

Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1894.)

Bekanntlich werden die meisten Schwermetalle durch Alkalisulfide aus ihren Lösungen quantitativ ausgefällt. Diese Reaction kann benützt werden, um die genannten Elemente titrimetrisch zu bestimmen, falls man einen gemessenen Überschuss des Fällungsmittels zu den betreffenden Salzlösungen fügt und das Plus an Alkalisulfid zurücktitriert. Da Alkalisulfide alkalisch reagiren, könnte man glauben, dass diese Bestimmung auch ohne Anwendung eines Überschusses von Alkalisulfid mit Lackmus¹ oder Phenolphthaleïn als Indicator direct, wie bei der Titrirung von Säuren, möglich sei. Dahin gehende Versuche wurden ausgeführt, jedoch ohne Erfolg, weil Alkalisulfide die Indicatorfarbstoffe zerstören. Ebenso verhält sich auch Schwefelwasserstoff.

Aus diesen Gründen wurde der oben erwähnte Überschuss von Alkalisulfid in folgender Weise bestimmt.

In einem Messkolben wurde das zu analysirende neutrale Metallsalz mit einem beträchtlichen Überschuss einer verdünnten titrirten Alkalisulfidlösung versetzt und bis zur Marke mit Wasser angefüllt. Da die entstandenen Niederschläge bisweilen wenig dicht sind und daher schwer zu Boden sinken,

¹ Lackmuslösungen können jahrelang unzersetzt aufgehoben werden, wenn dieselben nach jedesmaligem Gebrauche sterilisirt werden.

wurde in den meisten Fällen 20⁰/₀-ige Natriumchloridlösung vor dem Auffüllen bis zur Marke zur Mischung gegeben, stark geschüttelt und dadurch eine schnelle Klärung bewirkt. Als dann war der Niederschlag schnell von der Flüssigkeit durch Abpipetiren oder Filtriren durch ein trockenes Faltenfilter zu trennen. Ein aliquoter Theil derselben mit $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure im Überschuss gekocht, bis die Dämpfe nicht mehr mit feuchtem Bleipapier Schwefelwasserstoff nachweisen liessen und unter Anwendung von jetzt erst hinzugesetztem Indicator mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge zurücktitrirt, gestattet die Quantität der anfangs vorhandenen Metallmengen zu berechnen.

Ein Beispiel mit genauen Zahlenangaben mag das Gesagte des Näheren erläutern.

Zur Titerstellung des Natriumsulfids wurden $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge und $\frac{1}{10}$ normale Schwefelsäure benutzt. $17 \cdot 1 \text{ cm}^3$ Natriumsulfidlösung mit 30 cm^3 Schwefelsäure gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war, brauchten mit Phenolphthaleïn als Indicator $11 \cdot 8 \text{ cm}^3$ Kalilauge zur Neutralisation; daraus berechnet sich das Natriumsulfid als $\frac{1 \cdot 05}{10}$ normal.

Mit dieser Lösung wurde z. B. $\frac{1}{5}$ normale Kaliumchromalaunlösung titrirt. 25 cm^3 dieser Flüssigkeit in einem 200 cm^3 -Kolben mit 20 cm^3 20⁰/₀-iger Natriumchloridlösung und 50 cm^3 obiger Natriumsulfidlösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt, schieden nach dem Umschütteln des Kolbeninhaltes schnell grünes Chromhydroxyd ab. 50 cm^3 der durch ein Faltenfilter gegossenen Flüssigkeit mit 5 cm^3 Schwefelsäure bis zum völligen Verschwinden des Schwefelwasserstoffs gekocht, wurden mit $4 \cdot 8 \text{ cm}^3$ Kalilauge zurücktitrirt.

Nach diesen Angaben berechnet, enthielt die angewendete Lösung $0 \cdot 526\%$ Cr_2O_3 , $\frac{1}{5}$ normale Kaliumchromalaunlösung enthält theoretisch $0 \cdot 51\%$ Cr_2O_3 .

Um des Ferneren zu beweisen, dass die beschriebene Methode für die meisten Schwermetalle brauchbar ist, sollen nachstehend tabellarisch eine Reihe von Beleganalysen folgen. Die Concentration der Salzlösungen hat auf das Resultat keinen Einfluss, denn die zur Analyse angewendeten Flüssigkeitsmengen wurden vor dem Natriumsulfidzusatz stets mit beliebigen Mengen Wasser verdünnt. Bei solchen Metallen,

deren Sulfide sich leicht körnig ausscheiden, wurde bisweilen der Zusatz von Natriumchlorid unterlassen. Auch wurde bei einigen Metallen, deren Salze mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind und die, wie z. B. das Kupfer, durch Natriumsulfidzusatz colloidale Sulfide bilden, bevor die klärende Wirkung des Natriumchlorids erkannt worden war, die Sulfidausscheidung durch Säurezusatz bewirkt. Die Analyse geschah dann in der Weise, dass die Mischung von Metallsalz und Natriumsulfid in einem Masskolben mit einem gemessenen Überschusse an Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoffreaction erhitzt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und ein filtrirter, aliquoter Theil davon mit Kalilauge titrirt wurde (vergl. Kupfer- und Bleibestimmungen).

Der Gehalt der Lösungen wurde theils titrimetrisch, theils gravimetrisch controlirt, und zwar Silber und Eisen in bekannter Weise mit Natriumchlorid, respective Kaliumpermanganat titrirt, Kupfer, Kobalt und Nickel elektrolysirt, Chrom und Aluminium mit Ammoniak, Zink und Cadmium mit Natriumcarbonat gefällt, als Oxyde, und Blei und Mangan als Sulfate gewogen.

Aluminiumkaliumalaun.

$\text{Na}_2\text{S} = 1.04/_{10}$ normal. Gehalt $= 0.723/_{10} \text{Al}_2\text{O}_3$.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Al_2O_3
<i>cm³</i>						<i>0/10</i>
10	50	200	50	10	8	0.748
15	100	200	50	25	16.5	0.793
20	100	250	50	10	7	0.756
25	150	250	50	10	2	0.783
30	150	250	50	15	9.9	0.739
35	200	250	50	15	3.9	0.738
40	200	500	50	15	10.7	0.703

Zinksulfat.
 $\text{Na}_2\text{S} = \frac{1}{10}$ normal. Gehalt = 0.545% ZnO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	ZnO
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	15	200	50	5	4.1	0.550
15	30	200	50	9	5.8	0.553
20	30	200	50	6	4.1	0.545
25	37	200	50	11	8.8	0.546
30	40	200	50	10	8.5	0.546
35	50	200	50	12	9.3	0.540
40	50	200	50	10	8.1	0.511

Silbernitrat.
 $\text{Na}_2\text{S} = \frac{1}{10}$ normal. Gehalt = 1.156% Ag_2O .

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Ag_2O
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	15	200	50	6	4.9	1.223
15	20	200	50	6.2	5.2	1.233
20	25	200	50	7.5	6.6	1.237
25	30	200	50	9	8.1	1.221
30	35	200	50	10	9.1	1.210
35	40	200	50	11.3	10.4	1.202
40	45	200	50	12	11.3	1.222

Kaliumchromalaun. $\text{Na}_2\text{S} = 1.05/10$ normal. Gehalt = 0.510% Cr_2O_3 .

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Cr_2O_3
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	20	200	50	10	9.8	0.514
15	30	200	50	10	9.3	0.487
20	40	200	50	20	19.2	0.494
25	50	200	50	5	4.8	0.526
30	60	200	50	6	4.7	0.491
35	70	200	50	6	4.2	0.482
40	80	250	50	15	13.5	0.487

Kupfersulfat. $\text{Na}_2\text{S} = 1/10$ normal. Gehalt = 0.396% CuO .

Lösung	Na_2S	H_2SO_4	ergänzt zu	vom Filtrate	KOH	CuO
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	15	30	200	50	6.5	0.396
15	20	40	200	50	9	0.422
20	25	50	200	50	11.5	0.415
25	30	60	200	50	14.3	0.428
30	35	70	200	50	16.8	0.425
35	40	80	200	50	19	0.407
40	45	90	200	50	21.9	0.411

Bleintrat.
 $\text{Na}_2\text{S} = \frac{1}{10}$ normal. Gehalt = $1 \cdot 106\%$ PbO.

Lösung	Na_2S	H_2SO_4	ergänzt zu	vom Filtrate	KOH	PbO
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	15	20	200	50	3·75	1·112
15	20	25	200	50	5·1	1·141
20	25	30	200	50	6·3	1·123
25	30	35	200	50	7·5	1·112
30	35	40	200	50	8·6	1·090
35	50	60	200	50	11·4	1·124
40	60	70	200	50	12·25	1·112

Nickelammoniumsulfat.
 $\text{Na}_2\text{S} = \frac{1}{10}$ normal. Gehalt = $0 \cdot 651\%$ NiO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	NiO
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	20	200	50	10	9·2	0·626
15	30	200	50	10	9·3	0·676
20	40	200	50	10	9	0·671
25	50	200	50	10	8·7	0·668
30	60	200	50	10	9·1	0·700
35	70	200	50	10	8·5	0·682
40	80	200	50	10	8·6	0·693

Kobaltsulfat. $\text{Na}_2\text{S} = \frac{1}{10}$ normal. Gehalt = 0.446% CoO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	CoO
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	20	200	50	10	8.2	0.477
15	25	200	50	10	8.3	0.452
20	35	200	50	10	7.6	0.473
25	35	200	50	10	8.6	0.438
30	40	200	50	10	8.7	0.432
35	45	200	50	10	8.6	0.420
40	50	200	50	10	8.6	0.414

Manganammoniumsulfat. $\text{Na}_2\text{S} = \frac{1}{10}$ normal. Gehalt = 0.337% Mn.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Mn
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	20	200	50	10	8	0.328
15	25	200	50	10	8.3	0.332
20	30	200	50	10	8.6	0.334
25	35	200	50	10	8.7	0.327
30	40	200	50	10	8.5	0.311
35	45	200	50	10	8.6	0.308
40	50	200	50	10	8.7	0.307

Ferroammoniumsulfat.

$\text{Na}_2\text{S} = 1.05/_{10}$ normal. Gehalt = 0.411% FeO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	FeO
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	20	200	50	15	12.5	0.395
15	30	200	50	10	6.7	0.438
20	40	250	50	10	6.25	0.418
25	50	200	50	10	4.2	0.421
30	60	200	50	10	3.3	0.434
35	70	250	50	10	3.4	0.416
40	80	500	50	10	6	0.395

Ferrichlorid.

$\text{Na}_2\text{S} = 1.05/_{10}$ normal. In Alkohol gelöst. Gehalt = 0.614% Fe_2O_3 .

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	Fe_2O_3
<i>cm³</i>						<i>%</i>
10	25	200	50	10	9.5	0.645
15	40	200	50	10	8.7	0.653
20	50	200	50	10	8.5	0.619
25	70	200	50	10	7.5	0.676
30	80	200	50	10	7.6	0.663
35	90	200	50	25	21.9	0.624
40	100	200	50	25	22.6	0.635

Kadmiumsulfat. $\text{Na}_2\text{S} = \frac{1}{10}$ normal. Gehalt — 0·650% CdO.

Lösung	Na_2S	ergänzt zu	vom Filtrate	H_2SO_4	KOH	CdO
<i>cm³</i>						<i>%</i>
20	30	200	50	15	13	0·702
25	35	200	50	10	8	0·689
30	40	200	50	10	8	0·681
35	40	200	50	10	9	0·678
40	50	200	50	10	7·75	0·654

Diese Methode ist natürlich nur dann brauchbar, wenn die zu untersuchenden Salze neutral sind. Sind sie sauer, so muss die freie Säure vor dem Titrieren entfernt werden. Die meisten Chloride verlieren ihre überschüssige Salzsäure, wenn sie auf dem Dampfbade eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und dann wieder eingetrocknet werden. Solche Versuche wurden mit einer sauren Lösung von $\frac{2}{10}$ Äquivalent Kupfer, entsprechend 12·638 g, und $\frac{2}{10}$ Äquivalent Zink, entsprechend 12·976 g, in einem Liter angestellt. Die folgende Tabelle zeigt, dass dreimaliges Eindampfen mit 97 $\frac{0}{10}$ -igem Alkohol am günstigsten ist.

Quantität der Lösung	Mit 50 <i>cm³</i> $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 97 $\frac{0}{10}$ eingedampft	Titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Na_2S <i>cm³</i>	Auf Kupfer berechnet	
			Analyse	Wägung
40	1mal	167·2	1·0564	1·0110
40	2mal	161·6	1·0209	1·0110
40	3mal	160·6	1·0149	1·0110
40	4mal	158·8	1·0033	1·0110

Nach dem vierten Eindampfen mit Alkohol löste sich der Rückstand nicht mehr klar auf. Das Verdunsten vollzieht sich sehr schnell, falls während desselben Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit geblasen wird.

Sulfate werden mit Baryumchlorid und Salzsäure vorher in säurehaltige Chloride umgewandelt, am besten in einem Masskolben, dann zur Marke aufgefüllt und ein abpipettirter aliquoter Theil wie oben beschrieben behandelt. So lieferte z. B. eine angesäuerte Kupfersulfatlösung von 0.396% CuO-Gehalt 0.413 und 0.406% CuO.

Nitrate müssen zweimal mit concentrirter Salzsäure eingedampft und darauf in der mitgetheilten Weise säurefrei gemacht werden, z. B. gab eine Kobaltnitratlösung bei der Elektrolyse 0.4376 g Co in 100 cm^3 . Diese Lösung mit Salpetersäure angesäuert und wie oben gesagt behandelt, gab pro 20 cm^3

- 1) 0.0842 g oder 0.421% Co,
- 2) 0.0904 g oder 0.452% Co.

Diese Methode ist überall da mit Vortheil anwendbar, wo es sich darum handelt, ganze Reihen von Lösungen reiner Salze zu analysiren oder bei der Untersuchung von Lösungen der Alaune und von Mischkrystallen. Sie wird daher besonders von Werth sein für den en gros arbeitenden Techniker und nicht minder dem Physiker.
