

# Über das Vorkommen der Polythionsäuren in den Mineralquellen

Von

Yoshiharu UMEGAKI

(Eingegangen am 1, April 1937)

---

## AUSZUG

Das Vorhandensein der Polythionsäuren in einigen japanischen Mineralquellen ist bestimmt und nach der neuesten Methode qualitativ und quantitativ analysiert worden.

## Einleitung

Von dem Standpunkt der Geochemie musste es eine merkwürdige Tatsache sein, dass DAY und ALLEN das Vorkommen der Polythionsäuren d. h. Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, in einigen Mineralquellen von Lassen Peak in ihrer Untersuchung<sup>1)</sup> nachwiesen. Trotz dem keinen Bericht über das Auftreten derselben in japanischen Mineralquellen vorliegt, muss man doch solche Verbindungen aus den Qualitäten von den vielen, in Beziehung zur vulkanischen Aktivität stehenden, Schwefelquellen erwarten. Es scheint, infolge der Koexistenz der Polythionsäuren mit verschiedenen Stoffen und Ionen oder infolge der Labilität derselben ausserordentlich schwer, dieselben Verbindungen in den natürlichen Mineralquellen qualitativ und quantitativ zu bestimmen, oder die chemischen Mechanismen in diesem System zu erläutern. Aber die jodimetrische Analyse einiger Mineralquellen in Kyoto, Hyogo, Tottori und Oita, von dem Autor ausgeführt wurde, wödurch es möglich war, jede Menge der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure zu entdecken.

## Analytisches

Bei der qualitativen Bestimmung durch spezielle Reagenzen verursacht jede Polythionsäure im reinen, unvermischten Zustand die eigentümliche Farben- und Fällungsreaktionen, welche eine wichtige Rolle bei Kriterien derselben spielen. Dennoch steht es ausser Frage,

---

1) A. L. DAY u. E. T. ALLEN, Volcanic Activity and Hot Springs of Lassen Peak (1925), 115.

dass es ausser der Geschicklichkeit beim analytischen Verfahren auch noch Sorgfälligkeit bei der Synthese oder Besichtigung der Versuchsergebnisse erfordert; da die Wechselwirkungen der verschiedenen Stoffe und Ionen in denjenigen Fällen wie Mineralquellen noch verwickelter werden. Natürlich muss auch Rücksicht auf den Zerfall der Polythionsäuren genommen werden, weil dieselben leicht von selbst oder mit anderen und durch Veränderung der Temperatur und des Drucks zerlegt werden. Obschon es also mühevoll ist, die beständige Zusammensetzung jeder Polythionsäure zu erhalten, ist eine Methode<sup>1)</sup> zum Nachweis derselben als die sicherste veröffentlicht worden, wie die Tabelle I zeigt.

Jetzt gibt es eine grosse Menge quantitativer Methoden der Polythionsäuren, die von KESSLER<sup>2)</sup>, FLIASBERG<sup>3)</sup>, SANDER<sup>4)</sup>, RIESENFELD und FELD<sup>5)</sup> usw. untersucht worden sind, wobei aber zu beachten ist, dass es ausser beträchtlichen Schwierigkeiten und Unbequemlichkeiten beim Filtrier- und Wagverfahren noch zahlreiche Faktoren gibt, die dem Untersuchenden infolge komplizierter, mannigfacher Reaktionen und chemischer Unstabilität zu falschen Resultaten führen.

Die Mineralquellen von Lassen Peak wurden von DAY und ALLEN gemäss der KESSLERSchen quantitativen Methode analysiert, welche beim Vorhandensein anderer Stoffe z. B. Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfit und Wasser usw. keineswegs die beste ist.

Neuestens ist das genauere, einfachere Verfahren von KURTENACKER und GOLDBACH<sup>6)</sup> suggeriert worden, welches nur auf Titrierung mit einer Jod-Normallösung beruht. Danach hat der Verfasser die Polythionsäuren quantitativ bestimmt, war aber genötigt, einige Teile zu korrigieren. Nachstehend erklärt:

- (a) Eine gemessene Menge der zu untersuchenden Lösung wird mit Normallösung von angesäuertem Jod titriert; dabei reagiert das Gemenge von Schwefelwasserstoff, Sulfit und Thioschwefelsäure mit dem Jod. Die Menge von verbrauchtem Jod wird mit *A* ccm bezeichnet.

---

1) vgl. Handb. d. anorg. Chem. von ABEGG u. AUERBACH; Comp. Tr. Inorg. Theor. Chem. von MELLOR.

2) F. KESSLER, Pogg. Ann., 74 (1849), 249; Lieb. Ann., 200 (1880), 256; Ber. 13 (1880), 404.

3) FLIASBERG, Berl. Ber., 19 (1886), 322.

4) A. SANDER, Chem. Ztg., 41 (1917), 657; J. GASBEL., 62 (1919), 67; Z. angew. Chem., 28 (1915), 273; 29 (1916), 11.

5) H. RIESENFELD u. G. W. FELD, Z. anorg. Chem., 119 (1921), 225.

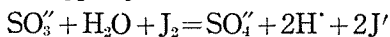
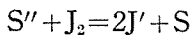
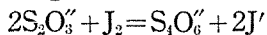
6) A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. Chem., 166 (1927), 177.

Tabelle I

REAGENZ IN LÖSUNG	SCHWEFELWASSERSTOFF	SCHWEFELDIOXYD	THIOSCHWEFELSAURE	TRITHIONSÄURE	TETRATHIONSÄURE	PENTATHIONSÄURE
ALKALLAUGE	klar	klar	klar	klar	klar	trüb
CHLORWASSERSTOFFSÄURE	klar	klar	trüb	trüb und riechend nach SO <sub>2</sub> -Gas	klar	klar
SILBERNITRAT	grau schwarzer Nd.	weisser Nd.	schwarz bis grau gefärbter Nd.	weiss bis braun gefärbter Nd.	weiss bis braun gefärbter Nd.	weiss bis braun gefärbter Nd.
AMM. SILBERNITRAT	schwarz brauner Nd.	weisser Nd.	klar	klar	klar	schwarz brauner Nd.
QUECKSILBERCHLORID	schwarz brauner Nd.	klar	gelb bis braun gefärbter Nd.	weisser Nd.	weisser Nd.	weisser Nd.
QUECKSILBERNITRAT	schwarzer Nd.	klar	braun bis schwarz gefärbter Nd.	braun bis schwarz gefärbter Nd.	gelber Nd.	gelber Nd.
QUECKSILBERZYNANID	schwarzer Nd.	klar	klar	gelber Nd.	gelber Nd.	gelber Nd.
KUPFERSULFAT	brauner Nd.	klar	brauner Nd.	brauner Nd.	klar	klar
KALIUMPERMANGANAT	brauner Nd.	brauner Nd.	brauner Nd.	brauner Nd.	abfärbt	abfärbt
EISENCHLORID	klar	klar	tief purpurn; klar mit übersch. Reagenz	tief purpurn; klar mit übersch. Reagenz	klar	klar
NITROPRUSSIDNATRIUM	violetter Nd. in alkal. Lösung	roter Nd. in alkal. Lösung	klar	klar	klar	klar

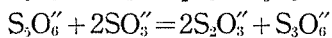
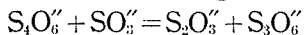
- (b) Nach dem Zusatz von Formalin wird eine zweite Probe der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Alkalilauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein behandelt und dann mit Jod titriert. Da sich nur Sulfit mit Formalin verbinden kann, knüpft sich diese Verbrauchsmenge von Jod, durch  $B$  ccm angedeutet, an das Gemenge entweder von Schwefelwasserstoff oder von Thioschwefelsäure.
- (c) Eine dritte Probelösung wird mit Glycerin versetzt, wenn nötig neutralisiert und mit Zinkacetat gefällt, wodurch nur Schwefelwasserstoff unschädlich gemacht wird. Ein Teil des Filtrates wird dann mit Jod-Normallösung titriert, Verbrauchsmenge mit  $C$  ccm ausgedrückt.
- (d) Ein weiter Teil des Filtrates wird mit Formalin versetzt, dann mit Essigsäure angesäuert und sofort mit Jodlösung titriert. Dabei Jod wird nur durch Thioschwefelsäure verbraucht, mit  $D$  ccm bezeichnet.

Nun erfolgt die Berechnung :



Der obigen Grundgleichungen zufolge entspricht jedes Äquivalent Jod sowohl einem Mol Thioschwefelsäure wie auch einem halben Mol Schwefelwasserstoff und Sulfit. Subtrahiert man  $C$  ccm von  $A$  ccm, so wird die Hälfte der bleibenden Quantitäten die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Jodmenge zeigen und zieht man  $D$  ccm von  $C$  ccm ab, so erhält man die dem Sulfit entsprechende Jodmenge. Wie bereits erwähnt, ist  $D$  ccm die der Thioschwefelsäure entsprechende Jodmenge.

- (e) Eine weitere Probe der ursprünglichen Lösung wird mit Jod titriert, um das Gemenge von soeben genannten Stoffen unschädlich zu machen und überdies mit verdünnter Alkalilauge nahezu neutralisiert, worauf man etwa  $O$ ,  $4n$ -Natriumsulfitlösung zusetzt. Nach einigen Minuten fügt man hierauf das Formalin zu, säuert mit Essigsäure an und titriert mit Jod-Normallösung. Tetra- und Pentathionsäure werden durch überschüssiges Sulfit innerhalb weniger Minuten nach folgenden Gleichungen quantitativ abgebaut :



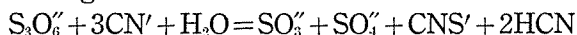
Da sich das überschüssige Sulfit mit Formalin verbinden kann, rührt der Jodverbrauch entweder von der ursprünglich vorhandenen

Tabelle II

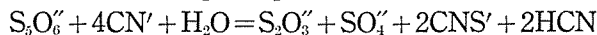
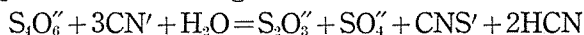
MINERALQUELLE		Tori-jigoku	Arashiyama	Takedao	Shimo-no-yu	Yumura	Togo	Shibu-no-yu	Horita	Jizo-no-yu
STANDPLATZ		Arima, Hyogo	Kyoto	Hyogo	Yoshioka, Tottori	Hyogo	Tottori	Kannawa, Oita	Oita	Myoban, Oita
QUALITÄT		Karbonat	Sulfid	Sulfid	salziges Sulfid	Salz	Salz	salziges Sulfid	kohlensaures Sulfid	Sulfid
ZUSTAND		schwach sauer	schwach sauer	beinahe neutral	beinahe neutral	schwach sauer	beinahe neutral	beinahe neutral	schwach sauer	schwach sauer
GERUCH		eigentümlich	eigentümlich	eigentümlich	eigentümlich	eigentümlich	etwa geruchlos	nach Schwefel	nach Schwefel	nach Schwefel
FARBE UND TRÜBUNG		farblos, klar	farblos, klar ; trüb beim Stehen	farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar	braun, trüb ; Filtrat klar	farblos, klar	farblos, klar
TEMPERATUR (in °C)	IN DER LUFT	17.2	20.0	13.4	11.5	14.0	7.0	14.8	12.4	10.8
	AM AUSFLUSS	17.4	14.8	26.8	33.4	88.8	55.1	79.0	68.9	50.8
WETTER		heiter	heiter	heiter	heiter	heftig regnerisch	regnerisch	heftig regnerisch	regnerisch	regnerisch
REAKTION MIT DER LÖSUNG VON	ALKALILAUGE	gelb	trüb	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
	CHLORWASSER- STOFFSÄURE	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
	SILBERNITRAT	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weisser Nd.	weiss bis schwarz gefärbter Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis schwarz gefärbter Nd.
	AMM. SILBERNITRAT	weiss bis schwarz gefärbter Nd.	gelber Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weisser Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis grau gefärbter Nd.	weiss bis braun gefärbter Nd.	weiss bis braun gefärbter Nd.
	QUECKSILBER- CHLORID	klar	weisser Nd.	weisser Nd.	klar	weisser Nd.	klar	klar	klar	trüb
	QUECKSILBER- NITRAT	klar	gelber Nd.	klar	gelber Nd.	gelber Nd.	gelber Nd.	gelber Nd.	gelber Nd.	gelber Nd.
	QUECKSILBER- ZYANID	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	gelb brauner Nd.
	KUPFERSULFAT	trüb	trüb	trüb	klar	trüb	klar	trüb	brauner Nd.	brauner Nd.
	KALIUM- PERMANGANAT	braun	brauner Nd.	brauner Nd.	klar	klar	klar	klar	klar	brauner Nd.
	EISENCHLORID	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
	NITROPRUSSID- NATRIUM	klar	grün	klar	klar	klar	klar	klar	klar	rot
BESTANDTEIL (Millimole im Liter)	S''	Spuren	6.6	2.9	1.2	2.5	1.6	0.2	1.1	3.4
	SO <sub>3</sub> ''	—	1.0	Spuren	—	3.0	0.1	—	1.1	2.6
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	4.7	2.8	2.0	1.5	0.1	Spuren	2.0	4.7	6.8
	S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ''	0.4	Spuren	Spuren	3.8	1.7	0.2	0.3	0.7	1.6
	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	0.3	0.4	1.9	2.0	1.7	0.6	0.2	Spuren	0.1
	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ''	0.3	4.0	1.0	3.2	1.5	0.7	0.4	1.1	1.5

oder von der aus Tetra- und Pentathionsäure entstehenden Thioschwefelsäure her. Diese Verbrauchsmenge von Jod wird mit  $E$  ccm bezeichnet.

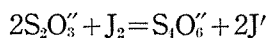
- (f) Eine weitere Probelösung wird zum oben angedeuteten Zweck mit Jod titriert und mit verdünnter Alkalilauge nahezu neutralisiert, worauf ungefähr 10%-ige Kaliumcyanidlösung zugesetzt wird. Nach einigen Minuten säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt sie mit Formalin, um das Sulfit aus der Trithionsäure gemäss der Reaktion :



sich mit demselben binden zu lassen und titriert dann mit Jod-Normallösung. Tetra- und Pentathionsäure werden durch Kaliumcyanid quantitativ wie folgt zersetzt :

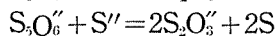
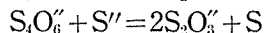
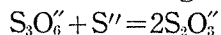


Der Jodverbrauch ist sowohl auf die ursprünglich vorhandene, wie auch auf die aus Tetra- und Pentathionsäure entstehende Thioschwefelsäure zurückzuführen. Hierbei zeigt  $F$  ccm die Verbrauchsmenge von Jod an. Beim Berechnen von Versuchsergebnissen ist zu beachten, dass ein Mol Tetrathionsäure durch Einwirkung von Jod auf zwei Mole Thioschwefelsäure entsteht, nämlich :



Subtrahiert man ausser  $E$  ccm noch die Menge der ursprünglich vorhandenen Thioschwefelsäure von den doppelten Mengen  $F$  ccm, so kann man die Menge des, der Thioschwefelsäure aus Tetra- und Pentathionsäure, entsprechenden Jodes erhalten und zieht man  $F$  ccm von  $E$  ccm ab, so wird das Gemenge des, der Thioschwefelsäure aus Pentathionsäure, entsprechenden Jodes bleiben.

- (g) Ein weiter Teil der zu prüfenden Lösung wird mit Jod titriert und mit verdünnter Alkalilauge nahezu neutralisiert. Fügt man hierauf rund 0, 4*n*-Natriumsulfidlösung zu, so verlaufen die Reaktionen im Sinne folgender Gleichungen :



Darauf wird die Lösung bis nahe zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man etwa 10%-ige Zinkacetatlösung zu, um das überschüssige Sulfid unschädlich zu machen. Man säuert das Filtrat mit Essigsäure an und titriert sofort mit Jod-Normallösung.

Dieser Verbrauchsmenge von Jod wird mit  $G$  ccm ausgedrückt. Die Hälfte der, beim Subtrahieren der doppelten Menge  $F$  ccm und der Menge der ursprünglich vorhandenen Thioschwefelsäure von  $G$  ccm, bleibenden Menge des Jodes entspricht daher der aus Trithionsäure entstehenden Thioschwefelsäure-Menge.

In kurzen Worten kann man alle Polythionsäuren durch die oben besprochenen Methoden qualitativ und quantitativ bestimmen.

### Versuchsergebnisse

Jede Menge Polythionsäure einiger Mineralquellen ist von dem Autor gemäss dem bereits genannten Verfahren analysiert worden. Zum Untersuchen derselben hat er ungefähr vier Wochen, Oktober bis Dezember 1936, gebraucht. Leider hat er bei allen Versuchen keine bestimmten Resultate erhalten können, da diese nicht allein von der Unstabilität der Polythionsäuren, sondern auch durch Eindringen von Wasser in den Erdboden oder durch Zirkulieren des Grundwassers in der Erdkrinde, beeinflusst worden sind. Alle Versuchsergebnisse werden in der Tabelle II zusammengefasst.

### Ergebnis

Wie schon oft angedeutet, scheint es möglich zu sein aus der Analyse der Mineralquellen, das Vorhandensein von Polythionsäuren festzustellen, wenn auch nur in geringen Mengen oder für kurze Zeiten. Übrigens steht es ausser allem Zweifel, dass man sowohl die an der Bildung der Polythionsäuren beteiligten chemischen Mechanismen wie auch die Verhältnisse der Quantitäten der an der Entstehung derselben beteiligten, verschiedenen Stoffe oder Ionen nicht mit wenigen Worten erläutern kann, da die Reaktionen in einem derartigen System kompliziert und verwickelt sind. Auf jeden Fall mag man einerseits die Erzeugung durch Wechselwirkungen von Schwefel, Schwefelwasserstoff, Sulfit und Wasser usw. zugeben, während andererseits aus den Resultaten der Analyse der Mineralquellen hervorgeht, dass die Polythionsäuren nicht nur in Schwefelquellen sondern auch in Mineralquellen von anderer Qualität vorhanden sein können.

Zum Schluss gestattet sich der Verfasser Herrn Prof. Dr. A. MATSUBARA für seine freundliche Hilfe zu danken.