

Über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze

von

Dr. G. Vortmann.

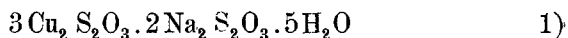
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität Wien
(Prof. v. Barth).

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. März 1888.)

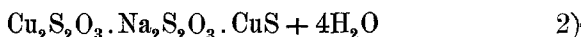
Die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Kalium- und Natriumthiosulfat auf Kupferoxydsalze in wässriger Lösung entstehen, waren schon häufig Gegenstand der Untersuchung; während aber die Zusammensetzung der Kaliumdoppelsalze längst festgestellt ist, sind die Formeln einiger Natriumverbindungen noch zweifelhaft und findet man selbst in neueren Lehrbüchern der Chemie Formeln, welche nicht hinlänglich begründet sind.

Versetzt man eine Kupfersulfatlösung mit einer solchen von Natriumthiosulfat, so beobachtet man zunächst eine Farbänderung, indem die Kupferlösung sich braun färbt; diese Färbung ist aber sehr unbeständig und man erhält bei weiterem Zusatz von wenig Natriumthiosulfat eine grüne, bei mehr Thiosulfat eine grünlichgelbe, dann gelbe und schliesslich farblose Flüssigkeit. Hat man nur soviel Thiosulfat zugesetzt, dass die Flüssigkeit eine grünlichgelbe Farbe annimmt, so scheidet sich, wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt waren, beim Stehen oder gelinden Erwärmen ein gelbes, krystallinisches Salz ab. Dieser gelbe Niederschlag ist es nun, dessen Zusammensetzung verschieden angegeben wird und mit dessen Untersuchung ich mich hauptsächlich beschäftigt habe.

Die erste Analyse desselben rührt von Lenz¹ her, welcher die Formel



aufstellte. Später untersuchte Siewert² denselben Körper und gab ihm auf Grund einer directen Wasserbestimmung (welche auszuführen Lenz leider unterlassen hatte) die Formel:

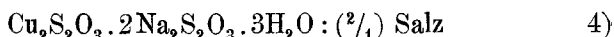


Diese letztere Formel wurde vor Kessel³ bestätigt, doch hat er ebenso wenig wie Siewert Beweise für die Annahme von CuS in der Verbindung beigebracht.

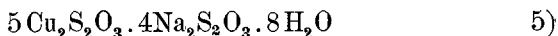
In neuerer Zeit stellte Russel⁴ Kupfernatriumsalze der Thioschwefelsäure dar, ohne nähere Vorschriften über ihre Entstehung und ohne analytische Belege anzugeben; er beschreibt ein Salz von der Lenz'schen Formel 1) ferner eines von der Formel



das er als ($\frac{1}{1}$) Salz bezeichnet, schliesslich noch ein an Natriumthiosulfat reicheres Salz von der Zusammensetzung:



Die zuletzt erschienene Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Jochem⁵ her. Derselbe hat die älteren Formeln nicht weiter berücksichtigt und weder für noch gegen dieselben Beweise beigebracht, sondern er berechnete aus seinen Analysen für den gelben Niederschlag folgende neue Formel:



Für ein anderes aus einer Kupferchloridlösung erhaltenes Product ergab sich die Formel 3) des ($\frac{1}{1}$) Salzes, welches er

¹ Ann. Chem. Pharm. 40. 99.

² Pogg. Ann. Chem. Phys. 56. 323.

³ Berl. Ber. 1877 X, 1677, 2000 und 1878 XI, 1581.

⁴ Chem. Zeitung IX, 233. Diese Abhandlung war mir leider nicht zugänglich.

⁵ Inaugural-Dissertation. Über die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze. Berlin 1885.

jedoch nur mit 1 Mol. Krystallwasser und durch Chlornatrium verunreinigt erhielt.

Am wenigsten erklärlich ist eine Formel, welche v. Hauer¹ für ein gelbes Salz aufstellte, das er erhielt, indem er eine concentrirte Kupfervitriollösung zu einer kalt gesättigten Natriumthiosulfatlösung bis zur Grünfärbung zusetzte, wobei er als bestes Verhältniss 1 Mol. Kupfersulfat auf 2 Mol. Thiosulfat angab. Hierbei soll sich ein Salz von der Zusammensetzung (Äquivalentformel):

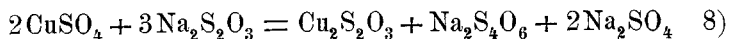


abscheiden, welche Michaelis in die den neuen Atomgewichten entsprechende Formel



umänderte.

Bei Zusatz von Natriumthiosulfat zu einer Kupfersalzlösung findet, wie angegeben, eine bald verschwindende Braunfärbung statt; diese hält sich beim Chlorid länger als beim Sulfat, ferner in concentrirter und kalter Flüssigkeit länger als in verdünnter oder warmer Lösung. Die Ursache dieser Braunfärbung hat wegen der leichten Zersetzbarkeit des hierbei gebildeten Körpers noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden können. Sehr wahrscheinlich rührt dieselbe von einem braun gefärbten thioschwefelsauren Kupferoxydsalz her, welches aber sehr bald, unter Bildung von Oxydulsalz sich entfärbt. Dabei geht ein Theil des Natriumthiosulfats in Folge der Oxydation durch das Kupferoxydsalz in tetrathionsaures Natron über. Die Bildung des letzteren Salzes wurde schon von Rammelsberg² bei Einwirkung von Kaliumthiosulfat auf Kupfervitriollösung erkannt, ebenso von Zettnow³ bei Behandlung der Kupfersalze mit Natriumthiosulfat. Nach v. Renesse⁴ findet die Einwirkung nach folgender Gleichung statt:



¹ Diese Ber. XIII, 443.

² Pogg. Ann. 56, 321.

³ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1867, 438.

⁴ Aus Berl. Ber. X, 1632.

Auch Siewert hat die Bildung des Tetrathionats beobachtet; Kessel hingegen bestreitet die Entstehung desselben und behauptet nur schwefligsaures Salz als Nebenproduct erhalten zu haben.

Siewert und später auch Kessel wollen gleichzeitig das Auftreten von freier Schwefelsäure beobachtet haben; ein Irrthum ist hierbei wohl möglich, da auch bei Anwendung von Kupferchlorid und -acetat das Filtrat vom gelben Niederschlag mit Chlorbaryum eine weisse Fällung gibt, die von einem in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure auch nicht allzu leicht löslichen Kupferbaryumthiosulfat herrührt. Kessel glaubte überdies die Bildung der Schwefelsäure dadurch beweisen zu können, dass er das gelbe Salz mit Natriumthiosulfatlösung bis zur vollständigen Zersetzung kochte und die Menge des bei Einwirkung der Schwefelsäure auf das Natriumthiosulfat entstandenen Schwefels bestimmte, was ihm auch nur bei der von ihm angenommenen Formel für das gelbe Salz gelingen konnte.

Meine Versuche ergaben, dass als Nebenproduct bei der Bildung des gelben Salzes in der That tetrathionsaures Natron entsteht, welches die von Takamatsu und Smith¹ für die Tetrathionsäure angegebenen Reactionen zeigt. Die Bildung von Schwefelsäure habe ich niemals nachweisen können.

Schon bei den ersten Versuchen, das gelbe Salz darzustellen, erkannte ich, dass dasselbe nicht homogen war; das zuerst aus schwach erwärmter Lösung abgeschiedene Product war intensiv citronengelb, während beim Stehen der erkalteten Flüssigkeit sich demselben ein etwas heller gefärbtes Salz beimgte. Es hatten sich somit zwei Verbindungen gebildet; durch verschiedene Versuche ermittelte ich nun die Bedingungen für die Reindarstellung der einzelnen Körper.

Zur Darstellung der Salze diente ausschliesslich das krystallisirte Kupfersulfat; die Anwendung von Kupferchlorid ist weniger empfehlenswerth, weil die Salze leicht durch Kupferchlorür und Chlornatrium verunreinigt werden.

Da durch das Thiosulfat eine Reduction des Kupferoxydsalzes zu Kupferoxydulsalz stattfindet, sind nach der Gleichung 8)

¹ Ann. Chem. Pharm. 207, 68.

auf 2 Mol. Kupfersulfat, 3 Mol. Natriumthiosulfat erforderlich; mischt man aber die Salze in diesem Verhältnisse, so enthält die Flüssigkeit stets noch Oxydsalz; der Grund hievon liegt darin, dass selbst bei überschüssigem Kupferoxydsalz nicht Kupferthiosulfat, sondern sofort ein Doppelsalz von 1 Mol. des letzteren mit 1 Mol. Natriumthiosulfat sich bildet.

Versetzt man die Lösung von einem Theil krystallisirtem Kupfersulfat in zwei ein halb Theilen Wasser mit einer solchen von zwei Theilen krystallisirtem Natriumthiosulfat in zwei Theilen Wasser, d. h. mischt man die kalt gesättigten Lösungen dieser Salze im Verhältniss von 1 Mol. Kupfersalz zu 2 Mol. Natronsalz und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen oder stellt sie in kaltes Wasser, so scheidet sich allmählich ein grünlichgelbes Salz in Form mikroskopisch kleiner prismatischer Krystalle ab. Dieses Salz ist eine Verbindung von Kupferthiosulfat mit Natriumthiosulfat zu gleichen Molekülen. Dasselbe kann durch Filtration von der Mutterlauge getrennt werden; nach dem Auswaschen mit wenig Wasser und mehrstündigem Liegen auf einer Thonplatte an freier Luft wurde es in folgender Weise der Analyse unterworfen:

1. 0·4083 g des Salzes wurden in wenig Wasser vertheilt und dann mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Salpetersäure gemischt; nach erfolgter Reaction wurde erwärmt, wobei der Schwefel vollständig in Lösung ging. Der Überschuss der Salpetersäure wurde zum grossen Theile durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt und der mit Wasser verdünnte Rückstand der Elektrolyse unterworfen; hierbei wurden $0·1163\text{ g} = 28·48\%$ Kupfer erhalten. Die vom Kupfer abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure abgedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt; es wurden $0·8397\text{ g}$ Baryumsulfat $= 28·265\%$ Schwefel erhalten.

2. 0·4035 g wurden ebenso behandelt, in der vom Kupfer abgegossenen Flüssigkeit wurde das Natrium als Sulfat bestimmt; es wurden $0·1156\text{ g} = 28·64\%$ Kupfer und $0·1278\text{ g}$ Natriumsulfat $= 10·27\%$ Natrium erhalten.

3. 0·5550 g wurden in einem Schiffchen mit geglühtem Bleioxyd gemengt und überschichtet, sodann in einem Ver-

brennungsrohr im trockenen Luftstrom erhitzt; die Verbrennungsproducte wurden durch ein mit Bleisuperoxydasbest gefülltes und im Luftbade auf 150° erhitztes Rohr geleitet, das Wasser wurde in einem Chlorealciumrohr aufgefangen, in dessen Kugel sich zur Prüfung des Wassers auf seine neutrale Reaction, ein kleines Stückchen blaues Lackmuspapier befand. Es wurden erhalten $0.0665g = 11.98\%$ Wasser.

4. $0.5583g$ eines Salzes einer anderen Bereitung gaben $0.0680g = 12.18\%$ Wasser.

5. $0.6535g$ gaben $0.1842g = 28.19\%$ Kupfer und $1.3380g$ Baryumsulfat $= 28.14\%$ Schwefel; aus dem Filtrate vom Baryumsulfat wurde der Überschuss des Chlorbaryums durch verdünnte Schwefelsäure entfernt und in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit das Natrium bestimmt, hierbei wurden $0.2072g$ Natriumsulfat $= 10.28\%$ Natrium erhalten.

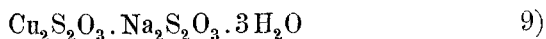
6. $0.4286g$ wurden in $20cm^3 \frac{1}{10}$ Norm. Natriumthiosulfatlösung ($1cm^3 = 0.012471g$ Jod $= 0.011021g$ S_2O_3) gelöst; die Lösung wurde mit Jodkalium versetzt und mit Jodlösung titirt ($18.8cm^3$ Jodlösung entsprachen $10.0cm^3$ der Thiosulfatlösung). Es wurden im Ganzen $75.6cm^3$ Jodlösung und noch $1.0cm^3$ Thiosulfatlösung verbraucht. Das Doppelsalz brauchte mithin eben soviel Jodlösung als $\frac{75.6}{1.88} = 40.21 - 21.0 = 19.21cm^3$ der titirten Thiosulfatlösung, es enthielt mithin

$$\frac{0.011021 \times 19.21 \times 100}{0.4286} = 49.37\% S_2O_3.$$

7. $0.4140g$ waren, in gleicher Weise behandelt, $18.56cm^3$ der Thiosulfatlösung gleichwerthig, mithin $S_2O_3 = 49.41\%$.

8. $0.6454g$ entsprachen $29.06cm^3$ der Thiosulfatlösung $= 49.62\% S_2O_3$.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
Kupfer	28.06	28.19	28.48
Schwefel . . .	28.41	28.14	28.26
Natrium . . .	10.21	10.28	—
			10.27

	Berechnet		Gefunden
Wasser	11·99	12·18	—
S_2O_3	49·72	49·37	49·62
			49·41

Dasselbe Salz, nur mit anderem Wassergehalt, haben, wie oben erwähnt, auch Russel und Jochum beschrieben.

Wenn man, wie zur Darstellung des eben beschriebenen Salzes, die Kupfervitriol- und die Thiosulfatlösung, vor dem Zusammenbringen derselben, auf 40° erwärmt und dann mischt, so steigt die Temperatur der Mischung um 5 bis $7^\circ C$; lässt man dieselbe in Wasser von 40° stehen, so scheidet sich ein intensiv citronengelbes Salz in mikroskopisch kleinen Krystallen ab, welche sich an den Wandungen des Gefäßes als Krusten und Warzen ansetzen. Die Flüssigkeit muss noch warm filtrirt werden, da sonst beim Erkalten das zuerst beschriebene ($\frac{1}{1}$) Salz dem abgeschiedenen Niederschlag sich beimengt. Die Analyse des mit Wasser gewaschenen und lufttrockenen Salzes ergab folgendes Resultat:

1. $0\cdot6362\text{ g}$ des Salzes gaben $0\cdot2060\text{ g} = 32\cdot38\%$ Kupfer; ferner $1\cdot2727\text{ g}$ Baryumsulfat $= 27\cdot47\%$ Schwefel und $0\cdot1660\text{ g}$ Natriumsulfat $= 8\cdot46\%$ Natrium.

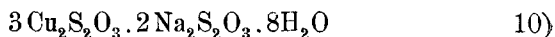
2. $0\cdot7440\text{ g}$ gaben $0\cdot2382\text{ g} = 32\cdot02\%$ Kupfer und $1\cdot4825\text{ g}$ Baryumsulfat $= 27\cdot38\%$ Schwefel.

3. $0\cdot4905\text{ g}$ gaben $0\cdot1592\text{ g} = 32\cdot45\%$ Kupfer, $0\cdot9722\text{ g}$ Bariumsulfat $= 27\cdot24\%$ Schwefel und $0\cdot1260\text{ g}$ Natriumsulfat $= 8\cdot35\%$ Natrium.

4. $0\cdot4467\text{ g}$ gaben bei der directen Wasserbestimmung $0\cdot0565\text{ g} = 12\cdot64\%$ Wasser; $0\cdot3998\text{ g}$ gaben $0\cdot0503\text{ g} = 12\cdot58\%$ Wasser.

5. $0\cdot2692\text{ g}$ in titrirter Thiosulfatlösung gelöst und mit Jodlösung versetzt, waren äquivalent $11\cdot65\text{ cm}^3$ der Thiosulfatlösung $= 47\cdot695\%$ S_2O_3 . $0\cdot4735\text{ g}$ entsprachen $20\cdot42\text{ cm}^3$ Thiosulfatlösung $= 47\cdot53\%$ S_2O_3 .

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:



	Berechnet		Gefunden
Kupfer	32·29	32·38	32·02
Schwefel . . .	27·24	27·47	27·38
			27·24

	Berechnet	Gefunden	
Natrium . . .	7·84	8·45	—
Wasser . . .	12·24	12·58	12·64
S ₂ O ₃	47·63	47·53	47·69

Dieses Salz ist offenbar dasjenige, für welches Lenz, dann Siewert und Kessel und in jüngster Zeit Jochum verschiedene Formeln aufstellten. Lenz sowohl, als Siewert und Kessel fanden einen um Weniges höheren Kupfer- und Schwefelgehalt, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Lenz Formel 1)	Siewert Formel 2)	Kessel Formel 2)	Jochum Formel 5) (Mittel)
Kupfer . . .	33·09	33·47	34·16	32·24
Schwefel . . .	28·32	28·21	28·78	29·68
Natrium . . .	8·31	8·20	8·53	9·09
Wasser . . .	9·04 ¹	12·49	11·07	(nicht bestimmt)

Von diesen Chemikern hat jedenfalls Jochum kein reines Präparat in Händen gehabt, sondern sehr wahrscheinlich ein Gemenge der beiden von mir beschriebenen Doppelsalze (Formeln 9 und 10). Siewert und Kessel haben ohne Zweifel das $\frac{3}{2}$ Doppelsalz (Formel 10) erhalten, der zu hohe Kupfergehalt lässt sich durch die analytische Methode erklären (wahrscheinlich wurde das Kupfer durch Fällung mit Kalilauge als Oxyd bestimmt, doch finden sich hierüber in den betreffenden Abhandlungen keine Angaben). Die Unrichtigkeit der Siewert-Kessel'schen Formel ergibt sich aus der von mir ausgeführten directen Bestimmung der Thioschwefelsäure; dieselbe würde 39·73% S₂O₃ verlangen; einen so niedrigen Gehalt habe ich bei keinem der von mir untersuchten Doppelsalze (gegen 50) verschiedener Bereitungen gefunden.

Die von Lenz angegebene Formel stimmt auf ein Salz, das um 3 Mol. Wasser weniger enthält, als das von mir analysirte; in der That kann ein solches erhalten werden, indem man bei der Bereitung des $\frac{3}{2}$ Doppelsalzes mit 8 Mol. Wasser, dasselbe auf dem Filter nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Alkohol auswächst und es dann im Exsiccator über concentrirter

¹ Nicht bestimmt; aus der Differenz berechnet.

Schwefelsäure trocknet; es verliert da einen Theil des Krystallwassers, lässt man es aber zu lange, etwa einige Tage, im Exsiccator, so wird es missfarbig und zersetzt sich allmählich.

1. 0·2845 g eines so dargestellten Salzes gaben, nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure, bei der directen Wasserbestimmung $0\cdot0280\text{ g} = 9\cdot942\%$ Wasser; nach zweitägigem Trocknen gaben 0·2775 g Salz $0\cdot0255\text{ g} = 9\cdot18\%$ Wasser; nach dreitägigem Trocknen gaben 0·3235 g Salz, $0\cdot0270\text{ g} = 8\cdot35\%$ Wasser.

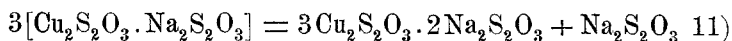
2. 0·5080 g eines so getrockneten Präparates gaben $0\cdot1752\text{ g} = 34\cdot48\%$ Kupfer.

3. 0·3410 g gaben $0\cdot7075\text{ g}$ Baryumsulfat $= 28\cdot51\%$ Schwefel.

Die Lenz'sche Formel 1)

	verlangt:	gefunden wurden:
Kupfer	33·84	34·48
Schwefel	28·55	28·51
Wasser	8·02	8·35

Das $\frac{3}{2}$ Doppelsalz mit 8 Mol. Wasser entsteht aus dem $\frac{1}{1}$ Doppelsalz (Formel 9), indem das letztere einen Theil des Natriumthiosulfates abgibt. Wäscht man das $\frac{1}{1}$ Doppelsalz auf dem Filter anhaltend mit Wasser aus oder digerirt es mit kaltem Wasser, so färbt es sich intensiver gelb und geht in das $\frac{3}{2}$ Doppelsalz über, nach der Gleichung:



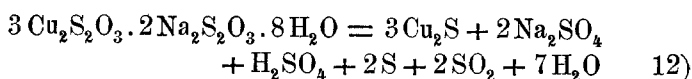
wie aus der Zusammensetzung eines Salzes vor und nach der Behandlung mit Wasser ersichtlich ist:

	v o r	n a c h
	dem Waschen	
Kupfer	$28\cdot02\%$	$32\cdot18\%$
Natrium	$10\cdot59\%$	$8\cdot42\%$

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des $\frac{1}{1}$ Salzes durch Wasser scheidet sich aus warmen oder aus verdünnten kalten Lösungen stets das $\frac{3}{2}$ Doppelsalz ab, welches, wenn in verdünnter Lösung entstanden, einen mit unbewaffnetem Auge als

deutlich krystallinisch erkennbaren schweren Niederschlag gibt. Unter dem Mikroskop erkennt man einzelne wohl ausgebildete Krystalle (hexagonales Prisma combinirt mit der Pyramide) meistens aber bilden die Krystalle Zwillinge. Das Salz ist wenig beständig; beim Aufbewahren zersetzt es sich nach einigen Wochen, mitunter schon nach Tagen, es wird missfarbig und schliesslich schwarz; die Eigenschaften sind übrigens dieselben, wie sie von Lenz, Siewert, Kessel und Jochum für die von ihnen untersuchten Körper angegeben wurden.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:



1. 0·6200 *g* wurden mit Wasser gekocht; die Lösung wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt; es wurden erhalten 0·3932 *g* Baryumsulfat = 8·72 % Schwefel. Der beim Kochen entstandene, aus Kupfersulfür und Schwefel bestehende Niederschlag wurde mit Salpetersäure behandelt und nach dem Abfiltriren vom Schwefel im Destillate die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt; es wurden 0·0232 *g* Schwefel, ferner 0·4815 *g* Baryumsulfat, mithin 14·41 % Schwefel im Niederschlag.

2. 0·7250 *g* mit Wasser gekocht, gaben eine Lösung, aus welcher nach dem Abfiltriren und Füllen mit Chlorbaryum 0·4720 *g* Baryumsulfat = 8·95 % Schwefel erhalten wurden.

3. 0·6305 *g* wurden mit Wasser und 20 *cm*³ $\frac{1}{20}$ Norm. Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung gekocht; die abfiltrirte Lösung wurde mit $\frac{1}{20}$ Norm. Ammoniak zurücktitrirt, wovon 63·0 *cm*³ gebraucht wurden; 10 *cm*³ der Schwefelsäure enthielten 0·04882 *g* H_2SO_4 und neutralisirten genau 20·25 *cm*³ der Ammoniakflüssigkeit; mithin waren durch Zersetzung des Salzes 0·05270 *g* freie Schwefelsäure = 8·51 % entstanden.

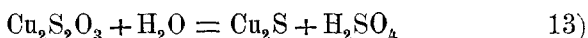
Aus dem Schwefelkupferniederschlag wurden 0·0330 *g* Schwefel und 0·3982 *g* Baryumsulfat, mithin im Ganzen 13·91 % Schwefel erhalten.

4. 0·6110 *g* wurden mit Wasser gekocht; die Lösung wurde abfiltrirt und das Filtrat mit $\frac{1}{20}$ Norm. Ammoniak, wie im vorher-

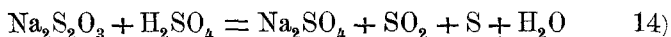
gehenden Versuche, titirt, wobei 21.9 cm^3 gebraucht wurden; diese entsprechen 10.8 cm^3 obiger Schwefelsäure, mithin $0.0527256\text{ g} = 8.62\%$ Schwefelsäure. Der Niederschlag wurde mit Salpetersäure und Kaliumchlorat vollständig in Lösung gebracht und die Schwefelsäure bestimmt; es wurden 0.5984 g Baryumsulfat $= 13.46\%$ Schwefel erhalten. Obige Zersetzungsgleichung 12)

	erfordert:	Gefunden wurden		
Freie Schwefelsäure	8.33%	8.51	8.62	
Schwefel als Schwefelsäure	8.16 „	8.95	8.71	
Schwefel im Niederschlag. .	13.60%	13.91	13.46	14.41

Beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure geht also die Zersetzung in gleicher Weise vor sich; der Niederschlag enthält das Kupfer als Sulfür und der beigemengte Schwefel rührt von der Zersetzung des Natriumthiosulfats her. Es zerfällt nämlich das Kupferthiosulfat zunächst in Kupfersulfür und Schwefelsäure nach der Gleichung:



und die gebildete Schwefelsäure zersetzt das Natriumthiosulfat:



Da in der Verbindung 3 Mol. Kupferthiosulfat enthalten sind und diese 3 Mol. Schwefelsäure geben, so ist es klar, dass, weil nur 2 Mol. Natriumthiosulfat zugegen sind, der dritte Theil der Schwefelsäure im freien Zustande in der Flüssigkeit enthalten sein muss.

Was das Kupferthiosulfat selbst anbetrifft, welches von Hauer dargestellt zu haben meinte, so habe ich mich vergeblich bemüht, es zu erhalten. Obwohl ich genau nach von Hauer's Vorschrift arbeitete, diese auch in der Weise modificirte, dass ich die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure stark ansäuerte, konnte ich nie etwas Anderes erhalten als das $\frac{3}{2}$ Kupfernatriumdoppelsalz; auch als ich Kupferacetat und Natriumthiosulfat in genau berechneter und gewogener Menge anwandte und durch Alkohol das Kupferthiosulfat zu fällen suchte, erhielt ich ein Kupfernatriumsalz, und zwar das $\frac{1}{1}$ Salz (Formel 9). Schliesslich

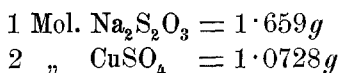
stellte ich durch den Versuch fest, dass sich, selbst bei einem Überschusse von Kupferoxydsalz nur das Kupfernatriumdoppelsalz ($\frac{1}{1}$) bildet.

20 cm^3 Kupferchloridlösung ($= 2 \times 0.1264 g$ Kupfer) wurden mit 10 cm^3 Natriumthiosulfatlösung ($= 0.992 g$ krystallisiertes Natriumthiosulfat) kalt gemischt; die grünlichgelbe Flüssigkeit wurde mit Baryumnitratlösung versetzt, wobei ein weisser Niederschlag eines Kupferbaryumthiosulfats sich abschied, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Im grün gefärbten Filtrate wurde das Kupfer, im Niederschlage Kupfer und Baryum bestimmt. Das Filtrat gab bei der Elektrolyse 0.1292 g Kupfer; der Niederschlag gab 0.1184 g Kupfer und 0.2525 g Baryumsulfat $= 0.14852 g$ Baryum.

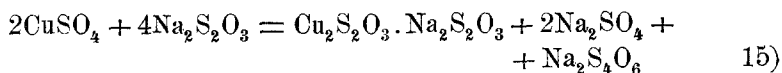
Es war mithin nur die Hälfte des Kupfers in Thiosulfat übergeführt worden, obwohl eine zur vollständigen Umsetzung des Natriumthiosulfats genügende Menge zugegen war; dieses aber blieb mit dem Kupferthiosulfat verbunden. Durch Zusatz von Baryumnitrat bildete sich das dem $\frac{1}{1}$ Kupfernatriumdoppelsalz entsprechende Kupferbaryumthiosulfat.

Einen anderen Beweis, dass sich in der Flüssigkeit das $\frac{1}{1}$ Doppelsalz bildet und dass dieses mit Kupferoxydsalz nicht weiter reagiert, entnehme ich aus Kessel's Abhandlung.¹

Kessel versetzte Natriumthiosulfatlösung mit Kupfervitriollösung bis in der Flüssigkeit Kupferoxydsalz nachweisbar war; er wandte Lösungen an, die in 10 cm^3



enthielten; 20 cm^3 der Thiosulfatlösung erforderten bei 0° im Mittel 15.7 cm^3 Kupfersulfatlösung; mithin erfordern 3.318 g $Na_2S_2O_3$ 1.6843 g $CuSO_4$ oder 158 g $Na_2S_2O_3$ (1 Mol.) erfordern 79.75 g $CuSO_4 = \frac{1}{2}$ Mol., es treten also 2 Mol. Thiosulfat mit 1 Mol. Kupfersulfat in Reaction, so dass die Entstehung des $\frac{1}{1}$ Doppelsalzes nach folgender Gleichung vor sich geht:



¹ Berl. Ber. 1878, XI, 1583.

Alle Eigenschaften und auch die Darstellungsweise des von Hauer beschriebenen Kupferthiosulfates stimmen mit denen des $\frac{3}{2}$ Kupfernatriumthiosulfats überein; da ferner die Existenz eines sauren Kupferthiosulfates zum Mindesten zweifelhaft ist (da Schwermetalle mit schwachen Säuren in der Regel basische, aber nicht saure Salze bilden), muss man annehmen, dass von Hauer irgend ein anderes Doppelsalz in Händen hatte.

Was die Verbindungen anbetrifft, in welchen auf 1 Mol. Kupferthiosulfat mehr als 1 Mol. Natriumthiosulfat enthalten ist, so stimmen die bisherigen Angaben über dieselben ziemlich überein. Man erhält sie am Besten, indem man das $\frac{3}{2}$ Doppelsalz mit der berechneten Menge Natriumthiosulfat in Wasser löst und diese Flüssigkeit mit Alkohol versetzt. Die betreffenden Doppelsalze scheiden sich in Form von öligen Flüssigkeiten ab; durch wiederholtes Verrühren mit erneuten Mengen absoluten Alkohols werden sie immer zähflüssiger und erstarren schliesslich zu leicht zerreiblichen krystallinischen Massen. Sie sind beständiger als die vorhin beschriebenen Salze und lassen sich ohne Zersetzung aufbewahren. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, doch sind sie an der Luft nicht zerfliesslich. Ihre Farbe ist gelblich bis weiss; beim Kochen mit Wasser werden sie schwieriger zersetzt als die oben beschriebenen Verbindungen; das Filtrat vom Kupfersulfurniederschlag enthält noch unzersetzt Natriumthiosulfat, da für je 1 Mol. Kupferthiosulfat nur 1 Mol. Natriumthiosulfat zersetzt wird.

Ihre wässerige Lösung gibt mit Barytsalzen einen weissen, in Wasser fast nicht, in Salzsäure hingegen löslichen Niederschlag, welcher im lufttrockenen Zustande bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

1. $0\cdot3483g$ gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure und Salzsäure $0\cdot1890g$ Baryumsulfat $= 31\cdot917\%$ Baryum; die Lösung gab auf Zusatz von Baryumchlorid noch $0\cdot3795g$ Baryumsulfat. Mithin wurden im Ganzen $0\cdot5685g$ Baryumsulfat $= 22\cdot433\%$ Schwefel erhalten.

Nach Entfernung der überschüssig zugesetzten Chlorbaryums wurde die Lösung der Elektrolyse unterworfen, wobei $0\cdot0495g = 14\cdot21\%$ Kupfer erhalten wurden.

2. 0·4000 *g* gaben 0·0566 *g* = 14·15 % Wasser.
 3. 0·3007 *g* gaben 0·0430 *g* = 14·299 % Wasser.
 4. 0·3905 *g* gaben im Ganzen 0·6375 *g* Baryumsulfat =
 22·437 % Schwefel und 0·0568 *g* Kupfer = 14·54 %.

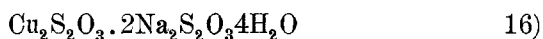
Hieraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
Kupfer	14·65	14·21	14·54
Baryum	31·77	31·917	
Schwefel	22·26	22·433	22·437
Wasser	14·61	14·15	14·299

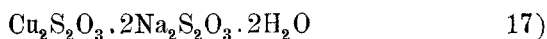
Die Bildung eines Baryumdoppelsalzes hat schon Rammelsberg¹ beobachtet; in neuerer Zeit analysirte Cohen² dasselbe, ohne aus der Analyse eine passende Formel berechnen zu können (er fand Ba = 34·08, Cu = 16·85, S = 17·84).

Die Kupfernatriumthiosulfate mit mehr als 1 Mol. Natriumsalz auf 1 Mol. Kupfersalz wurden von Lenz, Rammelsberg, Russel und Jochem bereits analysirt und stelle ich im Folgenden deren Analysen vergleichsweise mit den meinigen zusammen, indem ich der Kürze halber von mehreren gut stimmenden Analysen das Mittel angebe:



	Berechnet	Gefunden
Kupfer	20·19	20·00
Schwefel	30·66	29·84
Natrium	14·70	14·49
Wasser	11·48	11·76
S ₂ O ₃	53·62	53·42

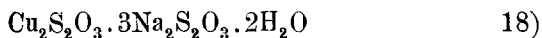
Russel hat dieses Salz beschrieben, ohne analytische Belege beizubringen.



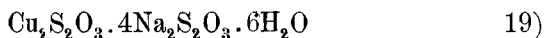
¹ Pogg. Ann. 56, 323.

² Berl. Ber. 1887, XX, Ref. 162.

	Berechnet	Gefunden
Kupfer	21·42	21·74
Schwefel	32·53	33·29
Wasser	6·09	6·45



	Berechnet	Gefunden	Rammelsberg fand:
Kupfer	16·90	16·48	18·02
Schwefel	34·22	34·10	34·09
Natrium	18·45	18·42	17·75
Wasser	4·80	5·43	4·64
S_2O_3	59·80	59·66	—



	Berechnet	Gefunden
Kupfer	12·93	13·11
Schwefel	32·71	32·98
Natrium	18·82	—
Wasser	11·02	—
S_2O_3	57·22	57·20

Die Reihe dieser Doppelsalze könnte auf diese Art nach Belieben weitergeführt werden; man kann auch intermediäre Salze erhalten z. B. $2\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Doch glaube ich, dass es nicht die Mühe lohnen würde, diese zu analysiren und begnüge ich mich, auf die Möglichkeit ihrer Darstellung hingewiesen zu haben.
