

## Zur Kenntnis des $\text{Na}_2\text{S}$ in wässriger Lösung.

I. Mitteilung: Dichte und Löslichkeit.

Von

**N. Konopik und G. Schütz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1948.)

In den gebräuchlichen Tabellenwerken findet man für die Dichte von  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen Angaben, die auf eine einzige Literaturstelle zurückgehen.<sup>1</sup> Es lag zunächst keine Ursache vor, die zwar alte, jedoch aus *F. Kohlrauschs* Laboratorium stammende Arbeit anzuzweifeln; lediglich der Befund, daß sich bei 18° C etwa 220 g  $\text{Na}_2\text{S}$  wasserfrei/L lösen sollten, stimmte mit unserem für 20° C gefundenen Wert von nur 198 g/L nicht überein.

Eigene Dichtemessungen nach einer bei *Purdon* und *Slater*<sup>2</sup> beschriebenen Methode mit gut gereinigten Präparaten sowie Gehaltsbestimmungen ergaben, daß die Tabellenwerte — die Dichte sollte mindestens auf ein Promille genau sein — im Mittel um 2% zu hoch waren. Zur Klärung dieser großen Diskrepanz nahmen wir Einsicht in die Originalarbeit, wobei der Einfachheit halber die betreffende Stelle hier wiedergegeben sei:

... „Zur Herstellung der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen wurde ein Präparat der Firma *Merck*-Darmstadt verwendet. Es waren *hellbraune* Kristalle, die eine *gelbe* Lösung ergaben und hierbei einen ziemlichen *Bodensatz* abschieden (Kohle?). Ohne Rücksicht auf den Wassergehalt der Kristalle wurden nach dem Abfiltrieren Lösungen von 30 bis 50 Gew.-% hergestellt. Dieselben wurden dann weiter verdünnt und ihr Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}$  durch Bestimmung des *Na-Gehaltes* ermittelt. Das spezifische Gewicht wurde teilweise mit dem Pyknometer und anderenteils mittels *Mohrscher Waage* bestimmt.“ ...

Dazu ist zu bemerken, daß reinstes  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in *farblosen, durch-*

<sup>1</sup> *O. Bock*, Ann. Physik Chem. **30**, 631 (1887).

<sup>2</sup> *F. F. Purdon, V. W. Slater*, Aqueous Solution and the Phase Diagram, S. 68. London. 1946.

sichtigen Kristallen anfällt und sich in Wasser *vollkommen* und *farblos* auflöst. Wer je mit  $\text{Na}_2\text{S}$  gearbeitet hat, weiß allerdings, daß die reine Verbindung äußerst schwer herzustellen, d. h. dementsprechend unbeständig ist. Es handelt sich dabei um verschiedene Reaktionen:  $\text{CO}_2$  führt zur Bildung von Carbonat; Oxydation führt teils zu Polysulfid,

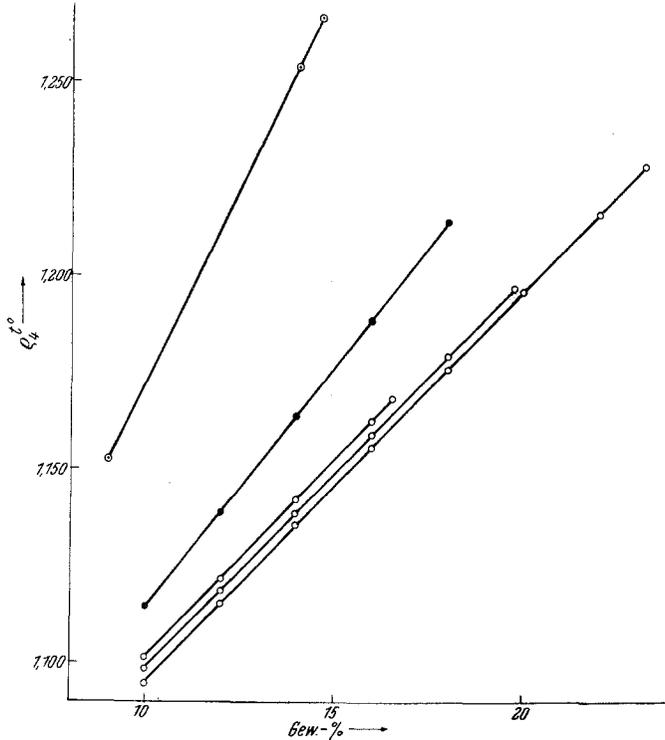


Abb. 1: Dichte  $\rho_4^t$  von  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen in Abhängigkeit von Gew.-% wasserfreie Substanz.

- $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ;
- Bock's Werte,  $18^\circ\text{C}$ ;
- eigene Messungen bei  $20, 30$  und  $40^\circ\text{C}$ .

teils weiter zu Thiosulfat und Sulfat; nach längerer Zeit wandelt sich auch das Polysulfid in Thiosulfat um (technische Laugen scheinen selten Polysulfid zu enthalten!). Festes wasserfreies  $\text{Na}_2\text{S}$  wird durch die ersten gebildeten Schichten der stabilen Zersetzungsprodukte vor weiterem Zerfall geschützt. Die Färbung der technischen Präparate rührt weniger von Polysulfid (s. oben) als von ihrem Gehalt an Eisen her, das sich nach dem Lösen allmählich als schwarzer  $\text{FeS}$ -Schlamm absetzt. Nach dem Gesagten ist es völlig unzulässig, den Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}$  aus dem Na-Gehalt zu ermitteln. Diese Methode darf nur angewendet werden, wenn das Präparat einwandfrei rein ist.

Wir sind von reinstem  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ausgegangen, das in dem Meßgefäß nochmals (alles unter gereinigtem Stickstoff!) umkristallisiert und von der Mutterlauge befreit wurde. Solche  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen geben mit Säure nur schwache Opaleszenz (Spuren von Thiosulfat und Polysulfid) und keine Reaktion auf Sulfat und Carbonat. Es wurde deshalb der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}$  durch Kochen mit gestellter Säure unter Rücktitration des unverbrauchten Anteils ermittelt. Kontrolltitrationen des  $\text{S}^{=}$ -Gehaltes mit Jod und Thiosulfat ergaben in der Regel um zirka 1 bis 2% tiefere Werte.

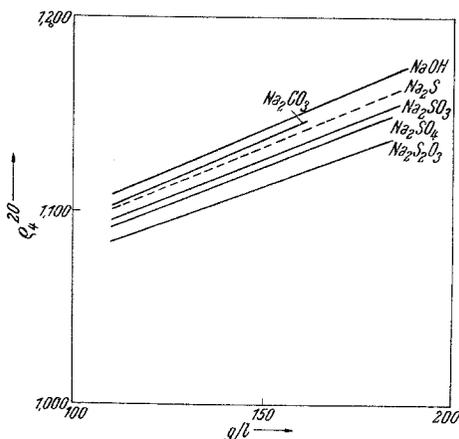


Abb. 2: Dichte  $\rho_4^{20}$  von  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen und möglichen Verunreinigungen in Abhängigkeit von  $g$  wasserfreie Substanz/L ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ist bei  $19^\circ\text{C}$  gemessen). Die Werte sind den ICT entnommen.

Da man es in der Praxis immer nur mit verunreinigten Lösungen zu tun haben wird, haben wir auf letzte Reinigung verzichtet.

Abb. 1 enthält die Dichten, aufgetragen gegen die Gew.-%  $\text{Na}_2\text{S}$ . Die mittlere Kurve gibt Bocks Werte,<sup>1</sup> die untere Kurvenschar unsere Meßwerte bei  $20$ ,  $30$  und  $40^\circ\text{C}$  wieder. Jede unserer Kurven endet im Sättigungswert. Die Tabelle I (S. 92) gibt die Dichtewerte bei runden Konzentrationen an; der letzte Wert entspricht der Sättigung.

Zur Berechnung der Gew.-%  $\text{Na}_2\text{S}$  aus den Dichtewerten für die drei gemessenen Kurven ergeben sich in diesem Bereich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} 20^\circ\text{C}: & y = -98,24 + 98,28 \cdot x, & y &= \text{Gew.-%}, \\ 30^\circ\text{C}: & = -98,73 + 99,01 \cdot x, & x &= \text{Dichte}, \\ 40^\circ\text{C}: & = -98,40 + 99,01 \cdot x. \end{aligned}$$

Der *Temperaturkoeffizient* der Dichte beträgt in dem untersuchten Bereich im Mittel  $0,34$  Promille je Grad.

Um die Verunreinigung des Bockschen Präparates abschätzen zu

Tabelle I.

Gew.-%	20 $e_4$	30 $e_4$	40 $e_4$
10	1,1014	1,0982	1,0949
12	1,1217	1,1184	1,1151
14	1,1420	1,1386	1,1352
16	1,1624	1,1588	1,1554
16,57	1,1682	—	—
18	—	1,1790	1,1756
19,80	—	1,1972	—
20	—	—	1,1958
22	—	—	1,2161
23,25	—	—	1,2287

können, wurde Schwefel in einer etwa 14,6%igen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung bis zur Formel  $\text{Na}_2\text{S}_5$  gelöst und die Dichte bei verschiedenen Verdünnungen und  $20^\circ\text{C}$  bestimmt (Abb. 1, obere Kurve). Hierbei zeigt sich, daß die Dichte eine sehr empfindliche Funktion der zugesetzten Menge Schwefel ist, so daß man daran denken könnte, in Abb. 1 als zweite Ordinate den Gehalt an Schwefel aufzutragen und diesen bei Kenntnis der Dichte und des  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehaltes graphisch zu ermitteln.

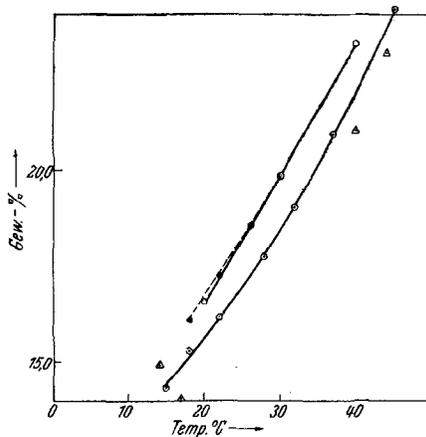


Abb. 3: Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{S}$  (Gew.-% wasserfreie Substanz) in Abhängigkeit von der Temperatur in  $^\circ\text{C}$ .

- Parravano.
- △ Sanfourche.
- Grube.
- Eigene Messungen.

Aus Dichten technischer Präparate lassen sich mit Hilfe unserer Gleichungen auch bei Vorliegen der üblichen Verunreinigungen brauchbare Gehaltsangaben ableiten, da — wie Abb. 2 zeigt — die Dichtekurven

der Verunreinigungen alle in der Nähe der von  $\text{Na}_2\text{S}$  liegen und sich teilweise kompensieren.

Es erscheint zweckmäßig, an dieser Stelle auch die *Löslichkeitswerte* von  $\text{Na}_2\text{S}$  in Wasser bei verschiedenen Temperaturen klarzustellen. Zum Vergleich liegen hierfür drei Zitate vor.<sup>3</sup> Unsere Messungen wurden bei 20, 30 und 40° C durchgeführt. Eine Gegenüberstellung alter und neuer Meßergebnisse gibt Abb. 3. Es sind die Gew.-% wasserfreies  $\text{Na}_2\text{S}$  gegen die Temperatur in ° C aufgetragen.

Die Werte von *Grube* stimmen mit unseren recht gut überein, die anderen differieren um etwa 6 bis 8%. Die Angaben von *Sanfourche* fallen heraus. — Die Gründe, warum die Gehaltsbestimmung schwierig ist, sind bereits im ersten Abschnitt gesagt worden. Wir schätzen unsere Fehlergrenze auf  $\pm 1\%$ . Weiter wird man allerdings kaum oder nur mit großen Schwierigkeiten kommen.

#### Zusammenfassung.

Die Dichten von mehr als 10%igen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen sowie die Löslichkeiten von  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  wurden bei 20, 30 und 40° C bestimmt.

---

<sup>3</sup> *N. Parravano, M. Fornaini*, Gazz. chim. Ital. **37**, II, 521 (1906). — *A. Sanfourche, A. M. Liebaut*, Bull. Soc. chim. France (4) **31**, 966 (1922). — *O. Grube*, Diplomarbeit. Braunschweig. 1926.