

Über das Altern der maßanalytischen Thiosulfatlösung.

Von

Anton Skrabal.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.)

Wie die Mitteilungen von E. Abel¹⁾ und F. Feigl²⁾ sind auch die vorliegenden Untersuchungen durch die Notiz von F. L. Hahn und H. Windisch³⁾ über das in der Überschrift genannte, wiederholt erörterte Thema angeregt worden.

Die Zahlenangaben der beiden letztgenannten Beobachter lassen erkennen, dass bei einer mittleren Acidität, wie sie im Falle einer 0,00002-n Na_2CO_3 -Lösung besteht, eine 0,02-n Thiosulfatlösung ihre grösste Titerkonstanz aufweist. Sowohl stärker saure, wie stärker alkalische Lösungen sind weniger titerbeständig und erreichen in einem Alterungsprozess erst nach ungefähr einem Monat ihren nunmehr konstantbleibenden Titerwert. Die gewählte Methode der Titernachprüfung wird nicht mitgeteilt.

Ich habe ähnliche Versuche mit der in der Jodometrie am häufigsten benutzten 0,1-n Thiosulfatlösung gemacht und ihre Acidität durch Puffergemische geregelt. Der Gehalt der hergestellten acht Thiosulfatlösungen an Puffersalzen ist in der Tabelle in Grammformelgewichten pro Liter angegeben. Die aus diesem Gehalt berechneten Aciditäten gelten streng allein für den Anfang der Versuche, für die folgende Zeit nur dann, wenn in den Thiosulfatlösungen keine mit einer »Säuretonung« verknüpfte Reaktion verläuft. Verlaufen hingegen beim Altern der Thiosulfatlösungen säureverbrauchende (alkalierzeugende) oder säureerzeugende (alkaliverbrauchende) Reaktionen, so verändert sich die Acidität, und zwar um so mehr, je geringer die »Reserveacidität« und »Reservealkalität« des Puffergemisches gewählt wurde.

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 1076 (1923). Wie bei Abel, Fussnote 12, soll es auch bei J. Pinnow, diese Ztschrft. **41**, 485 (1902) statt „Eckstein“ richtig heissen A. Eckstädt, Ztschrft. f. anorg. Chem. **29**, 51 (1902); vergl. diese Ztschrft. **63**, 411 (1923).

2) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 2086 (1923). Hier ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben, indem es in der letzten Zeile des zweiten (kleingedruckten) Absatzes statt „Anwesenheit“ richtig „Abwesenheit“ heissen soll: vergl. diese Ztschrft. **63**, 412 (1923).

3) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 3163 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 411 (1923).

Zur Herstellung der Lösungen wurde das gewöhnliche destillierte Wasser benutzt. Es wird an unserm Institute in grossem Betriebe mit Dampfheizung aus einer Kupferblase gewonnen, welche reichlichen Kesselsteinansatz zeigt.

Nach Ablauf des 159. Tages wurden die noch vorhandenen Reste der acht Thiosulfatlösungen, von denen je ein Liter hergestellt und in mit Glasstopfen verschlossenen Literflaschen im zerstreuten Lichte des nordseitig gelegenen Laboratoriums aufbewahrt wurde, mit Kupfersalz «infiziert». Jede der acht Lösungen von je ungefähr einem halben Liter bekam einen Zusatz von 1 *ccm* einer aus 0,02 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 16 *ccm* 0,1-n Thiosulfat hergestellten Lösung, so dass die Kupfermenge der infizierten Lösungen 10^{-5} Grammatome Kupfer auf 1 Liter betrug. Nach weiteren 63 Tagen wurde dann die nächste und letzte Titerbestimmung vorgenommen. Die ganze Versuchsdauer erstreckte sich vom 8. Dezbr. 1922 bis zum 8. Juli des folgenden Jahres.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösungen erfolgte gegen eine 0,1-n KJO_3 -Lösung, von der man Titerkonstanz voraussetzen darf¹⁾. Jeweils 40 *ccm* der Jodatlösung, von welcher ein grösserer Vorrat hergestellt und in einer gutschliessenden braunen Glasflasche aufbewahrt wurde, wurden mit reinem KJ und reiner Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Jod — es muß soviel KJ genommen werden, dass alles Jod gelöst bleibt, widrigenfalls Jodverdampfung stattfindet — wurde mit der in die Bürette gebrachten Thiosulfatlösung unter Umschütteln²⁾ autitriert. Zur Vermeidung von Messgerätefehlern wurde immer dieselbe Pipette und Bürette verwendet; Jodat- und die Thiosulfatlösungen waren gleich temperiert.

Wie bei Hahn und Windisch geben die Zahlen in der Tabelle die jeweiligen Wirkungswerte der Thiosulfatlösungen an, wenn ihre Wirkungswerte zur Zeit der Herstellung gleich 1 gesetzt werden. Betrug z. B. der Verbrauch an Lösung 1 zur Zeit Null 39,76 *ccm* und am 24. Tage zur Absättigung derselben Jodmenge nur 39,69 *ccm*, so ist ihr Wirkungswert im Verhältnis 39,76 : 39,69, also auf 1,0019 gestiegen. Konzidiert man als Gesamtfehler einen solchen von der Grössenordnung des «Tropfenfehlers», so wird man mit einiger Sicher-

¹⁾ Vergl. u. a. E. Rupp, Arch. der Pharm. **243**, 98 (1905); diese Ztschrft. **60**, 269 (1921).

²⁾ Siehe R. Kempf, Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, I, 71 (1917); diese Ztschrft. **60**, 267 (1921).

heit von einer Titeränderung der Thiosulfatlösungen nur dann sprechen können, wenn ihr Wirkungswert von 1 um mehr als 0,0010 nach der einen oder anderen Seite abweicht.

LösungNr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Pufferung	0,0018	0,018	0,002	0,004	0,00114	0,0015	0,012	0,01 NaOH
	NaC ₂ H ₃ O ₂	NaC ₂ H ₃ O ₂	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	NaBO ₂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	
	0,001	0,001	0,001	0,0002	0,002	0,0025	0,002	
	HC ₂ H ₃ O ₂	HC ₂ H ₃ O ₂	KH ₂ PO ₄	KH ₂ PO ₄	HBO ₂	NaHCO ₃	NaHCO ₃	
-log [H ⁺]	5	6	7	8	9	10	11	12
Alter in Tagen	0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
	1	0,9993	0,9994	0,9994	1,0000	1,0000	1,0000	1,0003
	5	1,0013	0,9990	0,9992	0,9992	1,0005	1,0005	1,0005
	12	0,9990	0,9989	0,9984	1,0003	1,0003	0,9993	1,0003
	24	1,0019	0,9989	0,9976	0,9986	0,9999	0,9998	1,0003
	159	0,9872	0,9906	0,9956	0,9974	0,9990	1,0003	0,9990
	222	0,9817	0,9844	0,9936	0,9956	0,9988	0,9985	0,9887
							0,9710	

Wie alle bisherigen Versuche, so vermag selbstredend auch der vorliegende die aufgeworfene Frage nicht zu lösen, sondern nur einen kleinen Beitrag hierzu zu liefern. Aus der Tabelle kann man folgendes herauslesen:

1. Die Titeränderung ist gering. Sie beträgt in den »kupferfreien« Lösungen, d. h. in den nicht absichtlich infizierten, im äussersten Falle 0,0128, also 1,28⁰/₁₀₀, in den infizierten Lösungen 0,0290. Bei Hahn und Windisch ist sie wesentlich grösser, im äussersten Falle 0,1015 oder 10,15⁰/₁₀₀. Daraus wäre zu schliessen, dass konzentriertere Thiosulfatlösungen beständiger sind als verdünnte. Dieser Schluss findet seine Bestätigung auch in den Beobachtungen von J. M. Kolthoff¹⁾ und G. Bruhns²⁾.

2. Die Titerbeständigkeit erreicht in schwach alkalischen Lösungen ihr Maximum. Dasselbe lehren die Versuche von Hahn und Windisch. Nach obiger Tabelle ist sowohl für »kupferfreie« wie »infizierte« Lösungen die Acidität $-\log [H^+] = 9$ bis 10 die für die Haltbarkeit von Thiosulfatlösungen geeignetste. Diese Acidität entspricht der einer Boraxlösung. Dass schwache

¹⁾ Diese Ztschrft. **60**, 344 (1921).

²⁾ Chem. Ztg. **40**, 985 (1916) u. **41**, 162 (1917).

Alkalisierung die Haltbarkeit der Thiosulfatlösungen erhöht, geht übereinstimmend aus vielen Literaturangaben hervor¹⁾.

3. Die Versuche von Hahn und Windisch zeigen, dass die Thiosulfatlösungen sich mit dem Alterungsprozesse einem »Grenztiter« nähern, von wo ab sie dann konstant bleiben. Ähnliche Beobachtungen, namentlich bei zusatzfreien Lösungen, finden sich vielfach in der Literatur angeführt. Dieser Grenzzustand scheint bei konzentrierteren Thiosulfatlösungen (z. B. 0,5 n-Thiosulfat) rasch erreicht zu sein, während verdünnte Lösungen (z. B. 0,01 n-Thiosulfat) fortdauernd ihren Titer ändern.²⁾

Obwohl ich längere Zeit beobachtete als Hahn und Windisch, konnte ich bei meinen Versuchen keinen Grenztiter erreichen. Offenbar hängen diese Erscheinungen zu sehr von den Umständen, wie Konzentration des Thiosulfats, Acidität, Grad der Pufferung usw. ab.

4. Die Lösungen mit inkonstantem Titer zeigen bei meinen Versuchen ein merkliches Schwanken des Titers, in den saueren Lösungen überwiegt die Titerabnahme, wie eine solche bisher in der Mehrzahl der Fälle (G. Topf, S. U. Pickering, G. Bruhns, J. Milbauer und B. Pivnička, J. M. Kolthoff) beobachtet wurde, in den alkalischen Lösungen überwiegt die Titerzunahme.

Diese meine Beobachtungen stimmen mit denen Kolthoffs überein. Auch letzterer fand in neutraler Lösung immer eine Abnahme des Titers, Titerkonstanz oder Zunahme hingegen bei alkalischen Zusätzen, namentlich in verdünnter Thiosulfatlösung. Das Schwanken folgt aus der von Kolthoff betonten schlechten Reproduzierbarkeit der Versuche.

Dass sowohl Titerabnahme wie Titerzunahme zu beobachten ist, namentlich aber das Schwanken des Titers, spricht für die von E. Abel vertretene Auffassung, dass zwei miteinander konkurrierende Reaktionen oder Reaktionsgruppen vorliegen, von welchen die eine Titerabnahme, die andere Titerzunahme nach sich zieht.

Die Titerbeständigkeit schwach alkalisierter Lösungen kann alsdann auf zweierlei Weise erklärt werden; entweder damit, dass in ihnen überhaupt keine Reaktion stattfindet, oder damit, dass sich die titerverringern und titererhöhenden Vorgänge die Wage halten.

1) Siehe den sehr vollkommenen Literaturbericht bei E. Abel a. a. O.

2) Vergl. J. Milbauer und B. Pivnička, diese Ztschrift. 53 (1914), 357; G. Bruhns, a. a. O.

5. In Übereinstimmung mit der Abel'schen Theorie zeigen endlich meine Versuche, dass ein Kupfergehalt der Thiosulfatlösungen einen Titerrückgang nach sich zieht. Nicht zuzustimmen braucht man der Auffassung Abels, dass der schützende Einfluss von Alkali auf die kupferfällende Wirkung des letzteren zurückzuführen sei, denn einerseits können sich geringe, aber noch wirksame Mengen des Kupfers, namentlich im Hinblick auf die komplexbildende Wirkung des Thiosulfats, auch bei höherer Hydroxylionkonzentration in Lösung halten, andererseits sprechen meine Versuche dafür, dass die titerverringende Wirkung eines Kupfergehaltes gerade in stärker alkalischer Lösung besonders deutlich ist.

Was das Aussehen meiner 8 Lösungen während der Zeit der Beobachtung anbelangt, so ist folgendes zu bemerken. Die Lösung 1 zeigte gleich nach ihrer Bereitung Opaleszenz infolge ausgeschiedenen Schwefels, Lösung 2 dieselbe Erscheinung, aber nur andeutungsweise. Nach längerer Zeit klärten sich wieder beide Lösungen, Lösung 2 früher, Lösung 1 später. Allmählich bildeten sich dann in den Lösungen Flocken, in den sauersten am deutlichsten. Solche Ausscheidungen hat auch Kolthoff beobachtet und sie ausser aus Schwefel, als aus Hefen, anderen Mikroorganismen und wenig Calciumsulfat bestehend bezeichnet.

Was die opaleszierende Schwefelausscheidung betrifft, so liegt es nahe, sie auf den Zerfall des Thiosulfats in Sulfit und Schwefel zurückzuführen. In stärker saueren Lösungen ist ein solcher Zerfall sicher. Kolthoff hat Sulfit auch in »neutralen« Thiosulfatlösungen nachweisen können, hingegen haben Hahn und Windisch bei ihren Versuchen die Abwesenheit von Sulfit festgestellt. Weil Sulfit, wie alsbald erwähnt werden soll, mit Thiosulfat und anderen in Thiosulfatlösungen befindlichen Stoffen zu reagieren vermag, so können beide Beobachter im Recht sein.

Meine opaleszierenden Lösungen zeigten einen Geruch, der eher an Schwefelwasserstoff erinnerte wie an schweflige Säure. Es wäre daher denkbar, dass neben dem Zerfall des Thiosulfats in Sulfit und Schwefel auch ein Zerfall unter Bildung von H_2S einhergeht, wofür viele Beobachtungen sprechen¹⁾. Dass Hahn und Windisch die

¹⁾ Vergl. W. Vaubel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 1686 (1889) und G. Vortmann, ebenda **22**, 2307 (1889).

Abwesenheit von Sulfid feststellen konnten, schliesst nicht aus, dass es in anderen Fällen oder nur vorübergehend auftritt.

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff aber führen zur Bildung von Schwefel und Polythionsäuren, der Wackenroderschen Flüssigkeit¹⁾.

Schweflige Säure gibt andererseits mit Thiosulfat Trithionat und Tetrathionat²⁾, wie F. Raschig³⁾ gezeigt hat, über Pentathionat. Die Polythionate reagieren wieder mit Sulfid und Sulfit. Es liegen also eine Reihe von Reaktionsbahnen vor, die je nach der Acidität der Lösung oder der Gegenwart von Katalysatoren begangen werden können. Neben der Oxydation von Thiosulfat (mit oder ohne Katalysatoren) kann also auch der spontane Zerfall des Thiosulfats zu Stoffen führen, die gegenüber Jod einen anderen Wirkungswert haben als Thiosulfat selbst.

Von den bekannten Stoffen erhöhen Sulfid und Sulfit sowie entsprechend fein verteilter Schwefel (F. Feigl) den Wirkungswert; die Bildung grobdispersen Schwefels sowie von Polythionaten, die von Jod nicht oxydiert werden⁴⁾, wird ihn vermindern.

Bei der Fülle der möglichen Reaktionen und ihrer leichten Beeinflussbarkeit durch die Acidität und Katalysatoren werden analytische Versuche allein das Problem kaum lösen können. Die Aufgabe ist im wesentlichen eine kinetische. Wie weit man noch von ihrer Lösung entfernt ist, mag daraus hervorgehen, dass selbst die wichtigste und zugleich einfachste Reaktion der Jodometrie: $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = 2 \text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, die man bisher als eine ganz »glatte« anzusehen geneigt war, nach den von F. Raschig⁵⁾ gemachten und von Kolthoff bestätigten Wahrnehmungen noch genug Rätselhaftes in sich birgt.

¹⁾ Vergl. hierüber die neuere Arbeit von F. Foerster und A. Hornig, Ztschrft. f. anorg. Chem. **125**, 86 (1922).

²⁾ A. Villiers, Compt. rend. **106**, 851 und 1354 (1888); **108**, 402 (1889).

³⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, I, 260 (1920).

⁴⁾ Vergl. u. a. folgende neueren Arbeiten über die Polythionate: A. Colefax, Journ. Chem. Soc. Lond. **93**, 798 (1908); A. Fischer und W. Classen, Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 198 (1922); A. Kurtenacker und A. Fritsch, Ztschrft. f. anorg. Chem. **121**, 335 (1922); E. H. Riesenfeld, E. Josephy und E. Grünthal, Ztschrft. f. anorg. Chem. **126**, 281 (1923); J. Pinnow, Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 548 (1923).

⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 2088 (1915).