

# ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 505—516

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 391

30. Juli 1932, Nr. 31

## Über technische Thionatchemie.

### 1. Mitteilung, Chemie des Goldschwefels.

Von Dr. CHRISTIAN J. HANSEN, Essen-Stadt Wald.

(Eingeg. 3. Mai 1932.)

#### I. Einleitung.

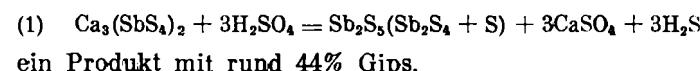
Die Gummiindustrie verbraucht erhebliche Mengen Schwefelantimon unter der Bezeichnung „Goldschwefel“ als Zusatzstoff bei der Herstellung weicher Gummisorten. Gelbe bis rote hygienische Artikel, Gas- und Wasserschläuche, Luftsäcke für Fahrräder und Automobile u. dgl. sind in der Regel unter Verwendung von Goldschwefel hergestellt. Die Gummifabriken beziehen diese Produkte vielfach vermischt mit 10 bis 50% Schwefel.

In der wissenschaftlichen und technischen Literatur waren lange Zeit hindurch keine klaren und brauchbaren Angaben über die Art der darin enthaltenen Antimonsulfide zu finden. Meist versteht man in der wissenschaftlichen Literatur unter Goldschwefel das gelbe bis orange Antimonpentasulfid. In der technischen Literatur finden sich auch Angaben, nach denen außerdem rotes Trisulfid in Frage kommt.

Erstmalig die Arbeit von Kirchhoff<sup>1)</sup> bringt zutreffende, analytisch belegte Ansichten. Hiernach bestehen die im Handel erhältlichen Goldschwefelarten entweder lediglich aus orangefarbenem Tetrasulfid  $Sb_2S_4$  oder rotem Trisulfid  $Sb_2S_3$  oder Mischungen beider, und zwar meist vermischt mit Schwefel und gegebenenfalls auch Calciumsulfat. Besonders hebt er hervor, daß, wie anderweitig schon lange bekannt, auch aus dem reinsten Goldschwefel (gemeint ist hiermit offensichtlich das aus Sulfantimonaten mit Säuren gefällte gelbe bis orange Sulfid), das an sich seiner Entstehung nach Pentasulfid sein sollte, stets bereits in der Kälte durch Schwefelkohlenstoff und andere Lösungsmittel für Schwefel etwa 8% Schwefel extrahiert werden können. Hiernach würde es sich um ein Gemisch der Zusammensetzung  $Sb_2S_4 + S$  mit einem Gehalt an 7,94% nicht gebundenem Schwefel handeln.

Die auch nach den Erfahrungen des Verfassers durchaus zutreffenden Angaben von Kirchhoff zeigen also, daß technischer Goldschwefel aus zwei verschiedenen Sulfiden besteht, und daß daher nebeneinander zwei verschiedene Fabrikationsprozesse durchgeführt werden müssen, um die handelsüblichen, von den Verbrauchern geforderten Produkte herstellen zu können.

Manche Präparate enthalten mehr oder weniger erhebliche Mengen Gips, und zwar dann, wenn sie über Kalksalze hergestellt worden sind, so z. B. durch Fällen von Calciumsulfantimonaten mit Schwefelsäure. Hierbei entsteht nach der Gleichung:



Bestimmte Regeln für die Zusammensetzung handelsüblicher Sorten können kaum aufgestellt werden, da die einzelnen Verbraucher an die Zusammensetzung (Schwefelgehalt) und den Farbton ganz verschiedene An-

forderungen stellen und daher von den Herstellern hierauf von Fall zu Fall Rücksicht genommen werden muß.

Analytisch läßt sich das Mischungsverhältnis der Grundsubstanz an Tri- und Tetrasulfid feststellen, indem in einer durch erschöpfende Behandlung mit Schwefelkohlenstoff von nicht gebundenem Schwefel befreiten Probe, nachdem gegebenenfalls ein Gehalt an Oxyd durch Behandeln mit Weinsäure- oder Seignettesalzlösung entfernt worden ist, der Gehalt an Sb und S bestimmt und daraus das Mischungsverhältnis beider Sulfide errechnet wird. Hierbei muß natürlich ein Gehalt an Calciumsulfat berücksichtigt werden. Ergibt die Analyse das Vorhandensein von Tetrasulfid, dann ist zu berücksichtigen, daß dies aus Sulfantimonaten hergestellte Produkt stets von vornherein im Verhältnis 92 : 8 mit Schwefel gemischt anfällt entsprechend der Bruttozusammensetzung des Pentasulfides. Bei der Berechnung des ursprünglichen Mischungsverhältnisses muß dies also in Rechnung gestellt werden.

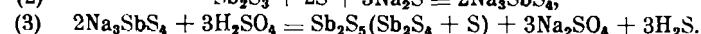
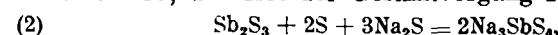
Im folgenden sollen die einzelnen Verfahren zur Erzeugung des gelben bis orangefarbenen Gemisches von Tetrasulfid und Schwefel sowie des roten Trisulfides besprochen werden unter Berücksichtigung neuerer, vom Verfasser während seiner Tätigkeit in dem Leverkusener Werk der I. G. Farbenindustrie A.-G. entwickelter Verfahren.

#### II. Herstellung des gelben bis orangen Goldschwefels ( $Sb_2S_4 + S$ ) aus Natriumsulfantimonat (Schlippeschem Salz).

##### 1. Bisher übliche Arbeitsweise.

Wenn auch aus aus Sulfantimonaten mit Säuren hergestellten Sulfiden bereits in der Kälte 1 S herausgelöst werden kann und sie sich wie ein Gemisch von  $Sb_2S_4 + S$  verhalten, so ist damit die Frage noch nicht entschieden, ob das Pentasulfid an sich überhaupt nicht existiert, obwohl man seine Entstehung hierbei eigentlich erwarten sollte. Kirchhoff hält es überhaupt nicht für existenzfähig. Ihm ebenso wie dem Verfasser ist es nie gelungen, bei der Herstellung von Pentasulfid aus Sulfantimonaten etwas anderes zu erhalten als Tetrasulfid-Schwefelgemische.

Für die Herstellung derartiger Produkte kommen technisch nur Füllungsmethoden unter Verwendung von Sulfantimonaten in Frage. Hierbei wird der ganze Gehalt des Ausgangsmaterials (Grauspiegelglanz, Antimontrisulfid) an Sulfidschwefel ausgenutzt. Verbraucht wird dagegen bei der Füllung mit Säuren das für die Herstellung des Sulfantimonates benutzte Leichtmetall-sulfid, z. B. Schwefelnatrium, das also lediglich zum Umlösen und Aufschwefeln des Trisulfides dient und bei der Füllung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerstört wird, wie dies der Gesamtorgang zeigt:



Es erscheint daher erstrebenswert, Verfahren zu finden, bei denen einerseits der Verbrauch an Schwefelnatrium usw. vermieden bzw. dies zweckmäßiger ausgenutzt wird, andererseits die Schwefelwasserstoffentwicklung mit allen ihren Unannehmlichkeiten fortfällt.

<sup>1)</sup> Kirchhoff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 112, 67 ff. [1920].

Bei den neuen, später eingehend zu beschreibenden Fällungsverfahren wird daher der Gehalt des Sulfantimonates an Schwefelnatrium dazu benutzt, um auf verschiedenen Wegen gleichzeitig das zur Herstellung des roten Trisulfides, das nach obigem ebenfalls entweder als solches oder in Mischung mit Tetrasulfid von den Verbrauchern verlangt wird, und dessen Herstellung durch Umsetzung von Thiosulfaten mit Antimonzchlorid erfolgt, erforderliche Natriumthiosulfat zu erzeugen, wozu an sich Schwefelnatrium aufgewandt werden muß. Zugleich wird dabei die zur Zersetzung der Sulfantimoniatlösungen erforderliche Fällungssäure erspart und die Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollkommen vermieden.

Das einfachste Verfahren zur Erzeugung des gelben Goldschwefels ist zweifellos dasjenige über Schlippesches Salz (Natriumsulfantimonat) nach den Gleichungen 2 und 3. Dies liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure ohne weiteres sehr reine und vor allem calciumfreie Produkte. Will man bei der Verwendung von durch Kochen von Grauspiegelglanz mit Kalk und Schwefel erzeugtem Calciumsulfantimonat das gleiche erreichen, so ist die Verwendung von Salzsäure bei der Fällung erforderlich.

Alle Sulfantimonate sind als Doppelsalze der stark hydrolysierten wasserlöslichen Sulfide der Alkalien oder Erdalkalien ebenfalls merklich hydrolysiert und reagieren daher deutlich alkalisch. Je nach der Art, wie die Zersetzung der Sulfantimoniatlösungen vorgenommen wird, hat man es also in der Hand, in der Fällungsflüssigkeit eine saure oder alkalische Reaktion aufrechtzuerhalten, je nachdem, ob man die Sulfantimoniatlösung zu der Säure zulaufen läßt oder umgekehrt. Hierbei zeigt sich nun, daß nur in deutlich saurer Fällungsflüssigkeit Produkte von einwandfreier Färbung entstehen. Alkalische Reaktion verursacht dagegen eine mehr oder weniger starke Braufärbung. Dies gilt ganz allgemein für alle Fällungsverfahren. So wird auch nach dem D.R.P. 172 410 durch Einleiten von Kohlendioxyd in Sulfantimoniatlösungen ein brauner Antimonfarbstoff gewonnen, der jedoch schon seines Preises wegen keinerlei Bedeutung besitzt.

Technisch verfährt man daher bei der Herstellung des Tetrasulfides so, daß die Sulfantimoniatlösung unter guter Rührung in vorgelegte Schwefelsäure einlaufen gelassen wird. Der Umsetzungsvorgang verläuft dann nach Gleichung 3.

Besonders unangenehm ist dabei die Entwicklung großer Mengen Schwefelwasserstoffes.

Im folgenden sollen daher neuere Möglichkeiten beschrieben werden, die die Durchführung der Sulfantimoniatzerlegung ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff unter Nutzbarmachung des Schwefelnatriumgehaltes des Sulfantimonates ermöglichen.

## 2. Neue Fällungsverfahren unter Ausnutzung des im Sulfantimonat enthaltenden Schwefelnatriums.

### a) Vorbemerkung. Umsetzungen von Schwefelnatrium mit schwefriger Säure, Bisulfit und Polythionat.

Außer dem oben behandelten gelben bis orangefarbenen Tetrasulfid-Schwefelgemisch, dem eigentlichen klassischen Goldschwefel, wird noch ein rotes Trisulfid (Antimonzinnöber) in der Gummiindustrie verbraucht, das durch Umsetzung von Antimontrichlorid mit Na-

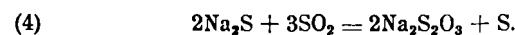
triumthiosulfat erzeugt wird. Hieran entsteht also ein erheblicher Bedarf.

Technisch kann man es erzeugen durch Einwirkung von schwefriger Säure, Bisulfit oder Polythionat auf Schwefelnatrium, und es soll daher untersucht werden, ob und in welcher Weise diese Mittel dazu dienen können, Sulfantimonate so zu zersetzen, daß einerseits ein einwandfreies Tetrasulfid, andererseits Thiosulfat entsteht und keine Schwefelwasserstoffentwicklung auftritt.

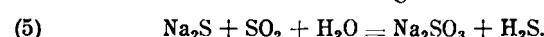
An sich zersetzen sich alle Sulfantimonate bereits unter der Einwirkung von Kohlensäure, verhalten sich also praktisch so wie die freien wasserlöslichen Sulfide. Man hat daher schon versucht, beispielsweise Sulfantimonate mit schwefriger Säure oder Bisulfiten zu zerlegen, um neben Tetrasulfid Thiosulfat zu erzeugen, ohne aber die Bedingungen erkannt zu haben, unter denen ein Tetrasulfid von einwandfreier Färbung entsteht. Diese Aufgabe läßt sich jedoch durchaus lösen, wenn in der richtigen Weise vorgegangen wird. Versuche, die Zerlegung mit Polythionaten vorzunehmen, sind jedoch noch nicht bekanntgeworden. Auch diese Umsetzung läßt sich so durchführen, daß einwandfrei gefärbte Sulfidfällungen entstehen. Das im Sulfantimonat enthaltene wasserlösliche Sulfid verhält sich dabei so, als wenn es in freiem Zustande mit dem Polythionat zur Umsetzung gebracht wird.

Um die hier vorliegenden Umsetzungsmöglichkeiten überblicken zu können, ist zunächst eine Untersuchung der Umsetzungen der obengenannten einzelnen Stoffe mit Sulfiden erforderlich, über die in der Literatur z. T. durchaus noch keine ausreichenden Unterlagen zu finden sind.

So soll z. B. nach den Angaben der Literatur Schwefelnatrium mit schwefriger Säure nach der Gleichung 4 reagieren:



Diese Ansicht ist nicht zutreffend. Leitet man nämlich durch eine Lösung von Schwefelnatrium schweflige Säure in Form von Röstgas, so reagiert sie zunächst einfach als Säure unter Bildung von Natriumsulfit:



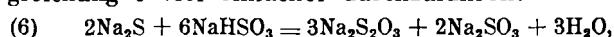
Zuerst wird das  $\text{SO}_2$  eine Zeitlang glatt absorbiert, ohne daß merkliche Schwefelwasserstoffmengen mit dem austretenden Gasstrom mitgehen. Ist aber etwa die Hälfte der nach Gleichung 4 erforderlichen schwefligen Säure aufgenommen, so beginnt eine immer stärker zunehmende Schwefelwasserstoffabgabe an das Gas, offenbar, weil in der ersten Hälfte des Prozesses der nach Gleichung 5 gebildete Schwefelwasserstoff in der Lösung als Natriumsulhydrat festgehalten wird und später um so stärker entweicht, wenn alles Schwefelnatrium in Sulhydrat übergegangen ist. Die erste Reaktion verläuft offensichtlich wesentlich schneller als die dann später einsetzende komplizierte Umsetzung der schwefligen Säure mit Sulhydrat, deren Mechanismus im einzelnen noch nicht näher erklärt werden kann. Hierbei entsteht dann auch Schwefel, der dann aber mit dem im ersten Stadium der Umsetzung gebildeten Sulfit unter Bildung von Thiosulfat reagiert, so daß die einfache Bestimmung des Thiosulfates einen zu günstigen Verlauf der Umsetzung vortäuscht, der in Wirklichkeit viel ungünstiger gewesen sein kann. Erst die Bestimmung der Menge des gebildeten Schwefels und deren Vergleich mit der nach der Gleichung 4 erforderlichen ergibt ein richtiges Bild über den wahren Verlauf der

Umsetzung. Es zeigt sich dann, daß entsprechend der Menge entwichenen Schwefelwasserstoffes zu wenig freier Schwefel gefunden wird. Es können so 20% und mehr Schwefelwasserstoff verlorengehen, je nach der Konzentration der Lösung und der schwefligen Säure, dergestalt, daß die Verluste mit zunehmender Konzentration der Lösung und zunehmender Temperatur zunehmen, mit zunehmender Konzentration der schwefligen Säure abnehmen. Wird reines Schwefeldioxyd in geschlossenem Gefäß in eine Schwefelnatriumlösung eingepreßt, dann läßt sich der durch die rechte Seite der Gleichung 4 gegebene Endzustand natürlich erzwingen, da kein Schwefelwasserstoff entweichen kann.

Will man also unter Verwendung von verdünnter schwefliger Säure das gleiche erreichen, so ist der Vorgang anders zu leiten, und zwar so, daß zunächst schweflige Säure in vorgelegtes Wasser, Thiosulfatlösung oder Bisulfit-Sulfit eingeleitet und zu dieser Lösung durch ein Eintauchrohr unter Röhren die zu verarbeitende Schwefelnatriumlösung zulaufen gelassen wird, dergestalt, daß die Flüssigkeit immer sauer reagiert. In diesem Falle wird das Schwefelnatrium stets sofort verbraucht, und es lassen sich auf diese Weise Ausbeuten von praktisch 100% der Theorie erreichen, wobei auch Verluste an  $\text{SO}_2$  kaum auftreten, da es von der Thiosulfatlösung in Form der bekannten Additionsverbindung festgehalten wird<sup>2)</sup>. Der sich hierbei bildende Schwefel kann für die Thiosulfatbildung nutzbar gemacht werden, wenn je zwei Mol. Schwefelnatrium ein Mol. Natriumsulfit zugesetzt wird oder gegebenenfalls die entsprechende Menge Soda<sup>3)</sup>.

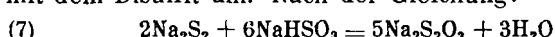
Zusammenfassend ist also zu sagen, daß schweflige Säure mit Schwefelnatrium und anderen ähnlichen Sulfiden zunächst in der Hauptsache als reine Säure reagiert, also einfach Schwefelwasserstoff austreibt, die Gleichung 4 daher den eigentlichen Reaktionsmechanismus nicht wiedergibt. Der durch sie dargestellte Endzustand kann daher nur durch eine Art indirekte Führung des Reaktionsvorganges erreicht werden.

Demgegenüber ist die Reaktion zwischen Sulfiden und Bisulfiten nach der Bruttogleichung 6 viel einfacher durchzuführen:



wobei über den außerordentlich verwickelten eigentlichen Reaktionsmechanismus noch nichts ausgesagt werden kann. Da es sich im Gegensatz zum Falle der schwefligen Säure hier um eine Reaktion im homogenen System handelt, treten die dort zu beobachtenden Schwierigkeiten im vorliegenden Falle nicht mehr auf. Es genügt, die beiden in Form wässriger Lösungen vorliegenden Komponenten einfach zu vermischen, und zwar gibt man am besten das Schwefelnatrium in die Bisulfatlösung.

Um aus dem nach Gleichung 6 gleichzeitig entstehenden Natriumsulfit ebenfalls Thiosulfat zu gewinnen, löst man in dem Schwefelnatrium je Mol. ein Atom S auf und setzt das so erzeugte Natriumdisulfid mit dem Bisulfit um. Nach der Gleichung:



entsteht dann nur Thiosulfat<sup>4)</sup>. Diese Umsetzungen sind vom Verfasser bereits in den Jahren 1912/13 unter

<sup>2)</sup> F. Foerster u. R. Vogel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 155, 161 [1926].

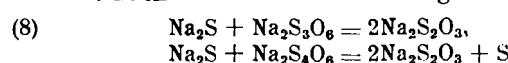
<sup>3)</sup> F. Foerster u. E. Th. Mommsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 258 [1924]. E. Th. Mommsen, Diss. Dresden 1924.

<sup>4)</sup> A. Kurtenacker u. K. Bittner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 142, 115 [1925].

Hinzunahme weiterer Sulfitmengen auf dem Wege auch über höhere Polysulfide in größerem Umfang durchgeführt worden.

Im übrigen läßt sich Schwefelnatrium ausgezeichnet als Überträger für Schwefel an Natriumsulfit verwenden. Man röhrt größere Mengen Sulfit, das dazu in Wasser nicht vollständig gelöst zu sein braucht, mit mäßig feinem Schwefel unter Zusatz von etwas Schwefelnatrium bei mäßiger Wärme. Das Schwefelnatrium löst den Schwefel auf und gibt ihn unter Thiosulfatbildung an das Sulfit ab. Ist aller Schwefel verbraucht, so zerstört man das Schwefelnatrium durch etwas Bisulfit.

Die Umsetzung des Schwefelnatriums mit Polythionate unter Bildung von Thiosulfat bietet technisch ebenfalls keine Schwierigkeiten. Sie verläuft nach der bekannten Bruttogleichung 8:



usw. für höhere Polythionate.

Praktisch wird so vorgegangen, daß die Schwefelnatriumlösung zu der Polythionatlösung zugegeben wird, bis eine schwache Reaktion auf Bleipapier bestehen bleibt. Die Umsetzung verläuft wesentlich langsamer als die zwischen Schwefelnatrium und Bisulfit; doch macht sich dieser Umstand bei den technisch in Frage kommenden hohen Konzentrationen nicht nachteilig bemerkbar.

Wendet man nun die aus den obigen Ausführungen sich ergebenden Schlußfolgerungen auf die vorliegende Aufgabe der Zerlegung von Sulfantimoniatlösungen unter Bildung von Antimontetrasulfid und Thiosulfat an, so ergeben sich folgende allgemeine Bedingungen für die Durchführung dieser Prozesse:

Die Fällung darf nur in während der ganzen Dauer der Umsetzung deutlich saurer Fällungsflüssigkeit erfolgen. Diese darf auch nicht vorübergehend einmal alkalisch reagieren, da sonst unfehlbar eine bräunliche Verfärbung des erzeugten Antimonsulfides die Folge ist. Da die Umsetzungen schnell vor sich gehen, ist durch gute Rührung und andere Maßnahmen für sofortige Verteilung der Sulfantimoniatlösung in der Fällungsflüssigkeit zu sorgen. Außerdem muß das Sulfantimoniat stets zu der Fällungsflüssigkeit gegeben werden, nie umgekehrt. Die Zugabe hat langsam zu erfolgen.

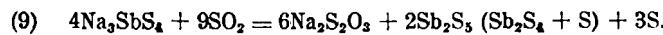
Die neuen Verfahren werden folgendermaßen durchgeführt:

#### b) Fällung mit schwefliger Säure (D. R. P. 492 686<sup>5)</sup>).

Da Einleiten von schwefliger Säure in Sulfantimoniatlösungen braune Produkte ergibt, weil die Sulfantimoniatlösungen infolge Hydrolyse alkalische Reaktion aufweisen, legt man zur Erzeugung eines Tetrasulfides von einwandfrei gelber bis oranger Farbe zunächst eine gewisse Menge Thiosulfatlösung in dem Fällungsgefäß vor, in die man zunächst Schwefeldioxyd oder Rötgase einleitet. Das  $\text{SO}_2$  wird vom Thiosulfat gebunden unter Bildung der bereits erwähnten gelben Additionsverbindung. Hierzu läßt man nunmehr die Sulfantimoniatlösung langsam zulaufen, die dann sofort unter Bildung von Thiosulfat und Antimontetrasulfid + Schwefel zerlegt wird. Unter Aufrechterhaltung einer dauernd sauren Reaktion wird so lange fortgefahrene, bis das Reaktionsgefäß gefüllt ist. Es kann auch kontinuierlich unter Überlaufenlassen gearbeitet werden. Es entwickelt sich hierbei keine Spur von

<sup>5)</sup> Chem. Ztbl. 1930, I, 2802.

Schwefelwasserstoff. Das Sulfantimoniat kann auch in kleinkristalliner Form in die Flüssigkeit eingetragen werden. Hierdurch ist es möglich, die Konzentration der anfallenden Thiosulfatlösung sehr hoch bis zur Erreichung der Löslichkeitsgrenze zu treiben. Die Umsetzung verläuft mengenmäßig nach der Gleichung 9:



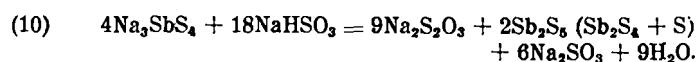
Es entsteht hierbei ein Produkt mit 17,7% freien Schwefels gegenüber 8% bei der reinen Säurefällung. Herabgesetzt werden kann dessen Menge durch die Mitverarbeitung von Sulfit. Zweckmäßig wird es der Fällungsflüssigkeit dauernd zugesetzt, und zwar im Falle der vollständigen Beseitigung des Schwefels in einer Menge von 0,75 Mol. je 1 Mol. zu verarbeitenden Sulfantimoniates. Das Sulfit geht dabei in Bisulfit über und reagiert dann so, wie im nächsten Abschnitt c beschrieben werden wird. Der Sulfantimoniatlösung darf das Sulfit nicht zugesetzt werden, da es darin sofort braune Sulfidfällungen erzeugt.

Legt man das ganze Sulfit in dem Fällungsgefäß vor, so muß es zunächst vollständig in Bisulfit übergeführt und während der Zugabe des Sulfantimoniates dauernd schweflige Säure zugeführt werden, da sonst, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, braune Fällungen entstehen.

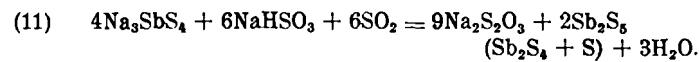
### c) Fällung mit Bisulfit.

Es war oben bereits gezeigt worden, daß bei der Umsetzung von Schwefelnatrium mit Bisulfit nach Gleichung 6 ein Gemisch von Thiosulfat und Sulfit entsteht. Auch bei der Umsetzung von Sulfantimonaten mit Bisulfit muß der gleiche Vorgang eintreten. Da aber in Bisulfatlösungen bei der Anwesenheit größerer Sulfitmengen der Neutralpunkt nach der alkalischen Seite überschritten wird, so ist es durchaus verständlich, daß beim Zugeben von Sulfantimoniatlösungen zum Bisulfit anfangs Fällungen von einwandfreier Färbung entstehen, die aber mit zunehmendem Verbrauch des Bisulfites und zunehmender Anreicherung des Sulfits immer bräunlicher werden, schon deshalb, weil Sulfite mit Sulfantimonaten braune Fällungen ergeben. Mit Bisulfit allein kann also aus Sulfantimonaten kein Goldschwefel erzeugt werden, wie von anderer Seite behauptet worden ist<sup>a)</sup>.

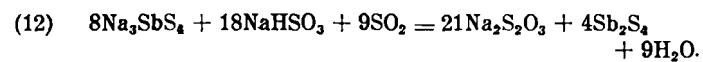
Mengenmäßig müßte also ohne Rücksicht auf die Färbung des entstehenden Sulfides die Umsetzung nach Gleichung 10 verlaufen:



Praktisch ist das aber wegen der Entstehung brauner Produkte nicht möglich. Man muß daher so viel schweflige Säure zuführen, daß dauernd eine saure Reaktion bestehen bleibt und insbesondere sich kein Sulfit in der Lösung anreichern kann. Daß dieser Weg zum Erfolg führen muß, zeigt die Gleichung 9. Hier entsteht freier Schwefel, und man kann daher erwarten, daß dieser das bei der Bisulfitumsetzung entstehende Sulfit durch Überführung in Thiosulfat unschädlich machen wird. Rechnungsmäßig müßte man also die verdoppelte Gleichung 9 zu der Gleichung 10 addieren, um die Bildung des schädlichen Sulfites zu vermeiden. Man würde dann also auf 18 Mol. Bisulfit die gleiche Anzahl Mol. SO<sub>2</sub> zuzuführen haben und somit nur ein Drittel des Sulfantimonates mit Bisulfit, die Hauptmenge von zwei Dritteln jedoch mit schwefriger Säure entsprechend dem unter b oben beschriebenen Verfahren fällen. Umgekehrt war oben schon gesagt, daß man bei der letzteren Methode durch Sulfitzugabe den freien Schwefel vermeiden kann. Man kommt dann natürlich genau zu demselben Ansatz und damit zu genau dem gleichen Verfahren. Die Fällungen mit schwefriger Säure und Bisulfit sind also praktisch identisch. Mengenmäßig stellt sich die Umsetzung dann zunächst wie folgt:



Praktisch wird sich der Ansatz noch dadurch ändern, daß das auf der rechten Seite der Gleichung 10 stehende Tetrasulfid-Schwefel-Gemisch weitere 2 Mol. Thiosulfat mit 2 Mol. Sulfit ergeben wird, also letztere verschwinden werden. Das gleiche gilt auch für die Gleichung 9, so daß, wenn nur mit der Bildung von Tetrasulfid gerechnet wird, Gleichung 12 entsteht:



In diesem Falle würden gleiche Mengen Sulfantimonat durch schweflige Säure und Bisulfit zersetzt werden.

Im übrigen hätte es zu weit geführt, alle diese einzelnen Möglichkeiten mehr als grundsätzlich zu klären. Es war vor allem wesentlich, die Richtlinien aufzufinden und so weit die experimentellen Grundlagen zu schaffen, daß insbesondere die Fällung mit schwefriger Säure und die Beeinflussung des Schwefelgehaltes des erhaltenen Antimonsulfides durch Sulfit- oder Bisulfitzusatz gesichert werden kann.

(Fortsetzung folgt.)

<sup>a)</sup> Ullmann, II. Aufl., 1, 546 [1928].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure im Chrombad.

Von K. W. FRÖHLICH,  
Edelmetallforschungsinstitut, Schwäbisch Gmünd.

Eingegangen am 14. März 1932.

Soweit in der Literatur Angaben über Chrombaduntersuchung gemacht werden, heißt es darin meistens, daß der Sulfatgehalt am einfachsten durch Wägen des Niederschlages zu ermitteln sei, den man durch Versetzen einer abgemessenen Menge verdünnten Chrombades mit siedendheißer Bariumchloridlösung erhält, nach vorhergehender Reduktion des Chromats mittels Alkohol und Salzsäure zu Chromisalz.

Manchmal findet sich außerdem noch ein anderes Verfahren angegeben, um aus der Menge des gebildeten Bariumsulfatniederschlages auf den Schwefelsäuregehalt zu schließen; darnach braucht man den Niederschlag nicht zu wägen, sondern schätzt seinen Rauminhalt, den er in einem Maßglas nach dem Schleudern in einer

Zentrifuge einnimmt (hierfür hat man den unschönen Ausdruck „turbidimetrische Methode“ erfunden, was hier nur des abschreckenden Beispiels halber erwähnt sein möge). Dieses „Schleuderverfahren“ kann natürlich niemals so gute Werte liefern wie die genaue Auswägung des Niederschlages; aber ebenso wie beim gewichtsanalytischen Verfahren ist auch hierbei Grundbedingung, daß wirklich alles in Lösung vorhandene Sulfat als schwefelsaures Barium zur Ausfällung gelangt.

Nun hat Dr. A. W o g r i n z, Wien<sup>1</sup>), mitgeteilt, daß bei der oben geschilderten Arbeitsweise — Ausfällen mit Bariumchlorid nach vorhergehender Reduktion mit Alko-

<sup>1)</sup> Metallwarenindustrie und Galvanotechnik 1931, S. 312.