

können¹⁾, diese Verunreinigungen in solchen Mengen enthalten, dass dadurch die direkte jodometrische Methode zur Bestimmung des SO_2 nicht mehr anwendbar ist. Besonders für derart verunreinigtes Oleum würde sich das von uns angegebene Verfahren der SO_2 -Bestimmung empfehlen. Über die für die Untersuchung von Oleum aus den erwähnten Gründen erforderliche Modifikation der Arbeitsweise und Apparatur, sowie über eine andere bei der Wertbestimmung von stark verunreinigtem Oleum nach der üblichen Methode mögliche Fehlerquelle soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Prag, im Februar 1924.

Schwefelwasserstoff im Entstehungszustande zur Bestimmung von Platin und Kupfer.

Von

R. Doht.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Dynamit-Nobel-A.-G. in Pressburg.

Die Abscheidung des Platins aus seinen Lösungen erfolgt entweder durch Elektrolyse oder durch Reduktionsmittel, in welchem Falle man es direkt als Metall erhält, durch Fällung als Platinsalmiak und endlich, indem man es aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfid (PtS_2) abscheidet, welches nach dem Glühen wie der Platinsalmiak ebenfalls die Wägung als Metall gestattet.

Nur die letzte Methode erlaubt, das Platin neben Metallen der dritten Gruppe und neben Magnesiumsalzen zu bestimmen, da die elektrolytische Methode bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen- und Magnesiumsalzen versagt. Auch die Abscheidung des Platins als Metall stösst auf Schwierigkeiten, da die gebräuchlichen Reduktionsmethoden meist in alkalischer Lösung erfolgen, wodurch auch die meisten Metalle der dritten Gruppe zur Abscheidung gelangen. Das Waschen des durch Reduktionsmittel erhaltenen Platins mit warmer Salzsäure muss mit einiger Vorsicht geübt werden, da sonst einerseits leicht Spuren von Platin wieder in Lösung gehen, andererseits aber ausgeschiedenes Eisenoxyd sehr schwer wieder in Lösung zu bringen ist.

Die Abscheidung des Platins als Sulfid durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung in der Wärme leidet an dem Übelstande, dass sich

¹⁾ Vergl. Ditz u. Kanhäuser a. a. O.

das ausfallende PtS_2 häufig schlecht filtrieren lässt und oft hartnäckig Eisen zurückhält. Ausserdem hat es leicht Neigung, bei dem Auswaschen kolloidal zu werden und durch das Filter zu gehen.

Bei der Untersuchung von Platinkontaktmassen ergab sich die Notwendigkeit, deren Platingehalt, insbesondere den von platinierem Asbest zu bestimmen. Zu diesem Zwecke löst man das Platin durch Behandeln mit Königswasser, dampft wiederholt mit konz. Salzsäure ein und bestimmt das Platin wie folgt:

Zweckmäßigerweise wählt man die Einwage so, dass ungefähr 0,5 g Platin zur Auswage gelangen. Die nachstehenden Angaben beziehen sich daher auch auf diese Menge abgeschiedenen Platins.

Man versetzt die, das Platin als Platinchlorwasserstoffsäure enthaltende, salpetersäurefreie Lösung, wenn sie nicht schon überschüssige Salzsäure enthält, mit 5 *ccm* konz. Salzsäure, fügt 30 *ccm* einer 10⁰/₁₀-igen Lösung von unterphosphorigsaurem Natron zu und erwärmt auf dem Drahtnetze zu gelindem Sieden.

Nun fügt man unter stetem Umrühren in Anteilen von je 5 *ccm* im ganzen 30 *ccm* einer 3—4⁰/₁₀-igen wässerigen Lösung von schwefliger Säure zu.

Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich nach diesem Zusatz zunächst dunkelrotbraun, und in Kürze scheidet sich aus derselben das Platin als braunes Platinsulfid ab.

Man erhält, nachdem alle SO_2 -Lösung zugesetzt worden ist, noch 10 Minuten in schwachem Sieden und setzt nach dieser Zeit noch weitere 5 *ccm* (im ganzen also 35 *ccm*!) der schwefligen Säure zu.

Auf diesen letzten Zusatz erfolgt meist etwas Schwefelabscheidung, auch wird die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos, wovon man sich nach Entfernung des Brenners leicht überzeugen kann.

Sollte trotzdem noch eine schwache Braunfärbung, herrührend von kolloidalem PtS_2 , bestehen geblieben sein, was aber bei Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise kaum der Fall ist, so fügt man noch je 5 *ccm* der Hypophosphitlösung und der schwefligen Säure unter gelindem Erwärmen zu. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen auf dem Wasserbade, wobei sich der Niederschlag zu Boden setzt, filtriert man die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit durch ein 9 *cm* Weissbandfilter von Schleicher und Schüll, wäscht den Niederschlag durch 3—4malige Dekantation mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, dem man 10⁰/₁₀ Ammonnitrat zusetzt, und bringt ihn sodann auf das Filter, wo man das

Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum Verschwinden der Natrium-Flammenreaktion fortsetzt.

Nach dem vollständigen Auswaschen bringt man den feuchten Niederschlag in einen geräumigen Porzellantiegel, trocknet zunächst vorsichtig, verascht schliesslich und glüht 10 Minuten über dem Gebläse.

Die Kontrollanalysen wurden zunächst in einer Lösung von reiner Platinchlorwasserstoffsäure, deren Platingehalt durch Elektrolyse und Reduktion mit Hydrazin bestimmt worden war, durchgeführt. Ferner wurden der reinen Platinchloridlösung Ferrichlorid und Magnesiumchlorid zugesetzt und das Platin in der angegebenen Weise bestimmt.

Angewendet wurde eine Lösung von $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$, welche in 100 g 13,4310 g Platin enthielt.

I. Reine Platinlösung:

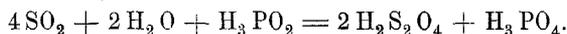
angewendet	gefunden
0,3168 g Pt	0,3166 g Pt
0,3139 » »	0,3137 » »
0,5768 » »	0,5765 » »

II. Platinlösung unter Zusatz von Ferrichlorid und Magnesiumchlorid

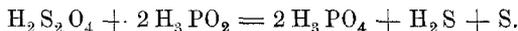
angewendet	gefunden
0,4535 g Pt	0,4533 g Pt
0,4783 » »	0,4781 » »

Es ist jedenfalls auffallend, dass bei dieser Reaktion das Platin als Sulfid zur Abscheidung kommt, dies dürfte auf der vorübergehenden Bildung von hydroschwefliger Säure beruhen.

Nach einer Untersuchung von L. Maquenne¹⁾ tritt bei der Vermischung einer wässrigen Lösung von SO_2 und H_3PO_2 augenblicklich die Bildung von hydroschwefliger Säure ein, die der totalen Reduktion zu Schwefel vorangeht, wobei die unterphosphorige Säure in Orthophosphorsäure übergeht:



Die unbeständige hydroschweflige Säure zerfällt aber sofort, indem sie mit der unterphosphorigen Säure in Reaktion tritt, unter Bildung von H_2S und S.



Der hierbei im Entstehungszustande auftretende H_2S bewirkt die Fällung des Platins als Sulfid.

Während diese Bestimmungsmethode des Platins erprobt wurde, erschien in dieser Zeitschrift eine Arbeit von L. Moser und M. Niessner²⁾

¹⁾ Bull. soc. chim de Paris [3] 3, 401 (1890).

²⁾ Diese Ztschrft. 63, 240 (1923).

über: «Die Verwendung der unterphosphorigen Säure in der Gewichtsanalyse». Die beiden Autoren beschreiben dortselbst eine Methode zur Trennung des Goldes und Platins, da Gold durch unterphosphorige Säure quantitativ als Metall abgeschieden werden kann, während Platinlösungen nicht reduziert werden.

Auf Grund der vorstehend mitgeteilten Reaktion ist es nun wohl möglich, die von oben genannten Autoren angegebene Methode mit der vorliegenden zu vereinen, wodurch die langwierige Reduktion mit Natriumformiat umgangen werden kann.

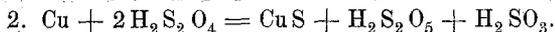
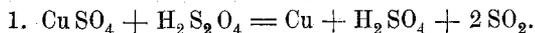
Es war nun noch von Interesse, ob sich auch andere, durch H_2S fällbare Metalle in ähnlicher Weise zur Abscheidung bringen liessen; diesbezügliche Versuche wurden zunächst mit Kupfer angestellt. Verwendet wurde Kupfersulfat pro anal. «Merck», dessen Kupfergehalt auf elektrolytischem Wege und durch Wägung als Sulfür zu 25,47% gefunden wurde.

Die Abscheidung erfolgte genau so, wie sie bei Platin beschrieben ist, das Waschen des Niederschlages geschah jedoch nur mit reinem heissem Wasser, da ein Kolloidalwerden nicht zu befürchten ist.

Angewendet	Gefunden
0,8032 g $CuSO_4 + 5 aq = 0,2045 g Cu$	0,2044 g Cu
0,7577 » » » = 0,1929 » »	0,1928 « »
0,8479 » » » = 0,2159 » »	0,2157 » »

Bei dem Zusatz der ersten 5 *ccm* schwefliger Säure färbt sich die Lösung rotbraun, doch geht diese Färbung rasch in eine schwarze über, wobei das Kupfersulfid auszufallen beginnt.

Während P. Schützenberger annimmt, dass hydroschweflige Säure aus $CuSO_4$ -Lösung zunächst CuH abscheidet, der sich alsbald in CuS verwandelt, verneint O. Brunck¹⁾ die Bildung von CuH . Nach ihm verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



Nimmt man die bei Platin aufgestellte Reaktionsgleichung an, so lässt sich auch für Kupfer die Ausfällung als Sulfid zwanglos erklären.

Diese Untersuchung soll noch auf andere Metalle ausgedehnt werden, und behalte ich mir weitere Mitteilungen auf diesem Gebiete vor.

¹⁾ Ann. der Chem. 327, 240 (1903).