

Potentiometrische Verfolgung der Thiosulfatbildung aus Alkalisulfid und schwefliger Säure.

(Eingeg. 10. November 1933.)

Von Prof. Dr. ERICH MÜLLER und Dr.-Ing. K. MEHLHORN, Technische Hochschule Dresden.

Bei der technischen Erzeugung von Thiosulfat aus Röstgasen und Natriumsulfidlagen geht nebenher eine mehr oder weniger große unerwünschte Bildung von Sulfit, wenn der Prozeß nicht in besonderer Weise geleitet wird. Die Ursache dafür zu finden, war der Zweck dieser Arbeit. Die Folgerungen für die Technik der Thiosulfatbildung sind im Kapitel D aufgeführt.

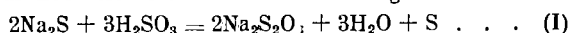
A. Einwirkung wäßriger SO₂-Lösung auf Na₂S-Lösungen.

Nach F. Foerster und E. Kirchseisen¹⁾ erhält man beim Mischen von Natriumhydrosulfid- mit Natriumbisulfit-Lösungen im Molverhältnis 1 : 2 bei gewöhnlicher Temperatur gemäß:



Thiosulfat fast quantitativ in momentaner Reaktion.

Läßt man dagegen auf die Lösung des sekundären Natriumsulfides schweflige Säure wirken, so entsteht nach den Angaben der Literatur nebenher elementarer Schwefel gemäß:

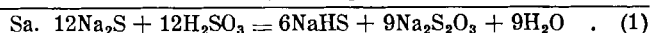
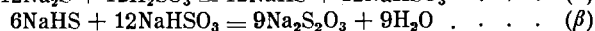


Hierbei gehen 20% Schwefel für die Thiosulfatbildung verloren. Foerster und Mommsen²⁾ sehen diese Reaktion als das Ergebnis zahlreicher Teilreaktionen an.

Wir glaubten aus gleich zu erörternden Gründen annehmen zu müssen, daß die Reaktion I in zwei Hauptphasen 1 und 2 verläuft.

In der ersten Phase (1)

entsteht α aus sekundärem Sulfit und schwefliger Säure primäres Sulfid und Bisulfit, und diese letzteren reagieren im Verhältnis der Gl. β zu Thiosulfat.



¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177, 42 [1928].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 258 [1924].

Einwirkung wäßriger SO₂-Lösung auf verdünnte Na₂S-Lösung.

Versuch 1.

50 cm³ 0,267 m. Na₂S-Lösung, titriert mit 0,943 m. SO₂-Lösung.
t = 20°. Messung des Potentials 1 min nach jedem Zufluß.

cm ³ SO ₂ a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 644	— 9	
5	— 690	1	
10	— 678	2	Schwefelabscheidung geht hellgrün in Lösung
11	— 676	12	Intensiv gelb
12	— 664	52	
13	— 612	59 → 13,5	
14	— 553	16	Abgeschiedener Schwefel geht nicht mehr in Lösung
15	— 537	16	
18	— 490	17	
20	— 456	46	
21	— 410	210	
21,1	— 389	330	
21,2	— 356	760 → 21,25	Schwefel flockt aus, färbt Lackmus rot
21,3	— 280	390	
21,4	— 241	270	
21,5	— 214	190	
21,6	— 195	210	
21,7	— 174	220	
21,8	— 152	45	
22,0	— 143	20	
23,0	— 123		

0—1. Sprung: 13,5 cm³ SO₂. Theorie 14,13. Gleichung 1.

0—2. Sprung: 21,25 cm³ SO₂. Theorie 21,21. Gleichung I.

SO₂ 2. Sprung: $\frac{21,25}{13,5} = 1,57$. Theorie 1,50.

SO₂ 1. Sprung:

Versuch 2.

50 cm³ 0,267 m. Na₂S-Lösung, titriert mit 0,940 m. SO₂-Lösung.
t = 20°. Messung des Potentials 5 min nach jedem Zufluß.

cm ³ SO ₂ a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 664	— 10	
5	— 717	2	
10	— 706	21	Abgeschiedener Schwefel geht gelb in Lösung
11	— 685	19	
12	— 666	49	Gelbfärbung schwächer
13	— 617	142 → 13,5	
14	— 475	10	
15	— 465	5	
18	— 448	18	
19	— 430	72	Schwacher H ₂ S-Geruch
20,0	— 358	260	
20,1	— 332	1 070 → 20,15	
20,2	— 225	410	
20,3	— 184	140	Rötet Lackmus
20,4	— 170	70	
20,7	— 148	90	
20,8	— 139	210	
20,9	— 118	280	
21,0	— 95	330 → 21,05	Rötet Methylorange
21,1	— 61	90	
21,2	— 52	70	
21,3	— 45		

0—1. Sprung: 13,5 cm³ SO₂. Theorie 14,18. Gleichung 1.

0—2. Sprung: 20,15 cm³ SO₂. Theorie 21,27. Gleichung I.

SO₂ 2. Sprung: $\frac{20,15}{13,5} = 1,48$. Theorie 1,5.

SO₂ 1. Sprung:

tauchenden Platinblech ein Potential, das von der H-Ionenkonzentration abhängt. Wenn man also zu einer Na₂S-Lösung steigende Mengen einer SO₂-Lösung setzt und jedesmal das Potential eines eintauchenden Platinbleches gegen eine Normal-elektrode mißt, so müßten in der Titrations-Potentialkurve zwei Sprünge gemäß unseren obigen Betrachtungen auftreten, etwa entsprechend dem Schema in Abb. 1, Kurve a, b, c, d, i. Die bis

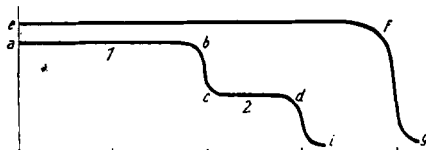


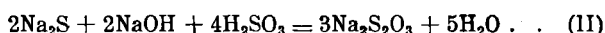
Abb. 1.

zum zweiten Sprung verbrauchte Menge SO₂ muß sich zu der für den ersten Sprung verbrauchten wie 3 : 2 verhalten.

Diese Erwartungen werden ziemlich gut durch das Experiment bestätigt. Wir geben auf Seite 134 die Versuche 1 und 2 wieder, bei denen wir eine wäßrige SO₂-Lösung sukzessive einer verdünnten Na₂S-Lösung zufügten (nach Art der potentiometrischen Titration⁴).

Bei Versuch 1 wurde die SO₂-Lösung schneller zugesetzt als bei Versuch 2. Der bei letzterem zu beobachtende dritte Sprung rührt daher, daß neben der Reaktion I in geringem Umfang Sulfid gebildet wird, dessen Umwandlung in Bisulfid durch diesen Sprung angezeigt wird.

Foerster und Mommsen geben an, daß man bei der Einwirkung von SO₂ auf Na₂S den Schwefelverlust vermeiden kann, wenn man eine dem letzteren äquivalente Menge NaOH hinzugibt. Denn dann kann die Reaktion nach



verlaufen⁵).

In diesem Falle sollte die Titrations-Potential-Kurve nach dem Schema e, f, g in Abb. 1 verlaufen, d. h. der erste Sprung sollte nicht in Erscheinung treten, und bei Vorlage derselben Na₂S-Lösung sollte der zweite Sprung um ein Drittel des ohne NaOH-Zusatz beobachteten hinausgeschoben sein. Inwiefern dieses zutrifft, mag der folgende Versuch 3 zeigen.

Versuch 3.

50 cm³ 0,267 m. Na₂S-Lösung, der eine dem Na₂S gemäß Gl. II äquimolare Menge NaOH zugefügt war, mit einer 0,932 m SO₂-Lösung titriert. Messung der Potentiale nach eingetretener Konstanz. t = 20°.

cm ³ SO ₂ a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 656	—1,8	
3	— 712	6	
9	— 729	1	Tief gelb
15	— 721	4	
18	— 709	13	
21	— 669	55 → 22,5	Farblos
24	— 504	23	
25	— 481	7	
26	— 474	33	H ₂ S-Geruch, vorübergehende Trübung durch Schwefel
27	— 441	49	
28,0	— 392	40	
28,1	— 388	50	
28,2	— 383	70	
28,3	— 376	100	
28,4	— 366	320 → 28,45	Rötet Lackmus
28,5	— 334	290	
28,6	— 305	180	
28,7	— 287	27	
29,0	— 279		

2. Sprung: 28,45 cm³ SO₂. Theorie 28,61. Gleichung II.

1. Sprung: undeutlich ~ 22,5.

⁴) Die Messung geschah in der bekannten Weise durch Kompensation der Spannung: Platinblech in der Versuchslösung/Hg, Hg₂Cl₂, n KCl. Während der Titration wurde gerührt und die Luft durch Stickstoff verdrängt.

⁵) Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 380 756, 22. 2. 21.

Der in den Versuchen 1 und 2 für die gleiche Menge Na₂S beobachtete 1. Sprung bei 14 cm³ SO₂ ist bei Vers. 3 nicht zu beobachten, wohl aber einer zwischen 21 und 24 cm³, also ganz erheblich später. Wahrscheinlich hat die Menge des zugegebenen Alkalis nicht der Gl. 3 genügt, daher auch der zweite Sprung etwas zu früh liegt. Denn die in Abb. 1. gezeichneten Kurven a, b, c, d, i und e, f, g gehen kontinuierlich ineinander über, wenn die Menge des NaOH-Zusatzes in den Grenzen 0 bis 1 Mol auf 1 Mol Na₂S geändert wird. Bestimmte Aussagen lassen sich indessen nicht machen, da die Reaktionsprodukte nicht bestimmt wurden (s. später).

B. Einwirkung von gasförmigem SO₂ auf Na₂S-Lösungen.

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich nun nicht ohne weiteres auf die technische Herstellung von Thiosulfat aus Na₂S und SO₂ übertragen, denn hier werden nicht wäßrige Lösungen des Gases, sondern das Gas selbst, und zwar nicht im konzentrierten, sondern im verdünnten Zustand, als Röstgas, benutzt und weiter konzentrierte Lösungen von Na₂S.

Die folgenden Versuche beschäftigen sich daher mit der Frage, ob das einen Unterschied macht, und welchen.

Zunächst wurde bei Vers. 4 und 5 in die bisher benutzten verdünnten Na₂S-Lösungen einmal 100%iges (Vers. 4), ein andermal mit sauerstofffreiem Stickstoff auf 7% verdünntes (Vers. 5) SO₂-Gas unter guter Rührung geleitet. Das Gas wurde auf eine konstante Strömungsgeschwindigkeit reguliert, so daß die zur Wirkung gelangende Menge SO₂ ungefähr der Zeit des Zuflusses proportional war. Indem in bestimmten Zeitintervallen das Potential gemessen wurde, erhielt man eine Zeitpotentialkurve, die der Titrationspotentialkurve einigermaßen entsprach. Die Zuführung des 7%igen Gases wurde dabei ungefähr 13mal so groß gewählt wie die des 100%igen. Sie wurde unterbrochen, wenn der zweite Sprung eingetreten war, und dann die Lösung quantitativ untersucht⁶).

Gleichzeitig wurde hierbei den technischen Verhältnissen entsprechend eine Versuchstemperatur von 60° gewählt.

Versuch 4.

100%ig. SO₂. 75 cm³ 0,217 m. Na₂S-Lösung. 60°.

min nach Beginn a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 860	2	
45	— 790	20	Lösung wird gelb
50	— 696	8	
55	— 656	10	Entfärbt sich
60	— 605	6	
65	— 574	4	Schwefelabscheidung
70	— 553	4	
75	— 531	12	
80	— 471	123	
81	— 348	164	Rötet Methylorange
81,5	— 266		

Versuch 5.

7%ig. SO₂. 75 cm³ 0,217 m. Na₂S-Lösung. 60°.

min nach Beginn a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 766	4	
37	— 635	4	
74	— 512	12	
75	— 500	10	Lösung während des ganzen Versuches unverändert
76	— 490	19	
77	— 471	21	
78	— 440	28	
79	— 412	25	
80	— 387	16	
81	— 371		

⁶) Über die hierbei benutzten analytischen Methoden s. Kurtzacker.

Die Zeitpotentialkurven sind bei beiden Versuchen 4 und 5 sichtlich verschieden, doch kann man aus ihnen nicht allzuviel entnehmen. Wichtiger ist das analytische Ergebnis, das sich in Tabelle 1 findet.

Tabelle 1. Einwirkung von SO_2 -Gas auf verdünnte Na_2S -Lösung bis zum 2. Sprung.

Stoff	Gebildet g		Gefordert g für	
	Vers. 4 100%ig SO_2	Vers. 5 7%ig SO_2	Gl. I (1+2)	Gl. I' (1+2')
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	2,4590	1,9833	2,5098	2,5098
Na_2SO_3 . .	0,0378	0,4158	0	0
H_2S	0,0451	0,2549	0	0,1804
S	0,2341	0	0,2545	0
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

Ein Vergleich von Spalte 2 und 4 zeigt, daß bei Anwendung des konzentrierten Gases die Reaktion im wesentlichen nach Gl. I verläuft, bei Anwendung des verdünnten (Vergleich von Spalte 3 und 4, Tabelle 1) nicht. Noch größere Unterschiede zeigen sich, wenn man konzentrierte Na_2S -Lösungen vorlegt. Auf diese beziehen sich die Versuche 6 und 7 und Tabelle 2.

Versuch 6.
100%ig. SO_2 . 75 cm³ 1,64 m. Na_2S -Lösung. 60°.

min nach Beginn a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 885		Schwach gelb
30	— 889		
60	— 891		
90	— 891		
120	— 883		
150	— 860		Zunehmende Trübung
165	— 836		
168	— 820	16	
171	— 787	31	
174	— 707	82	
177	— 670	37	Grüngelb
180	— 668		
205	— 600		
215	— 574		
225	— 561		
235	— 541		Tiefgelb
236	— 514		
237	— 504	10	
238	— 492	12	
239	— 467	25	
239,5	— 442	55	Starke Schwefelabscheidung
240	— 385	114	
240,5	— 328	114	
241	— 303	50	

Versuch 7.
7%ig. SO_2 . 75 cm³ 1,64 m. Na_2S -Lösung. 60°.

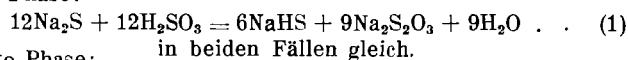
min nach Beginn a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 901		Schwach gelb
20	— 903		
40	— 899		
80	— 895		
95	— 887		
125	— 758		Farblos
140	— 744		
160	— 733		
180	— 721		
200	— 701		
220	— 672		
221	— 656	9	
222	— 647	12	
223	— 635	14	
224	— 619	33	
225	— 586	31	
226	— 555	10	
227	— 545		

Tabelle 2. Einwirkung von SO_2 -Gas auf konzentrierte Na_2S -Lösung bis zum 2. Sprung.

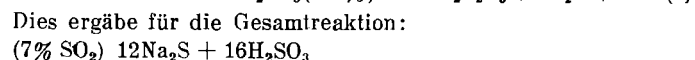
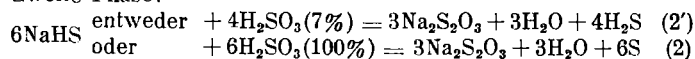
Stoff	Gebildet g		Gefordert g für	
	Vers. 6 100%ig. SO_2	Vers. 7 7%ig. SO_2	Gl. I (1+2)	Gl. I' (1+2')
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	25,66	15,41	26,0	26,0
Na_2SO_3 . .	0,07	8,31	0	0,
H_2S	1,04	3,26	0	1,87
S	0,85	0	1,87	0
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

Daß die Reaktion mit dem verdünnten Gas einen anderen Weg geht als nach Gl. I lehrt das Fehlen elementaren Schwefels und das Auftreten reichlicher Mengen von H_2S und Na_2SO_3 . Dies wird zunächst verständlich an Hand einer näheren Diskussion der zweiten Reaktionsphase, Gl. 2, S. 134. Denn der nach 2' gebildete H_2S wird bei Anwendung von 7%igem SO_2 durch den beigemengten, durchströmenden N_2 fortgeführt und der Reaktion 2, die sich bei Anwendung von 100%igem SO_2 anschließt, entzogen. Die zweite Phase würde also durch Gl. 2' ausgedrückt sein. Wenn die erste Phase der Reaktion I dieselbe bliebe, also gemäß 1 verlief, ob man nun 7%iges oder 100%iges SO_2 verwendet, der Unterschied sich vielmehr nur in der zweiten Phase geltend machte, dann würde folgendes Reaktionsschema zustande kommen:

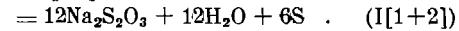
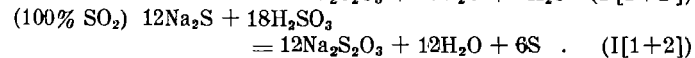
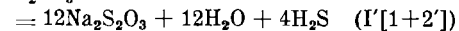
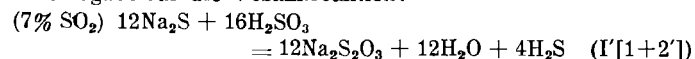
Erste Phase:



Zweite Phase:



Dies ergäbe für die Gesamtreaktion:



Vergleicht man in den Tabellen 1 und 2 (Spalte 3 und 5) die gebildeten, mit den nach Gl. I' geforderten Stoffmengen, so findet man keine Übereinstimmung.

Unabhängig von der Verdünnung des Schwefeldioxyds müßte das gebildete Thiosulfat gleich sein, was nicht zutrifft, und die beträchtlichen Mengen Natriumsulfid, die bei Anwendung von 7%igem SO_2 gebildet werden, sind nicht verständlich. Der Schluß ist daher unabweislich, daß bei Verwendung verdünnter Säure statt konzentrierter, auch die erste Phase in ihrem Reaktionsverlauf geändert wird.

Dies wurde in der Weise geprüft, daß nunmehr das Einleiten von SO_2 in die konzentrierte Na_2S -Lösung, nicht wie bei Versuch 6 und 7 bis zum 2. Sprung, sondern nur solange vorgenommen wurde, bis der erste Potentialsprung auftrat, und daß dann die Stoffe analytisch festgestellt wurden.

Versuch 8.
100%ig. SO_2 . 75 cm³ 1,64 m. Na_2S -Lösung. 60°.

min nach Beginn a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 898		Trübung langsam zunehmend
30	— 889		
60	— 897		
90	— 897		
120	— 883		
150	— 862		
170	— 846		
175	— 842		
180	— 834		
185	— 811	4	
186	— 807	8	Geruch nach H_2S
187	— 799	8	
188	— 791	8	
189	— 770	21	
190	— 736	34	
191	— 723	13	
192	— 713	10	

Versuch 8 bezieht sich auf 100%iges, Versuch 9 auf 7%iges SO₂-Gas. Die analytischen Ergebnisse von Versuch 8 und 9 finden sich in Tabelle 3.

Versuch 9.
7%ig. SO₂. 75 m³ 1,64 m. Na₂S-Lösung. 60°.

min nach Beginn a	mV b	$\frac{\Delta b}{\Delta a}$	Bemerkungen
0	— 889		
30	— 901		
60	— 905		Hellgelb
90	— 899		
100	— 891		Farblos
104	— 883		
111	— 875		
114	— 868		
115	— 862	4	
116	— 858	18	
117	— 840	47	
118	— 793	21	Geruch nach H ₂ S
119	— 772		

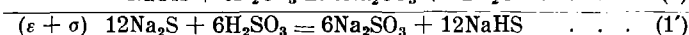
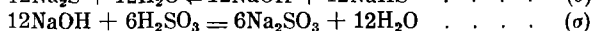
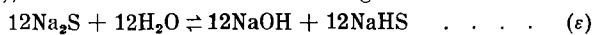
Tabelle 3.

Einwirkung von SO₂-Gas auf konzentrierte Na₂S-Lösung nur bis zum ersten Sprung.

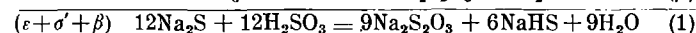
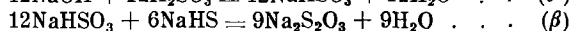
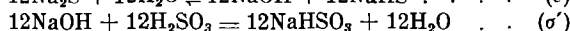
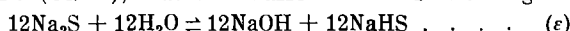
Stoff	Gebildet g		Gefordert g für	
	Vers. 8 100%ig. SO ₂	Vers. 9 7%ig. SO ₂	Gl. 1	Gl. 1'
Na ₂ S ₂ O ₃ .	15,12	2,56	19,51	0
Na ₂ SO ₃ . .	2,63	9,09	0	10,31
NaHS . . .	5,12	8,39	4,61	9,22
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

Aus Tab. 3 erkennt man, daß in der Tat in der ersten Reaktionsphase bei verdünntem SO₂ (vergleiche Spalte 3 und 4) nur ein Bruchteil des Thiosulfates, das nach Gl. 1 zu erwarten ist, gebildet wird, dafür aber bevorzugt Sulfid und Hydrosulfid.

Die Verhältnisse liegen deshalb wahrscheinlich folgendermaßen: Das Na₂S befindet sich im hydrolytischen Gleichgewicht (Gl. ε). Wirkt auf dieses SO₂ in geringer Konzentration ein, ist also das Verhältnis von Base zu Säure groß, so entsteht an der Eintrittsstelle des Gases aus SO₂ + NaOH neutrales Sulfid (Gl. σ), das mit NaHS nicht weiter reagiert.



Ist dagegen das SO₂ konzentriert, so entsteht aus SO₂ + NaOH saures Sulfid (Gl. σ'), das mit NaHS zu Thiosulfat reagiert (Gl. β).

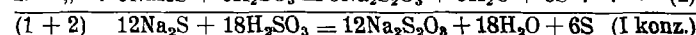
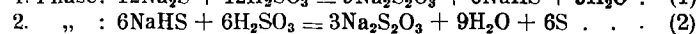
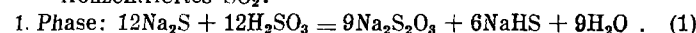


Die Gleichungen 1' und 1 gelten für die erste Phase, d. h. für die Reaktion bis zum ersten Sprung, 1' bei Verwendung von verdünntem, 1 bei Verwendung von konzentriertem SO₂.

Ein Vergleich von Spalte 3 und 5 in Tab. 3 ergibt, daß dieser Auffassung die Versuchsergebnisse sich ungefähr anschließen. Eine scharfe Übereinstimmung darf schon deshalb nicht erwartet werden, weil die Reaktionen 1 und 1' Grenzfälle darstellen.

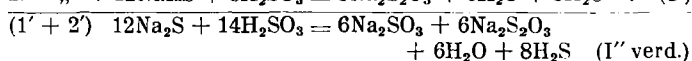
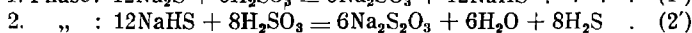
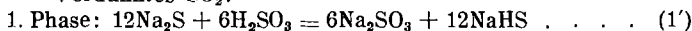
Addiert man zu diesen ersten durch die Gl. 1 und 1' gegebenen Reaktionsphasen, d. h. zu denen bis zum ersten Sprung (Verschwinden von Na₂S), die sich anschließenden zweiten (bis zum Auftreten des zweiten Sprunges, Verschwinden von NaHS), die ja auch für verdünnte und konzentrierte SO₂ gemäß 2' und 2 verschieden sind, so erhält man für einen gleichen Umsatz von Na₂S folgende Gleichungen für die Gesamtreaktionen:

Konzentriertes SO₂:



Aus 30 (Na₂S- und H₂SO₃-)Schwefel entstehen 24 Thiosulfatschwefel = 80% und 6 Elementarschwefel = 20%.

Verdünntes SO₂:



Aus 26 (Na₂S- und H₂SO₃-)Schwefel entstehen 12 Thiosulfatschwefel = 46%, 6 Sulfitschwefel = 23% und 8 H₂S-Schwefel = 31%.

Bei dem verdünnten Gase beschränkt sich die Thiosulfatbildung wesentlich auf die zweite Reaktionsphase. Die folgende Tab. 4 zeigt, inwieweit die gebildeten Stoffmengen mit den geforderten übereinstimmen.

Tabelle 4.

Einwirkung von SO₂-Gas bis zum zweiten Sprung.

a) auf verdünnte Na₂S-Lösung:

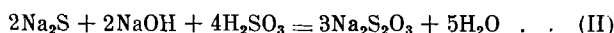
Stoff	Konzentriertes SO ₂		Verdünntes SO ₂	
	Gebildet g Vers. 4, Tab. 1 100% SO ₂	Gefordert g für Gl. I konz.	Gebildet g Vers. 5, Tab. 1 7% SO ₂	Gefordert g für Gl. I' verd.
Na ₂ S ₂ O ₃ .	2,4590	2,5098	1,9833	1,2295
Na ₂ SO ₃ . .	0,0378	0	0,4158	0,99
H ₂ S	0,0451	0	0,2549	0,3607
S	0,2341	0,2545	0	0

b) auf konzentrierte Na₂S-Lösung:

Stoff	Konzentriertes SO ₂		Verdünntes SO ₂	
	Gebildet g Vers. 6, Tab. 2 100% SO ₂	Gefordert g für Gl. I konz.	Gebildet g Vers. 7, Tab. 2 7% SO ₂	Gefordert g für Gl. I' verd.
Na ₂ S ₂ O ₃ .	25,66	26,0	15,41	13,0
Na ₂ SO ₃ . .	0	0	8,25	10,6
H ₂ S	1,04	0	3,26	3,72
S	0,85	2,64	0	0

C. Einwirkung von gasförmigem SO₂ auf mit NaOH versetzte konzentrierte Na₂S-Lösungen.

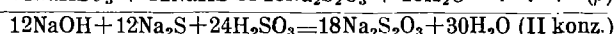
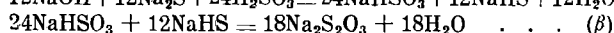
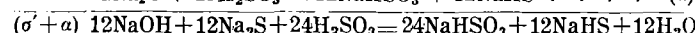
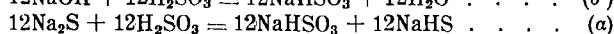
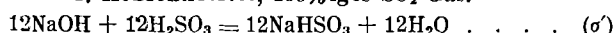
Wir haben gesehen, daß bei Einwirkung von wäßriger SO₂-Lösung auf verdünnte Na₂S-Lösung anscheinend der gesamte Schwefel in Thiosulfatschwefel überführt wird, wenn man eine dem Na₂S äquimolare Menge NaOH hinzugibt, gemäß Gl. II.



Es wurde nun untersucht, wie sich unter diesen Verhältnissen, d. h. bei Gegenwart von freiem NaOH, die Verhältnisse gestalten, wenn man SO₂-Gas einmal konzentriert, ein andermal auf 7% verdünnt verwendet.

Hier sind wieder zwei Grenzfälle vor auszusehen.

1. Konzentriertes, 100%iges SO₂-Gas.



Dabei sollte — wie schon gesagt — der erste Potential-sprung, bedingt durch Übergang des Na₂S/NaHS-Potentials in das NaHS/NaHSO₃-Potential, wegfallen, vielmehr der Sprung direkt vom Na₂S/NaHS- auf das SO₂-Potential erfolgen, wenn die Thiosulfatbildung aus NaHS und NaHSO₃ momentan erfolgt.

Das Experiment bestätigt die Voraussage. Allerdings tritt auch hier wie bei Vers. 3 kurz vor dem Endsprung ein schwacher erster Sprung auf, dessen Bedeutung nicht klar zutage liegt.

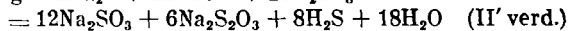
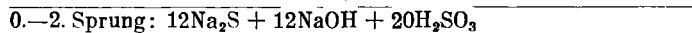
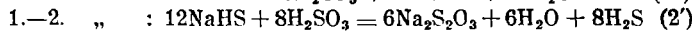
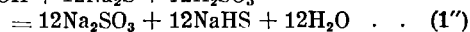
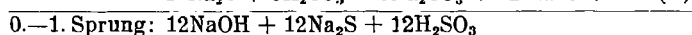
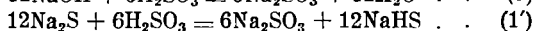
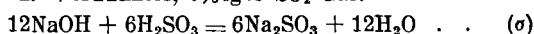
Versuch 10.

100%iges SO₂. 75 cm³ Lösung, enthaltend 39,5 g Na₂S.9H₂O und 6,58 g NaOH. 60°. Das Einleiten des SO₂ dauerte 408 min bis zum zweiten Sprung von — 432 auf — 334 mV. Analytische Ergebnisse s. Tab. 5.

Tabelle 5.

Einwirkung von 100%igem SO₂-Gas auf konz. Na₂S-Lösung unter Zusatz von NaOH bis zum zweiten Sprung. 60°.

Stoff	Gebildet g Vers. 10 100%ig. SO ₂	Gefordert g nach Gl. II konz.
Na ₂ S ₂ O ₃ ..	38,7	39,0
Na ₂ SO ₃ . . .	0	0
H ₂ S	0	0
S	Spur	0

2. Verdünntes, 7%iges SO₂-Gas.

Hier müßten trotz der Gegenwart der NaOH zwei Sprünge auftreten. Das Experiment bestätigt die Voraussage.

Versuch 11.

7%iges SO₂. 75 cm³ Lösung, enthaltend 39,5 g Na₂S·9H₂O und 6,58 g NaOH. 60°. Das Einleiten des SO₂ dauerte 322 min bis zum zweiten Sprung von -567 auf -539 mV. Analytische Ergebnisse s. Tab. 6.

Tabelle 6.

Einwirkung von 7%igem SO₂-Gas auf konz. Na₂S-Lösung unter Zusatz von NaOH bis zum zweiten Sprung. 60°.

Stoff	Gebildet g Vers. 11 7%ig. SO ₂	Gefordert g nach Gl. II' verd.
Na ₂ S ₂ O ₃ ..	15,97	13,0
Na ₂ SO ₃ . . .	17,91	20,62
H ₂ S	2,97	3,83
S	0	0

Versuch 12.

7%iges SO₂. 75 cm³ Lösung, enthaltend 39,5 g Na₂S·9H₂O und 6,58 g NaOH. 60°. Das Einleiten des SO₂ dauerte 187 min bis zum ersten Sprung von -836 bis -789 mV. Analytische Ergebnisse s. Tab. 7.

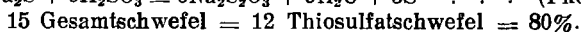
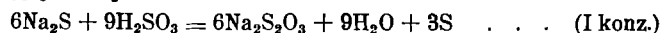
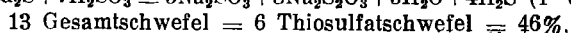
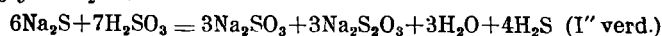
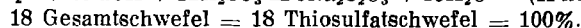
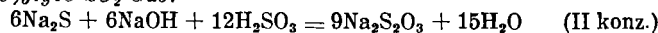
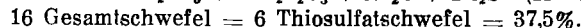
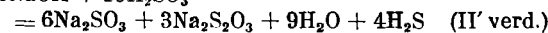
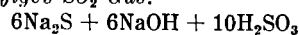
Tabelle 7.

Einwirkung von 7%igem SO₂-Gas auf konz. Na₂S-Lösung unter Zusatz von NaOH bis zum ersten Sprung. 60°.

Stoff	Gebildet g Vers. 12 7%ig. SO ₂	Gefordert g nach Gl. 1''
Na ₂ S ₂ O ₃ ..	3,18	0
Na ₂ SO ₃ . . .	18,74	20,62
NaHS	8,82	9,22

Aus Tab. 6 und 7 ersieht man deutlich, daß wieder bei Verwendung verdünnter Säure die Hauptmenge Thiosulfat zwischen dem ersten und zweiten Sprung, also in der zweiten Reaktionsphase, gebildet wird.

Im folgenden seien nochmals die Gleichungen zusammengestellt, nach denen SO₂-Gas unter den verschiedenen Bedingungen auf Na₂S-Lösungen im wesentlichen reagiert:

1. Reine Na₂S-Lösungen.100%iges SO₂-Gas:7%iges SO₂-Gas:2. Na₂S-Lösungen mit Zusatz von 1 Mol NaOH auf 1 Mol Na₂S.100%iges SO₂-Gas:7%iges SO₂-Gas:

D. Folgerungen für die Technik der Thiosulfatbildung.

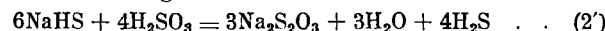
Aus den bisherigen Ergebnissen geht hervor, welche erheblichen Unterschiede in dem Reaktionsverlauf bei Verwendung von konzentriertem und verdünntem SO₂-Gas auftreten. Während man beim Einleiten von konzentriertem SO₂ die Entstehung von Sulfat praktisch vermeiden und bei Zusatz von Ätzkali oder Carbonat den als Na₂S und SO₂ in den Prozeß eingeführten Schwefel praktisch quantitativ in Thiosulfatschwefel verwandeln kann, muß man beim Einleiten verdünnten SO₂-Gases mit der Entstehung mehr oder weniger großer Mengen von Sulfat rechnen. Und daran ändert auch der Zusatz von Alkali nichts. Er drückt vielmehr die prozentuale Thiosulfatbildung noch weiter zurück und läßt noch größere Mengen Sulfat entstehen.

Es entsteht nun die Frage, wie man verfahren muß, um technisch aus einer Na₂S-Lauge durch Röstgase mit bestmöglicher Ausbeute Thiosulfat herzustellen.

Ein erster Weg ist darin gegeben, daß man die Röstgase in irgendeiner Weise zuvor konzentriert. Mit einem 100%igen SO₂ kann man dann im besten Falle mit 80% Thiosulfatschwefel und 20% elementarem Schwefel rechnen, und mit 100% Thiosulfatschwefel, wenn man eine dem Na₂S äquimolare Menge freien Alkalis zugibt.

Einen zweiten Weg ergibt die folgende Überlegung:

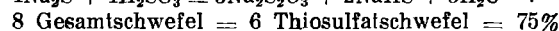
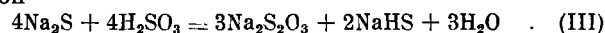
Die Bildung von Sulfat beim Einleiten von verdünntem SO₂-Gas in Na₂S-Lauge beruht schließlich darauf, daß das Verhältnis Na₂S : SO₂ zu hoch ist. Dem SO₂-Gas steht an der Eintrittsstelle zuviel Alkali zur Verfügung, so daß es alsbald in das neutrale Na₂SO₃ übergeht. Dem kann man dadurch abhelfen, daß man nicht den Reaktionsraum mit der Na₂S-Lösung füllt und nun das Röstgas einleitet, sondern Gas und Lauge in solchen Mengen einfließen läßt, daß ein bestimmtes pH gewährleistet ist. Nach Angaben aus der Technik sollen die günstigsten Resultate erzielt werden, wenn die Reaktionslösung ganz schwach sauer gegen Lackmus gehalten wird. Der Prozeß wird in der Weise ausgeführt, daß auf zwei Kesseln gearbeitet wird. Im laufenden Prozeß reagiert im ersten Kessel NaHS-Lösung mit SO₂ nach



Der hierbei entstehende H₂S wird in dem zweiten, mit Na₂S beschickten Kessel zu NaHS verwandelt,



und dieses kommt wieder im ersten Kessel mit SO₂ zur Reaktion usw., so daß für den Dauerbetrieb mit einer Reaktion



zu rechnen ist. Man fabriziert hierbei nebenher allerdings NaHS, aber die Sulfatbildung kann im Gegensatz zu Gl. I'' (verd.) vermieden und dafür die Ausbeute an Thiosulfat dem Falle nahegebracht werden, wo 100%iges Gas in Na₂S-Lösung eingeleitet wird. S. Gl. I (konz.).

Die dauernde Kontrolle des pH-Wertes im ersten Kessel kann außer mit einem Farbindikator auch potentiometrisch geschehen; man braucht nur zwei Platinelektroden. Die eine taucht in die Reaktionsflüssigkeit,

