

kariştirılarak çizgiye kadar temdit olunur. Yukarıda bahsolunduğu gibi süzülerek titrasyonu yapılır. II.

Bu defa daha fazla mahlül sarfı icap edecektir, çünkü Barium'un bir kısmı Kü-kürtle birleşmiş olmakla artan bikromat miktarı eskisinden (kör tecrübedekinden) daha çok olacaktır.

I. e sarfolunanın beş misli II. ye sarfolunanın beş mislinden tenzil olundukta alınan numunede mevcut kükürt için sarfı icap eden FeSO_4 miktarını bulmuş olu-ruz. Yukarıda bahsedilenlerin yardımile bu fark muadil gramlarla zarbolundukta aranılan kükürt miktarı bulunmuş olur.

Seri halinde yapılan miktar tayinlerin-de 1-2 kör tecrübe tabii kâfidir. Mahlülün Ferro Sülfat muhteviyatı hemen her za-man mütehavvil olması yüzündendir ki bu mahlülü ekseriya kontrol etmek ve teva-fuk edecek bir tashih faktörünü hesaba katmak lâzımdır. Bütün mahlüller hazırlan-dığı takdirde, mevzubahs olan miktar tayini infisahla birlikte takriben bir saat kadar sürüp kükürtlü mahlülde bulunabi-len Silis ve daha başka yabancı madenle-rin burada hiçbir rolleri yoktur. Geri Tit-rasyonun lyodimetrik olarak da yapılması-na kolaylıkla imkân vardır.

Burada esas mahlülü teşkil etmekte olan n/10 Tiosülfatın 1 ccm., birleşik veya S de

Ferro Sülfatta olduğu gibi tekabül edip yalnız kör tecrübeden dolayı fazla mahlül sarfını mucip olmaktadır.

Daha ziyade artan malzeme sarfiyatına mukabil kullanılan mahlüllerin uzun za-man dayanıklı olması ve ve sabit kalması rüçhamları vardır. Barium Sülfat ve Ba-rium Kromatin yekdiğerine olan büyük müşabehetlerinden dolayı (0,00001 Mol/Lit. Sülfata 0,000014 Mol/Li Kromat iki rüsup arasında bir muvazene tehlikesini meydana getirmektedir.

Fakat gerek ameliyenin soğukta yapıl-ması ve gerekse Kromat ilâvesinden evvel Sülfatların dibe çökmüş bulunması bu teh-likeyi de ehemmiyetli bir şekilde bertaraf etmiş olur.

Çok hassas çalışmalarda vukua gelecek böyle küçük hata ihtimallerinden tevakki edebilmek için Kromat ilâvesinden evvel bir ara süzme ameliyesine tâbi tutulur. Bu ameliye yapılırsa bile mecmuu çalışma müd-detü takriben 15-20 dakika kadar uzatılmış olur.

Her halde Gravimetrik usulde çalışırken yabancı iyonların ayrılması, bundan maa-da rüsubun kül edilmesi ile buna taallûk eden işler meyanında asgarî iki tartı için de sarfedilecek zamanı nazarı itibare almak lâzımdır.

Schnellmethode zur Schwefelbestimmung für Betriebs-und Laboratoriums zwecke.

Dr. H. Hueber

Die Schwefelbestimmung nimmt inner-halb des Arbeitspensums eines technischen Laboratoriums einen sehr grossen Raum ein und beansprucht, da sie fast durchwegs gravimetrisch durchgeführt wird, einen ziemlich grossen Zeitaufwand,

Im folgenden sei ein vom Verfasser er-probtes massanalytisches Verfahren besch-rieben, das den Zeitaufwand wesentlich herunterzusetzen gestattet. Als Grundreak-tionen für diese Verfahren sind folgende Vorgaenge massgebend :

1. $\text{Ba Cl}_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{Ba SO}_4 + 2 \text{HCl}$
2. $\text{Ba Cl}_2 + \text{K}_2 \text{CrO}_4 = \text{BaCrO}_4 + 2 \text{KCl}$
3. $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 6 \text{Fe SO}_4 + 7 \text{H}_2 \text{SO}_4 =$
 $\text{Cr}_2 (\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2 \text{SO}_4$
 $+ 7 \text{H}_2 \text{O}$

Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen zwischen den Verbrauchszahlen von:

für Schwefelsäure	1 : 1
$\text{K}_2 \text{CrO}_4$ für Ba	1 : 1
Fe SO_4 für $\text{K}_2 \text{CrO}_4$	3 : 1

Bei molaren Lösungen entspricht daher bei einem Rücktitrationsverbrauch 1 ccm m/10 FeSO_4 Lösung 3,269 mg $\text{H}_2 \text{SO}_4$ bzw. 3,202 mg SO_4 bzw. 2,669 mg SO_3 oder 1,069 mg S. 1 Litre M/10 FeSO_4 Lösung enthält 27,801 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2 \text{O}$.

Nötige Lösungen : Etwa M/10 Ba Cl_2 Lösung - A
 Etwa M/5 $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ Lösung
 B und die oben erwähnte Ferrosulfatlösung C

Ausführung der Bestimmung A Blindversuch:

In einen 250 ccm Messkolben gibt man genau gemessene 25 ccm der Lösung A, fügt etwa 2 - 3 g Ammonazetat hinzu und versetzt mit 25 ccm der Lösung B. Nach gutem Durchmengen füllt man zur Marke auf und filtriert nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gafaess; verwirft die ersten 10 - 15 ccm des Filtrates und dann 50 ccm genau ab, setzt etwa 10 ccm Schwefelsäure hinzu und titriert nach der von E. Thielmann angegebenen potentiometrischen Methode. Es ergibt sich der Verbrauch I.

Bei der Hauptprobe wird in dem 250 ccm Messkolben die zu bestimmende Probe, die nicht mehr als 50 mg S enthalten soll und auf etwa maximal 50 ccm Volumen gebracht wurde ebenso mit 25 ccm Bariumchloridlösung versetzt, gut vermengt, sodann Ammonazetat und Bariumbichromatlösung zugefügt, neuerlich gut durchgemischt, aufgefüllt und wie oben filtriert und titriert II. Es ergibt sich ein höherer Verbrauch, da ja ein Teil des Ba durch den Schwefel gebunden wurde und daher ein grösserer Bichromatüberschuss verblieb. Der 5 fache Verbrauch II vermindert um den 5 fachen Verbrauch I ergibt den dem Schwefelgehalt der Probe entsprechenden Ferrosulfatverbrauch. Mittels der oben angeführten Ae-

quivalentzahlen multipliziert ergibt sich der gesuchte Schwefelwert.

Bei Serienbestimmungen genügt natürlich ein bis zwei Blindversuche. Der Ferrosulfatgehalt der Lösung muss allerdings infolge der Unbeständigkeit dieser des öfteren kontrolliert und ein entsprechender Korrektionsfaktor in Rechnung eingeführt werden. Eine Bestimmung erfordert bei fertiger Lösung einschliesslich Aufschluss etwa 1 Stunde, da weder Kieselsäure noch andere Fremdmetalle in der Schwefellösung stören.

Ebenso leicht lässt sich die Rücktitration auch jodometrisch ausführen. Hierbei ist dann der Thiosulfatverbrauch massgebend und zwar gibt 1 ccm n/10 Thiosulfatlösung Mehrverbrauch, gegen den Blindversuch die gleichen Mengen Schwefel oder Schwefelverbindungen an, wie das Ferrosulfat. Dem erhöhten Materialaufwand steht die gute Haltbarkeit und Konstanz der verwendeten Lösungen gegenüber. Die grosse Verwandtschaft von Bariumsulfat und Bariumchromat (0,00001 Mol im Liter für Sulfat gegenüber 0,000014 Mol/Liter für Chromat) lässt die Gefahr eines Gleichgewichtes zwischen den beiden Niederschläge bzw. Austausch des gefällten Sulfates durch Chromat vermuten. Diese Gefahr tritt aber sehr stark zurück, da die ganzen Reaktionen in der Kaelte ausgeführt werden und bei dem Zusatz des Chromates das Sulfat bereits ausgefällt vorlag. Für sehr genaue Arbeiten könnte allerdings zur Vermeidung aller noch so kleiner Fehlermöglichkeiten eine Zwischenfiltration vor der Zufügung des Chromates eingeschaltet werden. Hiedurch wird die Gasamtdauer um etwa 15 - 20 Minuten verlaengert.

Auf jeden Fall erspart man die für die Abscheidung der beim gravimetrischen Verfahren störenden Ionen verwendete Zeit, sowie auch die Veraschung des Niederschlages und die damit verbundenen wenigstens zwei Waegungen.