

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Beitrag zur potentiometrischen Analyse im Hüttenlaboratorium.

Von H. FEIL.

(Eingeg. 1. April 1936.)

Mitteilung aus dem Laboratorium der Luitpoldhütte, Amberg, Oberpfalz.

A. Die Bestimmung des Eisengehaltes in säurelöslichen Erzen. -- B. Die potentiometrische Schwefelbestimmung.  
(Schaltungsskizze der Apparatur, Herstellung der Elektroden, Eisenbestimmung in Erzen -- Sulfidbestimmung in Natriumsulfidlösungen, Schwefelbestimmung in Roheisen, Guß, Stahl und in Erzen.)

Die theoretischen Grundlagen der potentiometrischen Analyse sollen hier nicht erörtert werden. Es wurde Wert darauf gelegt, für die im Titel der Arbeit angeführten Bestimmungen sichere, einfache Methoden wiederzugeben.

Die Zinnchlorürmethode zur Bestimmung des Eisengehaltes ist schon bekannt, es sollen hier nur einige Erfahrungen und Verbesserungen angeführt werden.

#### Beschreibung der Apparatur\*).

Der Apparat wurde nach bekannten Schaltungen so konstruiert, daß er abwechselungsweise für eine Titration unter Ausschluß des Luftsauerstoffes und für Titrationen, bei welchen der Luftsauerstoff keine Rolle spielt, verwendet werden kann (Abb. 1).

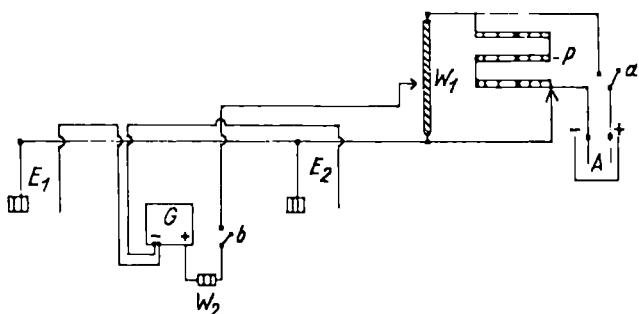


Abb. 1.

Die Apparatur besteht aus einem Potentiometer (P), durch das verschiedene Spannungen abgegriffen werden können (bei einer Versuchseinrichtung mittels alter Widerstände leicht selbst herzustellen), einem 2-Volt-Akkumulator (A), einer Meßbrücke (W1) mit verschiebbarem Schleifkontakt, den Elektrodenpaaren (E1 u. E2), einem Galvanometer (G) mit 231  $\Omega$  Widerstand und einem dem Galvanometer vorgeschalteten Widerstand (1000  $\Omega$ ), der ermöglicht, daß bei der Sulfidbestimmung ohne Kompensationsstrom gearbeitet werden kann, was gewisse Vorteile in sich birgt. Durch Schalter a wird der Kompensationsstrom für beide Elektrodenpaare ein- oder ausgeschaltet.

Abb. 2 zeigt die Vorderansicht der Apparatur.

Das linke Elektrodenpaar (Ag J/Pt), wird durch eine fünffach durchbohrte Glasplatte geführt, und zwar durch die nächst der Wand befindlichen Bohrungen, die anderen Bohrungen sind für den Rührer, das Rohr für die Kohlensäure und einen Bürettenhahn bestimmt, die alle gegen die Glasplatte mittels Gummi oder Korkstopfen abgedichtet sind. Das am oberen Rande planparallel zur Glasplatte geschliffene Jenaer Becherglas (250 cm<sup>3</sup>, breite Form, etwa 75 mm Durchmesser und etwa 90 mm Höhe) wird mittels einer dünnen Asbestplatte, die leicht federnd wirkt, an die Glasplatte gepreßt<sup>1)</sup>.

\* Die Apparatur, mit der die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt worden sind, ist von uns selbst zusammengestellt worden aus Galvanometern, Widerständen und sonstigen Zubehörsgegenständen, die im Betrieb vorhanden waren. — Ein wertvoller Wegweiser war dem Verfasser das vor einem Jahr erschienene Buch von Hiltner „Die Ausführung potentiometrischer Analysen“; es kann für ein Laboratorium, das die potentiometrische Analyse einführen will, bestens empfohlen werden.

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Versuchseinrichtung zum Ausschluß der Luftoxydation benutzten auch Klinger, Stengel u. Koch bei der potentiometrischen Bestimmung des Mo (Techn. Mitt. Krupp, Heft 1, März 1935).

Das rechte Elektrodenpaar setzt sich zusammen aus einer Platin- und einer Silbersulfidelektrode.

Wenn die Stärke des Kompensationsstromes für die Eisenbestimmung einmal festgelegt ist, braucht man weitere

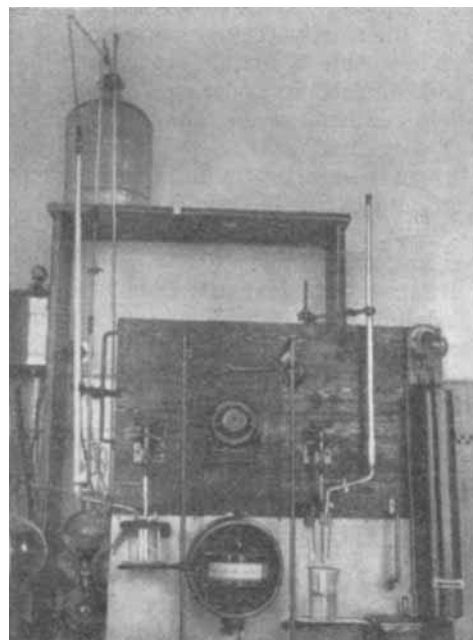


Abb. 2.

Schaltungsänderungen nicht mehr vorzunehmen. Bei der Sulfidbestimmung bleibt er überhaupt ausgeschaltet.

#### A. Bestimmung des Eisengehaltes in säurelöslichen Erzen (Schlacken usw.).

Als Platinelektrode dient ein quadratisches Platinnetz mit einer Kantenlänge von 20 mm, das an einen Platindrath angeschweißt ist; dieser ist dicht über dem Platinnetz in ein Glasrohr eingeschmolzen und mündet in einen sog. Anodenstecker, der mit Gips in dem oben erweiterten Glasrohr festgekittet wird (Abb. 3).

Die Silberjodidelektrode wird so hergestellt, daß man einen etwa 0,5 mm starken Platindrath, wie er meist zu Thermolementen Verwendung findet, so in die vorher beschriebene Glasröhre einschmilzt, daß sein unteres Ende etwa 15 mm herausragt. Das Silberjodid bringt man in einem Nickelgefäß zum Schmelzen und taucht den Platindrath in die Schmelze. Mit einer kleinen Gasflamme erwärmt man die auf dem Platindrath haftende Silberjodidschicht unter Hin- und Herschwenken so lange, bis der Platindrath vollkommen damit überzogen ist. Man läßt kurz erkalten und taucht dann die Elektrode unter Drehen nochmals in das Silberjodid; man vermeide aber ein allzu dickes Auftragen. Nach dem Erkalten ist die Elektrode gebrauchsfähig.



Abb. 3.

fertig; da sie anfangs etwas unempfindlich ist, führt man kleine Vorversuche mit ihr durch.

Der Schleifkontakt (W1) wird folgendermaßen eingestellt: Nach der Schaltskizze (Abb. 1) ist der Strom so geschaltet, daß er nicht entgegengesetzt, sondern im Sinne des durch die Ionen hervorgebrachten Potentials wirkt. Da ein Salzsäureüberschuß von etwa 20 cm<sup>3</sup> vor der Titration nach der später angegebenen Methode in der Bestimmung vorhanden ist, so gibt man diese Menge in das Becherglas, verdünnt mit etwa 50 cm<sup>3</sup> Wasser und erwärmt bis zum beginnenden Kochen. Hierauf bringt man das Glasgefäß unter die Elektroden, schaltet den Kohlensäurestrom ein und verschiebt den Schleifkontakt der Meßbrücke so, daß der Zeigerausschlag am Galvanometer etwa 3–6 MV anzeigt. Nach Zugabe von 1 Tropfen Zinnchlorür muß der Zeiger unter den Nullpunkt ausschlagen. Nun gibt man Eisenchlorid zu und titriert vorsichtig mit SnCl<sub>2</sub>-Lösung. Beim Durchgang des Zeigers des Instrumentes durch den Nullpunkt muß die Lösung farblos sein oder doch nur mehr eine schwache Färbung aufweisen, welche von gebildetem Ferrosulfat herrühren kann. Dieses „Pendeln“ um den Nullpunkt des Instrumentes mittels Eisenchlorid und Zinnchlorürlösung führt man öfters durch, bis die Elektrode richtig anzeigt und der Schleifkontakt der Meßbrücke eingestellt ist. Man kann dann mit dieser Elektrode einige hundert Bestimmungen durchführen und braucht auch selten den Schleifkontakt der Meßbrücke zu verschieben.

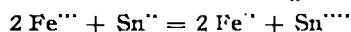
Ist die Elektrode einmal beschädigt worden oder ist die Silberjodidschicht an einer Stelle ziemlich abgenutzt, so daß der Platindraht allmählich zum Vorschein kommt, so braucht man meist die Elektrode nicht vollständig zu erneuern, sondern es genügt dann oft eine kleine Ausbesserung mit flüssig gemachtem Silberjodid. Die Silberjodelektrode büßt dann auch in der Regel nicht ihre ursprüngliche Empfindlichkeit ein.

Nach vielen Versuchen hat sich folgende Arbeitsmethode als zweckentsprechend erwiesen. Bei der Kontrolle von etwa 100 Eisengehalten mit der Kaliumpermanganatmethode wurde eine für den Betrieb genügende Übereinstimmung festgestellt.

Tabelle 1.

Erzproben-Nr.	Kaliumpermanganatmethode	Potentiometrische Zinnchlorürmethode
1	32,1	32,0
2	43,15	43,0
3	16,2	16,3
4	55,9	56,0
5	10,0	10,0

Erforderliche Lösung: Zinnchlorürlösung. Die Titration verläuft nach der bekannten Gleichung:



Damit 1 cm<sup>3</sup> Lösung 0,01 Fe anzeigt, muß die Lösung etwa 20,2 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (pro analysi) pro Liter enthalten. (400 cm<sup>3</sup> HCl (1,19), 220 g SnCl<sub>2</sub> -> ergänzt mit dest. H<sub>2</sub>O zu 10 l.) Da sich die SnCl<sub>2</sub>-Lösung an der Luft oxydieren würde, ist die Vorratslösung luftdicht, einerseits mit der Bürette, andererseits mit einem luftfrei gefüllten Wasserstoffapparat zu verbinden. Der Titer der Zinnchlorürlösung ändert sich anfangs etwas; er betrug z. B. am Anfang 0,01000, nach 10 Tagen 0,00997, blieb dann aber dauernd konstant, bis der Inhalt der Flasche nach 2 Monaten aufgebraucht war.

#### Analysengang:

Man wägt von der Erzprobe 0,5 g in das beschriebene Becherglas ein, gibt 20 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1,19) zu und bedeckt das Glas mit einem Uhrglas (9 cm Dmr.); auf dies gießt

man so viel destilliertes Wasser, bis der Wasserspiegel den Rand des Becherglases erreicht. Das Uhrglas dient so als Kühler, um ein Wegdestillieren des Eisenchlorids zu verhindern.

Bei mäßiger Wärme läßt man die Erzprobe sich lösen, gießt das Wasser (auf dem Uhrglas) in das Becherglas, verdünnt auf 30–40 cm<sup>3</sup>, gibt 1 cm<sup>3</sup> Perhydrol hinzu, bedeckt nochmals mit dem Uhrglas, gießt wieder Wasser darauf wie vorher und läßt die Probe kochen, bis etwa  $\frac{2}{3}$  des Wassers auf dem Uhrglas verdampft sind; dann gießt man den Rest wieder in das Gefäß, gibt etwa 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1,19) hinzu, verdünnt auf etwa 70–80 cm<sup>3</sup>, erhitzt bis zum beginnenden Blasenwerfen und drückt das Becherglas mittels der Asbestplatte an die planparallel geschliffene Glasplatte des Apparates. Der Rückstand der Erzprobe usw. wird nicht abfiltriert. Nach Einschaltung des Kohlensäure- und des Kompensationsstromes wird so lange (anfangs rasch, später nur mehr tropfenweise) mit der Zinnchlorürlösung titriert, bis der Zeiger des Instrumentes den Nullpunkt unterschritten hat und etwa 10 s unter demselben verweilt.

(Mittels Zinnchlorür reduzierbare organische Substanzen dürfen selbstverständlich in der Erzprobe nicht vorhanden sein. Sog. Rasenerze müssen vor dem Lösen erst schwach geglüht werden.) Der Titer der Lösung wird mit Eisenoxyd nach „Brandt“ festgestellt, und zwar unter denselben Bedingungen, wie sie bei den zu untersuchenden Proben vorherrschen. Nach Herstellung einer Zinnchlorürlösung wird man bei jeder Eisenerzserie den Titer nachkontrollieren, und zwar solange, bis er konstant bleibt. Außerdem werden Kontrollanalysen nach dem Kaliumpermanganatverfahren ausgeführt. Enthielten die Erzproben z. B. Schwefelkies, so sind diese mit umgekehrtem Königswasser (3 Teile HNO<sub>3</sub> + 1 Teil HCl) vorsichtig abzudampfen, sodann nochmals zweimal mit verdünnter HCl. Dann wird die Probe mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure aufgenommen, verdünnt, Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, gekocht und der vorher beschriebene Gang durchgeführt.

Daß durch diese Methode viel an Chemikalien gespart werden kann, braucht nicht besonders erwähnt zu werden.

## B. Die potentiometrische Schwefelbestimmung.

Auch in diesem Falle arbeitet man vorteilhaft mit einem Elektrodenpaar und zwar mit einer Platin- und einer Silbersulfidelektrode. Als Platinelektrode wurde wieder ein quadratisches Platinnetz mit einer Kantenlänge von 20 mm verwendet, welches an einen Platindraht angeschweißt und in eine Glasröhre wie schon beschrieben eingeschmolzen war.

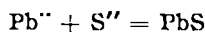
Die Silbersulfidelektrode wird folgendermaßen hergestellt: Ein 0,5 mm starker Platindraht wird in die Glasröhre so eingeschmolzen, daß sein unteres Ende etwa 15 mm herausragt. Dieses wird entfettet und darauf ein Silberniederschlag elektrolytisch aufgetragen.

Man bereitet sich zuerst reines Cyansilber mittels Cyankali und Silbernitrat. Hierauf löst man 12 g AgCN in etwa 200 cm<sup>3</sup> einer etwa 6%igen Cyankalilösung und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 500 cm<sup>3</sup>. Nun elektrolysiert man mit möglichst geringer Spannung. (Die Zersetzungsspannung des Silbercyanids muß selbstverständlich erreicht sein.) Als Anode verwendet man ein Feinsilberblech. Der Platindraht muß sich nach der Elektrolyse mit einer feinkristallinen, zusammenhängenden Silberschicht überzogen haben. Hierauf spült man ab, polt um, so daß die Elektrode anodisch geschaltet ist, nimmt als Kathode eine Platinspirale und elektrolysiert mit einer verdünnten Ammoniumsulfidlösung, auch diesmal mit möglichst geringer Spannung so lange, bis sich die Silberschicht gleichmäßig und zusammenhängend mit einer schwarzen Silbersulfidschicht überzogen hat, was in 3–4 min der Fall ist.

Die Elektrode ist dann gebrauchsfertig.

Am vorteilhaftesten erwies sich die Titration mit Plumbitlösung; mit dieser wurden dann auch sämtliche Versuche durchgeführt.

Die Umsetzung erfolgt nach der einfachen Formel:



es trifft somit auf ein Pb 1 S, d. h. 1 Pb zeigt 0,1547 S an. Die Plumbitlösung bereitet man sich aus Bleiacetat (reinst, kristallisiert, kg 1,10 RM.). Dieses löst man in Wasser, erwärmt, gibt in möglichst raschem Guß NaOH (reinst) im Überschuß zu, erwärmt weiter, bis alles gelöst ist, und filtriert nach dem Absitzen eines u. U. vorhandenen Niederschlages (meist Bleicarbonat) ab. Die vollkommen klare Lösung ist dann einzustellen<sup>2)</sup>.

Bereitet man sich zum ersten Male eine Plumbitlösung, so stellt man den Pb-Gehalt nach bekannten Methoden fest. Z. B.: Einen Teil der Lösung verdünnt man mit Wasser, säuert schwach an, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert ab, wäscht mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigem Schwefelwasserstoffwasser aus, versetzt den Niederschlag vorsichtig in einem Porzellantiegel, raucht zweimal mit konz.  $\text{HNO}_3$  ab, gibt nochmals konz.  $\text{HNO}_3$  zu, dann einige Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , raucht wieder vorsichtig ab, glüht dann zwischen 6–700° bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

Hat man schon eine richtig eingestellte Plumbitlösung, so vereinfacht sich die Einstellung einer frischen Lösung ganz wesentlich. Man bereitet sich eine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung unter Zusatz von NaOH, die in 1 cm<sup>3</sup> etwa 0,001 g bzw. 0,01 g S enthält. (Der genaue Schwefelgehalt dieser Lösung braucht selbstverständlich nicht bekannt zu sein.)

Mit dieser Lösung stellt man den Verbrauch der bereits eingestellten Plumbitlösung fest und kann dann die neue Plumbitlösung darnach einstellen.

Je nach dem Sulfidgehalt der zu untersuchenden Lösung wird man sich eine mehr oder weniger starke Plumbitlösung bereiten.

### I. Sulfid-S-Bestimmung in Natriumsulfidlösungen.

Verwendet wurden drei unter Zugabe von Natronlauge hergestellte Natriumsulfidlösungen.

Der Schwefelgehalt wurde mittels Jodlösung unter Beachtung verschiedener Vorsichtsmaßregeln (wie starkes Verdünnen der Natriumsulfidlösungen usw.) festgestellt und betrug bei

Lösung 1 in 1 cm <sup>3</sup>	= 0,001014 g S
„ 2 „ 1 „	= 0,003133 g S
„ 3 „ 1 „	= 0,010793 g S

Außerdem wurden drei verschieden starke Plumbitlösungen bereitet:

Lösung 1 enthielt in 1 cm <sup>3</sup>	= 0,002767 g Pb
„ 2 „ „ 1 „	= ~ 0,012 g Pb
„ 3 „ „ 1 „	= 0,02856 g Pb

Als Titriergefäß wurde ein „Jenaer“ Becherglas mit 250 cm<sup>3</sup> Inhalt, hohe Form, verwendet und 5%ige Natronlauge (50 bzw. 80 cm<sup>3</sup> bei Lösung 1 bzw. Lösung 3) vorgelegt. Nach Zugabe der Natriumsulfidlösung wurde auf 80 bzw. 120 cm<sup>3</sup> mit Wasser verdünnt.

Durch Versuche wurde festgestellt, daß eine Umsetzung der Natriumsulfidlösung mit der Plumbitlösung in der Kälte träge verläuft und der Ausschlag am Wendepunkt nicht so groß ist wie bei einer Umsetzung in der Wärme. Aus diesem Grunde wird die Sulfidlösung vor der Titration bis auf 65° erhitzt.

Sollte die Sulfidelektrode nach ihrer Herstellung anfangs nicht empfindlich genug sein, so führt man mit die-

seni Elektrodenpaar einige sog. „Pendelversuche“ mit Natriumsulfid- und Plumbitlösung durch, ähnlich wie sie bereits bei der Silberjodidelektrode (Eisenbestimmung) beschrieben wurden.

Die Schaltung der Apparatur ist im ersten Teil der Arbeit angegeben. Titriert wird ohne Benützung des Kompensationsstromes. Der Verlauf dieser Titration ist folgender:

Nachdem die Sulfidlösung auf 65° erhitzt und unter die Elektroden gestellt ist, setzt man den Rührer in Bewegung. Bei niederen S''-Gehalten in der Lösung schlägt der Zeiger des Instrumentes oft erst nach links, d. h. unter die Nullstellung aus und steigt dann allmählich. Während dieser Zeit darf nicht titriert werden, sondern man wartet, bis der Zeiger (wenn die Skala des Instrumentes noch ausreicht) keine weitere Aufwärtsbewegung mehr ausführt, oder bereits am Endpunkt der Skala angelangt ist. Bei niederen Sulfidgehalten läßt man die Plumbitlösung nur langsam zulaufen, bei höheren Gehalten an S'' so rasch, daß man die Tropfen gerade noch zählen kann. Hat der Zeiger die Skala erreicht, so titriert man nur mehr tropfenweise, u. zw. so langsam, daß in der Zeit von 3 s ein Tropfen Plumbitlösung aus der Bürette fließt. Enthält bei der Titration die Lösung nur mehr wenig Sulfidionen, so werden mit jedem zufließenden Tropfen der Plumbitlösung die Zeigerausschläge zum Nullpunkt des Instrumentes größer, bis zu einem Punkt, dem sog. „Wendepunkt“, bei dem das Sulfid an das Blei gebunden ist. Beim nächsten Tropfen der Plumbitlösung schnellt der Zeiger des Instruments wieder in die Höhe. Dieser „Wendepunkt“ ist so scharf ausgeprägt, daß auf einen Tropfen genau titriert werden kann.

Der Gang einer Sulfidbestimmung, z. B. in einer Natriumsulfidlösung, ist folgender:

In ein 250 cm<sup>3</sup> fassendes Becherglas legt man 50 cm<sup>3</sup>, bei höheren Gehalten 80 cm<sup>3</sup> 5%ige Natronlauge (reinst) vor, außerdem 10 cm<sup>3</sup> 15%ige Natriumacetatlösung<sup>3)</sup> und erhitzt auf 65°. (Der Titrierapparat muß so eingestellt sein, daß der Zeiger noch im oberen Bereich der Skala des Instrumentes liegt, wenn die auf 65° erhitzte Vorlage unter die Elektroden gebracht wird.) Dann wird die auf Sulfid-schwefel zu untersuchende Lösung zugegeben und bis zu dem Wendepunkt titriert.

Die Berechnung des Sulfidschwefels ergibt sich aus dem Bleigehalt der verbrauchten Kubikzentimeter Plumbitlösung = 0,1547.

Abb. 4, 5, 6 zeigen den Kurvenverlauf einer Titration verschieden starker Natriumsulfid- und Plumbitlösungen.

Bei Abb. 4 wurden z. B. für die Titration einer bestimmten Menge der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung: 19,8 cm<sup>3</sup> Plumbitlösung verbraucht. Diese entsprechen nach der Kurve einem S-Gehalt von 0,01125 g, welcher, wie schon angeführt, mit der bekannten Jodtitration festgestellt wurde. (Sulfat-S war in der Lösung nicht vorhanden.) In den verbrauchten 19,8 cm<sup>3</sup> Plumbitlösung sind 0,05478 g Pb enthalten. Diese Pb-Menge entspricht einem S-Gehalt von 0,008448 g. Die Kurve würde aber einen S-Gehalt von 0,01125 g S anzeigen. Der Grund liegt darin, daß mit der potentiometrischen Titration mit Plumbitlösung nur der reine Sulfid-Schwefel-Gehalt erhalten wird. Eine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung kann u. a. durch Natriumthiosulfat verunreinigt sein, welches mit Jod reagiert. Dieser Nachweis war verhältnismäßig leicht zu erbringen. Eine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wurde mit Plumbitlösung titriert, der gebildete PbS-Niederschlag abfiltriert und das darin enthaltene Pb bestimmt. In Filtrat wurde der S-Gehalt, der nicht an Pb gebunden war, mit Jod-Lösung festgestellt.

<sup>2)</sup> Schwache Lösung: 50 g Bleiacetat, 100 g NaOH, ergänzt auf 9–10 l.

<sup>3)</sup> Der Zusatz von Natriumacetat ist zur Erhöhung der Treffsicherheit erforderlich.

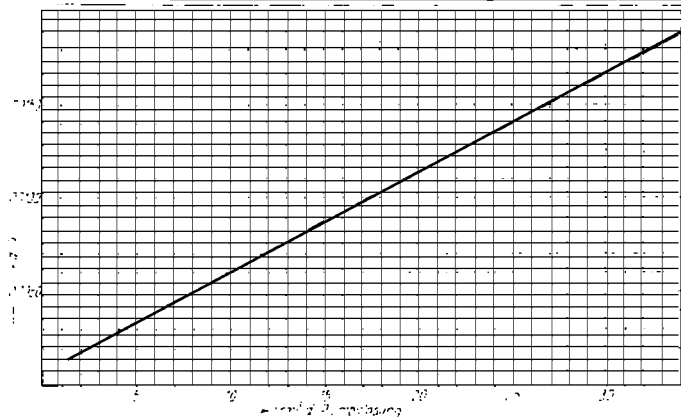


Abb. 4. 1 cm<sup>3</sup> der Plumbitlösung entspricht 0,002767 g Pb.  
1 cm<sup>3</sup> der Na<sub>2</sub>S-Lösung entspricht 0,001014 g S.

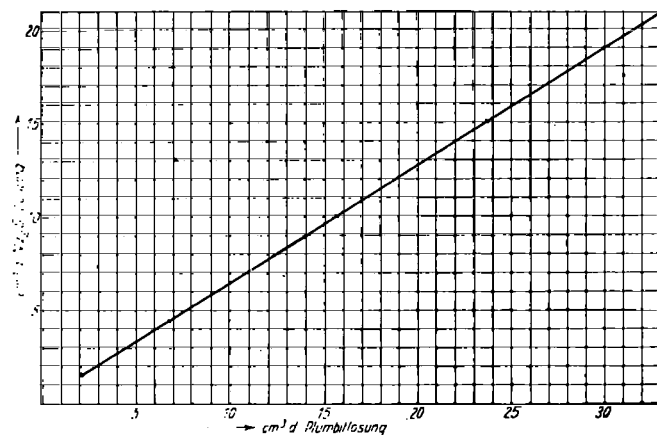


Abb. 5. 1 cm<sup>3</sup> der Plumbitlösung entspricht ~ 0,012 g P.  
1 cm<sup>3</sup> der Na<sub>2</sub>S-Lösung entspricht 0,003133 g S.

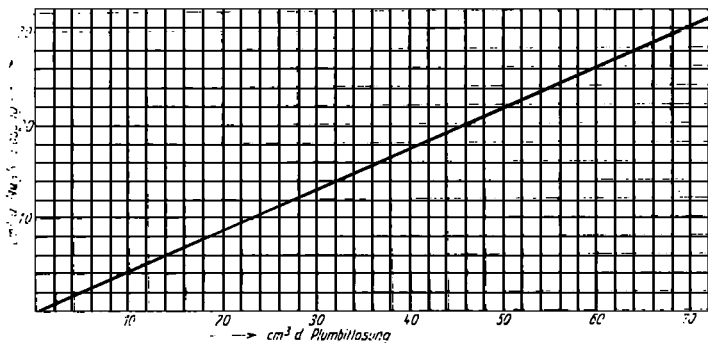


Abb. 6. 1 cm<sup>3</sup> der Plumbitlösung entspricht 0,02856 g Pb.  
1 cm<sup>3</sup> der Na<sub>2</sub>S-Lösung entspricht 0,010793 g S.

Die Zahlenwerte waren folgende:

#### 1. Titration der Na<sub>2</sub>S-Lösung 1 mit Plumbitlösung 1 (Abb. 4).

Verbrauch an Plumbitlösung · 19,8 cm<sup>3</sup> (entspricht einem S-Gehalt nach der Kurve von 0,01125 g). Pb-Gehalt des PbS-Niederschlags · 0,05460 g. (Nach dem Bleigehalt der Plumbitlösung würden 19,8 cm<sup>3</sup> = 0,05478 g Pb entsprechen; diese minimale Abweichung ist dadurch zu erklären, daß ein kleiner Überschuß an Plumbitlösung in der titrierten Flüssigkeit vorhanden war.)

1 Pb = 1 S, somit entspricht die ermittelte Pb-Menge von 0,0546 g ..... 0,008448 g S

Im Filtrat des PbS-Niederschlags durch Jodlösung ermittelter S-Gehalt .... 0,002150 g S

Sa. ~ 0,0106 g S

(statt 0,01125)

#### 2. Titration der Na<sub>2</sub>S-Lösung 3 mit Plumbitlösung 3 (Abb. 6).

Verbrauch an Plumbitlösung · 6,9 cm<sup>3</sup> (entspricht einem S-Gehalt nach der Kurve von 3 · 0,01079 = 0,03237 g S). Pb-Gehalt des PbS-Niederschlags · 0,1944 g Pb (nach dem Bleigehalt der Plumbitlösung würden 6,9 cm<sup>3</sup> = 0,1970 g Pb entsprechen).

0,1944 g Pb entsprechen ..... 0,0301 g S

Im Filtrat des PbS-Niederschlags durch

Jodlösung ermittelter S-Gehalt ..... 0,0020 g S

Sa. 0,0321 g S

(statt 0,0323)

Auch bei einer Titration einer Natriumsulfidlösung mittlerer Konzentration mit einer Plumbitlösung, deren Kurve durch Abb. 5 dargestellt ist, ließen sich die gleichen Verhältnisse nachweisen.

Durch die in Kurvenform dargestellten Zahlenwerte war erwiesen, daß die potentiometrische S-Bestimmung sich zur Feststellung sowohl niedriger als hoher Sulfidgehalte eignet, außerdem zur Bestimmung von Sulfid in z. B. wenig Natriumthiosulfat enthaltenden Lösungen (z. B. in Natriumsulfidlösungen).

Auf Grund dieser günstigen Ergebnisse wurde versucht, die potentiometrische S-Bestimmung auch bei der Festlegung des S-Gehaltes in Roheisen, Guß, Stahl und Erzen anzuwenden.

#### II. S-Bestimmung in Roheisen, Guß und Stahl.

Prinzip: Der Schwefel des Problematerials wird nach bekannten Methoden mittels HCl (1,19) als H<sub>2</sub>S ausgetrieben und in 5%iger Natronlauge absorbiert. Das gebildete Natriumsulfid wird dann mit Plumbitlösung titriert.

Der Zusatz der Salzsäure soll möglichst in einem Guß erfolgen. Um eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes oder der Natriumsulfidlösung durch Luftsauerstoff zu verhindern, wurden Parallelversuche unter Durchleiten von Wasserstoff durch die Apparatur ausgeführt.

Wie aus Abb. 7 ersichtlich, übt der Luftsauerstoff einen Einfluß auf die Bestimmung aus. Für eine sehr genaue Ermittlung des Schwefelgehaltes in Eisensorten wird man die Bestimmung unter Durchleiten von Wasserstoff durch die Apparatur ausführen; doch wird sich dies meist erübrigen, da die später angeführten Kontrollanalysen auch ohne diese Vorsichtsmaßregel einwandfreie Werte ergaben. Außerdem wird auch hierdurch eine Oxydation des Sulfids nicht vollständig verhindert.

Zur Festlegung der Kurve dienten Roheisen- und Gußsorten, von welchen die feinen Bestandteile abgesiebt waren und deren genauer S-Gehalt nach dem Entwicklungsverfahren festgestellt wurde. Als Vorlage diente in diesem Fall Bromsalzsäure.

Eine genaue Beschreibung dieser Methode erübrigt sich, da sie als „Leitmethode“ genügend bekannt ist.

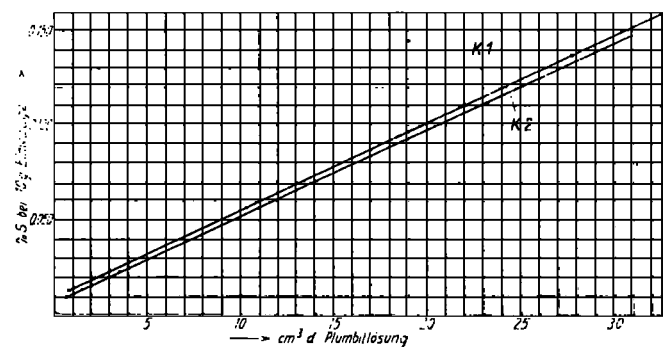


Abb. 7. 1 cm<sup>3</sup> der Plumbitlösung entspricht 0,002767 g Pb.

Der Gang der potentiometrischen Schwefelbestimmung ist folgender: Die Austreibung des Schwefels aus dem Probenmaterial soll nicht länger als  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  h dauern. Als Vorlage dient ein mit 50 cm<sup>3</sup> 5%iger Natronlauge beschicktes Reagensglas von etwa 200 mm Höhe und 30 mm äußerem Durchmesser. Der Inhalt des Glases wird nach der Absorption des Schwefelwasserstoffs in ein 250 cm<sup>3</sup> fassendes Jenaer Becherglas (hohe Form) mit wenig Wasser übergespült, so daß das Volumen etwa 80 cm<sup>3</sup> beträgt. Dann fügt man etwa 10 cm<sup>3</sup> 15%ige Natriumacetatlösung zu und erwärmt auf 65°. Hierauf stellt man das Becherglas unter die Elektroden und titriert mit schwacher Plumbitlösung bis zum „Wendepunkt“. Nach der aufgestellten Kurve kann der Schwefelgehalt direkt abgelesen werden.

Bei diesen Versuchen wurde mit Plumbitlösung 1, wie sie bei der Titration der Natriumsulfidlösung Verwendung fand, titriert. Eine sog. Nückkurve stellt man am besten nach seiner Arbeitsweise selbst auf. Den Gehalt der Plumbitlösung an Blei kann man so wählen, daß 1 cm<sup>3</sup> = 0,001 g S anzeigt. Allerdings ist bei der Berechnung ein Korrektionsfaktor zu berücksichtigen, der dadurch bedingt ist, daß ein Teil des Sulfides bei der Bestimmung oxydiert wird. Dieser Nachweis wurde durch folgenden Versuch erbracht:

Verbrauch bei einer Titration an Plumbitlösung = 16,1 cm<sup>3</sup>, welche nach Abb. 7 (K 1) einem S-Gehalt von 0,083 % S entsprechen. Pb-Gehalt des abfiltrierten PbS-Niederschlags = 0,04599 g Pb.

0,04599 g entsprechen . . . . . 0,00712 g S

Im Filtrat des PbS-Niederschlags durch

Jodlösung ermittelter S-Gehalt . . . 0,00097 g S

Sa. 0,00809 g S

(statt 0,0081 g S; bei 10 g Einwaage 0,081 % S).

Tabelle 2 gibt Vergleichszahlenwerte wieder, wie sie bei Kontrollbestimmungen mit der Bromsalzsäuremethode erhalten wurden.

Tabelle 2.

Probebezeichnung	Schwefelbestimmung nach dem		
	Bromsalzsäure- verfahren	potent. Verfahren ohne Wasserstoffdurchleitung (Kurve 1)	
		Verbrauchte cm <sup>3</sup> Plumbitlösung	% S
Roheisenprobe a . . .	0,012	0,8	0,012
Roheisenprobe b . . .	0,014	1,2	0,014
Roheisenprobe c . . .	0,056	10,3	0,056
Roheisenprobe d . . .	0,125	24,3	0,121
Gußprobe a . . . . .	0,103	19,9	0,100
Gußprobe b . . . . .	0,110	22,1	0,110
Stahlprobe . . . . .	0,016	1,5	0,015

Berechnet man den Bleigehalt der für die Titration zugefügten Plumbitlösung, aus diesem wiederum den entsprechenden Schwefelgehalt und vergleicht diesen mit dem auf der Kurve abgelesenen, so erkennt man (Tabelle 3), daß für die Oxydation des Sulfides ein ziemlich gleichbleibender Wert eingesetzt werden kann.

Tabelle 3.

cm <sup>3</sup> Plumbitlösung 1 cm <sup>3</sup> = 0,002767 g Pb	Pb-Menge entspricht einem S-Gehalt von	%S, abgelesen auf der Kurve 1 u. 2, Abb. 7		Differenz	
		Entwicklungs- verfahren		ohne H <sub>2</sub> -Strom	mit H <sub>2</sub> -Strom
		ohne H <sub>2</sub> -Strom	mit H <sub>2</sub> -Strom		
3	0,013	0,023	0,020	0,010	0,007
10,3	0,044	0,056	0,053	0,012	0,009
22,0	0,094	0,110	0,106	0,016	0,012
27,7	0,119	0,136	0,132	0,017	0,013

Mit der potentiometrischen Schwefelbestimmung wurden bereits über 1000 Bestimmungen durchgeführt und sehr genaue Ergebnisse erzielt.

### III. Bestimmung des Schwefels in Erzen (Pyrit usw.).

Prinzip: Durch Mischen des Eisens mit Eisenpulver und Glühen unter Luftabschluß (Durchleiten von H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> usw.) werden hochgeschwefelte Verbindungen zu niedrigeren Schwefelstufen reduziert<sup>4)</sup>.

Der durch Behandeln mit HCl (1,19) abgegebene Schwefelwasserstoff aus der reduzierten Probe wird in 5%iger Natronlauge aufgefangen und die Lösung dann mit Plumbitlösung titriert.

Der Gang der Bestimmung ist folgender: 0,5 g des Erzes werden mit 3 g reinstem Eisenpulver innig vermischt, in ein Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas (etwa 40 mm Höhe und 15 mm l. W.) gebracht und mit 0,5 g Eisenpulver zugedeckt. Bei dunkler Rotglut unter Luftabschluß wird 10—20 min lang aufgeschlossen. Das abgekühlte Röhrchen bringt man dann in einen trockenen Entwicklungskolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt, leitet durch die ganze Apparatur Wasserstoff, bis die Luft verdrängt ist und läßt zu der aufgeschlossenen Probe Salzsäure (1,19), welche etwa 4 % Zinnchlorür enthält, zufließen. Als Vorlage dienen zwei hintereinandergeschaltete Reagensgläser (siehe S-Bestimmung in Roheisen), welche mit je 40 cm<sup>3</sup> 5%iger Natronlauge beschickt sind.

Vom 2. Reagensglas führt man noch eine Ableitung in ein kleines Becherglas, welches Cadmiumacetatlösung enthält (diese würde sofort u. U. nicht absorbiertes S'' anzeigen, was bei richtiger Arbeitsweise jedoch nie vorkommt).

Vor die Reagensgläser ist wie bei der Schwefelbestimmung in Roheisen usw. eine kleine Wasserflasche geschaltet, welche vielleicht überdestillierte Salzsäure zurückhält. Die Entwicklungsmethoden sind so bekannt, daß von einer weiteren Beschreibung abgesehen werden kann.

Ein allenfalls vorhandener Schwefelgehalt des Eisenpulvers ist selbstverständlich in Abzug zu bringen.

Der Inhalt der Reagensgläser wird nach dem Lösungsvorgang quantitativ in ein 250 cm<sup>3</sup> fassendes Becherglas gebracht, wie bereits bei der Schwefelbestimmung in Roheisen beschrieben.

Das Volumen soll nach dem Überspülen im Becherglas etwa 120 cm<sup>3</sup> betragen. Nach Zusatz von 10—15 cm<sup>3</sup> 15%iger Natriumacetatlösung wird die Lösung auf 65—70°

<sup>4)</sup> Methode von M. Gröger u. F. P. Treadwell; weitere Literaturangaben sind u. a. in „Lunge-Berl.“ Bd. I, 1921, S. 705 zu finden.

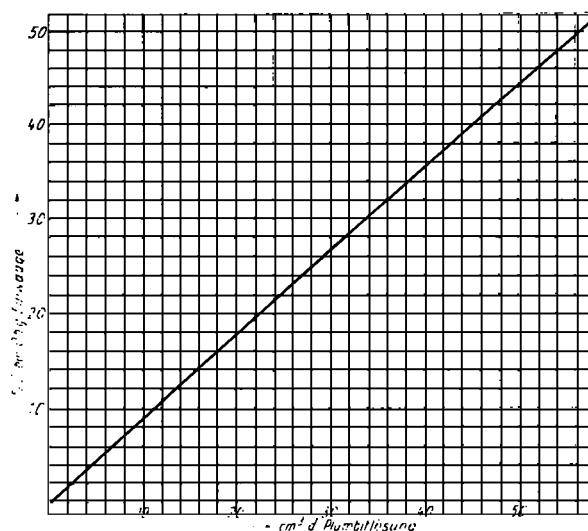


Abb. 8. 1 cm<sup>3</sup> der Plumbitlösung entspricht 0,02856 g Pb.

erhitzt und Plumbitlösung bis zum „Wendepunkt“ titriert. Der Rührer muß so schnell laufen, daß eine sofortige Mischung eintritt.)

Abb. 8 gibt die Eichkurve wieder (Titration mit Plumbitlösung 3).

Auch in diesem Falle wurde nachgeprüft, ob die Umsetzung theoretisch nach der Formel verläuft.

Der Schwefelgehalt verschiedener Erzproben wurde einerseits nach dem Superoxydaufschlußverfahren genau bestimmt, andererseits potentiometrisch.

Tabelle 4.

Bezeichnung	Probe Nr.	Aufschlußverfahren % S	potent. cm <sup>3</sup> Plumbitlösung	Methode entspricht % S
sog. Herderz .....	1	30,52	34,7	30,60
Schwefelkies .....	2	46,30	52,5	46,40
Verwittertes Erz .....	3	18,50	21,15	18,40

Nachprüfung des Verfahrens.

Verbrauch an Plumbitlösung für Probe 2 = 52,5 cm<sup>3</sup>.  
Entspricht einem S-Gehalt nach der Kurve von 46,4%.  
Schwefelgehalt nach dem Aufschlußverfahren = 46,30%.  
Bleigehalt des abfiltrierten PbS-Niederschlags = 1,497 g

Pb. (Nach Berechnung sind in den zugegebenen 52,5 cm<sup>3</sup> Plumbitlösung = 1,500 g Pb enthalten.) 1,497 g entsprechen 23,16 g S. Bei 0,5 g Einwaage = 46,32% S.

Im Filtrat des PbS-Niederschlags wurde der Restschwefelgehalt mit Jodlösung bestimmt. Dieser betrug aber nur einige 1/1000 % und kann vernachlässigt werden.

Daß bei dieser Schwefelbestimmung die Eichkurve nach der theoretischen Berechnung verläuft, zeigen einige Zahlenwerte (Tabelle 5), die aus den Kurven entnommen sind.

Tabelle 5.

Plumbitlösung cm <sup>3</sup>	entspricht einem S-Gehalt (nach der Kurve)	S-Gehalt nach Berechnung aus dem Pb-Gehalt der zugefügten Plumbitlösung
10,0	8,9	8,83
34,6	30,6	30,58
48,0	42,4	42,42

Die potentiometrische Schwefelbestimmung eignet sich sowohl für niedrige als auch für hohe Schwefelgehalte und ergibt bei sorgfältiger Arbeitsweise genaue Werte.

Erwähnt seien auch die Ersparnisse an Chemikalien, die durch diese Methode erzielt werden können. [A. 57.]

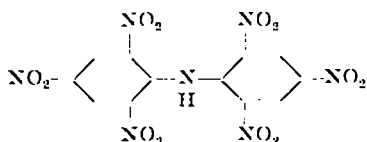
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 14. Juli 1936.

A. Winkel gemeinsam mit H. Maas: „Die quantitative Bestimmung des Kaliums mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin).“ (Vorgetragen von A. Winkel.)

Das Hexanitrodiphenylamin



ist eine mittelstarke Säure, die ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet. Außer dem Rubidium- und dem Cäsium-Salz sind alle andern Alkali- und Erdalkalisalze leicht löslich. Das Na-Salz ist etwa 70mal löslicher als das K-Salz. Seine gesättigte wäßrige Lösung enthält an Kalium nur 1 g in 10 l H<sub>2</sub>O. Man kann daher das Kalium aus wäßrigen Lösungen quantitativ mit Na-, Li- oder Mg-Dipikrylaminat-Lösungen abscheiden, zumal ein Überschuß des Reagenzes die Löslichkeit stark herabsetzt. Die entstehenden Niederschläge sind körnig und lassen sich daher leicht filtrieren. Die Fehlergrenze für reine Kalisalzlösungen ist kleiner als ±0,3%, wenn die angegebene Analysenmethode eingehalten wird. Die Anwesenheit anderer Alkali- oder Erdalkalisalze in nicht zu hohen (> 95%) Konzentrationen stören die Analyse nicht. Die Niederschläge von K-Dipikrylaminat lassen sich durch einstündiges Erhitzen auf 100° vollständig trocknen.

Gegenüber der bisher üblichen Perchloratmethode hat die vorgetragene Analysenmethode folgende Vorzüge: 1. Das zeitraubende Abbrauchen zur Abtrennung der flüchtigen Säuren ist nicht nötig; 2. Sulfate stören die Bestimmung nicht, so daß auch die Mg-Sulfat-haltigen Kalisalze ohne weitere Vorbereitung analysiert werden können; 3. die Analyse kann leicht zur Schnellmethode ausgebaut werden. Man bestimmt dann den Niederschlag nicht gravimetrisch, sondern löst das Kalium-Dipikrylaminat in wäßriger Acetonlösung auf und bestimmt den Gehalt der Lösung entweder colorimetrisch, polarographisch (Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode), maßanalytisch, oder durch konduktometrische Titration mit eingestellter Säure. Beim letzteren Verfahren übersteigt die Dauer einer Analyse, einschließlich Einwaage, Fällung und Titration, die Zeit von 20 min nicht.

metrische Titration mit eingestellter Säure. Beim letzteren Verfahren übersteigt die Dauer einer Analyse, einschließlich Einwaage, Fällung und Titration, die Zeit von 20 min nicht.

A. Winkel und G. Proske: „Über die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode.“ (Vorgetragen von G. Proske.)

Jeder organischen Gruppierung, etwa der CO-Gruppe oder Verbindungen mit doppelt gebundenem Stickstoff, wie Nitro- und Nitroso-Verbindungen, Oximen usw., muß ein bestimmtes Reduktionspotential zukommen, das nur davon abhängt, wie die betreffende Gruppe in das untersuchte Molekül strukturell eingebaut ist. Im Sinne der Theorie von der Valenzbeanspruchung ist zu erwarten, daß z. B. die CO-Doppelbindung sehr verschieden fest sein kann, je nach den Substituenten in der Nachbarschaft.

Dies wird durch umfangreiche Untersuchungen der Verfasser an Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und deren Derivaten vollauf bestätigt. Auf Grund der ganz systematischen Untersuchungen ist es jetzt möglich, aus der Strukturformel einer CO-Verbindung ihr Reduktionspotential annähernd vorauszusagen.

Die mit der polarographischen Meßanordnung gewonnenen Ergebnisse befinden sich im besten Einklang mit denen des Absorptions- und Ramanspektrums.

Es wird darauf hingewiesen, daß nach den Untersuchungen der Verfasser eine weitgehende Verwendung der Polarographie für die organische Analyse sehr aussichtsreich erscheint.

Zum Schluß wird gezeigt, daß die Polarographie auch zur Lösung kinetischer Fragestellungen herangezogen werden kann, wie am Beispiel der Benzilsäure-Umlagerung näher ausgeführt wird.

P. A. Thiessen, A. Winkel und K. Herrmann: „Elektrische Nachwirkungen im erstarrten Dielektrikum.“ (Vorgetragen von K. Herrmann.)

Läßt man ein Harz-Wachs-Gemisch im Hochspannungsfeld erstarren, so treten bekanntlich an den Oberflächen des erstarrten Dielektrikums nach Entfernung der Elektroden große elektrische Ladungen (3–8 e. st. E./cm<sup>2</sup>) verschiedenen Vorzeichens auf. Diese Ladungen, die sich über Jahre konstant halten können, werden in Abhängigkeit von Formierungsfeldstärke, Elektrodenmaterial und Abkühlungsbedingungen untersucht. Es wird eine Methode entwickelt, um den elektrischen Aufbau des Innern der erstarrten Dielektriken zu untersuchen.