

Destillieren in verdünnt saurer Lösung erst die normale Reduktion einsetzen; nach Erreichen einer gewissen Säurestufe würde dann die Bildung des Zwischenprodukts beginnen, dessen sofortiger Zerfall dann zu AsH_3 , bezw. Arsen Anlass gibt.

Mit fortschreitender Destillation entweicht infolge Konzentrierung der Salzsäure neben Arsenwasserstoff auch Trichlorid, ihre gegenseitige Reduktion liefert das Sublimat.

Mit wachsender Salzsäurekonzentration werden sich die Verhältnisse immer mehr zugunsten von Trichlorid und seines Überganges verschieben, demgemäß die beschriebenen Erscheinungen immer näher aneinander rücken.

Ist gleich anfangs genügend Säure zugegen, so wird zunächst Spiegelbildung eintreten und erst dann, wenn im Verlaufe der Destillation durch HCl -Verarmung die Geschwindigkeit des AsCl_3 -Überdestillierens sinkt, wird Arsen auch in der Flüssigkeit erscheinen. Quantitativ wird mit Vermehrung des Säuregehaltes auch eine rasche Zunahme der normalen Arsenatreduktion erfolgen, so dass zufolge Massenwirkung der Umfang der Nebenreaktion sinken muss.

Von einer optimalen Säurekonzentration schliesslich würde sich dann die Reduktionswirkung völlig zugunsten der Hauptreduktion einstellen, daher keinerlei Ablenkung in der Reduktionsbahn auftreten.

Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie, Brünn, Deutsche Technische Hochschule.

Maßanalytische Bestimmung des Polysulfidschwefels.

Von

P. Szeberényi.

Laboratorium für Hygiene, Oradea.

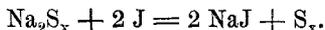
[Eingegangen am 23. März 1929.]

Jodlösung reagiert mit Monosulfiden nach dem Schema:



Die Menge des ausgeschiedenen Monosulfidschwefels kann berechnet werden, wenn man die Anzahl der verbrauchten *ccm* 0,1n-Jodlösung mit 0,0016 multipliziert.

Polysulfide verbrauchen bei der Jodtitration ebensoviel Jodlösung wie die entsprechenden Monosulfide, wobei sich der Gesamtschwefel ebenfalls ausscheidet nach der Gleichung:

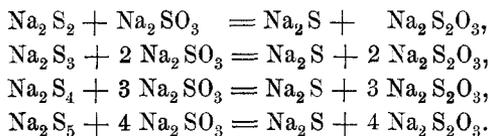


Da hier der Wert von «x» zwischen 2 und 5 variieren kann, ohne auf den Jodverbrauch irgendeinen Einfluss zu haben, so kann man aus dem Jodverbrauch keine Schlüsse ziehen auf die Menge des Polysulfidschwefels. Um den Polysulfidschwefel zu bestimmen, muss man entweder den bei der obigen Titration ausgeschiedenen Schwefel mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahieren und nach dem Verdampfen des letzteren den zurückgebliebenen Schwefel wägen oder aber in einem besonderen Anteil der Probe nach vorheriger Oxydation des Gesamtschwefels letzteren als BaSO_4 gravimetrisch bestimmen.

Beide Verfahren nehmen längere Zeit in Anspruch.

Wir können die Polysulfide auch auffassen als Verbindungen von Monosulfiden mit Schwefel. Eben diese Schwefelmenge, die mit dem Monosulfid zusammen die Polysulfide bildet, ist diejenige, über welche uns die Jodtitration keinen Aufschluss gibt. Die maßanalytische Bestimmung dieser Polysulfidschwefelmenge führte ich nun auf Grund der folgenden Überlegungen aus:

Kochen wir Polysulfide mit einer Sulfitlösung, so gehen sie in Monosulfide über, während sich das Sulfit unter Aufnahme des überschüssigen Polysulfidschwefels in Thiosulfat verwandelt nach dem Schema:



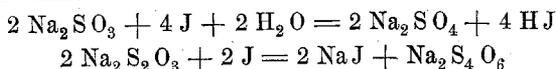
Die gelbe Farbe des Polysulfides verschwindet, sobald es in Monosulfid verwandelt ist. Am einfachsten wäre also zu einer kochenden Sulfitlösung von bekanntem jodometrischen Titer so lange Polysulfidlösung zuzusetzen, bis die gelbe Farbe der letzteren nicht mehr verschwindet. Der Polysulfidschwefel könnte dann leicht berechnet werden.

Die Methode wäre aber in dieser Form praktisch nicht wohl brauchbar. Erstens verläuft die Reaktion zwischen Polysulfid und Sulfit, sobald nur noch wenig Sulfit vorhanden ist, sehr langsam, zweitens ist die genaue Beobachtung des Ausbleibens der Entfärbung etwas schwierig.

Diese Unannehmlichkeiten lassen sich leicht vermeiden, wenn man die Polysulfide mit einer überschüssigen Menge Sulfitlösung kocht, in welchem Falle die Reaktion in 2—3 Minuten beendet ist.

Der in den obigen Gleichungen geschilderte Übergang der Polysulfide in Monosulfide beeinflusst den jodometrischen Titer des Gemisches

überhaupt nicht, da, wie bekannt, Polysulfide denselben jodometrischen Titer haben wie die entsprechenden Monosulfide. Hingegen verursacht der Übergang des Sulfites in Thiosulfat eine Abnahme im jodometrischen Titer des Gemisches, da, wie bekannt, Thiosulfate nur halb so viel Jod verbrauchen als die entsprechenden Sulfité. Die betreffenden Gleichungen sind:



Offenbar ist also die nach der stattgefundenen Reaktion festgestellte Abnahme im Jodtiter des Gemisches identisch mit der Hälfte des Jodtiters des in Reaktion getretenen Sulfité.

Kennen wir also den Jodtiter der Polysulfidlösung, den Jodtiter der Sulfitlösung und somit auch die Summe der beiden, bestimmen dann den Jodtiter des gekochten und abgekühlten Reaktionsgemisches und ziehen den letzteren von obiger Summe ab, so bekommen wir die durch die Thiosulfatbildung verursachte Abnahme. Diese Abnahme, in *ccm* 0,1 n-Jodlösung ausgedrückt und mit 0,0032 multipliziert, ergibt den eigentlichen Polysulfidschwefel, der mit dem Monosulfid zusammen das Polysulfid bildet. Die dem Monosulfid entsprechende Schwefelmenge kann aus der Jodtitration direkt berechnet werden.

Die in Polysulfidlösungen immer vorhandenen Thiosulfate beeinflussen die Resultate überhaupt nicht.

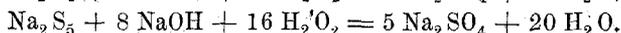
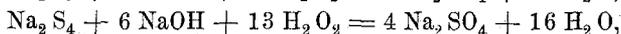
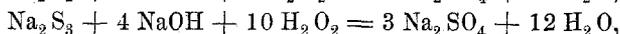
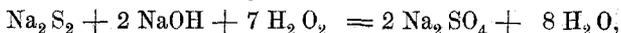
Was nun die Jodtitration der hier in Frage kommenden Lösungen betrifft, so mögen hier einige Bemerkungen am Platze sein. Es ist bekannt, dass man Sulfitlösungen nur nach vorheriger Zugabe von Bicarbonat mit Jod titrieren kann, da sonst die sich bildende Jodwasserstoffsäure mit dem Schwefeldioxyd reagiert. Bei den oben geschilderten Titrationen sind die Verhältnisse umso verwickelter, als in derselben Lösung gleichzeitig Sulfit, Thiosulfat und Sulfid vorhanden sind. Titrieren wir ohne eine Zugabe von Bicarbonat, so ergibt sich immer ein anderer Jodtiter, je nachdem wir einen grösseren oder kleineren aliquoten Teil titrieren. Durch eine Bicarbonatzugabe wird aber die störende Wirkung der sich bei der Titration bildenden Säure gänzlich vermieden. Enthält die Polysulfidlösung Carbonate oder sogar kaustische Alkalien, so kann man selbstverständlich mit Jod nicht direkt titrieren, sondern muss die alkalihaltige Lösung zu der mit Essigsäure sauegemachten überschüssigen Jodlösung zufließen lassen und dann den Jodüberschuss mit Thiosulfat titrieren.

Wir können übrigens den Polysulfidschwefel auch auf einem ganz anderen Wege bestimmen. Nach A. Besson¹⁾ wird Thiosulfat bei Gegenwart von überschüssiger Lauge durch H_2O_2 glatt zu Sulfat oxydiert, wobei Lauge verbraucht wird nach dem Schema:



Aus dem Laugenverbrauch kann die Menge des Thiosulfats berechnet werden. Die durch die Reaktion gebundene Lauge ist, in *ccm* Normallösung ausgedrückt, zweimal so gross wie die Anzahl der zur jodometrischen Titration des Thiosulfats notwendigen *ccm* n-Jodlösung.

Diese Methode lässt sich ebensogut auch zur Bestimmung der Polysulfide anwenden. Der Gesamtschwefelgehalt der Polysulfide wird auch glatt zu Schwefelsäure oxydiert, wobei ebenfalls Lauge verbraucht wird nach folgenden Gleichungen:



Es wird also der Gesamtschwefel der Polysulfide zu Schwefelsäure oxydiert, welche die äquivalente Lauge bindet. Kennen wir also die ursprüngliche Alkalität der Polysulfidlösung und die Menge der zugesetzten Lauge, somit auch die Gesamtalkalität des Gemisches und bestimmen nach stattgefundener Oxydation die Abnahme der Alkalität, so können wir den Polysulfidgesamtschwefel einfach berechnen, indem wir die in *ccm* Normallösung ausgedrückte Alkalitätsabnahme mit 0,016 multiplizieren.

In der Praxis enthalten die Polysulfidlösungen immer auch Thiosulfat, das ebenfalls oxydiert wird und dabei zweimal soviel Lauge bindet als Jodlösung zu seiner Titration notwendig wäre. Somit muss man über den Thiosulfatgehalt der Polysulfidlösung orientiert sein; man verfährt zum Beispiel bei der Analyse einer Schwefelleberlösung folgendermaßen:

1. In einem Teile bestimmt man die Alkalität mit Normalsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator.
2. In einem zweiten Teile scheidet man mit Zinksulfatlösung die Polysulfide ab und titriert im Filtrate das Thiosulfat. Ist man auf diese Weise über die Alkalität und den Thiosulfatgehalt der Polysulfidlösung orientiert, so lässt man ein genau abgemessenes Volumen

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 21, 1749 (1908.)

der Polysulfidlösung in einen 300 *ccm* Kolben einfließen, in dem sich ein ebenfalls genau abgemessenes Volumen Normallauge und 10—20 *ccm* 30%iges Wasserstoffsuperoxyd befinden.

Die Oxydation verläuft in wenigen Minuten, wobei sich das Gemisch etwas erwärmt. Nach 10 Minuten verdünnt man mit kaltem Wasser und titriert mit Normalsäure die noch vorhandene Alkalität. Von der auf diese Weise bestimmten Alkalitätsabnahme zieht man die doppelte Anzahl der zur jodometrischen Titration des im oxydierten Anteil vorhandenen Thiosulfats notwendigen *ccm* ab und bekommt die wirklich durch die Oxydation des Polysulfidgesamtschwefels verursachte Alkalitätsabnahme. Diese, in *ccm* Normallösung ausgedrückt und mit 0,016 multipliziert, ergibt die Menge des Polysulfidgesamtschwefels in Grammen.

Will man evtl. den Anteil des Schwefelgehaltes, der der Monosulfid-schwefelungsstufe entspricht, gesondert berechnen, so muss man einen dritten, nicht mit Zinksulfat behandelten Anteil der Schwefelleberlösung mit Jod titrieren und von der jetzt verbrauchten Jodmenge die unter «2» bestimmte und von dem Thiosulfat verbrauchte Jodmenge abziehen, um die von Sulfiden verbrauchte Jodmenge zu bekommen, aus der sich der Monosulfidschwefel berechnen lässt.

Zur Methode der Bleisuperoxydbestimmung.

1. Mitteilung.

Von

A. V. Pamfilov.

[Experimentell bearbeitet von O. K. Dunaeva, G. F. Filippyčev,
Fräulein E. G. Ivančeva und A. A. Troizkaja.]

Laboratorium für Elektrochemie und Physikalische Chemie des Polytechnischen
Instituts in Ivanowo-Wosnessensk.

[Eingegangen am 28. März 1928.]

Es kann sonderbar erscheinen, dass es für eine so alltägliche Bestimmung, wie sie die Bestimmung von Bleisuperoxyd ist, im Grunde genommen kein genügend zuverlässiges und allgemein angenommenes Verfahren gibt; diesen Eindruck erhält man aber beim Studium der einschlägigen Literatur. Er wird noch verstärkt, wenn man berücksichtigt, dass gerade in den besonders bewährten Handbüchern oft ganz