

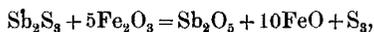
Titrimetrische Bestimmung einiger Metallsulfide.

Von

JOS. HANUS.

Zur Ermittlung des Schwefelwasserstoffes dient neben der Oxydationsmethode mittelst Jod auch das titrimetrische Verfahren mit Chamäleon,¹ indem der Schwefelwasserstoff mit Ferrichlorid unter Schwefelabscheidung sich oxydiert und das zugleich entstandene Ferrichlorid mit Chameleonlösung gemessen wird.

Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Antimons durch Oxydation des Trisulfids angewendet werden. Das Verhalten der Ferrisalze zu dem Trisulfid des Antimons läßt sich im Sinne der folgenden Gleichung erklären:



bzw. bei Anwendung des Ferrisulfats zur Oxydation:



Es war vor allem nötig, zu ermitteln, ob die Reaktion tatsächlich nach dieser Gleichung stattfindet. Zu diesem Behufe wurden folgende Lösungen bereitet:

a. 4 g reinen, mehrmals umkrystallisierten Brechweinsteins wurden in 1 Liter destill. Wasser gelöst; 50 ccm dieser Lösung enthalten 0.08668 g Sb_2O_3 .

b. Eine Chamäleonlösung, welche in 1 Liter ca. 1 g KMnO_4 enthielt; 1 ccm dieser Lösung entsprach 0.00179 g Fe.

I. Versuch: 50 ccm der angesäuerten Lösung a wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt, das ausgeschiedene Sulfid wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, samt Filter in ein Becherglas gebracht und 15 Minuten lang mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (2 g) gekocht. Zu

¹ MOHR, *Titrimethode* (5. Auflage), S. 212.

der braunen, trüben Flüssigkeit fügt man nach genügendem Abkühlen so viel konz. H_2SO_4 , bis sich der Niederschlag völlig auflöst. Dann spült man die Flüssigkeit in einen 200 ccm fassenden Mefskolben, verdünnt nach der Abkühlung zur Marke und filtriert nach dem Durchmischen in ein trockenes Becherglas; von dem Filtrate wurden 100 ccm abgemessen und mit der Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rötung titriert.

Es wurden auf 200 ccm Filtrat 94.15 ccm Chamäleonlösung verbraucht, welche 0.1685 g Fe entsprechen.

II. Versuch. Die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung betrug im Ganzen 94.10 ccm, entsprechend 0.1604 g Fe.

Da aber nach obiger Gleichung 1 Mol. Sb_2S_3 10 Mol. FeO bzw. 10 At. Fe entspricht, ist nach 1. Versuche:

0.1685 g Fe = 0.1016 g Sb_2S_3 oder 0.08701 g Sb_2O_3 ,
im 2. Versuche: 0.1684 g Fe = 0.101 g Sb_2S_3 oder 0.0865 g Sb_2O_3 .

Die 50 ccm der in Arbeit genommenen Lösung enthalten aber 0.08668 g Sb_2O_3 , es wurden also gefunden:

im 1. Versuche um 0.00033 g mehr,
„ 2. „ „ 0.00018 g weniger.

Damit wurde die Richtigkeit der obigen Gleichung, sowie auch deren genauer quantitativer Verlauf bewiesen. Bei den weiteren Versuchen, deren Ergebnisse ich am Ende dieses Abschnittes tabellarisch zusammengestellt habe, wurde folgende Arbeitsweise befolgt: Das gefällte und gewaschene Sulfid wurde in ein Becherglas gespült, unter Zusatz von überschüssigem, pulverigem $Fe_2(SO_4)_3$ 15 Min. gekocht und nach genügender Abkühlung so viel konz. H_2SO_4 zugefügt, daß der ausgeschiedene Niederschlag in Lösung überging, die klare Flüssigkeit in einen 200 ccm haltigen Mefskolben übergossen, nach der Abkühlung auf 200 ccm verdünnt, durch ein trockenes Filter filtriert, und von der so erhaltenen klaren Flüssigkeit 100 ccm zur Titrierung abgemessen.

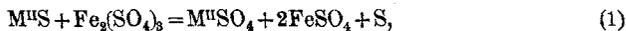
Diese Methode gestattet das Antimon auch in einem Gemenge von $Sb_2S_3 + S_x$ zu bestimmen, da der abgeschiedene Schwefel keinerlei Einfluß ausübt. Dagegen erhält man zu niedrige Resultate, wenn eine zur Auflösung des Niederschlages nicht hinreichende Menge H_2SO_4 angewendet war, oder wenn der Niederschlag eine längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt worden war, da das $Fe_2(SO_4)_3$ auf die sich dabei bildenden Oxysulfide ohne Einwirkung ist, wobei sich die genannten Oxysulfide als rotes Pulver am Boden des Gefäßes absetzen. Die richtigsten Resultate werden bei An-

wendung von etwa 0.2—0.3 g Sb_2S_3 erhalten, und genügen bei dieser Menge zur Auflösung des Niederschlages etwa 15 ccm konz. H_2SO_4 .

Nach FRESSENIUS¹ wurde gewichtsanalytisch von 100 Teilen Sb_2O_3 im Brechweinsteine 99.24 %, durch die jodometrische Methode sogar 101.3 %; durch die oben beschriebene Methode im Durchschnitt 100.18 % gefunden.

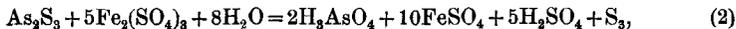
In Arbeit genommen Sb_2O_3 g	Gefunden Sb_2O_3 g	Differenz	Theorie Sb_2O_3 %	Gefunden Sb_2O_3 %	Differenz	Von 100 Teilen Sb_2O_3 gefunden
0.08668	0.08648	-0.0002	43.34	43.24	-0.10	99.80
0.04334	0.04355	+0.00021	43.34	43.55	+0.21	100.48
0.08668	0.08682	+0.00014	43.34	43.41	+0.07	100.16
0.08668	0.08694	+0.00026	43.34	43.47	+0.13	100.30
0.08668	0.08649	-0.00019	43.34	43.24	-0.10	99.78
0.08668	0.08694	+0.00026	43.34	43.47	+0.13	100.30
0.07576	0.07573	-0.00003	43.34	43.32	-0.02	99.96
0.08668	0.08645	-0.00023	43.34	43.23	-0.11	99.74
0.1300	0.1303	+0.0003	43.34	43.43	+0.09	100.23
0.13002	0.12996	-0.00006	43.34	43.32	-0.02	99.96
0.17336	0.1738	+0.00044	43.34	43.45	+0.11	100.30

Das Ferrisulfat reagiert auch mit Sulfiden anderer Metalle, insbesondere des Pb, Hg, Cu, Cd, Sn, As, Bi, und zwar kann man die Einwirkung auf die Sulfide des Pb, Hg, Cu, Sn durch folgende Gleichung ausdrücken:



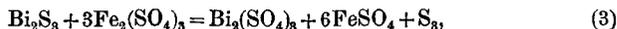
wonach 1 ccm Chamäleonlösung $\frac{\text{A.M}^{\text{II}}\text{O}}{2\text{Fe}} = \text{g M}^{\text{II}}\text{O}$ entspricht, wenn 1 ccm der Chamäleonlösung A g Fe entspricht;

für As gilt die Gleichung:



also 1 ccm Chamäleonlösung entspricht $\frac{\text{A.As}_2\text{O}_3}{10\text{Fe}} = \text{g As}_2\text{O}_3$,

für Bi_2S_3 :



und 1 ccm KMnO_4 : $\frac{\text{A.Bi}_2\text{O}_3}{6\text{Fe}} = \text{g Bi}_2\text{O}_3$.

¹ *Anleitung zur quant. chem. Analyse* (II. Bd.).
Z. anorg. Chem. XVII.

Die Anwendung dieser Reaktion auf Sn, Cd und teilweise auch auf Cu wird schon in MOHR's Titriermethode erwähnt.

PbS.

Ferrisulfat wirkt auf PbS schon in der Kälte oxydierend. Nach 2 Stunden war das PbS vollständig in das Sulfat überführt. Die dabei gebildete Menge des Ferrisalzes wurde mittels Permanganatlösung bestimmt und entsprach vollkommen der angewandten Sulfidmenge.

Zu den betreffenden Versuchen wurden folgende Lösungen bereitet:

a. 4 g reinen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gelöst in 500 ccm; 25 ccm = 0.2 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oder 0.13466 g PbO.

b. Eine Chamäleonlösung, deren 1 ccm 0.00169 g Fe entsprach.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Antimonbestimmung.

Versuch I. Nach beendigter Oxydation wurden 39.9 ccm KMnO_4 verbraucht; es entspricht also 1 ccm Chamäleonlösung $\frac{0.13466}{39.90} = 0.003375$ g PbO.

Versuch II. Verbrauch an Permanganatlösung 40 ccm; daraus 1 ccm $\text{KMnO}_4 = \frac{0.13466}{40} = 0.003366$ g PbO.

Der aus der Gleichung (1) berechnete Faktor 0.003367 g PbO differiert nur ganz unbedeutend von den gefundenen Werten, woraus man schliessen kann, daß die Reaktion nach der obigen Gleichung quantitativ verläuft.

Genaue Resultate erzielt man mit dieser Methode bei Anwendung von etwa 0.3 g PbS und überschüssigem Ferrisulfat. Falls eine gröfsere Menge PbS angewendet wird, so erweist sich die Dauer des Kochens 15 Minuten als nicht hinreichend, und es kann in solchen Fällen vorkommen, daß selbst 30 Minuten zur Überführung der ganzen Sulfidmenge in Sulfat nicht genügen.

Das ausgeschiedene PbSO_4 besitzt eine grauliche Farbe, die zur Titrierung vorbereitete Lösung ist grünlich.

Die analytischen Belege habe ich in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

PbO abgewogen	PbO gefunden	Differenz	PbO gefunden
g	g	g	%
0.1332	0.1336	+0.0004	100.30
0.1332	0.1329	-0.0003	99.81
0.1332	0.1334	+0.0002	100.12
0.2674	0.2673	-0.0001	99.91
0.2978	0.2978	+0.0000	100.00
0.3777	0.3769	-0.0008	99.77
0.3916	0.3921	+0.0005	100.10
0.4142	0.4124	-0.0018	99.57
0.4921	0.4898	-0.0023	99.41
0.3594	0.3586	-0.0008	99.78

CuS und Cu₂S.

MOHR empfiehlt bei der Analyse eines Gemenges von CuSO₄, FeSO₄ und ZnSO₄, das Kupfer als CuS abzuscheiden und dieses nach vorheriger Oxydierung mittels FeCl₃ aus der dazu verbrauchten Menge des Ferrisalzes mit Chamäleon zu bestimmen.

Ich verfuhr bei der Verfolgung dieser Reaktion genau nach der oben bei der Antimonbestimmung mitgeteilten Methode; es gelang mir jedoch nicht, selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses an Fe₂(SO₄)₃ und durch anhaltendes Kochen das CuS oder das Cu₂S vollständig in CuSO₄ überzuführen; stets blieb ein Teil des Sulfides unverändert zurück, dieser Rückstand ist jedoch wahrscheinlich kein einfaches Sulfid, sondern ein Oxysulfid. Es wurden stets annähernd 98 % des angewandten CuS gefunden; falls FeCl₃ als oxydierendes Mittel angewendet wurde, so stiegen diese Werte bis auf etwa 99 %. Die zur Titrierung dienende Flüssigkeit besitzt eine blaugrüne, die Endreaktion störende Farbe. Für genaue Kupferbestimmungen ist somit diese Methode nicht geeignet.

HgS und As₂S₃ wurden durch Fe₂(SO₄)₃, selbst bei andauernder Einwirkung, nur unbedeutend oxydiert.

Bi₂S₃.

Verwendet wurde eine Lösung, welche 0.1794 g Bi₂O₃ in 25 ccm enthält. Die Permanganatlösung war von derselben Stärke wie bei PbS; ebenso blieb die Arbeitsweise genau dieselbe wie bei PbS.

Versuch I. Auf 25 ccm der erwähnten Wismutlösung wurden nach der Oxydation 77.10 ccm Chamäleonlösung verbraucht; es wurden also 0.1800 g Bi₂O₃ gefunden (nach Gleichung (2) berechnet).

Versuch II. Verbrauch an KMnO_4 77.20 ccm, entsprechend 0.1802 g Bi_2O_3 . Die kleinen Differenzen zwischen dem angewandten und gefundenen Gehalt an Bi_2O_3 liegen also in den unvermeidlichen Fehlergrenzen.

Bi_2S_3 oxydiert sich rasch und leicht durch Kochen mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ unter gleichzeitiger Bildung eines weissen Niederschlages, der sich nach Zusatz von konz. H_2SO_4 wieder auflöst; die filtrierte Lösung ist ganz klar, ein wenig grünlich gefärbt.

Bi_2O_3 abgewogen	Bi_2O_3 gefunden	Differenz	Bi_2O_3 gefunden
g	g	g	%
0.1199	0.1199	± 0.0000	100.00
0.1199	0.1205	+ 0.0006	100.50
0.2399	0.2406	+ 0.0007	100.29
0.3597	0.3605	+ 0.0008	100.22
0.3884	0.3891	+ 0.0007	100.18

Vergleicht man die Einwirkung des $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ auf die Sulfide der Gruppe As, Sb, Bi, so ergibt sich daraus, daß der Einfluss des genannten Eisensalzes mit zunehmendem Atomgewichte steigt; also daß das letzte, das größte Atomgewicht besitzende Glied, sich am leichtesten oxydiert. Bei dem Antimon verläuft die Oxydation schon etwas schwieriger, die Lösung hat Neigung zur Bildung eines roten, dem Antimonzinner ähnlichen Niederschlages, der wahrscheinlich ein Oxysulfid ist. Bei dem Arsen kann man eine vollständige Oxydation überhaupt nicht mehr erzielen. Ebenso wird PbS durch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ leichter oxydiert als CuS . Eine Ausnahme bildet die schwierige Oxydation des HgS , die vollständig der des As_2S_3 entspricht.

Prag, Chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1898.