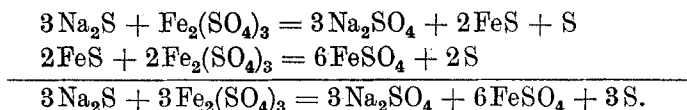


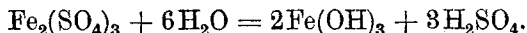
## Quantitative Bestimmung der Sulfide durch Oxydation mit Ferrisulfat.

Von Prof. P. P. BUDNIKOFF und K. E. KRAUSE.<sup>1)</sup>

Die Grundidee dieser Methode ist aus den Reaktionen ersichtlich, welche nach folgender Gleichung verlaufen:



Das sich bei der Reaktion bildende Ferrosulfatsalz wird mit  $\text{KMnO}_4$  zurück-titriert; in dieser Weise wird die Menge des  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , das in  $\text{FeSO}_4$  übergegangen ist, und die Quantität des in der Analyse vorhandenen reinen Sulfids bestimmt. Das angewandte Oxydationsmittel  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  zerfällt in wäßriger Lösung hydrolytisch nach der Gleichung:



Bei Einwirkung von Ferrosulfat, welches sauer reagiert auf  $\text{Na}_2\text{S}$ , können infolge von  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung Verluste entstehen. Es ist daher notwendig, zu Anfang Alkalicarbonat oder eine Alkalilauge zuzusetzen. Man könnte annehmen, daß der Überschuß von Alkalilauge mit dem ausfallenden Schwefel eine Reihe reduzierender Produkte bilden würde (z. B. Polythionsäure,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u. a.), welche als Reduktionsmittel die Quantität des zu verbrauchenden  $\text{KMnO}_4$  beeinflussen und falsche, zu hohe Resultate, geben könnten. Wie aber aus den folgenden Zahlen ersichtlich, hat der Überschuß an Alkalilauge keinen Einfluß auf das Ergebnis.

Die Analyse von  $\text{Na}_2\text{S}$ . In einen Kolben von 250 ccm Inhalt werden 5 ccm Normallösung  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10 ccm  $\text{Na}_2\text{S}$  und 50 ccm konzentrierter  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung gemischt.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  wird im Über-

<sup>1)</sup> Nach dem deutschen Manuskript der Verfasser auf sprachliche Richtigkeit durchgesehen von E. BREHMER, Frankfurt a. M.

schuß genommen: 200 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  werden in 500 g Wasser gelöst und langsam aus einer Pipette hinzugefügt. Es entsteht sofort ein Niederschlag von FeS. Der Kolben wird 10—15 Minuten erwärmt, wobei sich das FeS zu  $\text{FeSO}_4$  oxydiert, die Flüssigkeit wird entweder klar [durch  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  im kolloidalen Zustande] oder trübe [durch  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  als Niederschlag]. Auf dem Boden des Kolbens schlägt sich Schwefel nieder. Das Erwärmen des Kolbens geschieht mit Benutzung des Bunsenventils, damit sich das bildende Ferrosulfat nicht oxydiert. Nach dem Erwärmen wird der Kolben abgekühlt, und eine Lösung von 12 ccm konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 1,84 spez. Gew. auf 50 ccm Wasser zugegeben.

Durch den Zusatz von Säure färbt sich die rote Flüssigkeit hellgelb infolge der Verringerung der Hydrolyse des überschüssigen  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Im kalten Zustande wird mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. Zu Anfang wird durch Titrieren mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt, ob in der Lösung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  noch Spuren von  $\text{FeSO}_4$  vorhanden sind.

Die Analysen wurden mit verschiedenen Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgeführt. Die Änderung der Konzentration der Alkalilauge hatte auf die Ergebnisse keinen Einfluß, folglich auch nicht auf die größere oder kleinere Quantität der möglicherweise sich bildenden Salze der Polythionsäuren. Eine ganze Reihe Versuche ergab anfangs zu hohe Resultate, nämlich 13%, während nach der Methode von PODRESCHETNIKOFF und nach der Jodmethode sich Werte von 11,30—11,48% für S ergaben. Die negativen Resultate wurden in der Weise korrigiert, daß wir, außer der Schwefelsäure, ohne die allgemeine Säurekonzentration zu ändern, noch Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , hinzufügten, um die Möglichkeit zu haben, mit größerer Klarheit das Ende der Reaktion festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden auch vor dem Titrieren, gemäß dem Vorschlage von ZIMMERMANN-REINHARDT 6 g  $\text{MnSO}_4$  zugesetzt. Durch diese Methode haben wir Resultate erzielt, welche vollkommen mit den Resultaten der Methode von PODRESCHETNIKOFF und der Jodmethode übereinstimmen.

Da das Titrieren des Eisens in HCl-Lösung zu hohe Resultate ergibt, so wurde das  $\text{Na}_2\text{S}$  auf Vorhandensein von Spuren von HCl geprüft.

Bei Gegenwart von HCl findet gleichzeitig die Oxydation von HCl durch  $\text{KMnO}_4$  statt, was einen Mehrverbrauch von  $\text{KMnO}_4$  bewirkt, wodurch falsche Resultate in bezug auf Ferrosulfat erzielt werden.

## Resultate der Bestimmungen.

Nr.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KMnO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	S
1	2 ccm n-Lösung	25,15 n/10	10 ccm = 0,353 g Na <sub>2</sub> S	11,42%
2	4 „ „	25,33 „	„	11,50 „
3	6 „ „	25,1 „	„	11,39 „
4	8 „ „	25,15 „	„	11,42 „
5	10 „ „	25,24 „	„	11,46 „
6	5 „ „	25,1 „	„	11,39 „
7	2 „ „	25,0 „	„	11,35 „
8	4 „ „	24,95 „	„	11,33 „
9	6 „ „	25,33 „	„	11,50 „
10	10 „ „	25,24 „	„	11,46 „

Analyse des technischen Na<sub>2</sub>S.

Nr.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KMnO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	S
1	5 ccm n-Lösung	5,7 ccm n/10	10 ccm = 0,032128 g	28,17%
2	10 „ „	5,75 „ „	„	28,69 „

Bei der Analyse des Na<sub>2</sub>S ergab sich nach der Methode PODRESCHETNIKOFFS und der Jodmethode im Mittel 28,39% S.

Analyse CaS. Die Bestimmung von CaS wurde unter denselben Verhältnissen wie bei Na<sub>2</sub>S durchgeführt.

Die Reaktion verläuft analog der Gleichung:



## Resultate der Bestimmungen.

Nr.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KMnO <sub>4</sub>	CaS	S
1	2 ccm n-Lösung	32,72 ccm n/10	0,1448 g	36,22%
2	4 „ „	29,04 „ „	0,1288 „	36,14 „
3	6 „ „	27,69 „ „	0,1232 „	36,03 „
4	8 „ „	24,94 „ „	0,1108 „	36,08 „
5	10 „ „	28,08 „ „	0,1246 „	36,10 „
6	5 „ „	28,64 „ „	0,1276 „	35,98 „
7	4 „ „	23,11 „ „	0,1024 „	36,18 „
8	8 „ „	24,86 „ „	0,1104 „	36,10 „

Bei der Analyse von CaS nach der Jodmethode ergab sich im Mittel 36,4% S.

## Analyse ZnS.

Nr.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KMnO <sub>4</sub>	ZnS	Zn
1	5 ccm n-Lösung	7,5 ccm n/10	0,0872 g	28,12%
2	10 „ „	7,9 „ „	0,0916 „	28,22 „
3	8 „ „	9,2 „ „	0,1062 „	28,34 „

Eine andere Methode der quantitativen Bestimmung von Zink ergab 28,46%.

Analyse CuS. Infolge der Unlöslichkeit des CuS in Schwefelsäure kann man letztere gleichzeitig mit dem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  zusetzen; der Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist unnötig, weil sich kein  $\text{H}_2\text{S}$  bildet.

Die angewandte Methode ergab negative (zu niedrige) Resultate, weil die Reaktion  $\text{CuS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{S}$  nicht zu Ende geht, und ein Teil des CuS im Niederchlage bleibt.

Die Analyse des PbS und  $\text{Ag}_2\text{S}$  hat ebenfalls zu negativen Resultaten geführt.

Es zeigt sich also, daß die angewandte Methode nur für in Wasser und Säuren lösliche Sulfide anwendbar ist, wie z. B. für  $\text{Na}_2\text{S}$ , CaS, ZnS, usw. Für unlösliche Sulfide wie z. B. PbS,  $\text{Ag}_2\text{S}$  usw. ist sie unbrauchbar.

**Iwanowo-Wasnessensk**, *Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1922.

---