,54	15,48
5	35,39	30,31	32,73	98,43	33,63
40	46,99	46,76	4,95	98,70	47,52

In dieser Versuchsreihe wurde auch die Abnahme der Amalgamkonzentration während der Reduktion verfolgt, indem der Gehalt des Amalgams einmal vor und jedesmal nach einer Reduktion bestimmt wurde. Die Ergebnisse (Tabelle 1a) zeigen, daß stets Natrium im Überschuß vorhanden war.

Tabelle 1a.

Amalgam	Zeit (Min.)	Verbrauch in ml 1 n $H_2SO_4$	% des einges. Amalgams
7 ml	0	33,01	100,00
0,8%iges	2	27,75	84,07
Amalgam	5	16,29	49,35
	40	9,97	30,20

Der 1. Versuchsreihe hatten folgende Fehler an:

a) Das verwendete Amalgam war zu konzentriert, teilweise fest, so daß die Gefahr ungleichmäßiger Zusammensetzung bestand.

- b) Die Reaktionslösung wurde nach Versuchsende sehr verdünnt.  
c) Die Analyse erfolgte nach der ursprünglichen Methode.

## 2. Versuchsreihe.

24,67 ml 0,1 m  $Na_2S_2O_3$ -Lösung wurden mit 5 ml 0,6%igem Amalgam bei 20° C versetzt. In 24,67 ml 0,1 m Thiosulfatlösung sind 0,1582 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,11 g Na verbrauchen. Da jeweils 0,40 g Na eingesetzt wurden, war ein 3,5facher Na-Überschuß vorhanden. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden je 10 ml der Reaktionslösung entnommen und nach dem modifizierten Verfahren analysiert.

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $S_2O_3$ ) / 2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
6	1,62	1,15	97,70	100,47	1,15
30	6,78	6,49	87,50	100,77	6,25
60	11,87	11,39	77,20	100,46	11,40
120	19,95	19,33	60,75	100,03	19,62

Der nach gleichen Zeiten beobachtete *wesentlich* geringere Umsatz kann

- auf die verdünntere wäßrige Lösung,
- auf das größere Volumen der wäßrigen Phase,
- auf das verdünntere Amalgam zurückgeführt werden.

### 3. Versuchsreihe.

In dieser Versuchsreihe wurde ein *Unterschuß an Na* verwendet; dementsprechend wurde ein Konstantwerden der Werte gefunden.

25,10 ml 0,5 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurden mit 5 ml 0,6%igem Amalgam bei 20° C versetzt. In 25,10 ml 0,5 m Thiosulfatlösung sind 0,8046 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,58 g Na verbrauchen. Es wurden aber nur jeweils 0,40 g Na eingesetzt. Für die Analyse wurden beim 15- und 30-Min.-Versuch je 5 ml, beim 60- und 120-Min.-Versuch je 1 ml Reaktionslösung analysiert. (Entnahme von je 1 ml Reaktionslösung hier und später mittels Präzisionspipette mit automatischem Nullpunkt.)

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $\text{S}_2\text{O}_3$ )/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
15	10,71	8,02	79,75	98,48	10,12
30	14,39	11,60	71,60	97,59	14,20
60	21,6	16,9	63,8	102,3	18,1
120	21,2	19,8	60,6	101,6	19,7

### 4. Versuchsreihe.

a) Bei 20° C: 25,17 ml 0,1 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurden mit 25 ml 0,6%igem Amalgam versetzt. In 25,17 ml 0,1 m Thiosulfatlösung sind 0,1614 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,12 g Na verbrauchen. Da jeweils 2,03 g Na eingesetzt wurden, war ein 17,5facher Überschuß vorhanden. Je 5 ml der Reaktionslösung wurden nach Versuchsende analysiert.

b) Bei 45° C: 23,95 ml 0,1 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurden mit 25 ml 0,6%igem Amalgam versetzt. Die Lösung enthält 0,1536 g S, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,11 g verbrauchen. Somit war ein 18,4facher Na-Überschuß vorhanden. Je 10 ml Reaktionslösung wurden auf Sulfid und Thiosulfat analysiert.

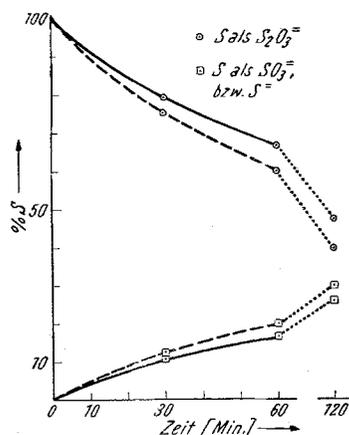


Abb. 2. Umsatz (% S)-Zeit (Min.)-Kurven (Daten siehe Tabellen 4a und b).  
— 20° C, - - - - 45° C.

Tabelle 4a, bei 20° C (siehe Abb. 2).

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
30	10,48	10,25	79,37	100,10	10,31
60	16,66	16,12	66,74	99,52	16,63
120	25,78	24,76	47,57	98,11	26,21

Aus diesen wenigen Versuchen geht bereits hervor, daß der Umsatz offenbar stark von der Menge und Konzentration der wäßrigen Phase

Tabelle 4b, bei 45° C (siehe Abb. 2).

Zeit in Minuten	% Schwefel als		(100— % S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —)/2
	Sulfid	Thiosulfat	
30	12,65	75,14	12,43
60	20,28	60,01	19,99
120	30,31	39,78	30,11

und von der Konzentration des Amalgams abhängt; weniger dagegen von der Reaktionstemperatur und von der Na-Menge, sofern nur ein Überschuß davon vorhanden ist.

Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden die nächsten Versuchsreihen angesetzt.

### 5. Versuchsreihe.

10,18 ml 0,5 m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung wurden mit 35 ml 0,6%igem Amalgam bei 20° C umgesetzt. In 10,18 ml 0,5 m Thiosulfatlösung sind 0,3263 g S enthalten, die theor. für eine quantitative Reduktion 0,23 g Na verbrauchen. Da jeweils 2,84 g Na eingesetzt wurden, war ein 12facher Überschuß vorhanden. Je 1 ml Reaktionslösung wurden nach Ablauf der Versuchsdauer analysiert.

Tabelle 5.

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —)/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
10	28,05	25,93	42,63	96,61	28,68
30	37,77	36,25	24,36	98,38	37,82
60	41,93	39,25	16,50	97,68	41,75
120	47,84	42,17	5,31	95,32	47,34

Bei dieser Versuchsreihe wurde eine *Gesamtschwefelbilanz* durchgeführt, und zwar bei dem Versuch mit 10 Min. Dauer. 3% des gesamten S wurden in Form von Sulfat gefunden, das nur durch Oxydation aus Sulfit entstanden sein kann<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Bezüglich aller Einzelheiten sei auf die Dissertation *F. Holzinger*, Universität Wien (1953), verwiesen.

## 6. Versuchsreihe.

4,995 ml 1 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurden mit 40 ml 0,6%igem Amalgam versetzt. In 4,995 ml 1 m Thiosulfatlösung sind 0,3203 g S enthalten, die für eine vollständige Reduktion theor. 0,23 g Na verbrauchen. Da jeweils 3,26 g Na eingesetzt wurden, war ein 14facher Na-Überschuß vorhanden. Nach Ablauf der Reduktion wurden je 1 ml Reaktionslösung analysiert.

Tabelle 6 (siehe Abb. 3).

Zeit in Minuten	% Schwefel als			Summe	(100— % $\text{S}_2\text{O}_3$ )/2
	Sulfid	Sulfit	Thiosulfat		
10	46,65	42,97	6,31	95,93	46,84
30	48,64	45,74	3,40	97,78	48,30
60	49,50	46,66	1,20	97,36	49,40

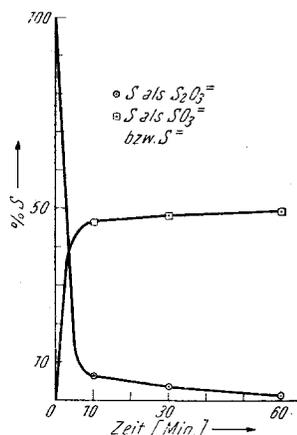


Abb. 3. Umsatz (% S)-Zeit(Min.)-Kurven (Daten siehe Tabelle 6).

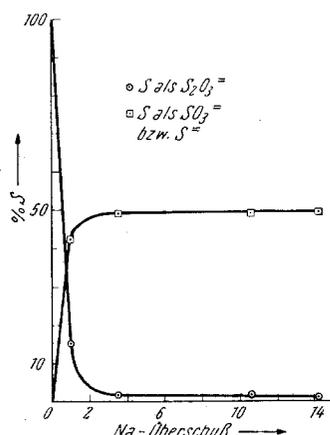


Abb. 4. Umsatz (% S) in Abhängigkeit vom Na-Überschuß (Vielfaches der theor. Menge; Daten siehe Tabelle 7).

Die beiden Versuchsreihen 5 und 6 bestätigen die am Ende der 4. Versuchsreihe ausgesprochenen Schlüsse (in Versuch 6 wurde praktisch vollständiger Umsatz nach 60 Min. erreicht). Diese stehen im Einklang mit der Annahme, daß die Reduktion vorwiegend als Oberflächenreaktion stattfindet. In den Versuchen 7 und 8 sollte nun noch die Abhängigkeit des Umsatzes vom Na-Überschuß genauer untersucht werden.

## 7. Versuchsreihe.

Je 4,995 ml 1 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, die 0,32 g S enthalten und zur vollständigen Reduktion 0,23 g Na benötigen, wurden eingesetzt. Die Dauer

eines jeden Versuches betrug 60 Min. Je 1 ml Reaktionslösung wurde nach Ablauf der Reaktion analysiert.

Tabelle 7 (siehe Abb. 4).

ml 0,6% Amalgam	g Na	Vielfaches der theoretischen Na-Menge	% Schwefel als		(100— % $S_2O_3^{=}$ )/2
			Sulfid	Thiosulfat	
2,87	0,23	1,0	42,57	15,21	42,39
10,00	0,82	3,5	49,48	1,80	49,10
30,00	2,45	10,6	49,45	1,90	49,05
40,00	3,26	14,2	49,50	1,20	49,40

### 8. Versuchsreihe.

5,09 ml 0,5 m  $Na_2S_2O_3$ -Lösung, die 0,1632 g S enthalten und zur vollständigen Reduktion 0,12 g Na verbrauchen, wurden eingesetzt. Dauer der Versuche und Menge der analysierten Reaktionslösung wie in 7.

Tabelle 8.

ml ~ 0,6% Amalgam	g Na	Vielfaches der theoretischen Na-Menge	% Schwefel als		(100— % $S_2O_3^{=}$ )/2
			Sulfid	Thiosulfat	
1,45	0,12	1,0	37,04	25,94	37,03
6,00	0,50	4,3	48,00	3,73	48,13
20,00	1,66	14,2	49,67	0,98	49,51

Aus den Versuchsreihen 7 und 8 geht hervor, daß der Umsatz ab dem 3- bis 4fachen der theor. Na-Menge praktisch konstant wird.

### Der pH-Verlauf während der Reduktion.

Da es nicht möglich war, mit Hilfe von Pufferlösungen das pH der Reaktionslösung im Verlauf der Reduktion konstant zu halten, wurde seine Veränderung für verschieden konzentrierte Thiosulfatlösungen (0,1 und 0,2 m) und Amalgamkonzentrationen (0,2, 0,4 und 0,6%) in Abhängigkeit von der Zeit (0 bis 60 Min.) geprüft. Die pH-Werte wurden mit Indikatorpapier auf 0,5 pH-Einheiten genau ermittelt. Dabei zeigte sich, daß — nur wenig abhängig von den gewählten Bedingungen — das pH in den ersten 20 Min. sehr rasch von 7 auf etwa 12 steigt und dann langsam einem konstanten Endwert von 12,5 zustrebt. Mit Rücksicht auf die Größe der zweiten Dissoziationskonstante von  $H_2S^6$  sind die gefundenen pH-Werte durchaus zu erwarten.

<sup>6</sup> N. Konopik und O. Leberl, Mh. Chem. 80, 781 (1949).

### Der Potentialverlauf während der Reduktion.

10 ml 0,6%iges Amalgam wurden mit 10 ml 0,2 m Thiosulfatlösung versetzt und das Potential der Halbkette Na, Hg/0,2 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gegen die gesätt. K. E. zu  $-2,15$  V bestimmt. Nach 1 Std. wurde noch derselbe Wert gefunden, nach 2 Stdn. war er erst auf  $-2,00$  V gesunken.

### II. Das Verhalten an der Hg-Tropfkathode.

Aus der polarogr. Literatur ist nur eine *anodische* Stufe des  $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ -Ions bekannt, die auf die Bildung von  $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{=}$  zurückgeht<sup>7</sup>. Kathodisch gilt das Thiosulfation als nicht reduzierbar.

Dieser Befund wurde durch Aufnahme von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in verschieden konzentrierter NaOH als Grundelektrolyt bestätigt. Das Milieu wurde so gewählt, wie es etwa bei den Reduktionen mit Na-Amalgam bzw. bei den elektrolytischen Reduktionen vorliegt, d. h. es wurden außer millimolaren auch relativ konzentrierte Thiosulfatlösungen untersucht. Die Lösungen wurden mit  $\text{N}_2$  von Luft befreit. In keinem Falle konnte vor dem Stromanstieg des Natriums eine Stufe gefunden werden.

Darüber hinaus wurde 0,05 m  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$  als Grundelektrolyt verwendet. Zur Reinigung wurde das Salz in 96%igem Äthanol bis zur Sättigung gelöst und aus dieser Lösung mit überschüssigem Äther ausgefällt, abfiltriert und 2- bis 3mal mit Äther gewaschen<sup>8</sup>. Der Endstromanstieg der wäßrigen Lösung des so gereinigten Salzes lag bei  $-2,5$  V geg. die ges. K. E. Das Polarogramm einer millimolaren Thiosulfatlösung in 0,05 m  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$  enthielt eine einzige Stufe bei  $-2,11$  V, die nur dem Na zugeschrieben werden kann. Um sicher zu gehen, wurde  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ , das aus Bleinitrat und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hergestellt und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt worden war, in 0,05 m  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$  aufgenommen. Die Polarogramme zeigten neben der positiv liegenden Bleistufe nur den Endstromanstieg des Grundelektrolyten bei  $-2,5$  V, d. h. das Thiosulfation wird unter den von uns untersuchten Bedingungen an der Hg-Tropfkathode bis  $-2,5$  V geg. die gesätt. K. E. *nicht* reduziert. Dies zusammen mit dem Befund, daß Na-Amalgam mit einem Potential von  $-2,2$  V zur Reduktion genügt, machen es wahrscheinlich, daß die Reduktion primär nicht als Ladungsaufnahme, sondern über Na-Atome verläuft.

<sup>7</sup> I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, 2. Aufl., S. 561. New York 1952.

<sup>8</sup> Diese Methode kann ganz allgemein zur raschen, erfolgreichen und substanzsparenden Reinigung von Tetraalkylammoniumsalzen für polarographische Zwecke empfohlen werden.

### III. Die elektrolytische Reduktion.

#### a) An der Hg-Kathode.

Auf Grund der bisher erhaltenen Ergebnisse war es wünschenswert zu erfahren, wie sich eine  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bei elektrolytischer Reduktion an einer großflächigen Hg-Kathode verhält, bei welchem Potential Reduktion eintritt und ob auch hier Sulfid und Sulfit in gleichen Mengen entstehen.

In der Literatur ist die Reduktion von Na-Thiosulfat an der Hg-Kathode nicht beschrieben. Über eine Reduktion an Platin gibt es eine ältere Angabe von Pierron<sup>9</sup>, der sich hauptsächlich mit der anodischen Oxydation von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen befaßte und die Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  im Kathodenraum kurz erwähnte; er benützte als Kathode ein zusammengerolltes Pt-Blech, das sich in einem Tondiaphragma, dem Kathodenraum, befand. Als Katholyt und Anolyt verwendete er eine 17,5%ige Ammoniumthiosulfatlösung, als Anode Blei. Schon vor längerer Zeit aber hatte der eine von uns (K.) bei dem Versuch, Natriumamalgam durch Elektrolyse von Thiosulfatlösungen an einer Hg-Kathode zu gewinnen, Sulfidbildung im Katholyten beobachtet.

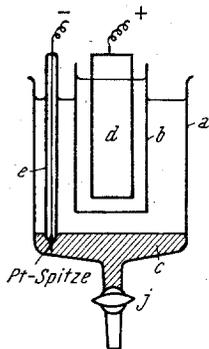


Abb. 5. Elektrolysegefäß.

Abb. 5 zeigt eine Skizze des von uns als Elektrolysegefäß verwendeten, etwa 100 ml fassenden Bechers *a* mit unten angesetztem Abflaßhahn *j*. In diesen ist ein Tonzylinder *b* ( $\sim 2\text{ cm}\varnothing$ ) eingesetzt, der mit der Pt-Blech-Anode *d* als Anodenraum dient. Im Becher *a*, dem Kathodenraum, befindet sich das Quecksilber *c* mit der Stromzuführung *e*. Mit Hilfe eines Potentiometers konnten bis zu 10 V an die Zelle gelegt werden. Die Messung der durchgegangenen Strommenge erfolgte mit dem sehr empfehlenswerten Knallgascoulometer nach Lingane<sup>10</sup>. Das Kathodenpotential wurde in bekannter Weise gegen eine gesättigte K. E. gemessen. Der Anodenraum wurde mit 1 n NaOH beschickt.

In Vorversuchen wurden die Zersetzungsspannungen von 0,5 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,5 m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in 1 n NaOH zu  $-1,87$  und  $-1,85$  V geg. die ges. K. E. bestimmt. (Das Zersetzungspotential der 1 n NaOH liegt bei  $-2,0$  V.) Nach einiger Zeit konnte Sulfid nachgewiesen werden; das pH stieg auf 12,5. Wurde die Elektrolyse bei positiveren Kathodenpotentialen, z. B. zwischen  $-1,51$  und  $-1,77$  V ausgeführt, so konnten auch nach längerer Dauer keine Sulfidionen gefunden werden. Wurde andererseits durch Elektrolyse von 1 n NaOH bei einem Katho-

<sup>9</sup> P. Pierron, Bull. soc. chim. France **21**, 477 (1899).

<sup>10</sup> J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1916 (1945).

denpotential von  $-2,1$  V Na-Amalgam erzeugt und dann etwas Thio-sulfatlösung hinzugefügt, so wurde das Kathodenpotential in dem Maße positiver als Natrium durch Reaktion mit  $S_2O_3^{=}$  verbraucht wurde.

*Quantitative Elektrolyse von 0,5 m  $Na_2S_2O_3$  in 1 n NaOH.*

*Katholyt:* 25 ml etwa 0,5 m Thiosulfat in 1 n NaOH mit 1,9675 g  $Na_2S_2O_3$ .

*Anolyt:* Ungefähr 10 ml 1 n NaOH.

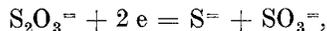
Die Elektrolyse wurde zwischen  $-1,88$  und  $-1,99$  V durchgeführt, also bei einem negativeren Potential als dem Zersetzungspotential. Die Stromstärke schwankte zwischen 65 und 73 mA. Die Temperatur betrug  $22^\circ$  C, die Dauer der Elektrolyse etwa 1 Std. Am Coulometer wurden 247,6 Coulomb gemessen. Die Hg-Kathode hatte eine Oberfläche von  $\sim 16$  cm<sup>2</sup>; die Stromdichten lagen somit zwischen 0,4 bis 0,5 A/dm<sup>2</sup>. An der Hg-Kathode hatte sich praktisch *kein* Wasserstoff entwickelt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden Katholyt und Anolyt getrennt in je einen Meßkolben gespült und analysiert.

Der Anolyt zeigte keinen Jodverbrauch, war also frei von Schwefelverbindungen. Der Katholyt wurde nach dem modifizierten Verfahren analysiert. Gefunden wurden:

Unverändertes Thiosulfat .....	1,7470 g $Na_2S_2O_3$ ,
Natriumsulfid .....	0,1022 = 0,1036 g ,,
Natriumsulfit .....	0,1626 = 0,1020 g ,,
	Summe ... 1,9526 g Thiosulfat

in hinreichender Übereinstimmung mit der eingesetzten Menge.

Betrachtet man die Reduktion als Ladungsaufnahme (vgl. II, Schluß):



so hätten 247,6 Coulomb theor. 0,2029 g  $Na_2S_2O_3$  reduzieren müssen; experimentell wurden 0,2056 g gefunden. Das Kathodenquecksilber enthielt nach Beendigung der Elektrolyse kein Natrium, was mit einer verd. Ammoniummetavanadatlösung, die selbst ganz verd. Na-Amalgame stürmisch zersetzt, nachgewiesen wurde.

b) Quantitative Elektrolyse von 0,5 m  $Na_2S_2O_3$  in 1 n NaOH an einer Pt-Kathode.

An Stelle von Hg wurde ein Pt-Netz verwendet (Oberfläche etwa 17 cm<sup>2</sup>).

*Katholyt:* 45 ml etwa 0,5 m Thiosulfat = 3,4710 g  $Na_2S_2O_3$  in 1 n NaOH.

*Anolyt:* Ungefähr 10 ml 1 n NaOH.

Kathodenpotential:  $-1,89$  bis  $-1,75$  V,

Stromstärke: 50 bis 150 mA,

Dauer: 50 Min.,

Temperatur:  $27^\circ$  C,

Coulomb (gemessen): 232,0,  
 Stromdichte: etwa 0,3 bis 1 A/dm<sup>2</sup>.

Während der Elektrolyse entwickelte sich an dem Pt-Netz reichlich Wasserstoff. Der Anolyt wies bei der Analyse keinen Jodverbrauch auf, war also frei von S-Verbindungen. Im Katholyten wurden gefunden:

Unverändertes Thiosulfat .....	3,4140 g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
Natriumsulfid .....	0,0293 = 0,0297 g „
Natriumsulfit .....	0,0463 = 0,0291 g „

Summe ... 3,4728 g Thiosulfat

in guter Übereinstimmung mit der ursprünglich eingesetzten Menge. Strombilanz: Die hindurchgeschickten 232,0 Coulomb hätten theor. 0,1901 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzieren müssen. Experimentell wurden aber nur 0,0588 g reduziert, was einer 31%igen Stromausbeute entspricht.

Die Reduktionsergebnisse in a und b zeigen, daß

1. auch elektrolytisch Reduktion zu Sulfid *und* Sulfit in äquimolaren Mengen eintritt,

2. nicht nur Na-, sondern auch H-Atome reduzierend wirken und

3. die Stromausbeute an Hg 100%ig, dagegen an Pt — wohl infolge der raschen Rekombination der H-Atome — nur 31%ig ist.

c) Quantitative Elektrolyse von 0,5 m Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 n NaOH an einer Sn-Kathode.

Als Kathode wurde ein Sn-Blech (Oberfläche etwa 9 cm<sup>2</sup>) verwendet. Die Beschickung war dieselbe wie in b.

Kathodenpotential: — 1,50 V,  
 Stromstärke: 20 bis 30 mA,  
 Dauer: 110 Min. (?),  
 Temperatur: 20° C,  
 Coulomb (gemessen): 230,1,  
 Stromdichte: etwa 0,22 bis 0,33 A/dm<sup>2</sup>.

Während der Elektrolyse entwickelte sich an der Sn-Kathode in geringem Maße Wasserstoff.

Auch hier war der Anolyt frei von S-Verbindungen; im Katholyten wurden gefunden:

Unverändertes Thiosulfat .....	3,2990 g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
Natriumsulfid .....	0,0859 = 0,0870 g „
Natriumsulfit .....	0,1345 = 0,0844 g „

Summe ... 3,4704 g Thiosulfat

in guter Übereinstimmung mit der eingesetzten Menge 3,4710 g. *Strombilanz*: Den hindurchgeschickten 230,1 Coulomb entspricht die Reduktion

von 0,1886 g Thiosulfat. Experimentell wurde aber nur die Reduktion von 0,1714 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  festgestellt, was einer Stromausbeute von rund 91% entspricht.

Zusammenfassung: I. Bei der Reduktion von *Natriumthiosulfat mit Natriumamalgam* werden als ausschließliche Reduktionsprodukte *Sulfid* und *Sulfit* in *äquimolaren Mengen* gebildet. Der Umsatz erreicht unter geeigneten Bedingungen 100%; er hängt — da es sich vorwiegend um eine Oberflächenreaktion handelt und die Oberfläche in unseren Versuchen praktisch konstant gehalten wurde — wesentlich von der Konzentration und der Menge der wäßrigen Phase, sowie von der Konzentration des Amalgams, dagegen weniger von dem vorgegebenen Natriumüberschuß und der Reaktionstemperatur ab. Nach gleichen Zeiten steigt der Umsatz mit zunehmender Konzentration und fallender Menge der Thiosulfatlösung und mit steigender Konzentration des Amalgams; er wird größer bei Temperatursteigerung (20 auf 45° C) und ist vom Na-Überschuß, sofern ein 3- bis 4facher vorhanden ist, unabhängig. Das pH der Lösung nimmt im Verlauf der Reduktion in dem Maße, wie Sulfidionen gebildet werden, zu.

II. An der *Hg-Tropfkathode* ist das *Thiosulfation* unter den untersuchten Bedingungen mit Potentialen *bis* — 2,5 V geg. gesätt. K. E. *nicht reduzierbar*. Da andererseits Natriumamalgam mit einem Potential von — 2,2 V geg. gesätt. K. E. reduzierend wirkt, muß man annehmen, daß die Reduktion primär nicht als Ladungsaufnahme, sondern über Na-Atome verläuft.

III. Die *elektrolytische Reduktion* wurde an *Quecksilber, Platin* und *Zinn* untersucht. Auch hier entstehen in allen Fällen *äquimolare Mengen Sulfid und Sulfit*. Damit erscheinen neben Na- auch H-Atome zur Reduktion befähigt. Die Stromausbeuten hängen offenbar mit der Rekombinationsgeschwindigkeit der H-Atome an dem betreffenden Metall zusammen. Sie betragen an Hg praktisch 100%, an Pt dagegen nur etwa 30%.

IV. Bezüglich der Frage nach dem Reduktionsmechanismus und damit verbunden nach der Konstitution des  $\text{SSO}_3^-$ -Ions in wäßriger Lösung wird auf eine kürzlich erschienene Arbeit verwiesen<sup>11</sup>.

<sup>11</sup> N. Konopik, Mh. Chem. 84, 1243 (1953).