

Studien über Sulfite, Thiosulfate und Polythionate III.

Von Dr.-Ing. A. SANDER.

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der
Technischen Hochschule zu Darmstadt.)

(Schluß von S. 12.)

9. Bestimmung von Trithionat neben Tetrathionat.

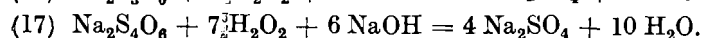
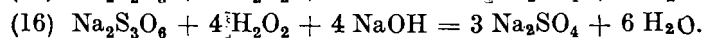
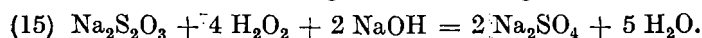
Hierüber finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Im Jahre 1843 beschrieben Fordos und Gélis¹⁴⁾ die Analyse eines Gemisches von Sulfit, Sulfat, Thiosulfat, Dithionat und Tetrathionat; die von ihnen verwendete Analysenmethode ist jedoch im vorliegenden Falle nicht brauchbar, da sich das Dithionat in verschiedener Hinsicht wesentlich anders verhält wie das Trithionat und die übrigen Polythionate. In einer späteren Abhandlung¹⁵⁾ teilen dieselben Verfasser mit, daß sich alle Polythionate mit Ausnahme des Dithionats durch Titration mit Natriumhypochlorit in schwach saurer Lösung in Sulfat überführen lassen. Der Endpunkt der Oxydation ist erkennbar an dem Auftreten von Chlorgeruch oder an der Entfärbung von Indigolösung. Ermittelt man neben dem Verbrauch an Hypochlorit noch die Menge des gebildeten Sulfats, so läßt sich auf diesem Wege indirekt Trithionat neben Tetrathionat bestimmen.

Auch auf Grund der von Keßler¹⁶⁾ studierten Umsetzung der Polythionate mit Quecksilbercyanid läßt sich eine indirekte Bestimmungsmethode ausarbeiten, wenn man ermittelt, wieviel Schwefel in freiem Zustand, in Form von Quecksilbersulfid sowie in Form von Sulfat vorhanden ist.

Diese beiden Methoden sind jedoch recht zeitraubend. Etwas rascher kommt man zum Ziele, wenn man die im vorigen Abschnitt besprochene Umsetzung von Tri- und Tetrathionat mit Quecksilberchlorid verwendet. Wie aus den Gleichungen 13 und 14 hervorgeht, ist die hierbei gebildete Säuremenge bei dem Tri- und Tetrathionat die gleiche, jedoch entsteht bei der Umsetzung des Tetrathionats freier Schwefel, aus dem Trithionat dagegen nicht. Wenn man also die gebildete Säure mit Natronlauge titriert und die Menge des freien Schwefels bestimmt, indem man den Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, so kann man aus diesen beiden Daten das Mengenverhältnis von Tri- und Tetrathionat berechnen. Diese Methode lieferte mir zwar recht befriedigende Werte, doch ist sie immer noch nicht einfach genug, um etwa zur Betriebskontrolle bei dem Feldschen Verfahren Verwendung finden zu können.

Ich bemühte mich deshalb, eine weitere Vereinfachung der Methode ausfindig zu machen, um womöglich auf rein maßanalytischen Wege zum Ziele zu gelangen. Bei der großen Ähnlichkeit, die das Tri- und Tetrathionat in ihrem Verhalten gegenüber den meisten Reagenzien zeigen, wird es wohl kaum je gelingen, eine direkte Bestimmungsmethode für diese beiden Verbindungen aufzufinden, vielmehr wird man stets darauf angewiesen bleiben, auf indirektem Wege durch Bestimmung der Zersetzungsprodukte den ursprünglichen Gehalt einer Lösung an Tri- und Tetrathionat zu ermitteln.

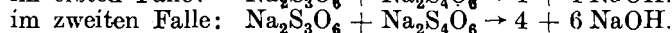
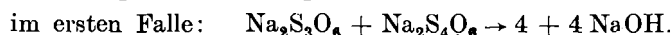
Durch die Anwendung der mehrfach erwähnten Umsetzung mit Quecksilberchlorid in Verbindung mit einem von Eliasberg vor langen Jahren angegebenen maßanalytischen Verfahren gelangte ich endlich zu dem gewünschten Ziele. Eliasberg¹⁷⁾ hat gezeigt, daß alle niederen Schwefelverbindungen durch alkalisches Wasserstoffsperoxyd in der Wärme quantitativ zu Sulfat oxydiert werden, und zwar nach folgenden Gleichungen:



Diese Reaktion läßt sich, wie man sieht, zu einer bequemen maßanalytischen Bestimmung der Thiosulfate und

Polythionate benutzen, indem man eine gemessene Menge einer $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge dem Wasserstoffsperoxyd zusetzt; dieses muß natürlich vorher, falls es zur besseren Konservierung mit Säure versetzt wurde, genau neutralisiert werden. Nach 20–30 Minuten langem Kochen ist das Polythionat vollständig in Sulfat übergeführt, und nach dem Erkalten der Lösung kann das überschüssige Alkali zurücktitriert werden. Eine zweite Probe der Polythionatlösung wird gleichzeitig mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung behandelt und die beim Zerfall des Quecksilberpolythionats frei werdende Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titriert. Auf diese einfache Weise läßt sich in kürzester Frist Trithionat neben Tetrathionat bestimmen. Man braucht hierzu nur zwei eingestellte Lösungen, Salzsäure und Natronlauge, ferner eine gesättigte Quecksilberchloridlösung sowie vollkommen neutrales Wasserstoffsperoxyd. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erläutert wurde, verbraucht eine Trithionatlösung und eine Tetrathionatlösung nach der Umsetzung mit Quecksilberchlorid die gleiche Menge Alkali zur Neutralisation der entstandenen Säure (siehe Gleichung 13 und 14), wogegen bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd der Alkaliverbrauch verschieden ist; denn 1 Mol. Trithionat braucht 4 Mol. NaOH, und 1 Mol. Tetrathionat braucht 6 Mol. NaOH (siehe Gleichung 16 und 17).

Für ein Gemisch von Tri- und Tetrathionat ergeben sich somit folgende Beziehungen:



Bezeichnet man nun das Trithionat mit x und das Tetrathionat mit y , ferner die im ersten Falle verbrauchten Kubikzentimeter Alkali mit A und die im zweiten Falle verbrauchten Kubikzentimeter Alkali mit B , so erhält man folgende zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$\begin{aligned} 4x + 4y &= A \\ 4x + 6y &= B \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$x = \frac{3A - 2B}{4}$$

$$y = \frac{B - A}{2}$$

Die Berechnung sei an einem Beispiel erläutert: Angenommen, man habe eine aus gleichen Volumteilen $\frac{1}{10}$ -n. Trithionat- und $\frac{1}{10}$ -n. Tetrathionatlösung bestehende Mischung. 20 ccm dieser Mischung verbrauchen nach Umsetzung mit Quecksilberchlorid zur Neutralisation der gebildeten Säure: $40 + 40 = 80$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (= A), andererseits verbrauchen 20 ccm der Mischung bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd: $40 + 60 = 100$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (= B). Nach obiger Gleichung berechnet sich dann der Gehalt der Mischung an

$$\text{Trithionat } (x) = \frac{3A - 2B}{4} = \frac{(3 \cdot 80) - (2 \cdot 100)}{4} = 10 \text{ ccm}$$

$$\text{Tetrathionat } (y) = \frac{B - A}{2} = \frac{100 - 80}{2} = 10 \text{ ccm}.$$

Von der Anführung von Beleganalysen kann wohl abgesehen werden, da es sich im vorliegenden Falle ja lediglich um die Vereinigung zweier an sich bekannten Analysenmethoden handelt. Es soll nur noch erwähnt werden, daß die Bestimmung des Tri- und Tetrathionats nach dieser Methode in 30–40 Minuten bequem ausgeführt werden kann, während sämtliche älteren Methoden einen Zeitaufwand von mehreren Stunden erfordern.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Polythionate anders verläuft, als Feld vor einigen Jahren gefunden hat, und daß die von ihm aufgestellten Reaktionsgleichungen nicht zutreffend sind. Zur Bestimmung von Trithionat neben Tetrathionat wird eine einfache Titrationsmethode angegeben. [A. 125.]

¹⁴⁾ Compt. rend. 16, 1065–1069 [1843].

¹⁵⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 22, 60–66 [1848].

¹⁶⁾ Pogg. Ann. 74, 268 [1849].

¹⁷⁾ Ber. 19, 320–323 [1886].