

DE INWERKING VAN NATRONLOOG OP ZWAVELKOOLOSTOF.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECH-
NISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS, IR. W. H. L. JANSSEN VAN
RAAY, HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER ALGE-
MEENE WETENSCHAPPEN, VOOR EENE COMMISSIE
UIT DEN SENAAT TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
28 MAART 1927, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

JOHANNES GERARDUS WEELDENBURG,

SCHEIKUNDIG INGENIEUR,

GEBOREN TE ROTTERDAM.



GEDRUKT BIJ DE TECHNISCHE BOEKHANDEL EN DRUKKERIJ
J. WALTMAN JR. DELFT — 1927.

1020625

*AAN MIJN VROUW.
AAN MIJN OUDERS
EN SCHOONoudERS.*

Bij het voltooiën van dit proefschrift is het mij een groote voldoening U, Hooggeleerde Böeseke, Hooggeschatte promotor, mijn erkentelijkheid te kunnen betuigen voor het vele, dat Gij tot mijn vorming hebt bijgedragen gedurende het jaar, dat ik bij U afstudeerde en voor de groote hulpvaardigheid, die Gij jegens mij betoond hebt bij het gereedmaken van dit proefschrift.

Hooggeleerde Scheffer, ik dank U ten zeerste voor de waardevolle hulp, die Gij mij verleendet bij eenige moeilijkheden van theoretischen aard.

U allen, Hooggeleeren van de afdeeling der Chemische Technologie, ben ik zeer dankbaar voor al hetgeen ik op Uw college's en practica heb mogen leeren.

Ook U, Zeergeleerde Hartogs, directeur der N.V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek te Arnhem, ben ik grooten dank verschuldigd, voor de bereidwilligheid, waarmede Gij mij toestondt, deze, in het wetenschappelijk laboratorium der Enka verrichte onderzoekingen, in dezen vorm te mogen publicceeren. Het ware te wenschen, dat bij andere Nederlandsche industrieën even ruime opvattingen gehuldigd werden.

Hooggeschatte van der Want, op Uw initiatief is dit onderzoek tot stand gekomen. Veel heb ik te danken aan Uw onverflauwde belangstelling, Uw helder doorzicht en scherpe critiek, welke mij meermalen een onwaardeerbaren steun waren.

Zeergeleerde Polak, het is mij een groot genoegen U op deze plaats mijn dank te kunnen betuigen voor de vele moeite, die Gij U getroost hebt en de aangename wijze, waarop Gij mij in vele moeilijkheden hebt terzijde gestaan.

INHOUD.

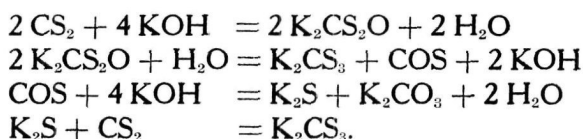
	Bladz.
INLEIDING.	
HOOFDSTUK I. Bereiding der reactieproducten en vaststelling van de eigen- schappen van het koolstfoxysulfide	4
HOOFDSTUK II. Qualitatief onderzoek van een reactieproduct	9
HOOFDSTUK III. Quantitatief onderzoek van een reactieproduct.	12
HOOFDSTUK IV. Reactieproduct uit Na_2S en CS_2	26
HOOFDSTUK V. De totaal-zwavelbepaling en het onbekende zuur	29
HOOFDSTUK VI. Ontleding der thiocarbonaatoplossingen bij verwarming	55
HOOFDSTUK VII. Ontleding der thiocarbonaatoplossingen bij verwarming (vervolg)	65
HOOFDSTUK VIII. De inwerking van alcoholische loog op zwavelkoolstof	78
HOOFDSTUK IX. Ontleding der xanthogenaatoplossingen bij verwarming	83

Inleiding.

In de literatuur zijn slechts zeer weinig gegevens te vinden over de inwerking van NaOH op CS₂ en de eigenschappen der daarbij gevormde producten.

Berzelius¹⁾ vermeldt, dat CS₂ in waterige alkaliën langzaam oplost onder vorming van carbonaat en trithiocarbonaat. In geconcentreerden toestand zijn de zoo verkregen oplossingen goed houdbaar, na verdunning absorbeeren zij snel zuurstof onder S-afscheiding.

De reactie wordt door Holmberg²⁾ als volgt in vergelijking gebracht:

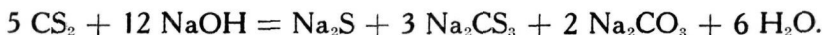


Gesommeerd:



Hij neemt dus aan een intermediair optreden van dithiocarbonaat en zelfs van COS en K₂S. Dit laatste lijkt al niet erg waarschijnlijk.

Leuchs³⁾ is van een andere meening. Hij heeft in twee gevallen kunnen vaststellen, dat bij inwerking van overmaat loog op CS₂ naast carbonaat en trithiocarbonaat ook sulfide gevormd wordt en wel 1 mol. sulfide op 3 mol. thiocarbonaat. Hij geeft dan onderstaande vergelijking:



Zeer waarschijnlijk heeft L. de loog bij hogere temperatuur op de CS₂ laten inwerken, waarbij een deel van het gevormde Na₂CS₃ alweer ontleed is.

¹⁾ Gilberts Ann. d. Ph. 48 p. 159 (1839).

²⁾ J. f. prakt. Ch. (2) 71. p. 281 (1905).

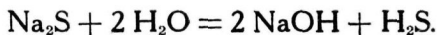
³⁾ Kunstseide 7 p. 286 (1925).

Ontleding van het Na_2CS_3 bij verwarming in verdund waterige oplossing is door verschillende onderzoekers opgemerkt.

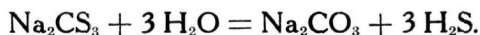
Tarugi ⁴⁾ geeft hiervoor de volgende formuleering:



waarop volgt de hydrolyse:



Westhoff ⁵⁾ geeft een ander reactieverloop, n.l.:

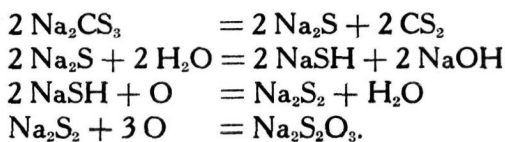


Ook voor de oxydatie der verdunde thiocarbonaatoplossingen aan de lucht zijn verschillende vergelijkingen opgesteld.

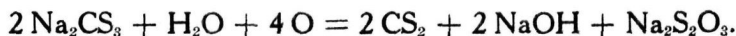
Tarugi ⁶⁾ neemt aan:



terwijl *Yeoman* ⁷⁾ als schema geeft:



Gesommeerd:



Het Na_2CS_3 is in zuiveren toestand een geel kristallijn poeder en wordt het best bereid uit H_2CS_3 en Na-aethylaat. ⁸⁾ Het is zeer goed oplosbaar in water (met diep roode kleur) en wordt uit de geconcentreerde oplossing door alcohol als roode olie afgescheiden. Bij verhitting in drogen toestand buiten toetreding der lucht ontstaan Na_2S_3 en kool. ⁹⁾

Het H_2CS_3 is door *O'Donoghue* en *Kahan* ⁸⁾ bereid door bij een geconcentreerde, sterk gekoelde CaCS_3 -oplossing HCl te voegen. Het

⁴⁾ *Gazzetta chim. It.* 39 1 p. 406 (1909).

⁵⁾ *Diss. Hannover* 1911.

⁶⁾ *loc. cit.*

⁷⁾ *J. chem. Soc.* 119 p. 38 (1921).

⁸⁾ *O'Donoghue a. Kahan. J. chem. Soc.* 89. p. 1812 (1906).

⁹⁾ *Berzelius, Ann. d. Ph.* 6. p. 447 (1825).

H_2CS_3 scheidt zich dan af als een zware roode olie met stekenden geur. Het is weinig oplosbaar in water en wordt daardoor snel ontleed in CS_2 en H_2S . In de koude kan het onder geconcentreerd HCl eenige dagen bewaard worden. Verder deelen zij mede, dat het vrije zuur K_2CO_3 en BaCO_3 ontleedt onder vorming van trithiocarbonaten.

In de volgende bladzijden zal nu beschreven worden een methode, om door middel van een indirecte analyse de samenstelling te bepalen van oplossingen, verkregen door inwerking van natronloog op zwavelkoolstof. Deze oplossingen zullen in het vervolg aangeduid worden met den naam van *Reactieproduct*. (R.P.).

Tevens zullen beschreven worden de verschijnselen, waargenomen bij oxydatie van R.P. met alkalisch H_2O_2 en verder de ontleding, die optreedt bij verwarming in verdund waterige oplossing.

De laatste hoofdstukken zijn gewijd aan de verschijnselen, die optreden in alcoholisch medium. Ik ben helaas niet in de gelegenheid geweest het onderzoek in deze richting volledig te maken en ik zou de daarin medegedeelde feiten slechts willen beschouwen als aanwijzingen bij een nader onderzoek.

HOOFDSTUK I.

Bereiding der reactieproducten en vaststelling van de eigenschappen van het koolstofoxysulfide.

Het bereiden van een R.P. gebeurt het beste door loog met CS_2 in een gesloten flesch te brengen en deze zoolang te schudden of te laten rollen, tot alle CS_2 verdwenen en er een donker roode oplossing ontstaan is. Deze bewerking duurt bij kamertemperatuur vrij lang, daar de CS_2 betrekkelijk grof verdeeld blijft en het aanrakingsoppervlak dus klein is. Bij hooger temperatuur (80°C.) is de reactie in eenige uren afgeloopen. Men moet dan CS_2 en loog in een Cariusbuis insmelten, wat het nadeel heeft, dat het glas vrij sterk wordt aangetast. Ook door het aanrakingsoppervlak te vergrooten, b.v. door middel van een emulsievormer, kan men de reactieduur verkorten.

De meeste oppervlaktetenspanningverlagende stoffen zijn echter in de hier gebruikte geconcentreerde natronloog (ca. 20%) vrijwel onoplosbaar, zoodat ze hun werkzaamheid bijna geheel inboeten. Zoo brengen saponine, natriumalbuminaat, aether en Marseillezeep slechts een onbelangrijke versnelling te weeg. Alleen harszeep (in natronloog opgeloste colophonium) en Turkschroodolie vormen een, zij het dan ook zeer instabiele, emulsie. Beide verkorten den duur der inwerking tot ca. $\frac{1}{5}$.

Voor de bereiding van R.P. werd steeds uitgegaan van bekende hoeveelheden der reageerende stoffen. De NaOH , die meestal in den vorm van een ca. 20%-ige oplossing werd gebruikt, werd eerst nauwkeurig geanalyseerd en daarna afgewogen in een goed sluitende flesch. Hiervoor kan men met voordeel gebruik maken van de Perhydrofleschen van *Merck*. Daarna werd de CS_2 in de flesch gebracht en deze weer gewogen. Hierbij maakt men natuurlijk een kleine fout, daar de in de flesch aanwezige lucht gedeeltelijk door zwavelkoolstofdamp wordt vervangen. Men vindt dus door de wegingen iets te weinig CS_2 . Indien

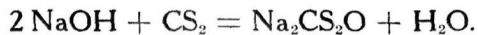
men echter zorg draagt de flesch zoo ver mogelijk te vullen, is deze fout geheel te verwaarloozen.

De CS_2 werd steeds gezuiverd door schudden met eenige druppels kwik om opgeloste zwavel te verwijderen, drogen boven chloorcalcium en destilleeren. Hierbij werd alleen opgevangen de fractie, die tusschen $46^\circ.2$ en $46^\circ.3$ C. overging. De zoo gereinigde CS_2 was waterhelder en werd in een goedsluitende donkerbruine flesch bewaard.

De inwerking van natronloog op zwavelkoolstof kunnen wij als volgt samenvatten:



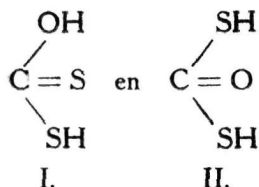
Het is zeer onwaarschijnlijk, dat aan deze reactie 9 moleculen tegelijk zouden deelnemen. Men heeft hier een reactie, die waarschijnlijk in de waterphase verloopt. Daar is de CS_2 in aanraking met een groote overmaat loog en wellicht zal dan, naar analogie met het CO_2 , aanvankelijk de volgende reactie plaats vinden:



Het gevormde dithiocarbonaat zal dan secundair ontleden in trithiocarbonaat en soda. Het is dus in het geheel niet onmogelijk, dat in R.P. naast tri- ook dithiocarbonaat optreedt. Naast deze thiocarbonaten zullen we nog rekening moeten houden met Na_2S , polysulfiden en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die eventueel door dissociatie en oxydatie gevormd zouden kunnen zijn. Tevens zal natuurlijk aanwezig zijn vrije NaOH , daar deze bij de bereiding meestal in overmaat aanwezig was.

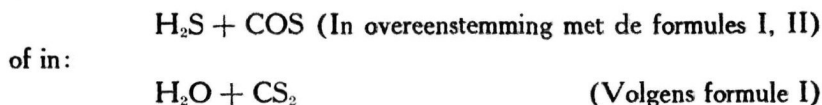
Van al deze stoffen, uitgezonderd de thiocarbonaten, zijn de eigenschappen bekend. Van het trithiocarbonaat, kortweg genoemd *tri*, weten we, dat het met zuur volledig ontleedt in H_2S en CS_2 . Hierin hebben we dus een methode om dit zoowel acidimetrisch als jodometrisch te bepalen. Hoe het vrije H_2CS_3 zich t.o.v. verschillende indicatoren gedraagt wordt niet vermeld.

Het dithiocarbonaat (*di*), dat waarschijnlijk als tusschenproduct zal optreden, is in de literatuur geheel onbekend. Schrijven we het dithio-koolzuur eens in structuurformule, dan zien we, dat twee isomeren mogelijk zijn, n.l.:



Van beide zuren zijn ook esters bekend; I is de grondvorm van het xanthogeenzuur.

Ingevolge de vormingswijze moeten we voor het *di* aan formule I de voorkeur geven, echter is een overgang in II niet buitengesloten. Het dithiokoolzuur is niet in vrijen toestand bekend, daar het direct ontleedt. Bij aanzuren zal het *di* dus ook ontleden en dit kan op twee wijzen gebeuren, n.l. in:



Er bestaat dus de mogelijkheid, dat we bij onze analyse's met COS te doen zullen krijgen. In de literatuur zijn de meeningen over het gedrag van dit gas niet geheel eensluidend.

Volgens *Klason*¹⁰⁾ is COS in zuiveren toestand een kleurloos en reukeloos gas, dat ontleedt boven H_2SO_4 bewaard kan worden en dat met jodium- en loodacetaatoplossing slechts uiterst langzaam reageert. Door een met zwavelzuur sterk aangezuurde CuSO_4 -oplossing wordt het niet aangetast. Alkaliën bevorderen echter de ontleding. Zoo ontstaat in barytwater reeds na $\frac{1}{4}$ min. een troebeling van BaCO_3 .

Volgens *Stock u. Kutz*¹¹⁾ wordt COS door water slechts uiterst langzaam gehydrolyseerd in CO_2 en H_2S .

*Buchböck*¹²⁾ vindt daarentegen een veel grooter hydrolysesnelheid, die door zuren verminderd wordt.

*Meyer*¹³⁾ deelt mede, dat in een buret met 27 cc. COS en 5 cc. water na 22 dagen slechts 2 cc. ontleed was in CO_2 en H_2S . Verder

¹⁰⁾ J. f. pr. Ch. (2) 36 p. 69 (1872).

¹¹⁾ B. 50 p. 159 (1917).

¹²⁾ Z. f. phys. Ch. 23 p. 123 (1897).

¹³⁾ Diss. Zürich 1914.

vindt hij, dat COS door jodiumoplossing praktisch niet aangetast wordt en gebruikt dit om H_2S naast COS te bepalen.

*Witzeck*¹⁴⁾ geeft aan, dat het COS bij hooger temperatuur door water snel ontleed wordt.

Door alcoholische kali wordt het gas snel geabsorbeerd onder vorming van *Bender's* zout,¹⁵⁾ d.i. het K-zout van de zure ester van het monothiokoolzuur. Ook door ammoniakale chloorcalciumoplossing wordt het snel geabsorbeerd. Hier ontstaat NH_4 -thiocarbamaat, wat bij oxydatie overgaat in carbonaat en sulfaat.¹⁶⁾

Met triaethylphosphine vormt het koolstofoxysulfide in tegenstelling met CS_2 , geen verbinding.¹⁷⁾ In water is het gas slechts weinig oplosbaar. Volgens *Hempel*¹⁸⁾ slechts 0.8 cc. in 1 cc. water bij $13^\circ.5$ C. en 756 mm. In absoluten alcohol en toluol is COS goed oplosbaar.

Om de eigenschappen van het COS nog eens na te gaan werd gebruik gemaakt van een preparaat van *Kahlbaum*, dat volgens deze firma „als rein anzusehen war”.

Daar de beschikbare hoeveelheid slechts zeer gering was (ruim 1 cc. vloeistof) konden slechts de belangrijkste punten vastgelegd worden. Het gas ($\pm \frac{1}{2}$ L.) werd boven geconcentreerd zwavelzuur opgevangen en bewaard, waarbij slechts een zeer geringe ontleding onder S-afschieding optrad. Voor de verschillende proeven werd nu telkens een gasburet van 100 cc. met het gas gevuld en dit daarna met stikstof door verschillende vloeistoffen geblazen. Zoo werd gevonden, dat het koolstofoxysulfide door waterige alkaliën slechts langzaam geabsorbeerd wordt, onder vorming van carbonaat en sulfide. Door alcoholische kali wordt het echter snel opgenomen. Na neutralisatie is deze oplossing met jodium titreerbaar, waarbij een jodiumverbruik optreedt van 1 atoom J op 1 mol. COS. Het *Bender's*che zout schijnt zich hierbij dus analoog te gedragen aan het op dezelfde wijze uit CS_2 gevormde K-aethylxanthogenaat.

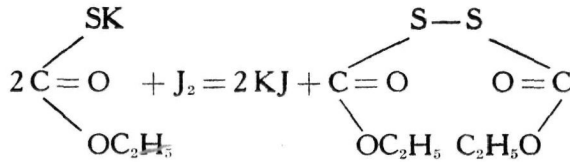
¹⁴⁾ C 1903 I p. 1053.

¹⁵⁾ Ann. 148 p. 137 (1868).

¹⁶⁾ Meyer loc. cit.

¹⁷⁾ Hofmann, B 2 p. 74 (1869).

¹⁸⁾ Z. f. ang. Ch. 14 p. 865 (1901).



In barytwater, geplaatst achter natronloog, om eventueel bijgemengde CO_2 weg te nemen, ontstond reeds vrij snel een neerslag.

Verder werden nog 100 cc. COS geblazen door:

- 1°. met 4% H_2SO_4 aangezuurde CuSO_4 -oplossing;
- 2°. neutrale CuSO_4 -oplossing;
- 3°. Cd-acetaat met azijnzuur;
- 4°. een aetherische oplossing van triaethylphosphine.

In geen van deze vloeistoffen ontstond een neerslag.

Een joodkaliumstijfseloplossing met één druppel 0.1 n. jodium werd door 100 cc. gas nog niet geheel ontleurd.

Met deze proeven zijn nu de eigenschappen van het COS voor ons doel voldoende vastgelegd.

HOOFDSTUK II.

Qualitatief onderzoek van een reactieproduct.

Allereerst werd een serie kwalitatieve proeven verricht. Hiertoe werd gebruik gemaakt van een R.P. van onbekende samenstelling, bereid uit zuivere CS_2 met een overmaat ongeveer 20%-ige NaOH . Nadat alle CS_2 in oplossing gegaan was, werd de vloeistof met uitgekookt gedestilleerd water verdund en, om oxydatie door de lucht zooveel mogelijk te voorkomen, in een gesloten flesch onder petroleumaether bewaard. Later is gebleken, dat ook verdunde oplossingen zoo maanden lang bewaard kunnen blijven, zonder van samenstelling te veranderen.

In de vorige bladzijden hebben we gezien, dat we in een R.P. de volgende verbindingen kunnen verwachten: NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CS}_2\text{O}$, Na_2CS_3 , Na_2S , Na_2S_n en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Door eenige eenvoudige proefjes bleek al dadelijk, dat de laatste drie stoffen in een versch bereid, niet geoxydeerd R.P. niet voorkomen. Met Pb -acetaat gaf de oplossing een felrood neerslag, wat bewijst, dat sulfide en polysulfide niet of althans slechts in sporen aanwezig zijn.

Voegt men bij een proefje een overmaat verdund zoutzuur of azijnzuur, dan slaat de kleur van rood in geel om. Deze gele kleur verdwijnt echter weer zeer snel en er ontstaat een zwak opalesceerende oplossing, die het uiterlijk heeft van een colloïdale zwaveloplossing. Bij even opkoken verdwijnt deze troebeling echter geheel, zonderdat samengebalde zwavel ontstaat. Dus zijn van polysulfide en thiosulphaat hoogstens sporen aanwezig. Bij het koken der aangezuurde oplossing bemerkt men duidelijk den geur van H_2S en CS_2 .

Met BaCl_2 ontstaat in niet te verdunde oplossing, naast BaCO_3 , een geel neerslag van BaCS_3 , waarvan volgens *Holmberg*¹⁹⁾ bij 0°C . ruim 1 deel oplost in 100 dl. water.

¹⁹⁾ J. f. pr. Ch. [2] 73, 245 (1906).

In zeer verdunde oplossing ontstaat met BaCl_2 een wit neerslag, dat na filtreren en uitwasschen zuiver BaCO_3 bleek te zijn. Dit bewijst dat soda aanwezig is.

De verdunde R.P. oplossing laat zich scherp titreeren met HCl op phenolphtaleïne (*ph*). De oplossing moet hier zeer verdund zijn, daar men anders de kleuromslag, door de eigen roode kleur der oplossing niet kan waarnemen. Na neutralisatie is de kleur der oplossing nog dezelfde gebleven en met Pb -acetaat ontstaat nog een zuiver rood neerslag. Het trithiocarbonaat is dus nog niet ontleed. Bij deze neutralisatie is dus NaOH overgegaan in NaCl , Na_2CO_3 in NaHCO_3 terwijl Na_2S , indien dit aanwezig is, in NaSH overgegaan is. Blaast men nu een sterke waterstofstroom door deze vloeistof, dan blijkt deze CO_2 mede te nemen, echter geen H_2S . Uit een oplossing van zuiver Na_2S , die op *ph*. geneutraliseerd is, wordt door waterstof duidelijk H_2S uitgeblazen. Dit is dus nog een bewijs voor de afwezigheid van Na_2S .

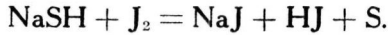
Nog scherper kan men de sterk verdunde R.P. oplossing op *ph* titreeren in tegenwoordigheid van BaCl_2 . Het carbonaat slaat dan neer en wordt niet meegetitreerd. In deze beide titratie's hebben we dus al een middel om het carbonaatgehalte te bepalen.

De op *ph* geneutraliseerde oplossing reageert nog alkalisch op methylrood (*mr*) en kan ook hierop getitreerd worden. Dit gaat echter zeer langzaam. Elke invallende druppel veroorzaakt een niet geheel zuiverroode kleur, die na eenige oogenblikken weer verdwijnt. Gaat men steeds verder met zuur toedruppelen, dan bereikt men op een gegeven oogenblik, dat de kleur zuiver rood wordt en niet meer verdwijnt. Gedurende deze titratie treedt een sterke geur op naar H_2S en CS_2 . De thiocarbonaten worden dus ontleed. Door de H_2S wordt het *mr* gereduceerd. Men moet dus gedurende de titratie telkens opnieuw eenige druppels indicator toevoegen.

Ook met jodium is de R.P. oplossing mooi titreerbaar met stijfjel als indicator. Laat men jodium vloeien bij de eerst op *ph* geneutraliseerde vloeistof, dan gaat de kleur langzamerhand in zuiver geel over. Daarna treedt zwavelafscheiding op en de gele kleur verdwijnt weer. De omslag treedt op, zoodra de vloeistof zuiver wit geworden is. Gedurende de titratie kan men duidelijk CS_2 -geur bemerken, die van

het trithiocarbonaat afkomstig moet zijn. Dit gedraagt zich dus t.o.v. jodium als een mengsel van Na_2S en CS_2 .

Indien dithiocarbonaat aanwezig is, kan dit zich gedragen als een mengsel van Na_2S en COS , dat wèl, of als een mengsel van Na_2O en CS_2 , wat natuurlijk geen jodium verbruikt. Was Na_2S aanwezig, dan zou dit bij neutralisatie op *ph* overgegaan zijn in NaSH , wat bij titratie met jodium aanleiding geeft tot zuurvorming:



Nu blijkt echter, dat na afloop der jodiumtitratie de vloeistof met 1 druppel $\frac{1}{2}$ n. NaOH weder rood wordt, wat opnieuw bewijst, dat Na_2S afwezig is.

Voegt men bij een verdund R.P. een alkalische loodoplossing, dan ontstaat, zooals ik reeds vermeld heb, een rood neerslag van PbCS_3 . Verder zal eventueel sulfide ook neerslaan. Alleen het thiosulfaat zal, indien dit aanwezig is, in oplossing blijven. Filtreren we het neerslag af en gieten het filtraat uit in een overmaat aangezuurde jodiumoplossing, dan wordt praktisch geen jodium verbruikt, wat dus nogmaals bewijst, dat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ afwezig is.

Bij oxydatie van R.P. in alkalische oplossing met H_2O_2 , chloor of broom, slaat de kleur direct na toevoeging van het oxydatiemiddel in helgeel om. De vloeistof wordt hierbij warm en na eenigen tijd, sneller bij verhitting, verdwijnt de gele kleur weer. De oplossing bevat dan een groote hoeveelheid sulfaat. Bij koken der geoxydeerde oplossing met een overmaat zuur treden geen H_2S of CS_2 op, alleen CO_2 .

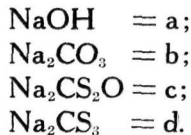
Met bijna alle zware metalen geeft het R.P. veelal gekleurde neerslagen. Deze stoffen zijn echter in vochtigen toestand zeer onstabiel en nemen snel de kleur van het bijbehorende sulfide aan, waarbij CS_2 wordt afgesplitst.

Door deze kwalitatieve proeven blijkt dus, dat in een van de lucht afgesloten R.P. sulfide, polysulfide en thiosulfaat niet voorkomen. We zullen dus bij onze analyse alleen rekening behoeven te houden met NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CS}_2\text{O}$ en Na_2CS_3 . We moeten nu dus nagaan, welke quantitative bepalingen we voor dit mengsel kunnen gebruiken.

HOOFDSTUK III.

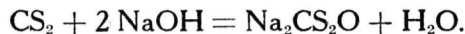
Quantitatief onderzoek van een reactieproduct.

Alvorens tot de beschrijving der verschillende bepalingen over te gaan, zullen we, ter vereenvoudiging, de verschillende stoffen voorstellen door een letter. Noemen we:

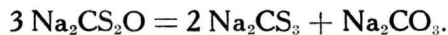


Deze letters zullen tevens aangeven, hoeveel m.mol. van de bijbehorende stof in een bepaalde hoeveelheid R.P. aanwezig zijn. Indien ik dus b.v. zeg: $a = 2.36$ per 25 cc., dan beteekent dit, dat in 25 cc. R.P. 2.36 m.mol. NaOH aanwezig zijn. De samenstelling van een R.P. wordt dus niet uitgedrukt in procenten, maar in m.mol. per 25 of 50 cc. Deze methode heeft het voordeel, dat we onze titratiecijfers niet meer behoeven om te rekenen, daar er steeds een zeer eenvoudig verband bestaat tusschen het verbruikte aantal cc. normaalvloeistof en het aantal m.mol. der getitreerde stof.

Wat weten we nu van het reactieverloop bij de inwerking van natronloog op CS_2 ? De allereerste trap zal waarschijnlijk zijn (zie pag. 5):



Daarna zal het dithiocarbonaat, geheel of gedeeltelijk, verder gaan ontleden en overgaan in trithiocarbonaat en soda, b.v. volgens:



Of dit schema juist is, weten we niet, mogelijk gaat de ontleding nog via één of meer tusschentrappen. Ook behoeft de laatste reactie niet volledig te verlopen; een deel van het $\text{Na}_2\text{CS}_2\text{O}$ kan blijven bestaan.

Wat er echter ook gebeure, steeds zullen door 1 mol. CS_2 2 mol. NaOH weggenomen worden. Verder zal de verhouding, waarin tri en soda gevormd worden 2 : 1 bedragen.

Bereiden we nu een R.P. uit bekende hoeveelheden der uitgangsstoffen met bekende samenstelling, dan is van dit R.P. bekend:

1°. Het totaal aantal m. at. Na.

2°. Het totaal aantal m. at. S.

3°. Het aantal m.mol. NaOH (a).

4°. Trekken we van het gevonden aantal m.mol. soda (b) af de hoeveelheid, die in de NaOH oorspronkelijk aanwezig was, dan moet dit gelijk zijn aan de helft van het aantal m.mol. tri (d).

Analyse der gebruikte loog:

13.479 gr. loog werden in een maatkolfje afgewogen en met uitgekookt water verdund op 100 cc. Hiervan 10 cc. getitreerd, die dus bevatten 1.3479 gr. der oorspronkelijke loog.

Bepaald moeten worden NaOH (a) en Na_2CO_3 (b). Dit kan eenvoudig gebeuren door 2 titratie's uit te voeren:

1°. opkoken met overmaat $\frac{1}{2}$ n zuur en terugtitreeren op *ph*. We vinden dan $a + 2b$.

2°. Overmaat BaCl_2 toevoegen en neutraliseeren op *ph*. met $\frac{1}{2}$ n zuur. Het carbonaat slaat hierbij als BaCO_3 neer en wordt niet meegtitreerd. We vinden hier dus alleen a.

Resultaat: $a + 2b = 12.69 \text{ cc. } \frac{1}{2} n = 6.35 \text{ m.mol.}$

a $12.55 \text{ cc. } \frac{1}{2} n = 6.28 \text{ m.mol.}$

Hieruit volgt per 1.3479 gr.: $a = 6.28 \text{ m.mol.}$

$b = 0.03^5 \text{ m.mol.}$

Voor de bereiding van het R.P. B (de verschillende R.P.'s zal ik met een hoofdletter aanduiden) werd nu afgewogen 68.970 gr. van bovengenoemde loog en 8.583 gr. CS_2 .

Zonder toevoeging van eenigen emulgator werd dit mengsel bij kamertemperatuur zoolang geschud, totdat alle CS_2 in oplossing gegaan was, daarna verdund op $\frac{1}{2}$ L. en onder benzine bewaard.

Voor de verschillende titratie's werden 10 cc. der verdunde R.P. oplossing gebruikt. Deze bevatten volgens berekening:

6.49 at. Na.
 4.51 at. S en
 1.91 m.mol. NaOH.

Als titervloeistoffen werden gebruikt $\frac{1}{2}$ n zuur en loog en $\frac{1}{10}$ n jodium. Het zuur en de loog nog verdunder te nemen heeft weinig zin, daar hetgeen men hiermede aan nauwkeurigheid der aflezing wint, weer te loor gaat door den minder scherpen omslag der indicatoren.

Beschrijving der verschillende bepalingen:

1°. **Totaal-alkali-bepaling** (tot. alk.).

10 cc. R.P. werden opgekookt met een overmaat zuur, tot geen H_2S -geur meer te bemerken was. Daarna afgekoeld en teruggetitreerd op *ph* met $\frac{1}{2}$ n loog. Voorgelegd werden 15 cc. $\frac{1}{2}$ n HCl en teruggetitreerd 2.06 en 2.06 cc. $\frac{1}{2}$ n NaOH.

Verbruikt is dus 12.94 cc. $\frac{1}{2}$ n zuur, wat overeenkomt met 6.47 m.mol., volkomen in overeenstemming met het in totaal aanwezige aantal m.at.Na, n.l. 6.49. *Hieruit volgt dus, dat alle aanwezige verbindingen door opkoken met verdund HCl ontleed worden.*

Deze bepaling wordt het best als volgt uitgevoerd:

Breng een bepaalde hoeveelheid R.P. in een Erlemeyer van 300 cc. en voeg, na verdunning met gedestilleerd water tot ongeveer 100 cc., een kleine overmaat $\frac{1}{2}$ n zuur toe. De kleur slaat dan om van rood in geel en na eenige oogenblikken wordt de vloeistof kleurloos, waarbij een geringe troebeling optreedt.

Kook daarna zolang, tot geen H_2S -geur meer is waar te nemen en de zwakke troebeling verdwenen is. Na afkoeling wordt dan met $\frac{1}{2}$ n loog teruggetitreerd op *ph*.

Titratie op *mr* leidt hier tot dezelfde uitkomst.

Voeren we hiervoor genoemde letters in, dan krijgen we:

$$\text{Tot. alk.} = a + 2b + 2c + 2d = 6.49.$$

2°. **Totaal-zwavel-bepaling** (tot. S).

We hebben in het voorgaande hoofdstuk gezien, (pag. 11), dat een R.P.-oplossing na oxydatie met H_2O_2 in alkalisch milieu een groote hoeveelheid sulfaat bevat. Om na te gaan of de aanwezige zwavel

quantitatief tot sulfaat geoxydeerd wordt, kunnen we twee wegen inslaan. In de eerste plaats kunnen we een titrimetrische bepaling toepassen, daar 1 m.mol. gevormd H_2SO_4 2 m.mol. NaOH neutraliseert; ten tweede kunnen we het sulfaat gravimetrisch bepalen als BaSO_4 .

A. Titrimetrische bepaling:

Bij de vorige bepaling hebben we gezien, dat alle aanwezige verbindingen zich t.o.v. kokend verdund zuur gedragen als vrij NaOH. Indien we dus bij de S-bepaling na afloop der oxydatie even opkoken, kunnen we aannemen, dat in 10 cc. R.P. reeds 6.49 m.mol. NaOH aanwezig zijn. Dit is echter onvoldoende om alle H_2SO_4 te binden, daar we weten, dat 4.51 m.at. S aanwezig zijn, die bij volledige oxydatie evenveel m.mol. H_2SO_4 leveren. We zullen dus nog extra NaOH moeten toevoegen en wel minstens 2.53 m.mol. Het is echter veiliger een overmaat loog toe te voegen.

Na afloop der oxydatie zullen we moeten terugtitreeren. Daar ook soda aanwezig is, moeten we dus voor direct terugtitreeren met zuur *mr* als indicator gebruiken. Scherper wordt de omslag, wanneer we na de oxydatie eerst opkoken met een bekende overmaat zuur en daarna terugtitreeren met loog op *ph* of *mr*. De omslag op *ph* is hier eenigszins onscherp, door de aanwezigheid van het H_2O_2 .

Uitvoering der bepaling:

10 cc. R.P. werden gepipetteerd in een Erlenmeyerkolf van 300 cc. en na verdunning met ongeveer 100 cc. water, gemengd met 15 cc. $\frac{1}{2}$ n loog en 5 cc. te voren op *ph* geneutraliseerd Perhydrol Merck. Bij het toevoegen van het Perhydrol slaat de kleur der oplossing plotseling in helgeel om en er treedt een geringe temperatuurstijging op. Dan laat men zoolang staan tot de gele kleur verdwenen is, wat $\pm \frac{1}{2}$ uur duurt en verwarmt even tot de vloeistof begint te schuimen. Daarna voegt men 15 cc. $\frac{1}{2}$ n zuur toe en kookt het CO_2 uit. Na afkoeling titreert men dan terug op *ph* met $\frac{1}{2}$ n loog. Hiervoor waren in twee gevallen noodig 5.35 en 5.25 cc. $\frac{1}{2}$ n NaOH, gemiddeld dus 5.30 cc. Toegevoegd is dus in totaal $15 + 5.30 = 20.30$ cc. $\frac{1}{2}$ n NaOH = 10.15 m.mol. Hierbij moet opgeteld worden het totaal-alkaligehalte à 6.49 m.mol., d.i. dus 16.64 m.mol. Om nu te vinden, hoeveel m.mol.

NaOH door het H_2SO_4 gebonden zijn, moeten we hiervan het toegevoegde zuur aftrekken. Dat was 15 cc. $\frac{1}{2}$ n of 7.50 m.mol.

Gebonden zijn dus $16.64 - 7.50 = 9.14$ m.mol. NaOH. Aanwezig zijn 4.51 m.at. S, die dus na oxydatie $2 \times 4.51 = 9.02$ m.mol. NaOH zouden moeten neutraliseeren. De overeenstemming is vrij goed. Het gevonden S-gehalte is ruim 1% te hoog. Wil men bij deze bepaling terugtitreeren op *mr*, dan moet men ook het Perhydrol op *mr* neutraliseeren. Het resultaat is dan hetzelfde.

In letters uitgedrukt krijgen we:

$$\text{tot. S} = 4c + 6d = 9.14.$$

B. Gravimetrische bepaling:

Hiertoe werden 25 cc. R.P. na toevoeging van 175 cc. water en 20 cc. $\frac{1}{1}$ n loog, geoxydeerd met 10 cc. geneutraliseerd Perhydrol. Na afloop der oxydatie werd de vloeistof in een maatkolf tot 250 cc. aangevuld. 50 cc. werden nu tot ongeveer 200 cc. verdund, met een kleine overmaat zuur opgekookt en het zwavelzuur met BaCl_2 geprecipiteerd. Gevonden werd in twee gevallen 0.4796 en 0.4807 gr. BaSO_4 , wat gemiddeld overeenkomt met 2.06 at. S. Daar het R.P. geen sulfaat bleek te bevatten en ook het Perhydrol praktisch vrij van H_2SO_4 is, behoeft geen correctie te worden aangebracht. Het gevonden cijfer geldt voor 5 cc. verdund R.P. Voor 10 cc. vinden we dus 4.12 at. S. of $4c + 6d = 8.24$. Berekend is 9.02. De gevonden waarde is dus bijna 9% te laag. Er moet dus in het filtraat nog zwavel aanwezig zijn. Om dit na te gaan werd het filtraat van een der bepalingen drooggedampt en in het residu de S bepaald volgens Eschka. In het filtraat bleken nog 0.19 m.mol. S aanwezig te zijn.

In totaal zijn dus nu gevonden in 5 cc. $2.06 + 0.19 = 2.25$ m.at. S.

Per 10 cc. geeft dit: $4c + 6d = 9.00$, wat zeer goed met de berekende waarde overeenkomt (9.02).

Ter contrôle werd in een ander aliquot deel der geoxydeerde vloeistof het S-gehalte nog eens titrimetrisch bepaald. Gevonden: $4c + 6d = 9.11$.

Dus weer 1% te hoog.

Deze bepalingen werden nog verschillende malen herhaald.

Titrimetrisch werd gevonden: $4c + 6d = 9.13, 9.16, 9.21, 9.14, 9.18, 9.14, 9.11$.

Gemiddeld dus: 9.16, d.i. $1\frac{1}{2}\%$ te hoog.

Gravimetrisch:

$4c + 6d = 8.24, 8.26, 8.16, 8.26, 8.08, 8.15, 8.29$.

Gemiddeld dus: 8.21, d.i. 9% te laag.

De resultaten zijn dus goed reproduceerbaar. De titrimetrische bepaling is steeds iets te hoog (1—2%) en de gravimetrische is steeds veel te laag (8—10%).

Hoe dit nu te verklaren?

De zuurvorming is, blijkens de titrimetrische bepaling, op een geringe afwijking na, in overeenstemming met de theorie. Echter gaat ongeveer 9% der zwavel over in een zuur, dat met BaCl_2 niet neerslaat. Dit zuur zullen we voorloopig noemen „het onbekende zuur” en er later een apart hoofdstuk aan wijden. Uit de boven medegedeelde gegevens kunnen we echter nu reeds eenige eigenschappen van dit zuur vaststellen. In de eerste plaats vormt het een in water oplosbaar Ba-zout. Verder blijkt uit de vrij goede uitkomst der titrimetrische S-bepaling, dat het zuur per S-atoom waarschijnlijk tweebasisch is. Het is een vrij sterk zuur, daar het op *mr* getitreerd kan worden en het is ook betrekkelijk stabiel, daar het bestand is tegen verwarmen met alkalisch H_2O_2 . Bij verhitting met Eschka-mengsel wordt het echter ontleed.

3°. a. Neutralisatie op phenolphthaleïne (neutr. *ph*).

Het R.P. laat zich onder bepaalde omstandigheden scherp titreeren op *ph*, waarbij kleuromslag optreedt, zoodra alle NaOH omgezet is in NaCl en de soda overgegaan is in bicarbonaat. Om deze bepaling goed te kunnen uitvoeren, moeten verschillende voorzorgen genomen worden. In de eerste plaats is de kleuromslag, door de roode kleur der oplossing zelve, alleen goed waar te nemen bij sterke verdunning, wat natuurlijk gebeuren moet met koolzuurvrij water. Verder mag de titratie alleen bij vrij lage temperatuur uitgevoerd worden. Is de oplossing te warm, dan keert de roode kleur eenige oogenblikken na de ontkleuring weer terug en doortitreerende kan men zoover gaan, tot het thiocarbonaat overgegaan is in CS_2 en NaSH . Heeft men eenige routine,

dan kan de titratie gerust bij kamertemperatuur uitgevoerd worden; in het andere geval doet men goed, een paar stukjes ijs in de vloeistof te brengen. In de derde plaats moet men sterk roeren om een plaatselijke zuurovermaat te voorkomen. Deze zou natuurlijk ook ontleding der thiocarbonaten ten gevolge hebben.

Beste wijze van uitvoering:

Pipetteer een bepaalde hoeveelheid R.P. in een bekersglas van 800 cc., verdun met uitgekookt gedestilleerd water op ongeveer $\frac{1}{2}$ L en voeg 5—6 druppels *ph* toe. Men laat dan onder sterk, liefst mechanisch roeren, eventueel na toevoeging van eenige stukjes ijs, langzaam $\frac{1}{2}$ n zuur toedruppelen, tot de kleur van dieprood omslaat in oranjegeel.

In twee gevallen werden door 10 cc. R.P. verbruikt 5.35 en 5.40 cc. $\frac{1}{2}$ n zuur, d.i. dus gemiddeld 2.69 m.mol.

Men vindt bij deze titratie in letters uitgedrukt:

$$\text{neutr. } ph = a + b = 2.69.$$

3°. b. Neutrale jodiumtitratie (neutr. J_2).

Na afloop der neutralisatie op phenolphthaleïne kan men dezelfde vloeistof gebruiken om een jodiumtitratie uit te voeren. Men heeft dan een neutraal milieu, wat noodzakelijk is, daar jodium in alkalisch milieu zoo sterk oxydeert, dat een deel der zwavel in sulfaat overgaat.

Het beste plaatst men boven het bekersglas met het verdunde R.P. twee buretten, één met $\frac{1}{2}$ n zuur en de andere met $\frac{1}{10}$ n jodium. Zoodra de titratie met $\frac{1}{2}$ n zuur afgelopen is, laat men jodium toe-vloeien. De kleur der vloeistof gaat dan langzamerhand van oranjegeel over in zuiver geel, daarna begint zwavelafscheiding op te treden en de gele kleur verdwijnt weer. Zoodra de vloeistof bijna zuiver wit geworden is, voegt men eenige cc. stijfseloplossing toe en titreert op blauw. De omslag is zeer scherp.

In het onderhavige geval werden door 10 cc. R.P. bij een dublo-bepaling verbruikt 30.71 resp. 30.69 cc. $\frac{1}{10}$ n J_2 , d.i. dus gemiddeld 3.07 m.at. Om dit resultaat in letters te kunnen uitdrukken moeten we eerst het gedrag van het Na_2CS_2O t.o.v. jodium kennen. Dit kan zich splitsen òf in Na_2S en COS , waarbij het jodiumverbruik gelijk zal zijn

aan 2 c, òf in Na_2O en CS_2 , waarbij geen jodium zal worden verbruikt. Het laatste geval is niet waarschijnlijk. De vloeistof zou dan alkalisch worden, wat een onscherpen omslag zou geven. Na afloop der titratie is de vloeistof absoluut neutraal t.o.v. *ph* gebleven. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat *di* òf afwezig is, òf zich t.o.v. jodium gedraagt als $\text{Na}_2\text{S} + \text{COS}$ (zie ook pag. 11).

Uit de kwalitatieve proeven heb ik reeds geconcludeerd, dat *tri* zich gedraagt als $\text{Na}_2\text{S} + \text{CS}_2$, dus het jodiumverbruik hiervan is 2 d.

De uitslag der titratie wordt dus:

$$\text{neutr. J}_2 = 2 c + 2 d = 3.07.$$

4°. a. Neutralisatie op phenolphtaleïne met BaCl_2

(neutr. *ph* + BaCl_2).

Voegen we bij een verdund R.P. een overmaat BaCl_2 , dan slaat de soda als BaCO_3 neer en wordt bij neutralisatie op *ph* niet meegetitreerd. We vinden hier dus alleen de vrije NaOH . Voor deze bepaling geldt hetzelfde, wat voor de neutralisatie op *ph* gezegd is.

Het resultaat was hier:

$$\text{neutr. } ph + \text{BaCl}_2 = a = 3.75; 3.86 \text{ cc. } \frac{1}{2} n;$$

$$= 1.91 \text{ m.mol.}, \text{ wat precies overeenstemt met de}$$

berekening (1.91 m.mol.).

4°. b. Ook na deze titratie kunnen we de neutrale jodiumtitratie laten volgen. Deze verloopt geheel als boven aangegeven.

Het resultaat was hier:

$$\text{neutr. J}_2 = 2 c + 2 d = 3.05.$$

4°. c. Carbonaat-bepaling (carb.).

In deze zelfde vloeistof kunnen we nog een derde bepaling verrichten. Daarin is n.l. nog steeds het BaCO_3 aanwezig. Daar de vloeistof gedurende de jodiumtitratie absoluut neutraal gebleven is en hierbij geen zouten gevormd worden, die niet tegen opkoken met zuur bestand zijn, kunnen we dit BaCO_3 bepalen door de vloeistof even met een overmaat zuur op te koken en op *ph* terug te titreeren.

Door 10 cc. R.P. B werd bij deze bepaling verbruikt 3.04 cc. $\frac{1}{2} n$ zuur, d.i. dus 1.52 cc. $\frac{1}{1} n$.

In letters krijgen we dus:

$$\text{Carb.} = 2 b = 1.52.$$

Deze bepaling geeft veelal zeer onbetrouwbare resultaten, wat waarschijnlijk veroorzaakt wordt, doordat slechts een geringe hoeveelheid BaCO_3 aanwezig is in een groot volume water naast stijfsel, zwavel en verschillende zouten.

5°. Neutralisatie op methylrood (neutr. *mr.*).

Deze heeft een nogal eigenaardig verloop en is niet zeer scherp. Het best wordt zij ook uitgevoerd in sterk verdunde oplossing. Afkoeling met ijs is niet noodig en zelfs ongewenscht.

Bij het begin der titratie worden NaOH en Na_2CO_3 geneutraliseerd. Vervolgens treedt bij elke invallende druppel zuur een oogenblik een bruinroode kleur op, die vrij snel weer verdwijnt. De titratie gaat dan dus zeer langzaam verlopen, wat erop wijst, dat we hier meer met een ontleding, dan met een neutralisatie te doen hebben. De vloeistof begint dan ook naar H_2S en CS_2 te ruiken.

De H_2S reduceert het *mr.*, zoodat we telkens opnieuw eenige druppels indicator moeten toevoegen.

Al doortitreerende bereikt men echter tenslotte een punt, waar de kleur zuiver rood is en niet meer verdwijnt.

Het zuurverbruik was voor 10 cc. R.P. 12.91 en 12.95 cc. $\frac{1}{2}$ n. Gemiddeld dus 6.47 cc. $\frac{1}{1}$ n.

We zien dat dit vrijwel gelijk is aan het totaalalkaligehalte (6.49). Di- en trithiocarbonaat worden dus bij titratie op *mr* beide ontleed.

In letters uitgedrukt:

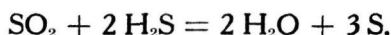
$$\text{neutr. } mr = a + 2 b + 2 c + 2 d = 6.47.$$

6°. Zure Jodiumtitratie (zure J_2).

Deze wordt als volgt uitgevoerd. Pipetteer een bepaalde hoeveelheid R.P. in een flesch van 3 à 400 cc. en verdun tot ongeveer 100 cc. Sluit de flesch af met een gummi stop, waarin zich bevindt een klein trechtertje met glazen kraan. Nog beter is het een dergelijk trechtertje met een ingeslepen stop te verbinden. Door den trechter evacueert men de flesch en laat een hoeveelheid zuur naar binnen zuigen, die ruim voldoende is,

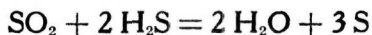
om het R.P. te ontleiden. Door het aanwezige vacuüm kunnen geen gassen uit de flesch ontsnappen. Men laat dan zoolang staan als noodig is om de reactie's in de vloeistof te laten afloopen en brengt daarna een kleine overmaat gestelde jodiumoplossing in de flesch, eveneens door deze door den trechter naar binnen te laten zuigen. Men spoelt den trechter goed na en schudt eenige oogenblikken heftig door. Daarna opent men den kraan, verwijdt den stop en titreert de overmaat jodium met thio terug.

Deze titratie heeft ten doel eventueel kleine hoeveelheden SO_2 -afplitsende stoffen te kunnen bepalen. Veronderstellen we, dat x m.mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aanwezig zijn, dan zullen hieruit x m.mol. SO_2 ontstaan. Dit SO_2 zal met de H_2S als volgt reageeren:



welke reactie bij overmaat H_2S geheel afloopt, zij het dan ook langzaam. Dit volgt uit onderstaande proeven:

10 cc. Na_2S -oplossing, bevattende 2.20 m.mol. Na_2S , werden in een vacuumflesch vermengd met afnemende hoeveelheden Na_2SO_3 . Na aanzuren werd de vloeistof $\frac{1}{2}$ resp. 1 u. aan zichzelf overgelaten en daarna met jodium getitreerd. De resultaten vindt men hieronder in een tabel vereenigd. In de kolom „jodiumverbruik berekend” vindt men het op grond van de reactie:



te verwachten jodiumverbruik.

m.mol. sulfiet.	Inwerkings- duur.	Jodiumverbruik.		Afwijking.
		Ber.	Gev.	
1.00	$\frac{1}{2}$ u.	0.40 cc.	0.83 cc.	+ 0.43 cc.
0.80	$\frac{1}{2}$ u.	1.20	1.46	+ 0.26
0.60	$\frac{1}{2}$ u.	2.00	2.10	+ 0.10
0.60	1 u.	2.00	2.13	+ 0.13
0.40	$\frac{1}{2}$ u.	2.80	2.78	- 0.02
0.40	$\frac{1}{4}$ u.	2.80	2.95	+ 0.15

Om bovenstaande reactie volledig te laten verlopen, zijn dus ongeveer noodig 5 m.mol. H_2S tegen 1 m.mol. SO_2 . Na $\frac{1}{2}$ u. is de inwerking dan afgelopen.

x m.mol. SO_2 nemen dus 2 x m.mol. H_2S weg en zullen het J_2 -verbruik sterk doen afnemen. Uit het verschil tusschen zure en neutrale jodiumtitratie kunnen we zoo het $Na_2S_2O_3$ berekenen.

In het onderhavige geval werden bij de zure J_2 resp. 29.88 en 29.92 cc. 0.1 n jodium verbruikt, d.i. dus 2.99 cc. $\frac{1}{1}$ n. Nemen we ook hier aan, dat het dithiocarbonaat ontleedt in H_2S en COS , dan is:

$$\text{Zure } J_2 = 2c + 2d = 2.99.$$

In totaal zijn nu dus 8 bepalingen beschreven, waarbij we gekregen hebben een aantal vergelijkingen, dat ruim voldoende is om de 4 onbekenden daaruit op te lossen. Hieronder volgen alle verkregen cijfers in tabelvorm:

Bepaling:		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$a + 2b + 2c + 2d$	6.47	6.49
2°. tot. S.	$4c + 6d$	9.14	9.02
3°. a neutr. <i>ph.</i>	$a + b$	2.69	2.70
b neutr. J_2 .	$2c + 2d$	3.07	3.01
4°. a neutr. <i>ph</i> + $BaCl_2$	a	1.91	1.91
b neutr. J_2 .	$2c + 2d$	3.05	3.01
c carb.	2b	1.52	1.57
5°. neutr. <i>mr.</i>	$a + 2b + 2c + 2d$	6.47	6.49
6°. Zure J_2 .	$2c + 2d$	2.99	3.01

Om de 4 onbekenden te berekenen kunnen we met 4 vergelijkingen volstaan. Kiezen we hiertoe b.v.:

$$a + b = 2.69$$

$$a = 1.91$$

$$2c + 2d = 3.06$$

$$4c + 6d = 9.14,$$

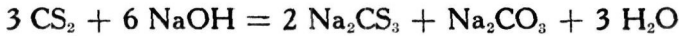
dan vinden we:	a = 1.91 ber.	1.91 m.mol.
	b = 0.78	0.79 m.mol.
	c = 0.02	0.00 m.mol.
	d = 1.51	1.51 m.mol.

We zien dat c, het dithiocarbonaat, praktisch 0 is.

De afwezigheid van dithiocarbonaat volgt verder nog uit onderstaande feiten:

1°. neutr. $J_2 = \text{zure } J_2 = \frac{1}{3} \text{ tot. S}$;

2°. het sodagehalte is gelijk aan het volgens de vergelijking:



berekende gehalte.

Er is dus alleen soda en *tri* gevormd en nu kunnen we uit de bekende hoeveelheden NaOH, Na_2CO_3 en CS_2 de eindsamenstelling berekenen. We vinden dan de cijfers, die in 2de kolom achter a, b en d zijn ingevuld. Men ziet, dat de overeenstemming zeer fraai is.

Met deze cijfers kunnen we nu natuurlijk ook alle titratie's berekenen. Deze waarden zijn ingevuld in de laatste kolom der tabel op de voorgaande pagina. Ook hier is de overeenstemming heel behoorlijk. Alleen is merkwaardig het vrij groote verschil tusschen zure en neutr. J_2 . Dit zal waarschijnlijk veroorzaakt zijn door een spoortje thiosulfaat, dat door oxydatie ontstaan is. Stel, dat hiervan x m.mol. aanwezig zijn, dan vinden we:

$$\text{neutr. } J_2 = 2d + x = 3.06$$

$$\text{zure } J_2 = 2d - 4x = 2.99$$

$$\text{Dus } 5x = 0.07.$$

$$x = 0.014 \text{ m.mol.}$$

Om een indruk te krijgen van de gemiddelde fout, die bij deze analyse optreedt, zullen we noemen:

$$\text{neutr. } \rho h = a + b = p.$$

$$\text{neutr. } \rho h + \text{BaCl}_2 = a = q.$$

$$\text{neutr. } J_2 = 2c + 2d = r.$$

$$\text{tot. S} = 4c + 6d = s.$$

Deze 4 bepalingen zijn namelijk de meest geschikte.

We vinden nu:

$$a = q$$

$$b = p - q$$

$$c = 1\frac{1}{2}r - \frac{1}{2}s$$

$$d = \frac{1}{2}s - r.$$

De mogelijke fout in c is dus het grootst, daar deze uit 2 termen samengesteld is en bovendien de grootste coëfficiënt bevat. De voor c gevonden waarde (0.02) ligt dus zeker beneden de analysefout.

Na de analysemethode beschreven te hebben, wil ik hier nog eenige analyse's van R.P.'s als voorbeelden laten volgen.

A. R.P. L. bereid uit 260.32 gr. natronloog met een overmaat CS_2 en eenige druppels turkschroodolie. Geruimen tijd laten rollen en na bezinken van de CS_2 afgeschonken en de vloeistof eenige malen met benzine uitgeschud om eventueel nog zwevende CS_2 te verwijderen.

Samenstelling der loog per 1 gr.: 4.624 m.mol. NaOH
0.021 m.mol. Na_2CO_3 .

Voor de analyse werden 30.79 gr. R.P. L verdund op $\frac{1}{4}$ L en telkens 25 cc. getitreerd. Deze bevatten volgens berekening:

$$b = 2.09 \text{ m.mol.}$$

$$d = 4.03 \text{ m.mol.}$$

Hierbij is dithiocarbonaat dus afwezig verondersteld.

Analyse:

Bepaling:		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$2b + 2d$	12.25	12.24
2°. tot. S.	$6d$	25.58	24.18
3°. a neutr. <i>ph.</i>	b	2.18	2.09
4°. a neutr. <i>ph</i> + $BaCl_2$	nihil	0.10	nihil
b neutr. J_2 .	$2d$	8.06	8.06
c carb.	$2b$	4.10	4.18
5°. neutr. <i>mr.</i>	$2b + 2d$	12.28	12.24
6°. Zure J_2 .	$2d$	8.00	8.06

We zien uit de neutr. $ph + BaCl_2$, dat nog niet absoluut alle NaOH omgezet is. Hierdoor zijn vanzelf de berekende waarden voor b en d iets te hoog. Hiermee rekening houdende is de overeenstemming uitstekend.

Alleen de tot. S-bepaling wijkt sterk af. (6% te hoog).

B. R.P. M. Dit werd bereid uit zeer zuivere grondstoffen, n.l. natrium hydricum puriss. e natrio „Merck” en versch gedestilleerde CS_2 , zonder toevoeging van eenige emulgator. Gebruikt werden 2333 gr. loog, die per 1 gr. bevatten 4.015 m.mol. NaOH en 0.040 m.mol. Na_2CO_3 en 118.8 gr. CS_2 .

Na 6 dagen rollen was alle CS_2 opgelost. Volgens berekening bevat dit R.P. per 5 gr.:

$$a = 12.74 \text{ m.mol.}$$

$$b = 1.26 \text{ m.mol.}$$

$$d = 2.13 \text{ m.mol.}$$

Di is dus weer afwezig verondersteld. Voor de analyse werden 50 gr. R.P. M op $\frac{1}{4}$ L verdund en hiervan 25 cc. getitreerd.

Hierin zijn dus 5 gr. R.P. aanwezig.

Analyse:

Bepaling:		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$a + 2b + 2d$	19.51	19.52
2°. tot. S.	$6d$	13.09	12.78
3°. a neutr. ph .	$a + b$	13.97	14.00
4°. a neutr. $ph + BaCl_2$	a	12.75	12.74
b neutr. J_2 .	$2d$	4.26	4.26
c carb.	$2b$	3.00	2.52
5°. neutr. mr .	$a + 2b + 2d$	19.49	19.52
6°. Zure J_2 .	$2d$	4.32	4.26

Over het geheel genomen is de overeenstemming zeer goed. De tot. S-bepaling is weer ruim 2% te hoog. Ook de carbonaatbepaling is veel te hoog, hetgeen dikwijls voorkomt.

HOOFDSTUK IV.

Reactieproduct uit Na_2S en CS_2 .

Hier verloopt de reactie veel eenvoudiger:



Bij de analyse zullen we hier dus voornamelijk rekening te houden hebben met Na_2S en Na_2CS_3 . Verder kunnen kleine hoeveelheden Na_2CO_3 en NaSH of NaOH aanwezig zijn. (De Na_2S -oplossing werd uit $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S}$ bereid). De eigenschappen van Na_2S zijn voldoende bekend:

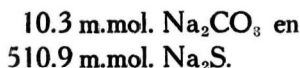
Het wordt door opkoken met zuur ontleed en door H_2O_2 in alkalisch milieu gemakkelijk tot Na_2SO_4 geoxydeerd, waarbij het aantal titreerbare Na-atomen met twee afneemt. Bij neutralisatie op *ph* gaat het over in NaSH , dat bij daaropvolgende jodiumtitratie 2 at. jodium verbruikt en aanleiding geeft tot zuurvorming:



Deze zuurvorming zou men kunnen gebruiken om het Na_2S te bepalen. De hiermee verkregen resultaten zijn echter zeer slecht.

Door BaCl_2 wordt Na_2S niet geprecipiteerd en bij neutralisatie op *mr* wordt het geheel ontleed. We zullen het Na_2S de letter *e* geven.

In 406.4 gr. natronloog, in totaal bevattende 1021.7 m.mol. NaOH en 10.3 m.mol. Na_2CO_3 , werd H_2S geleid. Volgens berekening zijn 17.4 gr. H_2S nodig om alle NaOH in Na_2S om te zetten. Zoodra deze gewichtsvermeerdering ingetreden was, werd de H_2S -stroom stopgezet. We hebben nu dus gekregen 423.8 gr. eener Na_2S -oplossing, die volgens berekening bevat:



Hoogstens kan een spoor NaOH of NaSH aanwezig zijn.

104.2 gr. dezer Na_2S -oplossing werden tot 1 L. verdund en hiervan 50 cc. getitreerd.

Deze bevatten volgens berekening:

$$b = 0.13 \text{ m.mol.}$$

$$e = 6.28 \text{ m.mol.}$$

Analyse:

Bepaling:		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$2b + 2e$	12.87	12.82
2°. tot. S	$2e$	12.65	12.56
3°. BaSO_4 -bepaling	$2e$	12.64	12.56
4°. Neutr. ph .	$b + e$	6.43	6.41
5°. uitgegoten overm. zure J_2	$2e$	12.65	12.56
6°. Zure J_2	$2e$	12.51	12.56
7°. neutr. $ph + \text{BaCl}_2$	e	6.31	6.28
8°. neutr. mr .	$2b + 2e$	12.83	12.82

De overeenstemming der gevonden en berekende waarden is zeer goed. Eventueel aanwezige sporen NaOH of NaSH kunnen we dus gerust verwaarloozen.

55.05 gr. dezer Na_2S -oplossing werden nu in een flesch samengebracht met 4.44 gr. CS_2 en na 2 dagen rollen was alle CS_2 opgelost. De reactie van CS_2 met Na_2S verloopt sneller dan die met NaOH .

Het zoo verkregen R.P. G werd daarna tot 1 L. verdund en telkens 25 cc. getitreerd.

Berekende samenstelling hiervan:

$$b = 0.04 \text{ m.mol.}$$

$$d = 1.46 \text{ m.mol.}$$

$$e = 0.20 \text{ m.mol.}$$

Analyse:

<i>Bepaling.</i>		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$2b + 2d + 2e$	3.38	3.40
2°. tot. S	$6d + 2e$	9.24	9.16
3°. a. neutr. <i>ph.</i>	b + e	0.25	0.24
b. neutr. J_2 .	$2d + 2e$	3.35	3.32
4°. a. neutr. <i>ph</i> + $BaCl_2$	e	0.20	0.20
5°. Zure J_2 .	$2d + 2e$	3.31	3.32

De overeenstemming is in dit geval buitengewoon mooi, hoewel de omslagen hier over het algemeen iets minder scherp zijn, dan bij een R.P. uit CS_2 en NaOH.

De tot. S-bepaling is weer 1% te hoog.

HOOFDSTUK V.

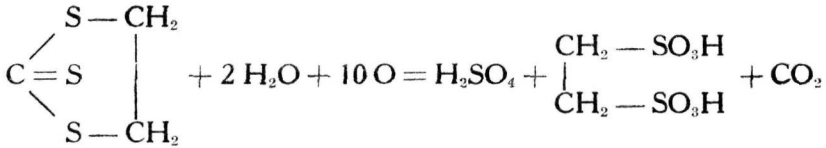
De totaal-zwavelbepaling en het onbekende zuur.

In de voorgaande bladzijden hebben we gezien, dat de titrimetrische totaal-zwavelbepaling onbetrouwbare resultaten geeft, meestal ca. 3% te hoog. De gravimetrische zwavelbepaling komt daarentegen veel te laag uit (8—10%).

Zoodra naast trithiocarbonaat ook dithiocarbonaat aanwezig is, kunnen we door een jodiumtitratie of langs anderen weg gemakkelijk bepalen de som van beide componenten ($2c + 2d$); om ze elk afzonderlijk te kunnen berekenen moeten we echter nog een tweede vergelijking in c en d hebben en hiervoor beschikken we alleen over de totaal S-bepaling ($4c + 6d$). Eenzelfde geval doet zich voor bij de bepaling naast elkaar van Na_2CS_3 , Na_2S en NaSH .

In de literatuur is over het bepalen van zwavel in trithiocarbonaat d.m.v. H_2O_2 in alkalisch milieu zeer weinig bekend. Alleen *Pedersen*²⁰⁾ deelt hierover iets mede. Deze onderzocht bij een groote reeks organische S-verbindingen, waar deze bepaling toegepast kon worden en waar niet. Het gevormde H_2SO_4 bepaalde hij gravimetrisch. Zoo heeft hij ook CS_2 onderzocht, door hiervan eenige druppels in alcohol op te lossen en een alkalische H_2O_2 -oplossing toe te voegen. Hij vond zoo het juiste S-gehalte en trok hieruit de conclusie, dat deze bepaling voor trithiocarbonaat goed bruikbaar is. Deze conclusie is echter onjuist, daar hij hier niet met thiocarbonaat, maar, tengevolge van de aanwezigheid van alcohol, met xanthogenaat te maken had. Verder heeft hij ook de methode toegepast op de aethyleenester van het trithiokoolzuur en vond hier slechts $\frac{1}{3}$ der S als H_2SO_4 . De rest was zeer waarschijnlijk overgegaan in het aethyleendisulfonzuur.

²⁰⁾ *Pedersen*. Z. f. Anal. Ch. 42. p. 406 (1903).



Deze ester lijkt mij echter een vrij ongunstig voorbeeld.

In de allereerste plaats werden alle factoren, die bij de S-bepaling in aanmerking komen, onafhankelijk gevarieerd, om na te gaan, of door een verandering in de uitvoering de fout te vermijden is. Hiervoor werd gebruikt het R.P. J, dat per 5 cc. een tot. S-gehalte bezat van 10.96 cc. $\frac{1}{1}$ n. De normale uitvoering der titrimetrische S-bepaling is hier de volgende: Verdun 5 cc. R.P. J met 100 cc. water en voeg 10 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en $2\frac{1}{2}$ cc. Perhydrol toe (het Perhydrol „Merck” zal ik in het vervolg met P aanduiden). Laat dan staan tot ontkleuring en kook even op. Voeg bij de warme vloeistof $7\frac{1}{2}$ cc. $\frac{1}{1}$ n zuur en kook het CO_2 uit. Titreer na afkoeling terug op *ph*.

I. In de eerste plaats werd gevarieerd de *verduunning*:

50 cc. water	tot. S 11.33	afw. 3.4%
100 cc. „	„ „ 11.28	„ 2.9%
150 cc. „	„ „ 11.35	„ 3.5%

II. *Hoeveelheid loog*.

5 cc. loog	tot. S 11.13	afw. 1.5%
10 cc. „	„ „ 11.21	„ 2.3%
15 cc. „	„ „ 11.17	„ 1.9%

Bij deze 3 bepalingen liet men de vloeistof na toevoeging van het P niet eerst ontkleuren, maar werd zij na eenige minuten opgekookt.

III. *Hoeveelheid P*.

$2\frac{1}{2}$ cc. P.	tot. S 11.28	afw. 2.9%
$2\frac{1}{2}$ cc. P.	„ „ 11.21	„ 2.3%
5 cc. P.	„ „ 11.44	„ 4.4%
5 cc. P.	„ „ 11.28	„ 2.9%

De 2de bepaling na 5 minuten, de 4de in het geheel niet opgekookt met loog en P (wel natuurlijk met zuur).

IV. Zuurovermaat.

7½ cc.	tot. S 11.28	afw. 2.9%
15 cc.	„ „ 11.33	„ 3.4%

De afwijkingen schommelen zeer onregelmatig tusschen 1.5 en 4.5%. Bepaalde conclusies zijn hieruit niet te trekken.

De verdunning heeft, volgens bovenstaande bepalingen, geen merkbaaren invloed. Alleen wanneer de concentratie al te hoog wordt, geeft de tot. S veel te lage waarden, hetgeen volgt uit onderstaande cijfers (R.P. x):

Totaalvolume	20 cc.	tot. S gev. 5.34	ber. 5.70: 6.3% te laag
„	70 cc.	„ „ 5.79	„ 5.70: 1.6% te hoog
„	120 cc.	„ „ 5.84	„ 5.70: 2.5% „
„	170 cc.	„ „ 5.86	„ 5.70: 2.8% „

Deze afwijking is van geheel anderen aard en wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de sterke temperatuurstijging, die bij groote concentratie optreedt, hetgeen volgt uit onderstaande proef:

25 cc. R.P. B werden verdund op 220 cc. en op de normale wijze geoxydeerd met 10 cc. P.

Tot. S gev. 22.90, ber. 22.65 (1.2% te hoog).

25 cc. R.P. B werden verdund op 220 cc. en tot het kookpunt verhit. Bij de kokende oplossing daarna 50 cc. 1 : 4 verdund P gedruppeld.

Tot. S gev. 21.45; ber. 22.65 (5.3% te laag).

Een dergelijke serie bepalingen werd uitgevoerd om den invloed van verschillende factoren op de gravimetrische S-bepaling na te gaan. Hiertoe werd gebruikt het R.P. B dat per 5 cc. bevatte 2.27 m.at. S.

1°. 25 cc. vermengd met 175 cc. H₂O, 20 cc. ¼ n loog en 10 cc. P. Laten staan tot ontkleuring, opgekookt en na afkoeling aangevuld op 250 cc. BaSO₄-bepaling in 100 cc. gaf 0.4796, 0.4807, 0.4830 en 0.4837 gr. BaSO₄, d.i. dus gemiddeld 2.06 m.at. S of 9.3% te laag.

2°. als 1°, maar de vloeistof na ontkleuring niet opgekookt.

Gevonden 0.4808 gr. BaSO₄ = 2.06 m.at. S. Dat is eveneens 9.3% te laag.

3°. als 1°, maar direct na toevoeging van het P opgekookt. Gevonden 0.4764 gr. BaSO₄ = 2.04 m.at. S. Hier dus 10.1% te laag.

4°. als 1°, maar 30 cc. $\frac{1}{1}$ n loog toegevoegd, in plaats van 20.
 Gevonden 0.4818 gr. $\text{BaSO}_4 = 2.06$ m.at. S. Dit is dus weer 9.3% te laag.

5°. als 1°, maar slechts geoxydeerd met 5 cc. P. Gevonden 0.4755 gr. BaSO_4 , d.i. 2.04 m.at. S. d.i. 10.1% te laag.

6°. 25 cc. R.P. B met 20 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en 175 cc. water bij kookhitte geoxydeerd met 50 cc. 1 : 4 verdund P. In 100 cc. gevonden 0.4713 gr. $\text{BaSO}_4 = 2.02$ at. S., d.i. 11.0% te laag.

In dit geval is dus ook de gravimetrische bepaling buitengewoon laag.

Een bepaalde invloed van een of anderen factor is niet te zien. De afwijking varieert tusschen 9 en 10%. Het is dus niet waarschijnlijk, dat we door verandering der omstandigheden met deze zwavelbepaling tot een juist resultaat kunnen komen.

Verder werd nagegaan, of andere oxydatiemiddelen betere resultaten geven. Hiertoe werden onderzocht broomloog en alkalisch permanganaat.

Met broomloog bleek de oxydatie al evenmin quantitatief te verlopen. Voor deze proeven werd gebruikt het R.P. N, bevattende per 10 cc. 2.30 m.at. S.

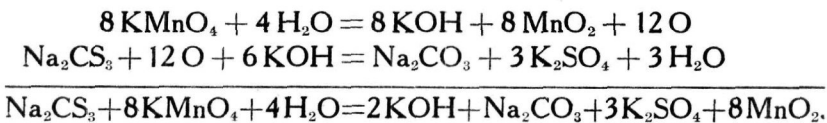
De broomloog werd bereid door 15 cc. (= 45 gr.) broom op te lossen in 100 cc. 15%-ige NaOH.

De oxydatie werd als volgt uitgevoerd:

10 cc. R.P. N werden vermengd met 10 cc. broomloog, waarbij de roode kleur oogenblikkelijk verdwijnt, en een half uur boven een klein vlammetje verwarmd. Daarna werd nog even opgekookt en tenslotte aangezuurd en het overtollige broom verjaagd. In de zoo verkregen vloeistof werd het H_2SO_4 met BaCl_2 geprecipiteerd. Aldus gevonden in twee gevallen 0.4745 resp. 0.4800 gr. BaSO_4 , d.i. gemiddeld 2.04 m.at. S. Dat is 11.3% te laag.

Bij een andere bepaling werden 10 cc. R.P. geoxydeerd met 25 cc. broomloog (d.i. dus meer dan 10 gr. Br. voor 2.3 m.at. S!) Hier gevonden 0.4980 gr. $\text{BaSO}_4 = 2.13$ m.at. S. Dus toch nog 7.4% te laag. Ook met broomloog is de oxydatie dus zeer onvolledig.

Met alkalisch permanganaat zijn de resultaten al niet beter. Theoretisch zal de oxydatie als volgt verlopen:



Daar 1 cc. $\frac{1}{1}$ n KMnO_4 $\frac{1}{5}$ m.mol. bevat, zijn dus voor 1 m.mol. Na_2CS_3 noodig 40 cc. $\frac{1}{1}$ n KMnO_4 . Volgens bovenstaande vergelijking is toevoeging van loog niet noodig, daar dit bij de reactie gevormd wordt.

Na afloop der oxydatie wordt de vloeistof aangezuurd en het afgescheiden bruinsteen opgelost in een kleine overmaat $\frac{1}{1}$ n oxaalzuur. De overmaat oxaalzuur wordt dan bepaald door terugtitreeren met KMnO_4 .

Stel we hebben geoxydeerd met p cc. KMnO_4 ,
het bruinsteen opgelost in q cc. oxaalzuur
en terugtitreerd r cc. KMnO_4 , alles $\frac{1}{1}$ n,
dan is het KMnO_4 -verbruik, $p - q + r$, gelijk aan 24 maal het aantal m.mol. Na_2CS_3 (= 24 d).

We hebben hier dus een zeer grooten omrekeningsfactor. Eerste vereischte is dus het werken met zeer verdunde R.P.-oplossingen.

Voor deze proeven werd gebruikt een verdunde oplossing van het R.P. J, bevattende per 10 cc.: 0.73 m.mol. Na_2CS_3 , dus 24 d = 17.52 (40 d = 29.2).

a. 10 cc. R.P. J na verdunning op 150 cc. even gekookt met 33 cc. KMnO_4 $\frac{1}{1}$ n. Dan aangezuurd met H_2SO_4 en 30 cc. $\frac{1}{1}$ n oxaalzuur toegevoegd. Teruggetitreerd 8.17 cc. KMnO_4 .

24 d = 11.17 i.p.v. 17.52 (36% te laag).

b. idem, maar voor de oxydatie eenige schepjes NaHCO_3 toegevoegd en geoxydeerd met 40 cc. KMnO_4 . 10 min. gekookt.

24 d = 14.10 i.p.v. 17.52 (19.5% te laag).

c. idem. 10 cc. $\frac{1}{1}$ n loog toegevoegd. Geoxydeerd met 33 cc. KMnO_4 . Even gekookt.

24 d = 14.42 i.p.v. 17.52 (17.5% te laag).

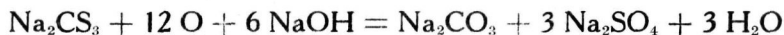
- d. idem. 25 cc. $\frac{1}{1}$ n loog toegevoegd. Even gekookt.
24 d = 15.21 i.p.v. 17.52 (13% te laag).
- e. idem. 20 cc. \pm 20%-ige loog toegevoegd. 5 min. gekookt.
24 d = 16.25 i.p.v. 17.52 (7.3% te laag).
- f. idem. Geoxydeerd met 40 cc. KMnO_4 . 10 min. gekookt
24 d = 17.20 i.p.v. 17.52 (1.8% te laag).
- g. 40 cc. KMnO_4 en 20 cc. 20%-ige loog op 150 cc. verdund en tot het kookpunt verhit. Daarna 10 cc. R.P. J toegevoegd en nog 10 min. gekookt.
24 d = 17.33 i.p.v. 17.52 (1.1% te laag).
- h. Geheel als g.
24 d = 17.06 i.p.v. 17.52 (2.6% te laag).
- i. Geheel als g.
24 d = 17.29 i.p.v. 17.52 (1.3% te laag).

We zien dus, dat voor de oxydatie van trithiocarbonaat met permanganaat in alkalisch milieu een overmaat KMnO_4 en een groote hoeveelheid loog noodig zijn. En dan nog zijn de resultaten 1.5—2% te laag. Ook deze methode is dus onbruikbaar.

KMnO_4 en broomloog geven dus geen betere resultaten dan alkalisch H_2O_2 . Een ander oxydatiemiddel te vinden is ook niet gemakkelijk. De zure oxydatiemiddelen komen niet in aanmerking, daar hierbij te veel gevaar optreedt voor ontwijken van H_2S en vooral CS_2 , en in alkalische oxydatiemiddelen is de keus niet groot. Daarom ben ik er toe overgegaan de oorzaak der afwijking bij de oxydatie met H_2O_2 op te sporen. We hebben gezien, dat de titrimetrische S-bepaling meestal 3% te hoog uitkomt, terwijl de gravimetrische resultaten geeft, die 9—10% te laag zijn. Niet lettende op de iets te hooge uitkomst der titrimetrische bepaling ben ik uitgegaan van de volgende praemissen: „De gravimetrische S-bepaling is 9—10% te laag, de titrimetrische is ongeveer goed. Dus gaat 9—10% der zwavel over in een zuur, dat per S-atoom 2-basisch is en een oplosbaar Ba-zout geeft. Bovendien moet dit een vrij sterk zuur zijn, daar het op mr titreerbaar is.”

In de allereerste plaats is nu nagegaan of de door de theorie ge-

eischte hoeveelheid carbonaat bij de oxydatie gevormd wordt. De oxydatie, die dan als volgt zou verlopen:



zou dus per 1 m.mol. Na_2CS_3 ook 1 m.mol. Na_2CO_3 moeten leveren. Het gevormde carbonaat is nu gemakkelijk volgens een vroeger reeds beschreven methode (zie pag. 13) te bepalen, daar de oplossing na oxydatie niets anders bevat dan NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , H_2O_2 en het Na-zout van het onbekende zuur, welk laatste zich t.o.v. van *ph* gedraagt als Na_2SO_4 . H_2O_2 kan eventueel door uitkoken verwijderd worden. Het Na_2CO_3 kunnen we nu uit 2 bepalingen berekenen.

1°. Opkoken met overmaat zuur en terugtitreeren op *ph*. We vinden dan $\text{NaOH} + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3$. Deze bepaling is eigenlijk identiek met de totaal S-bepaling.

2°. De vloeistof neutraliseeren op *ph* met BaCl_2 . We vinden dan NaOH alleen.

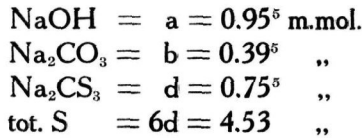
We kunnen deze beide bepalingen natuurlijk combineeren. We voegen na afloop der oxydatie BaCl_2 toe en titreeren na afkoeling met zuur op *ph*, stel noodig p cc. $\frac{1}{1} n$ zuur. Daarna koken we op met een bekende overmaat zuur (b.v. q cc. $\frac{1}{1} n$) en titreeren terug op *ph*. Stel hierbij verbruikt s cc. $\frac{1}{1} n$ loog.

Het aantal m.mol. aanwezig carbonaat is dan $\frac{1}{2} (q-s)$.

Weten we het carbonaatgehalte van het oorspronkelijke R.P., dan kunnen we dus het gevormde carbonaat berekenen. Bovendien kunnen we uit deze gegevens en het totaal alkaligehalte van het oorspronkelijke R.P. (t) het totaal S-gehalte berekenen: tot. $S = t - p - q + s$.

Bij het uitvoeren dezer bepalingen bleek al direct, dat veel minder carbonaat gevormd wordt, dan de theorie eischt, maar tevens deed zich hierbij een ander eigenaardig verschijnsel voor, n.l. dat de volgens bovenbeschreven methode uitgevoerde tot. S-bepaling, dus met toevoeging van BaCl_2 na de oxydatie, een merkbaar hooger resultaat geeft, dan de normale tot. S-bepaling.

Deze bepalingen werden uitgevoerd met R.P. B, bevattende per 5 cc.:



Na oxydatie moeten dus theoretisch aanwezig zijn $0.39^5 + 0.75^5 = 1.15$ m.mol. carbonaat. De bepalingen werden als volgt uitgevoerd:

a. 25 cc. R.P. B met 175 cc. water, 20 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en 10 cc. P laten staan tot ontkleuring, opgekookt en na afkoeling tot 250 cc. aangevuld. In 50 cc. daarvan werden dan verricht:

1°. Een gewone titrimetrische S-bepaling.

2°. a. Een carbonaatbepaling.

b. Een S-bepaling na toevoeging van BaCl_2 .

Naast ten 2°. werd een blanco-bepaling opgezet om een correctie in het gevonden carbonaatgehalte te kunnen aanbrengen voor uit de lucht of de vlamgassen opgenomen CO_2 .

Gevonden: gewone S-bepaling: 4.56, 4.59.
Carbonaatbepaling: 0.58, 0.52.
S-bepaling met BaCl_2 : 4.77, 4.83.

b. als a, maar de oxydatie geheel in de koude laten verlopen.

Gevonden: gewone S-bepaling: 4.57.
Carbonaatbepaling: 0.58.
S-bepaling met BaCl_2 : 4.77.

c. als a, maar niet eerst laten ontkleuren. Direct na toevoeging van het P verhit.

Gevonden: gewone S-bepaling: 4.58.
Carbonaatbepaling: 0.58.
S-bepaling met BaCl_2 : 4.72.

d. als a, maar 30 cc. loog toegevoegd.

Gevonden: gewone S-bepaling: 4.61.
Carbonaatbepaling: 0.63.
S-bepaling met BaCl_2 : 4.76.

e. als a, maar geoxydeerd met slechts 5 cc. P.

Gevonden: gewone S-bepaling: 4.57.

Carbonaatbepaling: 0.58.

S-bepaling met BaCl_2 : 4.76.

Gemiddeld dus gevonden:

Gewone S-bepaling: 4.58 i.p.v. 4.53 (1.1% te hoog).

Carbonaatbepaling: 0.58 i.p.v. 1.15.

S-bepaling met BaCl_2 : 4.77 i.p.v. 4.53 (5.2% te hoog).

De carbonaatbepaling is dus gemiddeld 0.57 m.mol. te laag.

In plaats van de 0.75^5 m.mol. carbonaat, die uit het tri gevormd kunnen worden, ontstaan er dus slechts 0.18^5 . De rest der C-atomen zit dus waarschijnlijk in het onbekende zuur. Hoe staat het nu met de verhouding van C- en S-atomen in dat zuur? Gemiddeld gaat $9\frac{1}{2}\%$ der S-atomen daarin over, d.i. dus hier 0.21^5 at. Van de C-atomen gaan er hier 0.57 in het onbekende zuur over. Dat is dus een verhouding 1 S op 2.65 C.

Deze cijfers hebben echter niet veel waarde door de afwijking in de S-bepaling met toevoeging van BaCl_2 na de oxydatie. Dit moet dus in de allereerste plaats uitgezocht worden.

Deze afwijking wordt dus veroorzaakt, doordat het BaCl_2 een of andere stof uit de oplossing wegneemt, die anders door opkoken met zuur geneutraliseerd zou worden.

In de eerste plaats heb ik hier gedacht aan het conserveermiddel van het Perhydrol. Dit bleek echter niet de oorzaak te zijn. Een met Na_2O_2 geoxydeerd R.P. vertoonde de afwijking eveneens, terwijl ook met het gewone 30%-ige H_2O_2 uit den handel, dat dikwijls sterk zuur is, een afwijking van dezelfde grootte ontstond.

Kiezelsuur bleek evenmin de oorzaak te zijn. Indien dit met BaCl_2 een onoplosbaar Ba-silicaat vormt, dat ook niet door opkoken met overmaat zuur ontleedt, zal dit natuurlijk de gewenschte afwijking tengevolge hebben, daar Na-silicaat geheel als NaOH titreerbaar is.

Nu zijn in de meeste R.P.'s wel zoodanige hoeveelheden kiezelsuur aanwezig, als volgens bovenstaande theorie geëischt worden om een afwijking van de gevonden grootte-orde te geven, maar toch kan dit ook niet de juiste verklaring zijn. Het in alkalisch milieu moeilijk oplos-

bare Ba-silicaat wordt door verdund zuur gemakkelijk ontleed en is zelfs op *ph* titreerbaar, hoewel zeer onscherp. Voegt men aan een R.P. wat waterglas toe, dan wordt de afwijking niet grooter.

Door den invloed van een of andere onzuiverheid is de afwijking dus niet te verklaren. Het bleek dan ook, dat een oplossing bereid uit chemisch zuiver NaOH, Na₂CO₃ en Na₂SO₄ dezelfde afwijking vertoont. Voegen we bij een dergelijke oplossing een overmaat BaCl₂ en neutraliseeren dan op *ph*, dan vinden we minder NaOH, dan aanwezig is. Hetzelfde verschijnsel doet zich voor bij een oplossing, die alleen NaOH en Na₂SO₄ bevat.

Om den aard der afwijking precies vast te stellen, werd met een Na₂SO₄-NaOH-oplossing een groote serie bepalingen verricht, om aldus te kunnen nagaan, welke factoren invloed hebben op de grootte der afwijking. Gebruikt werd een oplossing van 200 gr. Na₂SO₄. 10 aq in 1 L. water en indien niet anders vermeld is, werden de bepalingen als volgt uitgevoerd:

10 cc. Na₂SO₄-oplossing werden met 100 cc. water, 2 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en $2\frac{1}{2}$ cc. Perhydrol aan den kook gebracht, daarna 15 cc. $\frac{1}{1}$ n BaCl₂ en 5 cc. $\frac{1}{1}$ n zuur toegevoegd, nog even opgekookt en na afkoeling teruggetitreerd met $\frac{1}{1}$ n loog op *ph*. Theoretisch zijn hiervoor noodig 3 cc. loog en indien geen BaCl₂ aanwezig is, vinden we dit ook precies. Zoodra we echter BaCl₂ toevoegen is aanmerkelijk meer dan 3 cc. noodig, zooals blijkt uit de volgende tabel, waarin alle bepalingen vereenigd zijn. De opgegeven cijfers zijn steeds het gemiddelde van twee of meer bepalingen.

Na ₂ SO ₄ - opl.	H ₂ O	NaOH	P	BaCl ₂	HCl	Meer- verbr.	Opmerkingen.
---	------------------	------	---	-------------------	-----	-----------------	--------------

A. „Normale” hoeveelheden der stoffen.

10	100	2	—	15	5	0.28	} BaCl ₂ in de koude toegevoegd.
10	100	2	$2\frac{1}{2}$	15	5	0.42	
10	100	2	—	15	5	0.09	
10	100	2	$2\frac{1}{2}$	15	5	0.19	

Na_2SO_4 - opl.	H_2O	NaOH	P	BaCl_2	HCl	Meer- verbr.	Opmerkingen.
------------------------------------	----------------------	---------------	---	-----------------	--------------	-----------------	--------------

B. *Variatie der hoeveelheid Na_2SO_4 .*

1	100	2	—	15	5	0.10
5	100	2	—	15	5	0.20
10	100	2	—	15	5	0.28

C. *Variatie der hoeveelheid loog (zuurovermaat constant).*

10	100	0	—	15	3	0.03
10	100	2	—	15	5	0.27
10	100	10	—	15	13	0.43
10	100	25	—	15	28	0.60

D. *Variatie der verdunning.*

10	50	2	—	15	5	0.19
10	100	2	—	15	5	0.27
10	250	2	—	15	5	0.29

E. *Variatie der zuurovermaat.*

10	100	2	—	15	$2\frac{1}{2}$	0.27
10	100	2	—	15	5	0.28
10	100	2	—	15	25	0.25

F. *Variatie der hoeveelheid BaCl_2 .*

10	100	2	—	15	5	0.28
10	100	2	—	30	5	0.28

G. *Variatie der temperatuur, waarbij het BaCl_2 toegevoegd werd.*

10	100	2	—	15	5	0.00	} $T = 7.5^\circ \text{ C.}$
10	100	2	$2\frac{1}{2}$	15	5	0.14	
10	100	2	—	15	5	0.10	
10	100	2	$2\frac{1}{2}$	15	5	0.25	} $T = 40^\circ \text{ C.}$
10	100	2	—	15	5	0.18	
10	100	2	$2\frac{1}{2}$	15	5	0.47	} $T = 75^\circ \text{ C.}$
10	100	2	—	15	5	0.27	
10	100	2	$2\frac{1}{2}$	15	5	0.44	} $T = 100^\circ \text{ C.}$

Na_2SO_4 - opl.	H_2O	NaOH	P	BaCl_2	HCl	Meer- verbr.	Opmerkingen.
------------------------------------	----------------------	---------------	---	-----------------	--------------	-----------------	--------------

H. *Variatie der hoeveelheid P.*

10	100	2	$\frac{1}{2}$	15	5	0.36
10	100	2	1	15	5	0.45
10	100	2	2	15	5	0.41
10	100	2	3	15	5	0.43
10	100	2	5	15	5	0.40
10	100	2	10	15	5	0.44

Uit deze cijfers valt het volgende af te leiden. De afwijking treedt alleen op in alkalisch milieu (C). De afwijking stijgt met de hoeveelheid Na_2SO_4 (B), de loogconcentratie (C) en de verdunning (D). De stijging der afwijking is echter niet evenredig met de verandering van bovengenoemde factoren, maar streeft naar een maximum. Is H_2O_2 aanwezig, dan is de afwijking steeds hoger dan zonder H_2O_2 . De hoeveelheid P heeft echter geen invloed. Zeer veel invloed heeft de temperatuur, waarbij het BaCl_2 toegevoegd wordt. Bij lage temperatuur is de afwijking veel kleiner dan bij hogere temperatuur.

Deze verschijnselen kunnen we alleen verklaren, door aan te nemen, dat het in alkalisch milieu geprecipiteerde BaSO_4 NaOH of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ adsorbeert of occludeert of dat basisch BaSO_4 gevormd wordt. Welke van deze verklaringen de juiste is, is moeilijk uit te maken. De adsorptie op zichzelf is hier niet vreemd, maar dat deze zoo krachtig is, dat ze zelfs door opkoken met overmaat zuur niet teniet gedaan wordt, is minder vanzelfsprekend.

Dat deze verklaring de juiste is, kan bewezen worden, door aan te toonen, dat het in alkalisch milieu neergeslagen BaSO_4 zwaarder is, dan het in zure omgeving geprecipiteerde.

A. 5 cc. Na_2SO_4 -oplossing met BaCl_2 geprecipiteerd na toevoeging van 25 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en 28 cc. $\frac{1}{1}$ n HCl .

Gevonden: 0.7879 gr. BaSO_4 .

B. BaSO_4 kokend geprecipiteerd na toevoeging van 25 cc. $\frac{1}{1}$ n loog, daarna nog even opgekookt met 28 cc. $\frac{1}{1}$ n zuur.

Gevonden: 0.8168 en 0.8121 gr. BaSO_4 .

Gemiddeld is dit dus 27 m.gr. hooger (3.5% !)

Is naast NaOH en Na_2SO_4 nog soda aanwezig, dan blijkt de afwijking sterk afhankelijk te zijn van de verhouding $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Nemen we nu weer steeds dezelfde hoeveelheden, als bij de vorige bepalingen, dan vinden we:

m.mol Na_2SO_4	m.mol. Na_2CO_3	Afw.
6	0	0.30
6	$\frac{1}{2}$	0.82
6	1	1.28
6	$1\frac{1}{2}$	0.76
6	2	0.41
6	3	0.26
6	5	0.27

Bij de verhouding 6 op 1 treedt dus de grootste afwijking op. In geoxydeerd R.P. hebben we, zooals later zal blijken (pag. 44), ongeveer 3 m.mol. Na_2SO_4 op 1 m.mol. Na_2CO_3 . De aanwezigheid van soda maakt de questie zooveel ingewikkelder, dat ik ervan afgezien heb, dit verder uit te zoeken.

De oorzaak der afwijking is nu dus gevonden en hiermede is tevens gebleken, dat de op pag. 35 beschreven methode om Na_2CO_3 in een geoxydeerd R.P. te bepalen foutieve uitkomsten moet geven. Vervangen we BaCl_2 door SrCl_2 of CaCl_2 , dan worden de resultaten niet beter. Een oplossing met daarin zwevend SrCO_3 kan behoorlijk scherp op *ph* geneutraliseerd worden, maar SrSO_4 adsorbeert ook loog. CaSO_4 doet dit niet, maar CaCO_3 -suspensie reageert alkalisch op *ph* en is dus niet behoorlijk te titreeren. We moeten dus naar een andere werkwijze omzien.

De eenvoudigste weg is nu de geoxydeerde vloeistof na aanzuren uit te koken en het ontwijkende CO_2 op te vangen in een bekende

hoeveelheid barythoudende loog, die, na toevoeging van nog wat BaCl_2 , teruggetitreerd wordt op *ph*. De vermindering in alkaliteit geeft de hoeveelheid CO_2 aan. Voor deze proeven werd gebruikt het R.P. D, bevattende per 75 cc.:

$$\text{NaOH} = a = 7.38 \text{ m.mol.}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = b = 4.80 \text{ m.mol.}$$

$$\text{Na}_2\text{CS}_3 = d = 8.67 \text{ m.mol.}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \quad 0.16 \text{ m.mol.}$$

(verontreiniging in de voor de bereiding gebruikte loog).

Na volledige oxydatie moeten dus aanwezig zijn:

$$13.47 \text{ m.mol. Na}_2\text{CO}_3 \text{ en}$$

$$26.17 \text{ m.mol. Na}_2\text{SO}_4.$$

In een met natronkalkbuis gesloten kolf werden 75 cc. R.P. D met 45 cc. $\frac{1}{1}$ n loog op $\frac{1}{2}$ L. verdund en $12\frac{1}{2}$ cc. neutraal Perhydrol toegevoegd. Na ontkleuring werd de overmaat P uitgekookt en de kolf met een terugvloeiakoeler verbonden. Door een druppeltrechter werd 50 cc. $\frac{1}{1}$ n zuur toegevoegd en de vloeistof gedurende ongeveer $\frac{1}{2}$ uur gekookt onder doorleiden van CO_2 -vrije lucht. De uit den koeler ontwijkende gassen werden geleid in 2 waschflesschen met resp. 25 en 10 cc. ongeveer 1.25 n barythoudende NaOH. Nadat alle CO_2 uitgekookt was, werd de loog uit de beide waschflesschen vereenigd en na toevoeging van 40 cc. BaCl_2 geneutraliseerd op *ph*. Noodig 27.40 cc. $\frac{1}{1}$ n zuur. De vloeistof in de kolf werd ook teruggetitreerd op *ph*. Verbruik 24.05 cc. $\frac{1}{1}$ n loog, dus tot. $S = 34.32 + 45 - 50 + 24.05 = 53.37$ i.p.v. 52.02, d.i. dus 2.6% te hoog.

Daarna werd in $\frac{1}{20}$ deel een sulfaat-bepaling verricht. Gevonden 0.2754 gr. BaSO_4 . In totaal dus 5.508 gr. of 23.58 m.mol.

Naast deze bepaling werd een blanco opgezet met precies dezelfde hoeveelheden. Hier was voor het neutraliseeren op *ph* der absorptieloog noodig 43.51 cc. $\frac{1}{1}$ n zuur. Het sulfaat-gehalte der blanco was te verwaarloozen.

Door het CO_2 is dus gebonden $43.51 - 27.40 = 16.11$ cc. $\frac{1}{1}$ n loog. Er zijn dus 8.06 m.mol. Na_2CO_3 gevormd, terwijl door de theorie geëischt wordt 13.47 m.mol. Er zijn dus 5.41 m.mol. Na_2CO_3 te weinig

gevormd, (d.i. 62.4% van het aanwezige Na_2CS_3). Verder zijn gevonden 23.58 m.mol. Na_2SO_4 , terwijl berekend was 26.17 m.mol., d.i. dus 2.59 m.mol. te weinig (9.9% der S-atomen).

De verhouding van te weinig gevonden carbonaat en sulfaat is dus als:

$$5.41 : 2.59 \text{ of} \\ \mathbf{2.09 : 1.}$$

Precies dezelfde bepaling werd nog eens herhaald. Hierbij gevonden:

Tot. S. 53.47 i.p.v. 52.02 (2.8% te hoog).

Aanwezig carbonaat 8.10 m.mol.

Aanwezig sulfaat 23.55 m.mol.

Te weinig gevormd carbonaat 5.37 m.mol. (d.i. 61.9% van het Na_2CS_3).

Te weinig gevormd sulfaat 2.62 m.mol. (d.i. 10.0% van het aantal S-atomen).

Verhouding C : S = **2.05 : 1.**

Dezelfde bepaling werd nog verricht in twee andere R.P.'s, beide keeren in duplo.

R.P. H: Te weinig carbonaat: 63.1%

„ „ sulfaat: 10.2%

Titrimetrische S-bepaling: 2.7% te hoog.

Verhouding C : S = **2.07 : 1.**

R.P. I: Te weinig carbonaat: 57.4%

„ „ sulfaat: 9.8%

Titrimetrische S-bepaling: 2.9% te hoog.

Verhouding C : S = **1.96 : 1.**

Als gemiddelde van 6 bepalingen vinden we hier dus:

Te weinig carbonaat: 60.9%.

Te weinig sulfaat: 10.0%.

Titrimetrische S-bepaling: 2.8% te hoog.

Verhouding C : S = **2.03 : 1.**

Het onbekende zuur, aannemend, dat we werkelijk slechts met één zuur te doen hebben, bevat dus 2 C-atomen op 1 S-atoom. Verder

weten we al, dat het twee-basisch is. Het moet dus onderstaande formule hebben:



waarin alleen het aantal zuurstof-atomen nog onbekend is.

Ter vaststelling van x is kennis van het moleculairgewicht voldoende. Hierbij kunnen we uitgaan van het volgende principe:

Oxydeer een bepaalde hoeveelheid van een R.P. van bekende samenstelling en bepaal in een aliquot deel hoeveel sulfaat er gevormd is. We weten dan precies hoeveel S-atomen in onbekend zuur overgegaan zijn en dus ook hoeveel m.mol. van dit zuur gevormd zijn. De rest der Na-atomen is als NaOH en Na_2CO_3 aanwezig, die met HCl in NaCl omgezet kunnen worden. We weten nu dus precies hoeveel m.mol. van elk dezer drie zouten aanwezig zijn. Weten we nu ook het gewicht van het zoutmengsel, dan kunnen we daaruit het M.G. van het onbekende zuur berekenen. Dit gewicht kunnen we bepalen door een ander aliquot deel in te dampen en de zouten tot constant gewicht te drogen.

Aan deze methode kleeft in de eerste plaats het bezwaar, dat de hoeveelheid Na-zout van het onbekende zuur gering is t.o.v. de andere zouten. Nemen we eens het gunstigste geval, n.l. een R.P. met d m.mol. Na_2CS_3 , waarin dan minstens aanwezig zijn $\frac{1}{2} d$ m.mol. Na_2CO_3 en precies voldoende NaOH om de bij de oxydatie gevormde zuren te kunnen binden. 10% der S gaat over in onbekend zuur, dus daarvan ontstaan $0.3 d$ m.mol. naast $2.7 d$ m.mol. Na_2SO_4 . Verder komen $0.6 d$ m.mol. C in het onbekende zuur en $0.4 d$ m.mol. vormen soda, die met het reeds aanwezig $0.5 d$ m.mol. in NaCl worden omgezet. Er zijn dus na de oxydatie aanwezig:

- 1 m.mol. Na-zout van het onbekende zuur,
- op 9 m.mol. Na_2SO_4 en
- 3 m.mol. NaCl.

Een andere moeilijkheid is de aanwezigheid van merkbare hoeveelheden SiO_2 . Zoals bekend is, kan SiO_2 slechts volkomen onoplosbaar gemaakt worden door eenige malen indampen met geconcentreerd HCl, gevolgd door verhitten op 130°C . Nu is het onbekende zuur niet bestand tegen indampen met geconcentreerd HCl. Het wordt daarbij langzamerhand ontleed onder vorming van H_2SO_4 . Een oplossing,

waarin 0.28 m.at. S als onbekend zuur aanwezig waren, werd drooggedampt en het residu nog drie maal met eenige cc. geconcentreerd zoutzuur ingedampt. Na oplossen in verdund HCl en affiltreren van het SiO_2 werd het gevormde H_2SO_4 met BaCl_2 geprecipiteerd. Gevonden 12.8 m.gr. BaSO_4 , afkomstig uit 0.055 m.at. S. Ongeveer 20% van het onbekende zuur is dus ontleed.

Het indampen der geoxydeerde vloeistof moet dus in neutraal milieu geschieden, waarbij niet alle SiO_2 afgescheiden wordt. We moeten dan in het verkregen gedroogde zoutmengsel een SiO_2 -bepaling verrichten en hiervoor een correctie aanbrenge. Tegen verhitting is het onbekende zuur vrij goed bestand. Zelfs na verwarming op 200°C . kon geen ontleding worden vastgesteld.

Tenslotte moet nog rekening gehouden worden met het NaCl- en Na_2SO_4 -gehalte van het gebruikte R.P. en met het conserveermiddel en den zuurgraad van het P. (8.8 m.gr. conserveermiddel per 25 cc.; zuurgraad 0.75 cc. $\frac{1}{1}$ n per 25 cc.).

Bij deze werkwijze zijn de omstandigheden dus zoo ongunstig en moeten zooveel correctie's worden aangebracht, dat men van te voren al niet veel van de resultaten kan verwachten. Bij drie bepalingen werden dan ook waarden voor het M.G. van het onbekende zuur gevonden, die varieerden van 157 tot 283. Deze cijfers varieeren zoo sterk, dat ik de bedoelde bepalingen maar niet in details zal mededeelen.

Deze methode geeft dus geen bruikbare resultaten. Daarom heb ik eerst getracht langs anderen weg zooveel mogelijk van het onbekende zuur te weten te komen.

In de eerste plaats bleek een oplossing van het onbekende zuur geen neerslagen te geven met zouten van zware metalen, zoodat het dus niet mogelijk is het zuur langs dien weg af te scheiden.

Verder werd nagegaan, op welke wijze alle S uit het onbekende zuur weer in sulfaat is om te zetten. We weten al dat dit kan gebeuren met Eschka-mengsel. Eveneens, hoewel zeer langzaam, met geconcentreerd HCl. Wat gebeurt nu bij verhitting of smelten met soda?

Deze bepalingen werden uitgevoerd met het bij de op deze en voorgaande pagina beschreven bepalingen verkregen droge zoutmengsel met een bekend gehalte aan onbekend zuur.

Bij verhitting op 200° C. werd geen sulfaat gevormd.

Door verhitting op 250 à 300° C. gedurende 1 uur werd ca. 10% der S als sulfaat teruggevonden.

Door smelten van het zoutmengsel in een Pt-kroes gedurende 5 minuten ging 85% der S in sulfaat over.

Door smelten met soda gaat ook ongeveer 85% der zwavel in sulfaat over. Oxydeeren we echter de waterige oplossing der smelt met H_2O_2 , dan wordt, evenals na smelten met Eschka-mengsel de S quantitatief in sulfaat overgevoerd. Hetzelfde gebeurt door smelten met soda-salpeter.

Om de S van het onbekende zuur quantitatief in sulfaat om te zetten, moet dus niet alleen sterk verhit, maar ook geoxydeerd worden.

Zoover gekomen bleek echter langs geheel anderen weg, dat de tot nu toe gestelde praemisse, dat wij hier te doen hebben met één zuur („onbekend zuur”) onjuist was.

Hierbij werd uitgegaan van *bariumtrithiocarbonaat*. Oxydeeren we dit in een, een overmaat $Ba(OH)_2$ bevattende oplossing, dan zullen gevormd worden $BaSO_4$, $BaCO_3$ en het Ba-zout van het onbekende zuur. Van deze drie is alleen het laatste in water oplosbaar. Leiden we na afloop der oxydatie CO_2 in de vloeistof, dan gaat het nog aanwezige vrije $Ba(OH)_2$ in carbonaat over en slaat neer. De oplossing bevat dan alleen het Ba-zout van het onbekende zuur, wat dus door indampen kan worden afgescheiden.

Het $BaCS_3$ werd bereid volgens het voorschrift van Blitz.

24 gr. $Ba(OH)_2 \cdot 8aq$ werden opgelost in 75 cc. heet water en na filtratie verzadigd met H_2S bij 65° C. Bij de verkregen vloeistof werd nog een zelfde hoeveelheid $Ba(OH)_2$ -oplossing gevoegd en het geheel nog eens gefiltreerd ter verwijdering van een geringe hoeveelheid zwart neerslag, waarschijnlijk FeS . De oplossing werd daarna voorzichtig tot ongeveer 45° C. afgekoeld en geschud met 10 cc. zuivere CS_2 . Hierbij ontstaat direct een zwaar, zandig, geel neerslag en na eenige uren is alle CS_2 verdwenen. Het verkregen $BaCS_3$ werd afgezogen, achtereenvolgens uitgewassen met ijskoud water, 50%-ige alcohol, 95%-ige alcohol, alcohol-aether en ten slotte in vacuum gedroogd. Zoo

werden verkregen 27 gr. van een zwaar, kanariegeel poeder, dat in water met roode kleur oplost. Bij 0° C. lost in 100 dln. water ruim 1 dl. BaCS₃ op.

Analyse van het verkregen BaCS₃.

0.2515 gr. werden opgelost in water, met eenige druppels $\frac{1}{2}$ n zuur op *ph* geneutraliseerd en met 0.1 n J₂ getitreerd. Verbruik 19.50 cc. Gehalte 95.2%. Idem voor 0.4838 gr. BaCS₃ 37.35 cc. 0.1 n J₂. Gehalte 94.8%.

Gehalte dus gemiddeld 95.0%. De rest bestaat waarschijnlijk uit BaCO₃ (het preparaat lost niet volkomen helder in water op) en Ba(OH)₂.

Later werd de bereiding van dit preparaat nog eens op 4 maal zoo groote schaal herhaald. Hierbij werden verkregen 101 gr. BaCS₃ van 94.5% zuiverheid.

In de allereerste plaats moest nu worden nagegaan, of bij de oxydatie van BaCS₃ met H₂O₂ ook „onbekend zuur” gevormd wordt. Hiertoe werden 516 m.gr. BaCS₃ d.i. 2 m.mol. opgelost in 90 cc. 0.156 n Ba(OH)₂ en iets water en met 3 cc. Perhydrol geoxydeerd. Direct nam de oplossing een gele kleur aan en ontstond er een wit neerslag. De temperatuur steeg van 20 tot 40° C. Nadat de vloeistof ontkleurd was werd nog even opgekookt en daarna CO₂ ingeleid tot de oplossing neutraal reageerde op *ph*. Na filtratie werd de overmaat CO₂ uitgekookt, waarbij weer een geringe hoeveelheid BaCO₃ neersloeg, door ontleding van Ba(HCO₃)₂. Ook dit werd afgefiltreerd. Het filtraat kan nu niets anders bevatten dan het Ba-zout van het onbekende zuur. Om na te gaan of dit aanwezig is en hoeveel er gevormd is werd in het filtraat gravimetrisch het Ba bepaald. Gevonden 112.5 m.gr. BaSO₄, d.i. 0.477 m.mol.

Aannemende, dat het „onbekende zuur” de samenstelling H₂C₂SO_x heeft, is hier dus iets minder dan 8% der zwavel in onbekend zuur overgegaan. Later zal blijken, dat de boven aangenomen veronderstelling onjuist is en dat één Ba-atoom in het filtraat slechts overeenkomt met $\frac{2}{3}$ S-atoom, dat niet tot H₂SO₄ geoxydeerd is. Er is dus maar ongeveer 5.3% S in „onbekend zuur” overgegaan, terwijl dit bij Na₂CS₃ steeds ongeveer 9% bedroeg. Het cijfer van 5.3% zegt echter

niet veel, daar een groot deel van het „onbekende zuur” door het bij de oxydatie ontstane BaCO_3 ingesloten kan zijn.

Om het „onbekende zuur” af te scheiden werden 19.5 gr. BaCS_3 opgelost in 2 L. water en vermengd met 80 gr. baryt, opgelost in 250 cc. heet water. Met ijs werd de temperatuur op ongeveer 5°C . gebracht en daarna 100 cc. Perhydrol toegevoegd. De temperatuur steeg bij de oxydatie tot 35 à 40°C . Nadat de gele kleur verdwenen was, werd de vloeistof opgekookt om de overmaat Perhydrol te verwijderen en daarna met CO_2 verzadigd. Het neerslag van BaSO_4 en BaCO_3 werd afgefiltreerd en het filtraat opgekookt om het opgelost gebleven $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ te verwijderen. De oxydatie werd nog eens met eenzelfde hoeveelheid BaCS_3 herhaald en de filtraten gezamenlijk boven de vrije vlam tot een kleine 100 cc. ingedampt. De oplossing blijft hierbij helder en neutraal. Bij afkoelen kristalliseerde hieruit een vrij groote hoeveelheid stof in mooie glanzende kristallen. Deze werden afgezogen, gewasschen met water, alcohol en aether en bij 100°C . gedroogd. Dit zout zal in het vervolg genoemd worden het Ba-zout I. Het bestond uit een mengsel van plaatjes en naalden en was sterk dubbelbrekend.

Het filtraat, dat nog een groote hoeveelheid Ba bleek te bevatten, werd geheel drooggedampt, waarbij verkregen werd een Ba-zout II, kristalliseerende in naalden.

Dit Ba-zout II, dat geel gekleurd was en zeer gemakkelijk in water oploste, werd omgekristalliseerd, door bij de geconcentreerde waterige oplossing alcohol te voegen, waarin het zout onoplosbaar is. Na 2 maal omkristalliseeren en drogen bij 100°C . was het zout zuiver wit en bestond uit fijne, sterk dubbelbrekende naalden. Het gewicht bedroeg 2.75 gr. Bij verhitting verkoolde het zout. Een proefje werd samengesmolten met een stukje natrium. De smelt, met een druppel water op een zilveren munt gebracht, gaf geen Heparreactie en ook met Pb-acetaat was geen zwavel aan te toonen. Het Ba-zout II bevat dus geen zwavel.

De waterige oplossing van het zout bezat sterk reduceerende eigenschappen. Het reduceerde HgCl_2 tot HgCl en AgNO_3 tot Ag . Zeer waarschijnlijk is het zout II dus Ba-formiaat. Om dit te bewijzen werd het Ba-gehalte bepaald door een afgewogen hoeveelheid af te rooken met H_2SO_4 . Hierbij trad geen verkoling op.

244.1 m.gr. zout II leverden zoo 247.7 m.gr. BaSO_4 .

Hieruit volgt voor het Ba-gehalte 59.8%.

Berekend voor $(\text{HCOO})_2\text{Ba}$ 60.4%.

Dit stemt dus heel goed overeen.

Ten overvloede werd Ba-formiaat bereid uit mierenzuur en baryt en de daaruit verkregen kristallen waren identiek met de kristallen van het zout II.

Nu moet alleen nog bewezen worden, dat mierenzuur bestand is tegen alkalisch H_2O_2 . Hiervoor werd een mierenzuuroplossing gebruikt, die per 25 cc. verbruikte 23.95 cc. $\frac{1}{1}$ n loog.

25 cc. dezer oplossing werden gedurende eenige minuten gekookt met 30 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en $2\frac{1}{2}$ cc. H_2O_2 . Daarna nog even opgekookt met 30 cc. $\frac{1}{1}$ n zuur en na afkoeling teruggetitreerd. Verbruikt werd in twee gevallen 23.60 en 23.00 cc. $\frac{1}{1}$ n loog.

We zien dus, dat het mierenzuur slechts zeer moeilijk door H_2O_2 wordt aangetast.

Het Ba-zout I liet zich mooi omkristalliseeren uit water. Na 2 maal omkristalliseeren bestond het zout uit prachtige dunne plaatjes met nog slechts weinige naaldjes. Deze laatste bestaan waarschijnlijk uit zout II. Om niet te veel van het zout te verliezen, werd het niet meer omgekristalliseerd. Het gewicht bedroeg nog ongeveer 2 gr.

Bij verhitting verkoolt dit zout niet of slechts zeer zwak. Het splitst eerst water af onder decrepiteren en daarna SO_2 , terwijl tevens een geringe hoeveelheid zwavel sublimeert.

Na sterke verhitting is het residu onoplosbaar in water en verdunde zuren en is dus BaSO_4 . In de allereerste plaats dient nu te worden nagegaan, of het zout I koolstof bevat.

Hiertoe werden ongeveer 150 mgr. in een porceleinen schuitje gemengd met uitgegloeid CuO . Het schuitje werd in een koolzuurvrije luchtstroom sterk gegloeid en de gassen geleid in barytwater met wat H_2O_2 . SO_2 geeft dan BaSO_4 , CO_2 BaCO_3 . Na afloop werd het barytwater eerst geneutraliseerd op *ph* en daarna nog met een overmaat 0.1 n zuur opgekookt. Hierbij trad slechts een zuurverbruik op van minder dan 1 cc. 0.1 n. We kunnen dus aannemen, dat het zout I geen koolstof bevat.

De boven medegedeelde eigenschappen doen nu direct denken aan

een polythionaat. Om de samenstelling van het zout vast te stellen, werden nu bepaald: water-, barium- en zwavelgehalte.

Hoewel het zout I bij 100° C. gedroogd is, splitst het bij verhitting toch nog water af. Het kristalwater laat zich dus moeilijk verdrijven. Ook bij 150° C. ontwijkt het nog slechts langzaam. De stof werd nu dus in een droge, koolzuurvrije, stikstofstroom op 200° C. verhit en het water opgevangen in een CaCl₂-buis. De stof ontleedt hierbij niet. Een achtergeschakelde natronkalkbuis veranderde niet van gewicht en het residu in het schuitje loste nog in water op.

Zoo werd gevonden:

$$197.0 \text{ mgr. zout I} = 21.0 \text{ mgr. H}_2\text{O} = 10.7\%$$

$$228.0 \text{ mgr. zout I} = 23.4 \text{ mgr. H}_2\text{O} = 10.3\%$$

Gemiddeld dus 10.5% water.

Het Ba-gehalte werd, evenals bij zout II, bepaald door afrooken met H₂SO₄.

$$52.7 \text{ mgr. zout I} = 35.7 \text{ mgr. BaSO}_4 = 39.9\% \text{ Ba}$$

$$53.7 \text{ mgr. zout I} = 36.5 \text{ mgr. BaSO}_4 = 40.0\% \text{ Ba.}$$

Gemiddeld dus 39.95% Ba.

Het S-gehalte werd bepaald door de stof te smelten met sodasalpeter. De smelt werd in water opgelost en het BaCO₃ afgefiltreerd. In het aangezuurde filtraat werd het sulfaat met BaCl₂ geprecipiteerd.

Gevonden:

$$159.2 \text{ mgr. zout I} = 219.2 \text{ mgr. BaSO}_4 = 18.9\% \text{ S.}$$

Uit de gevonden cijfers volgt:

$$\text{Ba} : \text{S} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2.04 : 2.06.$$

Zout I zou dus moeten zijn BaS₂O₆ 2 aq: bariumdithionaat.

Zetten we de gevonden en de berekende samenstelling van BaS₂O₆ 2aq eens naast elkaar:

	Gev.	Ber.
Ba	39.95%	41.2%
S	18.9%	19.2%
H ₂ O	10.5%	10.8%

dan zien we, dat de gevonden cijfers ongeveer 3% te laag zijn, wat natuurlijk veroorzaakt wordt, doordat het zout I nog niet geheel zuiver is.

Om de conclusie, dat het Ba-zout I $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{ aq}$ is, te bewijzen, werd dit zout in zuiveren toestand bereid uit $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2$.

Bij de verkregen MnS_2O_6 -oplossing werd bij kookhitte een overmaat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gevoegd en het neerslag van $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en BaSO_4 afgefiltereerd. Het filtraat werd verzadigd met CO_2 , de overmaat CO_2 uitgekookt en het BaCO_3 afgefiltereerd. Het filtraat gaf bij indampen plaatvormige kristalletjes van $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{ aq}$, wat bij drogen bij 100° C . zijn kristalwater niet afstaat.

Bij verhitting geeft deze stof eerst water en daarna SO_2 af. Er ontstaat echter geen sublimaat van zwavel. Vermengen we het BaS_2O_6 met een beetje organische stof, b.v. zout II of glucose, dan ontstaat bij verhitting wel een zwavelsublimaat.

Verder hebben het zout I en BaS_2O_6 nog de volgende eigenschappen gemeen:

- 1°. Beide zijn bestand tegen opkoken met alkalisch H_2O_2 .
- 2°. Beide geven geen neerslag met mercurozouten (de andere polythionzuren geven daarmee gekleurde neerslagen).
- 3°. Beide worden door koken met vrij geconcentreerd HNO_3 langzaam ontleed onder vorming van BaSO_4 .

Het staat nu dus wel vast, dat het zout I $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{ aq}$ is.

Bij de oxydatie van trithiocarbonaat met H_2O_2 gaat hiervan dus een groot deel over in dithionzuur en mierenzuur. Vroeger is aangetoond, dat het z.g. onbekende zuur 2 C-atomen op 1 S-atoom bevat. Op 1 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ moeten dus 4 HCOOH gevormd worden. Voor 1 H_2SO_4 , die we te weinig vinden, wordt dus een 3-basisch zuurmengsel gevormd. Nu gaat bij Na_2CS_3 gemiddeld 9% der zwavel over in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$. De titrimetrisch totaal-zwavelbepaling moet dus $4\frac{1}{2}\%$ te hoog uitvallen.

Werkelijk komt de totaal zwavelbepaling steeds te hoog uit en wel gemiddeld 3%.

Dat de afwijking iets lager is dan we verwachten en nogal sterk schommelt, is te verklaren uit het feit, dat mierenzuur niet absoluut bestand is tegen verwarmen met alkalisch H_2O_2 .

Het verloop der oxydatie is bezwaarlijk stöchiometrisch voor te stellen. Het optreden van mierenzuur is zeer plausibel. Ook de vorming van dithionzuur is zeer goed te verklaren. Oxydeeren we een R.P. met een ondermaat H_2O_2 , zoodat de hierbij optredende gele kleur ook bij koken blijft bestaan, dan ontwikkelt deze oplossing bij aanzuren groote hoeveelheden SO_2 . Hieruit volgt dus, dat de oxydatie verloopt via stoffen, die gemakkelijk SO_2 kunnen afsplitsen en het optreden van dithionzuur wordt dan alleszins begrijpelijk.

De vreemde verschijnselen, die bij de totaal-zwavelbepaling optreden zijn hiermede verklaard, maar een goede methode om het S-gehalte van een thiocarbonaat-oplossing te bepalen, hebben we nog niet.

Ik heb nu getracht het verloop der oxydatie in gunstigen zin te beïnvloeden door het toevoegen van katalysatoren. Zouten der zware metalen lijken hiertoe het meest geschikt.

Voor deze proeven werd gebruik gemaakt van een verdunde oplossing van R.P. O, bevattende per 25 cc. 0.699 m.mol. Na_2CS_3 d.i. 2.097 at. S. Hieruit kunnen dus theoretisch gevormd worden 0.4897 gr. $BaSO_4$.

Steeds werden 25 cc. R.P.-oplossing en 4 cc. $\frac{1}{1}$ n loog verdund met 100 cc. water. Daarna katalysator-oplossing en H_2O_2 toegevoegd en na $\frac{1}{2}$ uur even opgekookt, aangezuurd met 10 cc. $\frac{1}{1}$ n zuur en kokend geprecipiteerd met $BaCl_2$.

Hieronder volgen de resultaten in een tabel.

Katalysator.	Hoe- veelheid in mgr. metaal.	c.c. H ₂ O ₂ .	BaSO ₄ in gr.	Te laag %.	Opmerkingen.
Geen	—	3	0.4482	8.5%	
Geen	—	3	0.4480	8.5%	
CrCl ₃	10	3	0.4448	9.2%	BaSO ₄ grijsgroen
Mn-acet.	10	3	0.2146	5.6%	H ₂ S bij aanzuren
Fe(OH) ₃	10	3	0.4494	8.2%	BaSO ₄ grauwood
Na ₂ MoO ₄	10	3	0.4452	9.1%	BaSO ₄ groenachtig
Na ₂ WO ₄	10	3	0.4515	7.8%	
OsO ₄	10	3	—	—	SO ₂ bij aanzuren
ZnCl ₂	10	3	0.4410	10.0%	
Cd-acet.	10	3	0.4516	7.8%	BaSO ₄ geelachtig
CuCl ₂	10	3	0.4628	5.5%	
	25	3	0.4700	4.0%	} BaSO ₄ roodachtig
	50	3	0.4408	10.0%	
	50	5	0.4484	8.4%	
Ni(NO ₃) ₂	10	3	0.4630	5.5%	
	25	3	0.4751	3.0%	
	50	5	0.4752	3.0%	
CoCl ₂	10	3	—	—	
	25	3	—	—	Neersl. v. CoS
	50	5	—	—	

Hieruit blijkt dus, dat Ni de beste resultaten geeft. Echter zijn hiervan vrij groote hoeveelheden noodig. 41 m.gr. Ni zijn al voldoende om alle Na₂CS₃ om te zetten in NiCS₃, terwijl 25 m.gr. noodig zijn om de fout op 3% terug te brengen.

Cu geeft ook een groote verbetering. Bij groote hoeveelheden bevordert dit echter de ontleding van het H₂O₂ zoo sterk, dat de fout weer stijgt. Ook Mn, Co en vooral Os doen dit sterk. Na afloop der oxydatie ontstaan bij aanzuren dan zelfs nog H₂S of SO₂.

Zooals bekend is, is de katalytische invloed van metalen op de ontleding van H₂O₂ sterk afhankelijk van de alkaliteit der oplossing. Hierop verder door te gaan zou mij echter te ver voeren.

De vermindering der afwijking door Cu en Ni (die beide met Na_2CS_3 zeer donker gekleurde neerslagen geven), is waarschijnlijk niet te danken aan een katalytische bevordering der oxydatie, maar aan het feit, dat het Ni- resp. CuCS_3 anders geoxydeerd wordt dan het Na_2CS_3 .

Het zeer donker gekleurde neerslag van NiCS_3 gaat bij toevoegen van H_2O_2 binnen eenige seconden over in een groenachtig neerslag, waarschijnlijk Ni(OH)_2 .

Waar nu gebleken is, dat Ni de afwijking in de gravimetrische S-bepaling het sterkst doet dalen, heb ik ook eenige titrimetrische S-bepalingen uitgevoerd onder toevoeging van dit metaal.

Hiervoor werden gebruikt 50 cc. R.P. O, waarin voor de totaal S-bepaling theoretisch gevonden moet worden 16.78 cc. $\frac{1}{2}$ n.

Gevonden zonder Ni: 17.10 resp. 17.04 cc. $\frac{1}{2}$ n, d.i. gemiddeld 1.7% te hoog.

Gevonden met 100 m.gr. Ni: 16.77, resp. 16.81 cc. $\frac{1}{2}$ n, d.i. precies goed.

Hetzelfde werd nogeens herhaald met een ander R.P. (P) bevattende per 25 c. 0.847 m.mol. Na_2CS_3 .

Totaal S berekend 10.16 cc. $\frac{1}{2}$ n.

Gevonden zonder Ni 10.47 resp. 10.41 cc. $\frac{1}{2}$ n, d.i. gemiddeld 2.75% te hoog.

Gevonden met 75 m.gr. Ni 10.14 resp. 10.10 cc. $\frac{1}{2}$ n, d.i. gemiddeld 0.4% te laag.

Indien Ni aanwezig is, kan *ph* niet als indicator gebruikt worden. *mr* geeft echter een zeer goeden omslag.

Hieruit blijkt dus, dat na toevoeging van een voldoende hoeveelheid Ni de fout in de titrimetrische totaal-zwavelbepaling verwaarloosbaar wordt.

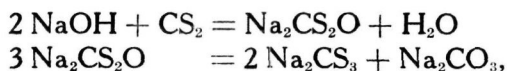
HOOFDSTUK VI.

Ontleding der thiocarbonaatoplossingen bij verwarming.

In de voorgaande hoofdstukken hebben we gezien, dat een in de koude bereid R.P. slechts NaOH , Na_2CO_3 en Na_2CS_3 bevat. Het dithiocarbonaat treedt nimmer op.

Het is zeer goed mogelijk, dat de reactie bij hogere temperatuur anders verloopt, dat daar b.v. het dithiocarbonaat wel gevormd wordt. Bij vroegere onderzoekingen was n.l. vastgesteld, dat aanmerkelijke hoeveelheden dithiocarbonaat gevormd worden, wanneer men loog met CS_2 in een met een terugvloeikoeler voorziene kolf verhit.

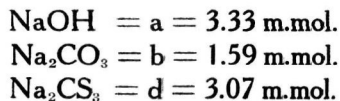
Beschouwen we nog eens het vroeger als het meest waarschijnlijke aangenomen reactieverloop (pag. 12):



dan zouden we dus moeten aannemen, dat de tweede reactie bij hooger temperatuur niet geheel afloopt, dat we dus met een evenwicht te maken hebben. Is dit juist, dan moet dus ook dithiocarbonaat ontstaan bij verwarming van een in de koude bereid R.P.

Om dit na te gaan werden 61.3 gr. R.P. K in een dichtgesmolten buis gedurende ca. 10 uur op 80°C . verhit. Na afloop werd het R.P. op $\frac{1}{2}$ L. verdund en geanalyseerd. Voor de analyse werden telkens 25 cc. gebruikt, die dus 3.065 gr. van het oorspronkelijke R.P. bevatten.

In deze 3.065 gr. waren voor de verwarming volgens berekening aanwezig:



Dit werd door een analyse gecontrôleerd en juist bevonden.
De analyse na verwarming gaf de volgende resultaten:

Bepaling:		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$a+2b+2c+2d$	12.69	13.22
2°. tot. S	$4c+6d$	19.08	18.42
3°. a. neutr. $ph + BaCl_2$	a	2.76	2.76
b. neutr. J_2	$2c+2d$	6.91	6.86
c. carb.	2b	3.03	3.60
4°. a. neutr. ph	a + b	4.56	4.56
b. neutr. mr	$a+2b+2c+2d$	12.68	13.22
5°. Zure J_2	$2c+2d$	6.86	6.86

Tot. alk. en tot. S zullen gedurende de verhitting natuurlijk niet veranderen en moeten hier dus dezelfde waarde hebben, als in de oorspronkelijke oplossing, n.l.:

$$\text{Tot. alk.} = 12.65$$

$$\text{Tot. S} = 18.42$$

We zien, dat de tot. S hier weer $3\frac{1}{2}$ % te hoog gevonden is. Tot. alk. klopt heel goed.

Berekenen we nu de onbekenden, b.v. uit 2°, 3°. a., 4°. a en 5°, dan vinden we:

$$a = 2.76 \text{ m.mol.}$$

$$b = 1.80 \text{ ,,}$$

$$c = 1.08 \text{ ,,}$$

$$d = 2.35 \text{ ,,}$$

Met deze waarden zijn de in de laatste kolom der tabel ingevulde cijfers berekend. We zien, dat het zoo berekende tot. alk. gehalte absoluut niet klopt; dit is veel te hoog.

Bij nader onderzoek bleek de oplossing ook Na_2S te bevatten.

Met Pb-acetaat ontstond een bruinrood neerslag, terwijl het $PbCS_3$ zuiver rood is. Tevens bleek ook, dat de oplossing na afloop der neutrale jodiumtitratie (zonder $BaCl_2$) duidelijk zuur reageerde op ph .

Voeren we het sulfide (e) in onze vergelijkingen in, dan krijgen we:

Bepaling:		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$a+2b+2c+2d+2e$	12.69	12.69
2°. tot. S	$4c+6d+2e$	19.08	18.42
3°. a. neutr. <i>ph</i> + BaCl ₂	$a + e$	2.76	2.76
b. neutr. J ₂	$2c+2d+2e$	6.91	6.86
c. carb.	$2b - e$	3.03	3.07
4°. a. neutr. <i>ph</i>	$a + b + e$	4.56	4.56
b. neutr. <i>mr</i>	$a+2b+2c+2d+2e$	12.68	12.69
5°. Zure J ₂	$2c+2d+2e$	6.86	6.86

Berekenen we nu de onbekenden uit 1°, 2°, 3°.a., 4°.a. en 5°, dan vinden we:

$$a = 2.23 \text{ m.mol.}$$

$$b = 1.80 \text{ ,,}$$

$$c = 0.02 \text{ ,,}$$

$$d = 2.88 \text{ ,,}$$

$$e = 0.53 \text{ ,,}$$

De overeenstemming van de gevonden en de berekende waarden is nu zeer goed.

We zien dus, dat bij de verwarming praktisch geen *di* ontstaan is. Wat is dan eigenlijk precies gebeurd?

a en d zijn afgenomen, b en e toegenomen en wel:

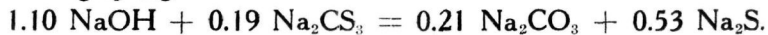
$$\text{Afname NaOH} = 1.10 \text{ m.mol.}$$

$$\text{tri} = 0.19 \text{ ,,}$$

$$\text{Toename carb.} = 0.21 \text{ ,,}$$

$$\text{sulfide} = 0.53 \text{ ,,}$$

In vergelijking:



Dit komt vrij goed overeen met:

$6 \text{ NaOH} + \text{Na}_2\text{CS}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ Na}_2\text{S} + 3 \text{ H}_2\text{O}$, wat in principe niets anders is dan de in de literatuur²¹⁾ opgegeven verge-

²¹⁾ Westhoff. Diss. Hannover 1911.

lijking voor de ontleding van trithiocarbonaat bij verhitting in verdund waterige oplossing:



Een dergelijke proef werd nu onder eenigszins andere omstandigheden herhaald. 30.65 gr. R.P. K werden met 50 cc. water verdund en daarna 13 uur in een dichtgesmolten buis op ca. 80° C. verhit. Na afloop rook de vloeistof duidelijk naar H₂S en gaf een pikzwart neerslag met Pb-acetaat. Bij de analyse bleek, dat zooveel H₂S was gevormd, dat geen vrij NaOH meer aanwezig was, maar zelfs NaSH was ontstaan. Voor de analyse werd de vloeistof op 250 cc. verdund en 25 cc. getitreerd. De in de tabel gegeven cijfers gelden dus weer voor 3.065 gr. van het oorspronkelijke R.P.

Het NaSH heb ik de letter x gegeven.

Analyse:

Bepaling:		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	2b+2c+2d+2e+ x	12.63	12.63
2°. tot. S	4c+6d+2e+2x	19.18	18.42
3°. a. neutr. <i>ph</i> + BaCl ₂	e	1.07	1.07
b. neutr. J ₂	2c+2d+2e+2x	9.12	9.17
c. carb.	2b - e - x	2.45	2.39
4°. a. neutr. <i>ph</i>	b + e	3.45	3.45
b. neutr. <i>mr</i>	2b+2c+2d+2e+ x	12.68	12.63
5°. Zure J ₂	2c+2d+2e+2x	9.17	9.17

We zien, dat de tot. S-bepaling weer 4% te hoog is.

Berekenen we de onbekenden uit 1°, 2°, 3°.a., 4°.a. en 5°, dan vinden we:

$$\begin{aligned} b &= 2.38 \text{ m.mol.} \\ c &= -0.095 \text{ ,,} \\ d &= 2.31 \text{ ,,} \\ e &= 1.07 \text{ ,,} \\ x &= 1.30 \text{ ,,} \end{aligned}$$

Met deze cijfers zijn de waarden in de laatste kolom der tabel berekend. De overeenstemming is heel mooi. Verder blijkt, dat het *di* weer praktisch = 0 is.

Om hier te vinden, welke reactie plaats gehad heeft, moeten we het NaSH beschouwen als $\text{Na}_2\text{S} - \text{NaOH}$. We rekenen dus als aanwezig — 1.30 m.mol. NaOH en 1.07 + 1.30 m.mol. Na_2S . Memo-reeren we nog even de oorspronkelijke samenstelling, zijnde:

$$a = 3.33 \text{ m.mol.}$$

$$b = 1.59 \text{ ,,}$$

$$d = 3.07 \text{ ,,}$$

dan vinden we:

$$\text{Afname } a = 4.63 \text{ m.mol.}$$

$$d = 0.76 \text{ ,,}$$

$$\text{Toename } b = 0.79 \text{ ,,}$$

$$e = 2.37 \text{ ,,}$$

In vergelijking:



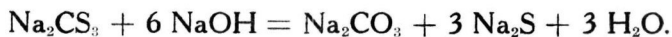
Deelen we de coëfficiënten door 0.76, dan vinden we:

6.09 NaOH + 1.00 Na_2CS_3 = 1.04 Na_2CO_3 + 3.12 Na_2S , wat goed overeenstemt met:



Bij de eerste proef zijn dus in 10 uur tijd 0.19 m.mol. tri ontleed, bij de tweede proef, waarbij het R.P. sterk verdund was, in slechts 3 uur meer 0.76 m.mol. De ontleding schijnt dus door verdunning sterk bevorderd te worden.

Het is nu dus bewezen, dat tri bij verwarming in alkalisch milieu ontleedt in sulfide en carbonaat volgens:



Mijn eerste veronderstelling is dus onjuist geweest, er treedt hier geen *di* op. Hoe is het dan mogelijk, dat in een *in de warmte bereid* R.P. wel *di* zou optreden?

Om dit na te gaan werd een R.P. (Y) bij hooger temperatuur bereid uit 52.32 gr. loog en 6.085 gr. CS_2 .

Samenstelling der loog per 1 gr. 4.623 m.mol. NaOH.
0.021 m.mol. Na₂CO₃.

Dit mengsel werd in een Cariusbuis gedurende 3¹/₂ uur op 80° C. verhit. Daarna was nog een kleine hoeveelheid CS₂ onopgelost gebleven, dus nog 3 uur verhit. Daarna verdund op ¹/₂ L. Met Pb ontstond een bruinachtig neerslag. Dit wijst al op Na₂S. Voor de titratie's werden telkens 25 cc. gebruikt, welke bevatten:

Tot. alk. 12.20

Tot. S 15.99

Van te voren aanwezig carb. 0.06.

De analyse werd 2 maal uitgevoerd, eens direct na de bereiding en eens, nadat het verdunde R.P. gedurende ruim 3 weken onder benzine bewaard was.

Analyse:

Bepaling:		m.mol. per 25 cc.			
		Direct		Na 3 weken	
		Gev.	Ber.	Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	a+2b+2c+2d+2e	12.18	12.20	12.10	12.10
2°. tot. S	4c+6d+2e	16.56	15.99	16.32	15.89
3°. a. neutr. <i>ph</i> + BaCl ₂	a + e	3.62	3.61	3.36	3.35
b. neutr. J ₂	2c+2d+2e	6.05	6.04	6.26	6.26
c. opgekookt zuur	2b — e	2.56	2.55	2.18	2.50
4°. a. neutr. <i>ph</i>	a + b + e	5.17	5.15	4.94	4.95
b. neutr. <i>mr</i>	a+2b+2c+2d+2e	12.21	12.20	12.09	12.10
5°. Zure J ₂	2c+2d+2e	6.03	6.04	6.25	6.26

Nemen we nu bij de berekening aan, dat zowel *di* als sulfide aanwezig zijn. We hebben dan 5 onbekenden. Deze kunnen berekend worden uit:

I. gemiddelde van 1°. en 4°.b.

II. berekende tot. S.

III. 3°.a.

IV. gemiddelde van 3°.b. en 5°.

V. 4°.a.

We vinden dan:

	Direct na de bereiding.	Na ruim 3 weken.
a =	3.06 m.mol. p. 25 cc.	2.68 m.mol. p. 25 cc.
b =	1.55 „ „	1.58 „ „
c =	-0.06 „ „	0.08 „ „
d =	2.52 „ „	2.37 „ „
e =	0.56 „ „	0.68 „ „

Bij de analyse na 3 weken werden tot. alk. en tot. S iets lager gevonden, dan direct na de bereiding. Dit is waarschijnlijk aan oxydatie te wijten. Bij de berekening is dan ook van iets lagere waarden gebruik gemaakt (tot. alk. 12.10; tot. S 15.89).

In beide gevallen is het gehalte aan *di* praktisch = 0, de afwijkingen vallen binnen de analysefout.

Dat deze fout hier werkelijk zeer groot kan worden, wil ik even bewijzen.

Stel:

$$\begin{aligned}
 \text{Tot. alk.} &= a + 2b + 2c + 2d + 2e = p \text{ cc. } \frac{1}{1} n. \\
 \text{Tot. S} &= 4c + 6d + 2e = q \\
 \text{neutr. } ph + \text{BaCl}_2 &= a + 2e = r \\
 \text{J}_2\text{-verbruik} &= 2c + 2d + 2e = s \\
 \text{neutr. } ph &= a + b + e = t
 \end{aligned}$$

Dan vinden we:

$$\begin{aligned}
 a &= p + 2r - s - 2t \\
 b &= t - r \\
 c &= 2p - \frac{1}{2}q + 2r - \frac{1}{2}s - 4t \\
 d &= \frac{1}{2}q - p - r + 2t \\
 e &= s + 2t - p - r.
 \end{aligned}$$

We zien, dat juist in *c* de grootste coëfficiënten voorkomen, terwijl deze tevens uit het grootste aantal termen is samengesteld.

Nemen we nu alleen eens de neutr. *ph* (*t*), die met de coëfficiënt 4

voorkomt en stellen we de fout daarin op 1 druppel $\frac{1}{2}$ n zuur = 0.02 m.mol., dan wordt hierdoor alleen de afwijking in *c* reeds 0.08.

Nemen we nu dus aan, dat *c* afwezig is, dan vinden we als meest waarschijnlijke samenstelling:

Direct na de bereiding.	Na ruim 3 weken.
a = 3.08 m.mol. p. 25 cc.	2.62 m.mol. p. 25 cc.
b = 1.54 „ „	1.61 „ „
d = 2.49 „ „	2.41 „ „
e = 0.53 „ „	0.72 „ „

De waarden in de kolommen *ber.* op pag. 60 zijn met deze cijfers berekend. De overeenstemming is zeer goed, behalve in één geval bij het opkoken met zuur na de neutrale J_2 -titratie (wat zeer dikwijls voorkomt).

Verder zien we, dat na 3 weken meer sulfide aanwezig was, dan direct na de bereiding. Tevens is het gehalte aan tri kleiner.

Nu heeft gedurende die 3 weken gedeeltelijk een abnormaal hoge temperatuur geheerscht, tot maximaal 35° C.

Waarschijnlijk is dus al een kleine hoeveelheid *tri* ontleed volgens:



De opgetreden veranderingen voldoen ook ongeveer aan deze vergelijking.

Laten we nu dit laatste eens even buiten beschouwing, dan zou misschien het Na_2S hier gevormd kunnen zijn, doordat het R.P. vrij langen tijd verhit is, n.l. gedurende $6\frac{1}{2}$ uur, terwijl het zeer goed mogelijk is, dat na 4 uur reeds alle CS_2 verbruikt was.

Treedt nu in een R.P., dat slechts zolang verhit is tot alle CS_2 juist verdwenen is, *di* op of ook Na_2S ?

Hiertoe een tweede R.P. bereid (*Z*), van zooveel mogelijk dezelfde samenstelling als het voorgaande en dit zolang verhit, tot nog slechts zeer kleine CS_2 -bolletjes zichtbaar waren. Deze verdwenen gedurende het afkoelen geheel.

Uitgegaan was hier van 53.55 gr. loog van dezelfde samenstelling als boven en 6.101 gr. CS_2 . Na verdunning op $\frac{1}{2}$ L. was met Pb reeds Na_2S aan te toonen.

Weer werden 25 cc. getitreerd.

Deze bevatten volgens berekening: Tot. alk. 12.44.
Tot. S 16.04.

Van te voren aanwezig carbonaat 0.06.

Analyse:

Bepaling:		m.mol. per 25 cc.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	$a+2b+2c+2d+2e$	12.42	12.44
2°. tot. S	$4c+6d+2e$	16.58	16.04
3°. a. neutr. $ph + BaCl_2$	$a + e$	4.04	4.04
b. neutr. J_2	$2c+2d+2e$	5.74	5.73
c. opgekookt zuur	$2b - e$	1.76	2.67
4°. a. neutr. ph	$a + b + e$	5.53	5.53
b. neutr. mr	$a+2b+2c+2d+2e$	12.45	12.44
5°. Zure J_2	$2c+2d+2e$	5.71	5.73

Berekenen we a, b, c, d en e weer op dezelfde wijze, dan vinden we:

$$\begin{aligned} a &= 3.73 \text{ m.mol. p. 25 cc.} \\ b &= 1.49 \text{ ,, ,,} \\ c &= 0.045 \text{ ,, ,,} \\ d &= 2.60 \text{ ,, ,,} \\ e &= 0.31 \text{ ,, ,,} \end{aligned}$$

Weer is hier dus c praktisch gelijk 0 en is een merkbare hoeveelheid Na_2S aanwezig. Ook in dit geval wijkt 3°.c. sterk van de berekende waarde af.

Uit deze proeven wordt het nu wel zeer waarschijnlijk, dat in een R.P. nooit *di* voorkomt. Hoe is het dan mogelijk, dat men het bij vorige onderzoeken heeft meenen aan te toonen?

Wat zijn de voornaamste kenmerken voor de aanwezigheid van *di*?

1°. is het J_2 -verbruik grooter dan $\frac{1}{3}$ van het totaal S-gehalte.

2°. het carbonaat-gehalte is gelijk aan de helft van het gehalte aan tri vermeerderd met de van te voren aanwezige hoeveelheid.

3°. het gehalte aan vrije NaOH moet gelijk zijn aan het voor de inwerking der CS_2 aanwezige gehalte verminderd met 2 maal het aantal m.mol. CS_2 .

4°. mag bij de neutrale J_2 -titratie geen zuurvorming optreden.

Is nu i.p.v. of naast *di* Na_2S gevormd, dan blijft 1°. gelden, 2°. , 3°. en 4°. niet.

Het gehalte aan carbonaat wordt groter, aan NaOH kleiner. Verder treedt na de neutrale J_2 -titratie zuurvorming op. Dit laatste is echter moeilijk te constateeren en zeer onjuist te bepalen. 2°. en 3°. kunnen alleen goed uitsluitsel geven, wanneer de bereiding met precies bekende hoeveelheden uitgevoerd wordt, wat vroeger waarschijnlijk niet het geval geweest is.

HOOFDSTUK VII.

Ontleding der thiocarbonaatoplossingen bij verwarming (vervolg).

Nu bewezen is, dat het Na_2CS_3 bij verwarming in verdund waterige oplossing ontleedt volgens:



of in letters:

$$d + 6 a = b + 3 e,$$

heb ik nog een serie reactiesnelheidsmetingen verricht, om het mechanisme dezer reactie nader te leeren kennen.

Hiertoe werd een groote hoeveelheid zeer zuiver reactieproduct bereid uit zoo zuiver mogelijke grondstoffen, nl. natrium hydricum puriss. e natrio „Merck” en versch gedistilleerde zwavelkoolstof. De hoeveelheden van deze stoffen waren zoo gekozen, dat in het verkregen reactieproduct 1 m.mol. Na_2CS_3 op 6 m.mol. NaOH aanwezig was, d.i. dus juist de verhouding, waarin deze stoffen aan de reactie deelnemen.

De berekende samenstelling van dit R.P. M. was per 1 gr.:

$$\text{NaOH} = a = 2.54^7 \text{ m.mol.}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = b = 0.25^1 \text{ „ „}$$

$$\text{Na}_2\text{CS}_3 = d = 0.42^5 \text{ „ „}$$

Deze samenstelling werd door analyse gecontrôleerd en juist bevonden.

De metingen werden als volgt uitgevoerd: Een bepaalde hoeveelheid R.P. M. (meestal 50 gr.) werd afgewogen, na eventueele toevoeging van andere stoffen op 250 cc. verdund en in kokend water verwarmd. De temperatuur in het reactievat bedroeg dan gemiddeld 98°C . Aanraking met de lucht werd voorkomen door in het reactievat waterstof of stikstof te leiden. Het gas werd op, niet door de vloeistof geleid, om

meenemen van H_2S te voorkomen. Op geregelde tijden werden monsters uit het vat genomen, afgekoeld en geanalyseerd.

Als regel werden de volgende bepalingen verricht (steeds in 5 cc.):

- 1°. a. neutr. $ph + BaCl_2 = a + e.$
 b. neutr. $J_2 = 2d + 2e.$
 2°. neutr. $ph = a + b + e.$

Met deze gegevens en het bekende totaal S-gehalte zijn dan alle onbekenden te berekenen. Alleen waar een volledige analyse niet goed mogelijk was (grootte overmaat NaOH, aanwezigheid van Na_2SO_4 of NaCl) werd volstaan met de bepaling van het jodiumverbruik door uitgieten in overmaat aangezuurde jodiumoplossing.

Is de bovenaangenomen ontledingsvergelijking juist, dan moet de samenstelling der oplossing gedurende de reactie steeds aan de volgende eischen voldoen:

- 1°. totaal alkali-gehalte constant.
 2°. soda + trithiocarbonaat constant.
 3°. afname NaOH = $2 \times$ toename sulfide.

In geen enkel geval is ooit een afwijking van deze regels geconstateerd.

De resultaten.

Gebleken is, dat de reactie noch mono-, noch dimoleculair is t.o.v. het Na_2CS_3 . De eerste constante daalt, de tweede stijgt steeds aanmerkelijk. De NaOH neemt niet direct aan de reactie deel, want verhooging der NaOH-concentratie heeft daling der reactiesnelheid tengevolge (I, III, IV) *) De NaOH heeft dus wel indirect invloed op de ontledingssnelheid. NaCl en Na_2SO_4 (VI, VII) hebben echter een dergelijken invloed, hoewel in iets mindere mate, waaruit we kunnen concluderen, dat het de Na^+ -ionen zijn, die de snelheidsvermindering veroorzaken en niet de NaOH-moleculen of OH^- -ionen. Hieruit volgt, dat niet de Na_2CS_3 -moleculen, maar de CS_3^{2-} -ionen of HCS_3^- -ionen aan de reactie deelnemen.

*) De romeinsche cijfers verwijzen naar tabel I op pag. 76.

Hiermee volkomen in overeenstemming is het feit, dat vervanging van NaOH door KOH geen invloed op de reactiesnelheid heeft.

De invloed der soda is gering (II). Verhoging der soda-concentratie doet de reactiesnelheid iets afnemen, waarschijnlijk alleen door den invloed der Na⁺-ionen.

De temperatuurcoëfficiënt is zeer normaal, n.l. 3 (V, IX).

Dat de reactie niet aan een eenvoudige mono- of dimoleculaire vergelijking voldoet, wordt het duidelijkst bewezen door het feit, dat de reactiesnelheid bij toenemende beginconcentratie van het Na₂CS₃ *daalt* (I, V). Was de reactie monomoleculair, dan zou bij verdubbeling der aanvangsconcentratie de halveeringstijd dezelfde blijven; bij een reactie van hooger orde zou de halveeringstijd kleiner worden, in dit geval wordt echter de halveeringstijd grooter en wel ruim anderhalf maal zoo groot.

Dit vreemde verloop wordt misschien veroorzaakt, doordat we met een katalytische reactie te doen hebben. We zouden ons het reactieschema dan als volgt kunnen denken:

Veronderstel, dat sporen Fe hier katalytisch werken. De reactiesnelheid kunnen wij dan als volgt voorstellen:

$$-\frac{d[\text{Na}_2\text{CS}_3]}{dt} = k. [\text{Fe}^{''}] [\text{CS}_3^{''}]$$

Veronderstel verder, dat de oplossing met ijzer verzadigd is en de Fe^{''}-ionenconcentratie bepaald wordt door het oplosbaarheidsproduct van het FeCS₃.

Dus $[\text{Fe}^{''}] [\text{CS}_3^{''}] = \text{constant}$.

De absolute snelheid is hier dus onafhankelijk van de Na₂CS₃-concentratie. Bij verdubbeling van de beginconcentratie zal de relatieve snelheid dus slechts half zoo groot zijn. Deze redeneering geldt natuurlijk alleen voor de beginsnelheid, zoolang de concentratie der S^{''}-ionen veel kleiner is dan die der CS₃^{''}-ionen. Zoodra dit niet meer het geval is, zullen de S^{''}-ionen waarschijnlijk ook invloed gaan uitoefenen op de Fe^{''}-ionenconcentratie.

Welke katalysatoren zouden we hier nu praktisch kunnen verwachten? In de eerste plaats natuurlijk zware metalen, als verontreinigingen aanwezig; verder misschien zwavel (uit de CS₂). Na₂CS₃ vormt

met vrije zwavel Na_2CS_4 .²²⁾ Verdere mogelijkheden zijn een katalyse van den wand of van het licht.

Deze laatste veronderstelling bleek al direct onjuist. De reactiesnelheid is absoluut onafhankelijk van de belichting (V, VIII). Om den invloed van bovengenoemde stoffen na te gaan, werd een aantal wijde reageerbuizen bedeed met 30 cc. verdund R.P. M. plus 1 cc. 0.01 n-oplossing der volgende metalen: Fe, Mn, Cu, Pb, Ni. Twee andere met 30 cc. R.P. gevulde buizen werden nog voorzien van: 1°. glaskogels plus 1 cc. water en 2°. 1 cc. van een 0.05 n colloïdale zwaveloplossing. De zeven buizen werden nu met een blanco in een rekje geplaatst en gedurende ca. 1 u. in kokend water verhit. Na afkoeling werd de inhoud der buizen geanalyseerd. Hierbij bleek, dat geen enkele der onderzochte stoffen eenigen invloed heeft op de ontledingssnelheid van het Na_2CS_3 .

Dit negatieve resultaat is echter nog geen bewijs, dat de zware metalen werkelijk absoluut zonder invloed zijn. In dit sulfidehoudende milieu zullen slechts zulke geringe hoeveelheden der zware metalen in oplossing kunnen blijven, dat het zeer goed mogelijk is, dat de oplossing reeds voor de toevoeging met zware metalen verzadigd is.

Daarom heb ik ook nog onderzocht den invloed van eenige stoffen, waarvan we een negatief katalytischen invloed zouden kunnen verwachten, n.l. Na-boraat, Na-tartraat, KCN, manniet, glycerine, benzylalcohol en rietsuiker.

Van deze stoffen werd ongeveer 100 m.gr. per 25 cc. verdund R.P. M toegevoegd en de proef verricht als boven is beschreven. Ook in dit geval was van geen enkele stof een merkbaaren invloed op de reactiesnelheid vast te stellen. Het eenige opmerkelijke was de helroode kleur, die het R.P. met KCN had aangenomen. De katalysatortheorie schijnt ons dus niet de juiste oplossing aan de hand te kunnen doen.

Bij het verder onderzoek bleek echter, dat extra toegevoegd Na_2S de ontledingssnelheid zeer veel kleiner maakt (X). De invloed van Na_2S is veel sterker, dan die van NaOH of Na-zouten, die de snelheid eveneens doen afnemen.

Dit laatste feit wijst ons nu den weg naar een oplossing:

²²⁾ Gelis, B. 8, p. 1351 (1875).

Nemen we eens aan, dat in de oplossing het volgende evenwicht bestaat:



wat zich zeer snel instelt.

Veronderstellen we verder, dat de ontledingssnelheid bepaald wordt door de snelheid, waarmede de vrije CS_2 wordt weggenomen.

We weten reeds, dat de NaOH niet onmiddellijk aan de reactie deelneemt, dus moeten we aannemen, dat de CS_2 door *water* gehydrolyseerd wordt, b.v.:



wat zeer langzaam gebeurt, terwijl de H_2S en de COS snel met de NaOH zullen reageren onder vorming van Na_2S en Na_2CO_3 . Tegen deze aanname bestaat geen enkel bezwaar. *Witzeck*²³⁾ heeft aangetoond, dat een mengsel van zwavelkoolstof- en waterdamp bij 400°C . glad uiteenvalt in H_2S en CO_2 . Bij lagere temperatuur (160°C .) verliep de reactie onder de bij *W.* bestaande omstandigheden onvolledig en er trad COS als tusschenproduct op.

Voor de reactiesnelheid krijgen we nu:

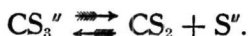
$$-\frac{d[\text{Na}_2\text{CS}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{CS}_2]}{dt} = k_1[\text{CS}_2].$$

$$\text{Uit I volgt:} \quad [\text{CS}_2] = k_2 \frac{[\text{Na}_2\text{CS}_3]}{[\text{Na}_2\text{S}]}.$$

$$\text{Dus:} \quad -\frac{d[\text{Na}_2\text{CS}_3]}{dt} = k \frac{[\text{Na}_2\text{CS}_3]}{[\text{Na}_2\text{S}]}.$$

Ik heb echter reeds aangetoond, dat het niet de Na_2CS_3 -moleculen, maar de CS_3'' -ionen zijn, die aan de reactie deelnemen.

Vergelijking I wordt dus:



Dit verandert echter niets aan de formule voor de ontledingssnelheid, daar

$$[\text{CS}_3''] = k' \frac{[\text{Na}_2\text{CS}_3]}{[\text{Na}']^2} \quad \text{en} \quad [\text{S}''] = k'' \frac{[\text{Na}_2\text{S}]}{[\text{Na}']^2}.$$

²³⁾ J. f. Gasbeleuchtung 46, p. 21, 41, 67, 84, 144, 164, 185 (1903).

Eventuele hydrolyse is hierbij verwaarloosd.

Noemen we nu de beginconcentratie van het Na_2CS_3 D mol. en van het Na_2S E mol., dan krijgen we, indien na een zekeren tijd x mol. Na_2CS_3 ontleed zijn:

$$-\frac{d[\text{Na}_2\text{CS}_3]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \frac{D-x}{E+3x}.$$

Geïntegreerd geeft dit:

$$k = \frac{1}{t} \left[(3D + E) \lg_{10} \frac{D}{D-x} - 3x \right].$$

Volgens deze formule zijn de in de tabel op pag. 76 opgegeven waarden voor k berekend.

Een groot deel der moeilijkheden is nu opgelost.

De constante is nu onafhankelijk van de beginconcentratie van het Na_2CS_3 (I, V) en ook onafhankelijk van van te voren toegevoegd sulfide (X).

Eenige moeilijkheden blijven echter nog bestaan en wel:

- 1°. De sterke stijging der constante.
- 2°. Het kleiner worden der constante bij verhooging der NaOH-concentratie of bij toevoeging van NaCl of Na_2SO_4 .

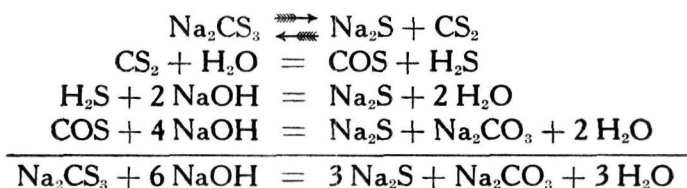
Mogelijk kunnen deze afwijkingen toegeschreven worden aan het feit, dat we bij onze beschouwingen de hydrolyse verwaarloosd hebben. Beide afwijkingen zijn waarschijnlijk te wijten aan de verandering der Na^+ -ionenconcentratie. Gedurende de reactie neemt de concentratie daarvan af, daar NaOH overgaat in soda en sulfide. Hierbij stijgt de constante. Maken we de beginconcentratie der Na^+ -ionen grooter, dan daalt de constante (I, III, IV).

Voor de theorie, dat het Na_2CS_3 , zij het dan ook voor een zeer klein deel, gedissocieerd is in Na_2S en CS_2 , zijn nog wel eenige bewijzen aan te voeren. In de eerste plaats is het niet mogelijk, een Na_2S -oplossing de theoretische hoeveelheid CS_2 te doen opnemen, ook niet met een groote overmaat zwavelkoolstof. Steeds blijft in de oplossing een zekere hoeveelheid Na_2S naast vrije zwavelkoolstof bestaan.²⁴⁾

²⁴⁾ Verg. Mang, Kunststoffe 7, p. 277 (1917).

In de tweede plaats is het mogelijk, uit een R.P. CS_2 uit te blazen. Leiden we een goed gezuiverden waterstof- of stikstofstroom eerst door een verdund, op 100°C . verwarmd R.P., daarna door CuSO_4 om eventueele H_2S weg te nemen en tenslotte door een aetherische triaethylphosphine-oplossing, dan verschijnen daar, waar de gasstroom de phosphine-oplossing treft, spoedig roode naalden, wat dus wijst op de aanwezigheid van zwavelkoolstof.

Volgens de in de voorgaande bladzijden ontwikkelde theorie, is nu het verloop der ontledingsreactie als volgt voor te stellen:



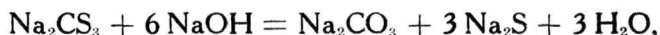
Is de boven opgestelde theorie juist, dan moeten we dus de ontleding van het trithiocarbonaat kunnen versnellen, door aan de oplossing een stof toe te voegen, die het wegnemen der vrije CS_2 versnelt. Hiervoor kunnen we alcohol gebruiken. Nu heeft een versnelling der ontleding hier niet veel bewijskracht, omdat we een heel ander medium gaan gebruiken. In het alkalische milieu zal een deel der alcohol overgaan in aethylaat en dit zal met de vrije CS_2 xanthogenaat moeten vormen.

Dat betrekkelijk geringe hoeveelheden alcohol reeds een grooten invloed op het verloop der reactie tusschen NaOH en CS_2 kunnen uitoefenen, blijkt uit onderstaande proeven, waarbij telkens 50 cc. 2.8 n NaOH , die stijgende hoeveelheden alcohol (95%) bevatte, geschud werden met 1 cc. CS_2 tot alles in oplossing gegaan was. Door analyse werd bepaald welk percentage der CS_2 in xanthogenaat overgegaan was.

Vol. % alcohol.	Duur der reactie.	% der CS_2 als xanthogenaat.
0	ca. 20 uur	0
5	$9\frac{1}{2}$	58
10	$4\frac{1}{2}$	80
15	2	88
25	$\frac{3}{4}$	94.5

Verwarmen we dus Na_2CS_3 in alkalisch, verdund alcoholisch milieu, dan zal in het eindproduct, naast Na_2CS_3 , Na_2CO_3 en Na_2S , ook Na-xanthogenaat moeten optreden.

Is onze theorie onjuist en verloopt de ontleding direct volgens:



dan zal geen xanthogenaat gevormd worden.

Voor deze proef heb ik gebruikt het R.P. O, bevattende per 0.612 gr. (d.i. de voor de analyse gebruikte hoeveelheid):

$$\text{NaOH} = a = 0.50 \text{ m.mol.}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = b = 0.34 \quad ,,$$

$$\text{Na}_2\text{CS}_3 = d = 0.66 \quad ,,$$

In twee maatkolven van 250 cc. werd 15.3 gr. R.P. O afgewogen en vermengd met:

I. 100 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en 100 cc. water;

II. 100 cc. $\frac{1}{1}$ n loog en 100 cc. 95%-ige alcohol.

De kolven werden daarna verder met stikstof gevuld, van opstijg-buizen voorzien en gedurende ruim 5 uur naast elkaar op een stoombad verhit. Na afloop werd afgekoeld en op 250 cc. aangevuld. De vloeistof in kolf II was aanmerkelijk lichter van kleur, dan in kolf I. Voor de analyse der oplossingen werden telkens 10 cc. gebruikt, die oorspronkelijk bevatten:

$$\text{NaOH} = a = 4.44 \text{ m.mol}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = b = 0.35 \quad ,,$$

$$\text{Na}_2\text{CS}_3 = d = 0.66 \quad ,,$$

(Voor een nauwkeurige beschrijving van de analysemethode voor xanthogenaatoplossingen verwijs ik naar het volgende hoofdstuk).

De samenstelling der beide oplossingen na de verwarming was:

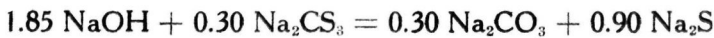
	I.	II.
NaOH	2.59 m.mol.	2.99 m.mol.
Na_2CO_3	0.65 ,,	0.56 ,,
Na_2CS_3	0.36 ,,	0.12 ,,
Na_2S	0.90 ,,	0.86 ,,
Na-xanthogenaat	—	0.37 ,,

We zien dus, dat alle verschijnselen in overeenstemming zijn met de theorie. Het Na_2CS_3 is in alcoholisch milieu sneller ontleed, terwijl daar tevens een aanmerkelijke hoeveelheid xanthogenaat gevormd is.

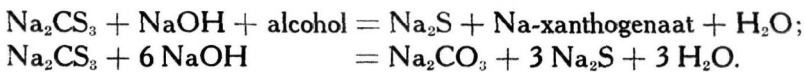
Controleeren we voor beide gevallen afzonderlijk nog even het reactieverloop:

I.	Afname	$\text{NaOH} = 1.85$	m.mol.
		$\text{Na}_2\text{CS}_3 = 0.30$	„
	Toename	$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.30$	„
		$\text{Na}_2\text{S} = 0.90$	„

We krijgen dus:



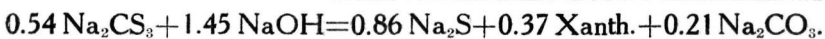
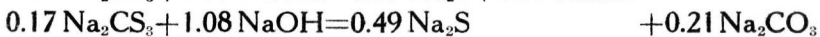
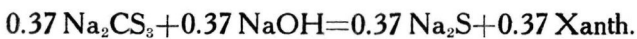
Het tweede geval is ingewikkelder. Hier hebben we twee reacties:



De veranderingen zijn hier:

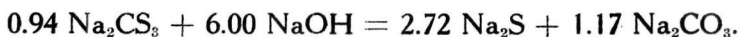
	Afname	$\text{NaOH} = 1.45$	m.mol.
		$\text{Na}_2\text{CS}_3 = 0.54$	„
	Toename	$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.21$	„
		$\text{Na}_2\text{S} = 0.86$	„
		$\text{Xanth.} = 0.37$	„

Deze kunnen we als volgt in de beide vergelijkingen onderbrengen:



Zooals men ziet klopt ook de tweede vergelijking nog heel behoorlijk met de theorie, hoewel alle fouten daarin zijn ondergebracht.

Deelen we alle coëfficiënten door 0.18, dan krijgen we:



Ook glycerine heeft een eigenaardigen invloed op de reactie tusschen NaOH en CS_2 . Laten we glycerine-houdende loog inwerken op CS_2 ,

dan wordt naast Na_2CS_3 ook een groote hoeveelheid Na_2S gevormd. Zoo bleek in 2.8 n loog, die 15 vol. % glycerine bevatte, ruim 65% der CS_2 in sulfide over te gaan. Dit is niet te verklaren door aan te nemen, dat de glycerine reageert met het reeds gevormde Na_2CS_3 , want een oplossing daarvan blijft, na vermenging met glycerine, onveranderd. Waarschijnlijk gaat de reactie via een zeer onstabiel glycerine-xanthogenaat, dat direct weer uiteenvalt in Na_2S en glycerine.

Het is nu wel zeer waarschijnlijk, dat glycerine ook op de ontleding van Na_2CS_3 invloed zal uitoefenen, want volgens onze theorie wordt de ontledingssnelheid bepaald door de snelheid, waarmede CS_2 met loog reageert. Dit bleek werkelijk het geval te zijn. Glycerine doet de ontledingssnelheid van het Na_2CS_3 zeer veel grooter worden, hetgeen duidelijk blijkt uit de volgende proef:

Twee Na_2CS_3 -oplossingen van precies dezelfde concentratie werden naast elkaar $2\frac{1}{2}$ uur op 80° verwarmd. De zuiver waterige oplossing was daarna voor 27% ontleed, de andere oplossing, die 25 vol. % glycerine bevatte, voor 78%. Dit feit heeft echter geen absolute bewijskracht, daar de versnelling ook door den anderen aard van het milieu teweeg gebracht kan zijn.

Nog een andere contrôle op onze theorie kunnen we uit onderstaande overwegingen verkrijgen.

We hebben aangenomen, dat het Na_2CS_3 in oplossing gedissocieerd is in Na_2S en CS_2 volgens:



Bij alle voorgaande proeven is de CS_2 -concentratie blijikbaar zoo klein geweest, dat alle CS_2 in oplossing kon blijven. Kunnen we nu niet op een of andere manier de concentratie der CS_2 zoodanig vergrooten, dat niet alle CS_2 in oplossing kan blijven en zich dus als bolletjes afscheidt?

Tot het vergrooten der zwavelkoolstofconcentratie staan ons twee middelen ten dienste, n.l.:

- 1°. vergrooting der Na_2CS_3 -concentratie;
- 2°. verhooging der temperatuur (de reactie is waarschijnlijk van links naar rechts endotherm).

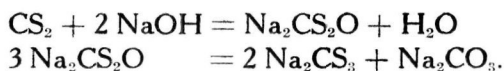
Voor deze proef werd een vrij geconcentreerd, bijna NaOH-vrij

R.P., bevattende ruim 20% Na_2CS_3 , eenige uren in een gesloten flesch op ca. 80°C . verhit. Na afloop der verhitting was de vloeistof duidelijk troebel en den volgenden morgen bevonden zich CS_2 -bolletjes op den bodem.

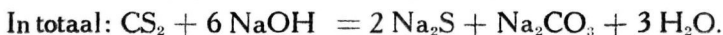
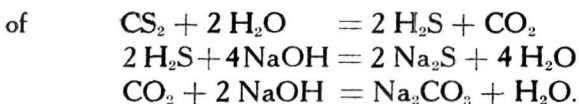
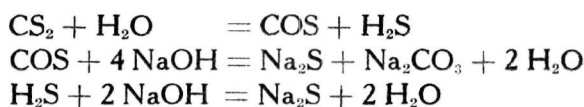
Ook dit klopt dus uitstekend met de theorie.

Hoewel de boven uiteengezette theorie nog lang niet alles verklaart, geloof ik, dat hiermede toch wel een stevig fundament gelegd is om verder op door te bouwen.

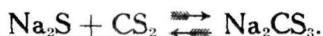
Tot nu toe hebben we als meest waarschijnlijke verklaring voor de reactie van loog met zwavelkoolstof aangenomen, dat hierbij intermediair dithiocarbonaat gevormd wordt (zie pag. 12):



Uit het onderzoek omtrent de ontleding van het Na_2CS_3 in verdund alkalische oplossing blijkt nu, dat we bij een verder onderzoek rekening zullen moeten houden met de mogelijkheid, dat de CS_2 gehydrolyseerd wordt tot COS of eventueel tot H_2S en CO_2 , die dan weer met de NaOH zullen reageeren, dus:



De gevormde Na_2S zal dan met de nog ongebruikte CS_2 reageeren onder vorming van trithiocarbonaat:



Deze laatste reactie gaat veel sneller dan de hydrolyse van de CS_2 , zoodat in het eindproduct practisch geen Na_2S aanwezig zal zijn.

Het eindresultaat is dus in beide gevallen hetzelfde.

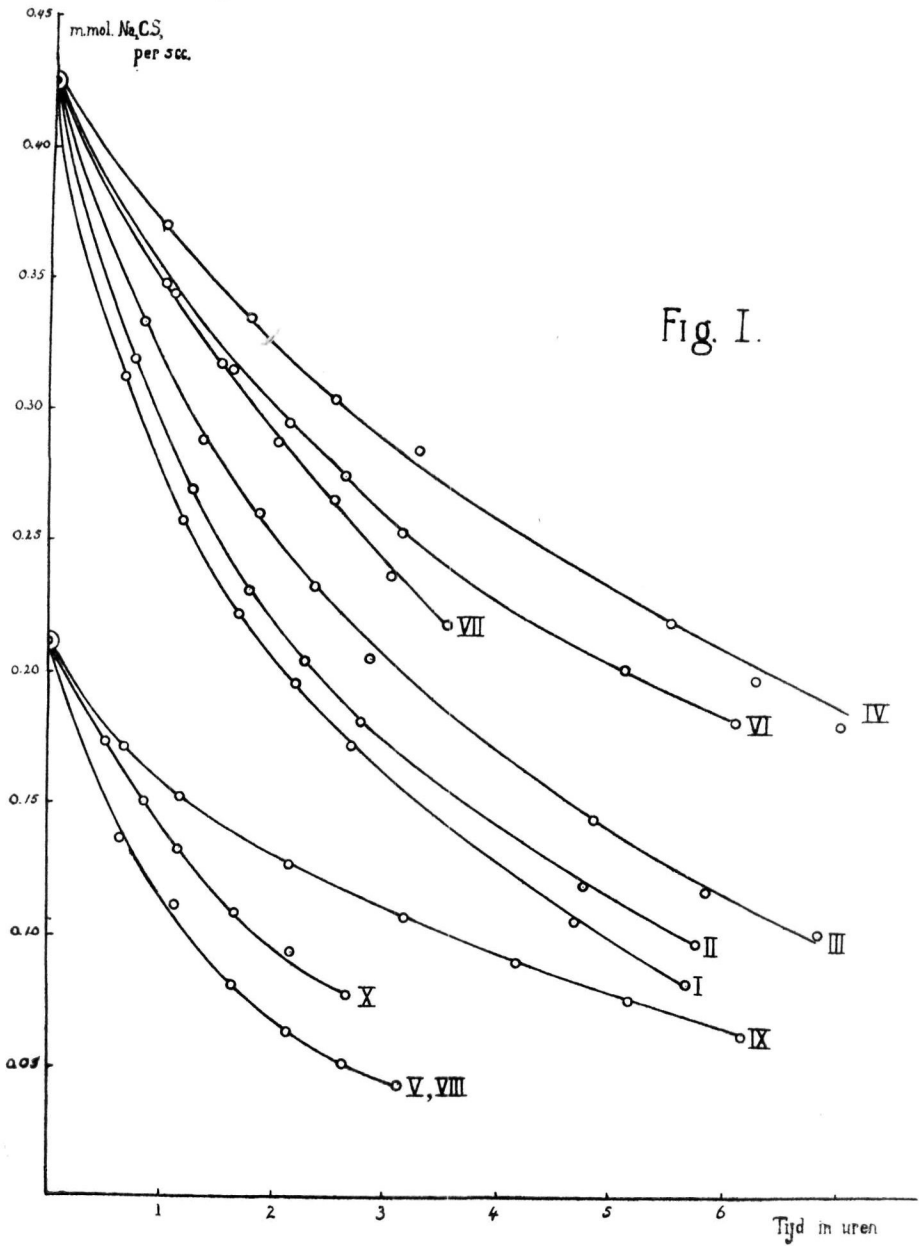
TABEL I.

Begin-samenstelling.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
NaOH	2.55	2.55	5.09	16	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55
Na ₂ CO ₃	0.25	1.25	0.28	0.36	0.14	0.25	0.25	0.14	0.14	0.14
Na ₂ CS ₃	0.43	0.43	0.43	0.43	0.21	0.43	0.43	0.21	0.21	0.21
Na ₂ S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.24
NaCl	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—
Temp.	98°	98°	98°	98°	98°	98°	98°	98°	88°	98°
Halv. {	111'	127'	170'	353'	69'	176'	223'	69'	198'	104'
Tijd {	1	1.14	1.53	3.18	0.62	1.5	2.01	0.62	1.78	0.94
k.	0.098	0.091	0.084	0.032	0.103	0.050	0.055	0.102	0.022	0.129
	0.122	0.121	0.081	0.036	0.135	0.052	0.063	0.128	0.027	0.178
	0.141	0.136	0.089	0.036	0.149	0.049	0.067	0.141	0.036	0.153
	0.143	0.136	0.093	0.047	0.155	0.052	0.079	0.152	0.038	0.170
	0.162	0.137	0.103	0.053	0.164	0.056	0.078	0.172	0.041	0.171
	0.193	0.155	0.115	0.057	0.165	0.061	0.085	—	0.049	0.183
	0.192	0.163	0.129	0.060	—	0.063	—	—	0.054	—
			0.130	0.061	—	—	—	—	—	—
			0.139	—	—	—	—	—	—	—

De beginsamenstelling is opgegeven in m.mol. per 5 cc. Bij de berekening van k zijn dezelfde waarden gebruikt. De tijd is daarbij uitgedrukt in uren.

Meting VIII is uitgevoerd bij diffuus daglicht, alle andere metingen in een vrijwel gesloten waterbad.

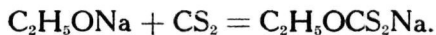
Bij de halveringstijd bevinden zich twee rijen cijfers. De bovenste rij geeft aan de uit de graphiek bepaalde tijden in minuten. De onderste rij geeft aan de verhouding der halveringstijden, waarbij deze tijd voor proef I = 1 gesteld is.



HOOFDSTUK VIII.

Inwerking van alcoholische loog op zwavelkoolstof.

Laten we nu de CS_2 reageeren met in alcohol opgeloste $NaOH$, dan ontstaat het Na -aethylxanthogenaat:



Hiernaast vormt zich (wanneer het milieu niet absoluut watervrij is) nog een geringe hoeveelheid trithiocarbonaat (zie pag. 71). Het Na -aethylxanthogenaat, verder kortweg xanthogenaat genoemd, is een in de literatuur goed bekende verbinding. Het is onoplosbaar in aether, weinig oplosbaar in alcohol en zeer goed oplosbaar in water, waaruit het in plaatjes of naalden kristalliseert. Het vrije xanthogeenzuur, dat, zooals later zal blijken, een vrij sterk zuur is, is zeer onstabiel en valt snel uiteen in CS_2 en alcohol. Om de eigenschappen van het xanthogenaat verder vast te stellen en voornamelijk om een goede analyse-methode voor xanthogenaat-oplossingen te vinden, heb ik weer een oplossing gemaakt van geheel bekende samenstelling: bij 48.361 gr. alcoholische loog werden gevoegd 4.856 gr. CS_2 . De vloeistof nam direct een zwak gele kleur aan en werd warm. Na eenige minuten werd de oplossing met water op 250 cc. verdund en hiervan telkens 10 cc. voor de analyse gebruikt. Uit de bekende samenstelling der uitgangproducten berekenen we nu, dat in de getitreerde 10 cc. aanwezig moeten zijn:

$$\begin{array}{ll} NaOH & = a = 1.10 \text{ m.mol.} \\ Na_2CO_3 & = b = 0.03 \quad ,, \\ Xanthogenaat & = f = 2.55 \quad ,, \end{array}$$

Eigenlijk moeten we nu nog rekening houden met een kleine hoeveelheid trithiocarbonaat. Zooals uit de analysecijfers zal blijken is dit te verwaarloozen.

De verschillende van vroeger bekende bepalingen, uitgevoerd met $\frac{1}{2}$ n zuur en loog en 0.1 n jodium gaven hier de volgende resultaten:

1°. **totaal alkali-bepaling.** Zuurverbruik 3.74 cc. $\frac{1}{1}$ n.

Hieruit volgt dus, dat het aethylxanthogenaat door opkoken met overmaat zuur ontleedt.

a + 2b + f berekend	3.71
gevonden	3.74

2°. **a. titrimetrische totaal-zwavelbepaling.**

Gevormd zuur	10.28 cc. $\frac{1}{1}$ n
4f berekend	10.20

Dat is hier dus een zeer goede overeenstemming.

b. gravimetrische S-bepaling (in 5 cc.).

Gevonden 0.5954 gr. BaSO₄; d.i. per 10 cc. 5.10 m.at. S.

Berekend 2f = 5.10.

Het blijkt dus dat bij oxydatie van xanthogenaat met H₂O₂ in alkalisch milieu geen „onbekend zuur” gevormd wordt, doch alle S quantitief in sulfaat overgaat.

Hetzelfde was vroeger reeds door *Pedersen*²⁵⁾ geconstateerd.

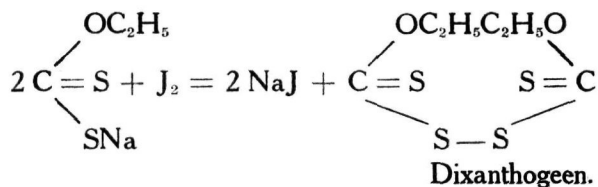
3°. **a. neutralisatie op ph.** Zuurverbruik 1.12 cc. $\frac{1}{1}$ n, d.i. juist gelijk aan de som van a en b (1.13). Xanthogenaat reageert dus neutraal t.o.v. *ph*.

b. neutrale jodiumtitratie. Hierbij zijn de verschijnselen eenigszins anders, dan bij het trithiocarbonaat. De zeer licht geel gekleurde oplossing wordt reeds bij de eerste druppels jodium troebel. Deze troebeling neemt gedurende de titratie steeds in dichtheid toe, tot de vloeistof tenslotte melkig wit ziet. De omslag is zeer scherp waar te nemen.

Jodiumverbruik 2.55 cc. $\frac{1}{1}$ n, waaruit dus zeer duidelijk volgt, dat één mol. xanthogenaat één atoom jodium verbruikt. Hoe verloopt nu de reactie van xanthogenaat met jodium?

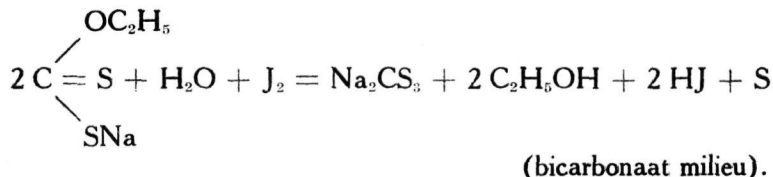
²⁵⁾ Z. Anal. Ch. 42, p. 406 (1903).

In de literatuur wordt algemeen aangenomen:



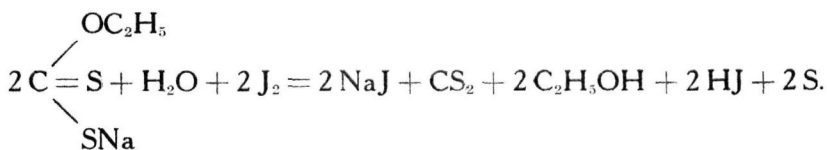
Dit dixanthogeen veroorzaakt de melkachtige troebeling. Titreert men het xanthogenaat in vrij geconcentreerde oplossing, dan komt het dixanthogeen soms in druppels boven op de vloeistof drijven. (Smpt. 28° C.).

Alleen *Rupp & Kraus*²⁶⁾ zijn een andere meening toegedaan en geven onderstaande vergelijking:



Zij beweren, dat zij de vorming van S en trithiocarbonaat hebben kunnen aantonen. Deze vergelijking is natuurlijk reeds daarom foutief, omdat de reactie niet bij de vorming van thiocarbonaat zal blijven staan. Dit laatste zal eveneens met J₂ reageren.

We zouden dus krijgen:



Hier hebben we dus een verbruik van twee at. jodium op één mol. xanthogenaat, wat niet met onze bevindingen klopt. Bovendien eischt bovenstaande vergelijking afsplitsing van CS₂ en vorming van vrij zuur. Geen van beide vindt plaats. De oplossing is na afloop der titratie nog absoluut neutraal t.o.v. *ph*.

²⁶⁾ B. 35, p. 4157 (1902).

4°. **neutralisatie op *ph* met BaCl_2 .** Hier zullen we natuurlijk niets anders vinden dan de vrije NaOH .

Zuurverbruik	1.11 cc. $\frac{1}{1}$ n
a berekend	1.10

5°. **a. neutralisatie op *mr*.**

Zuurverbruik	1.21 cc. $\frac{1}{1}$ n
Berekend a + 2b	1.16

Hieruit volgt dus, dat het xanthogenaat nog neutraal reageert op *mr*.

b. na neutralisatie op *mr* opkoken met overmaat zuur en terugtitreeren. Nu zullen we natuurlijk alleen het xanthogenaat vinden.

Zuurverbruik	2.53 cc. $\frac{1}{1}$ n
f berekend	2.55

6°. **zure jodiumtitratie.** Bij toevoeging van overmaat zuur zal het vrij gemaakte xanthogeenzuur ontleden in CS_2 en alcohol. We zullen hier dus geen jodiumverbruik mogen vinden. In overeenstemming hiermede waren slechts ca. 5 druppels 0.1 n jodium noodig om de oplossing blauw te kleuren.

De bij deze bepalingen opgegeven cijfers, die steeds het gemiddelde zijn van twee of meer waarnemingen, zijn hieronder in een tabel samengevat:

Bepaling:		m.mol.	
		Gev.	Ber.
1°. tot. alk.	a + 2b + f	3.71	3.71
2°. a. tot. S (titr.)	4f	10.28	10.20
b. tot. S (grav.)	2f	5.10	5.10
3°. a. neutr. <i>ph</i> .	a + b	1.12	1.13
b. neutr. J_2 .	f	2.55	2.55
4°. neutr. <i>ph</i> + BaCl_2	a	1.11	1.10
5°. a. neutr. <i>mr</i> .	a + 2b	1.21	1.16
b. xanth.	f	2.53	2.55
6°. zure J_2 .	nihil	spoor	nihil

De overeenstemming is zeer fraai. Hieruit blijkt dus wel, dat het geen moeilijkheden zal opleveren om het xanthogenaat ook naast andere zwavelverbindingen te bepalen, als trithiocarbonaat of sulfide. Het xanthogenaat kunnen we in beide gevallen berekenen uit het verschil tusschen zure en neutrale jodiumtitratie of uit het verschil tusschen de neutr. *mr* en totaal-alkali.

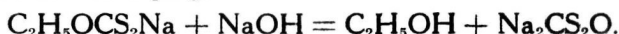
HOOFDSTUK IX.

Ontleding der xanthogenaatoplossingen bij verwarming.

Volgens *Beilstein* ²⁷⁾ ontleedt het xanthogenaat door kokend water onder vorming van H₂S, CS₂, alcohol, trithiocarbonaat, carbonaat en thiosulfaat. Nemen we aan, dat de laatste verbinding door oxydatie ontstaan is, dan is dit geheel in overeenstemming met hetgeen we kunnen verwachten.

We kunnen n.l. twee mogelijkheden verwachten:

1°. gewone verzeeping:

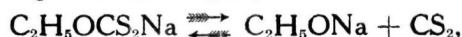


Gevolgd door de waarschijnlijk zeer snelle reactie:



Terwijl het Na₂CS₃ weer zal ontleden in Na₂S en Na₂S en Na₂CO₃ (zie pag. 59).

2°. naar analogie van het Na₂CS₃:



en verder:



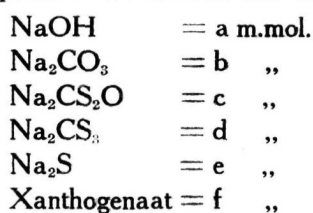
Dan tevens weer ontleding van Na₂CS₃.

In beide gevallen krijgen we dus een mengsel van C₂H₅OCS₂Na, Na₂CS₃, Na₂CO₃, Na₂S en nog vrij NaOH. Misschien kan ook Na₂CS₂O optreden. In het eerste geval hebben we te maken met een dimoleculaire reactie. Nemen we in het tweede geval weer aan, dat de instelling van het evenwicht veel sneller verloopt, dan de reactie van de CS₂ met de NaOH, dan zal de reactiesnelheid recht evenredig zijn met de concentratie van het xanthogenaat en omgekeerd evenredig

²⁷⁾ 4te Aufl. 3ter Band, p. 209.

met de alcoholaatconcentratie. Deze laatste is natuurlijk niet bekend, daar het alcoholaat in deze verdunde waterige oplossing grootendeels gehydrolyseerd zal zijn.

Alvorens tot de eigenlijke proeven over te gaan, wil ik eerst even de analysemethode bespreken. We hebben hier dus een mengsel van:



We hebben dus 6 onbekenden, waarvoor we de volgende vergelijkingen ter beschikking hebben:

$$\begin{array}{ll} 1^\circ. \text{ tot. alk.} & = a + 2b + 2c + 2d + 2e + f \\ 2^\circ. \text{ tot. S} & = 4c + 6d + 2e + 4f \\ 3^\circ. \text{ a. neutr. } ph & = a + b + e \\ \text{b. neutr. } J_2 & = 2c + 2d + 2e + f \\ 4^\circ. \text{ neutr. } ph + \text{BaCl}_2 & = a + e \\ 5^\circ. \text{ Zure } J_2 & = 2c + 2d + 2e \end{array}$$

Verder hebben we ten overvloede nog de neutr. *mr.*, gevolgd door opkoken met overmaat zuur.

Deze beide acht ik echter de minst nauwkeurige.

Treedt, zooals we verwachten kunnen en wat ook het geval gebleken is, het dithiocarbonaat in het reactiemengsel niet op, dan kunnen we volstaan met 5 vergelijkingen en b.v. de tot. alk. als contrôle gebruiken.

Het voor de meting der ontledingsreactie gebruikte xanthogenaat was een zuiver preparaat, bereid door bij koud verzadigde alcoholische NaOH een kleine overmaat CS₂ te voegen. Het zout scheidt zich dan direct in groote hoeveelheid af. Het werd gereinigd door drie maal omkristalliseeren uit alcohol en uitwasschen met aether, waarin het zeer weinig oplosbaar is. Na drogen in vacuum boven zwavelzuur bestond het preparaat uit zeer licht gele, viltachtige naaldjes met karakteristieken geur.

Voor de verschillende metingen werd weer, evenals bij het R.P., een

oplossing van bekende samenstelling buiten toetreding der lucht in een waterbad verwarmd en op gezette tijden werd een monstertje geanalyseerd. De analyse werd in dit geval uitgevoerd met 0.2 n zuur en 0.05 n jodium. Als indicator werd hier thymolblauw gebruikt, dat een zeer scherp waarneembare, grijze neutraalkint geeft (omslag blauw-geel) bij ongeveer dezelfde p_n als p_h . Het meerendeel der metingen werd uitgevoerd bij 80° C., wat bij een voorproef gebleken was de gunstigste temperatuur te zijn.

Resultaten.

In de allereerste plaats blijkt, dat de reactie onder alle omstandigheden voldoet aan de monomoleculaire reactie-vergelijking. Echter is de grootte der constante niet steeds dezelfde. Uit de proeven met verschillende beginconcentratie (I, II, III)*) ziet men al direct, dat we hier met een heel ander soort reactie te doen hebben, dan bij het Na_2CS_3 . De constante is hier n.l. geheel onafhankelijk van de beginconcentratie.

Verhoging der NaOH-concentratie doet de constante langzaam stijgen.

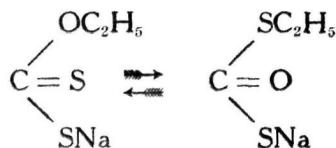
Proef	Beginconcentratie		k_{mono}
	NaOH	Xanth.	
IV	1.30	0.24 ^r	0.271
III	2.47	0.24 ^r	0.285
V	4.25	0.24 ^r	0.30
VI	6.25	0.24 ^r	0.34

Toevoeging van een groote hoeveelheid NaCl heeft geen invloed op de constante (VII). Hieruit volgt dus, dat de geringe snelheidsvermeerdering door verhoging der NaOH-concentratie in dit geval niet te wijten is aan de Na⁺-ionen. Uit de slechts geringe snelheidsverhoging door NaOH volgt tevens, dat we niet met een eenvoudige esterverzeeping te maken hebben, hetgeen trouwens ook al blijkt uit het monomoleculaire karakter der reactie. De dimoleculaire constante, die ik in

*) De romeinsche cijfers verwijzen naar tabel II op pag. 88.

eenige gevallen berekend heb, steeg steeds sterk. Indien nu dus de NaOH niet rechtstreeks aan de reactie deelneemt, hoe moeten we dan de geringe invloed der NaOH-concentratie op de ontledingssnelheid verklaren?

Stel, dat bij het xanthogenaat een evenwicht bestaat tusschen de beide isomere vormen:



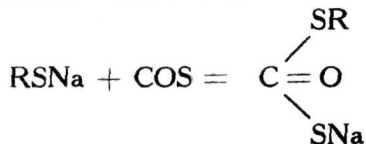
Nemen we aan, dat het evenwicht door NaOH naar rechts wordt verschoven en de rechtsche verbinding (S-ester) iets sneller ontleedt dan de linksche (O-ester), dan is hiermede het verschijnsel verklaard.

Hoe moeten we ons echter die ontleding denken? Zeer waarschijnlijk zullen wij hier met hydrolyse te maken hebben.

De O-ester zal waarschijnlijk, via dithiocarbonaat, hydrolyseeren tot carbonaat en trithiocarbonaat en dit laatste weer verder tot sulfide en carbonaat.

De S-ester zou direct kunnen overgaan in sulfide en carbonaat. Volgens deze theorie zal dus bij stijgende NaOH-concentratie steeds minder der O-ester aanwezig zijn en zal dus de hoeveelheid trithiocarbonaat, die in het reactiemengsel optreedt, steeds geringer worden. Aan den anderen kant is vroeger gebleken, dat hoogere NaOH-concentratie de ontleding van Na_2CS_3 vertraagt. We hebben hier dus twee factoren, die elkaar tegenwerken. Nu is echter gebleken, dat, hoe hooger de NaOH-concentratie, des te kleiner de hoeveelheid trithiocarbonaat is, die in het reactiemengsel optreedt. Dit wijst er dus op, dat de eerste factor overwegend is.

Het is een eigenaardig feit, dat in de literatuur (Beilstein) de S-esters absoluut onbekend zijn, hoewel ze m.i. uit mercaptide en COS vrij gemakkelijk bereid moeten kunnen worden:



Dit feit pleit misschien ook wel eenigszins voor de boven ontwikkelde theorie.

Afgezien van deze theorie kunnen we de geringe snelheidsvermeerdering door verhooging der NaOH-concentratie ook toeschrijven aan een milieu-invloed. Bij de proeven varieerde de NaOH-concentratie van 0.26—1.25 n, bij welke concentratie's de wet der massawerking niet meer absoluut geldig is.

Zooals vroeger reeds gezegd is, heeft NaCl geen invloed op de reactiesnelheid (VII).

Nu is bekend, dat Na-zouten de ontledingssnelheid van Na_2CS_3 verminderen, zoodat we een hogere concentratie aan trithiocarbonaat in het reactiemengsel kunnen verwachten. Dit bleek werkelijk het geval te zijn.

Sulfide en Na_2CS_3 hebben geen invloed op de snelheid (VIII en IX).

De temperatuurscoëfficiënt is zeer normaal, n.l. 2.6 (II, XII).

Ten slotte heb ik nog eenige metingen gedaan na toevoeging van 25% alcohol en 25% glycerine. Het monomoleculaire karakter der reactie bleef behouden. Alcohol bleek de ontleding te vertragen, glycerine te versnellen.

Proef	Milieu	k_{mono}
III	water	0.285
X	25% alcohol	0.082
XI	25% glycerine	0.44

Deze snelheidsveranderingen kunnen natuurlijk zeer goed veroorzaakt zijn door den veranderden aard van het medium.

Uit de boven meegedeelde proeven blijkt dus, dat de verschijnselen, die optreden bij verwarming van verdund alkalische aethylxanthogenaat-oplossingen door hydrolyse vrij goed te verklaren zijn.

Zooals ik in de inleiding reeds heb medegedeeld, zou ik het in de laatste beide hoofdstukken medegedeelde feitenmateriaal slechts willen beschouwen als een richtsnoer bij een eventueel nader onderzoek.

TABEL II.

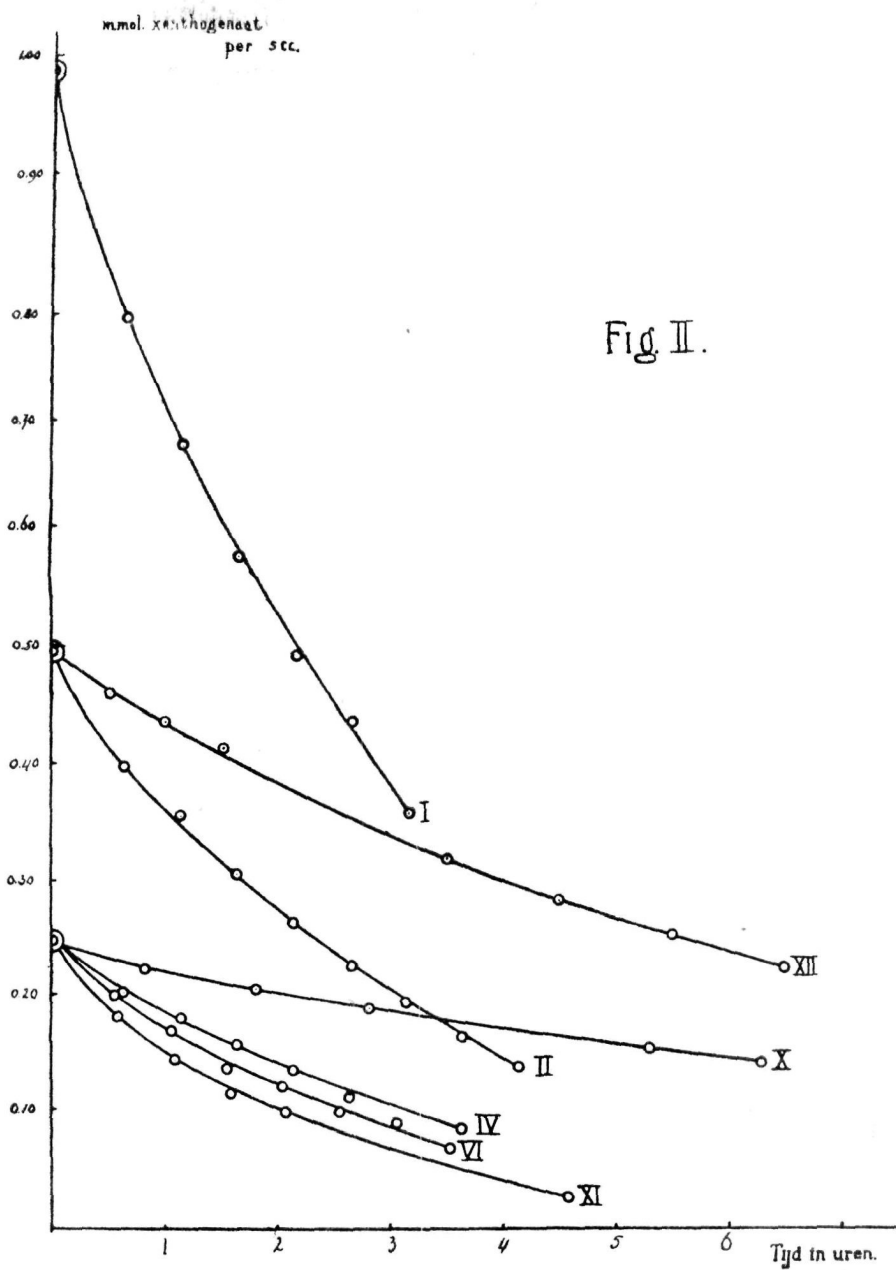
Begin-samenstelling.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
NaOH	3.72	2.50	2.47	1.30	4.25	6.25	1.19	1.21	1.16	2.45	2.45	2.50
Na ₂ CO ₃	0.05	0.04	0.02	0.02	0.07	0.09	0.02	0.02	0.10	0.02	0.02	0.04
Na ₂ CS ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11	—	—	—
Na ₂ S	—	—	—	—	—	—	—	0.23	0.04	—	—	—
Xanth.	0.98⁸	0.49⁴	0.24⁷	0.24 ⁷	0.24 ⁷	0.24 ⁷	0.24 ⁷	0.24 ⁷	0.24 ⁷	0.24 ⁷	0.24 ⁷	0.49⁴
NaCl	—	—	—	—	—	—	11.25	—	—	—	—	—
Temp.	81° 1	81° 3	81° 2	81° 0	81° 3	81° 2	81° 3	81° 2	81° 3	81° 3	81° 3	71° 8
k _{mono}	0.283	0.298	0.253	0.268	0.31	0.34	0.283	0.31	0.29	0.078	0.45	0.114
	0.291	0.259	0.299	0.250	0.30	0.34	0.272	0.26	0.24	0.086	0.45	0.111
	0.294	0.275	0.287	0.258	0.29	0.36	0.256	0.28	0.28	0.083	0.44	0.109
	0.298	0.281	0.298	0.269	0.30	0.33	0.263	0.26	0.26	0.081	0.41	0.122
	0.288	0.285	0.282	0.290	0.33	0.35	0.276	0.27	0.26	0.081	0.46	0.121
	0.305	0.288	0.284	0.289	0.28	0.32	0.259					0.119
	0.298	0.303	0.290			0.32						0.118
		0.300										0.119
k _{gem.}	0.294	0.287	0.285	0.271	0.30	0.34	0.268	0.28	0.27	0.082	0.44	0.117

De opgegeven beginconcentratie's stellen voor m.mol. per 5 cc.

De k's zijn berekend met 1 uur als tijdseenheid.

Proef X werd uitgevoerd in 25%-ige alcohol.

Proef XI werd uitgevoerd in 25%-ige glycerine.



De lijnen III, V, VII, VIII en IX vallen tusschen de lijnen IV en VI in.

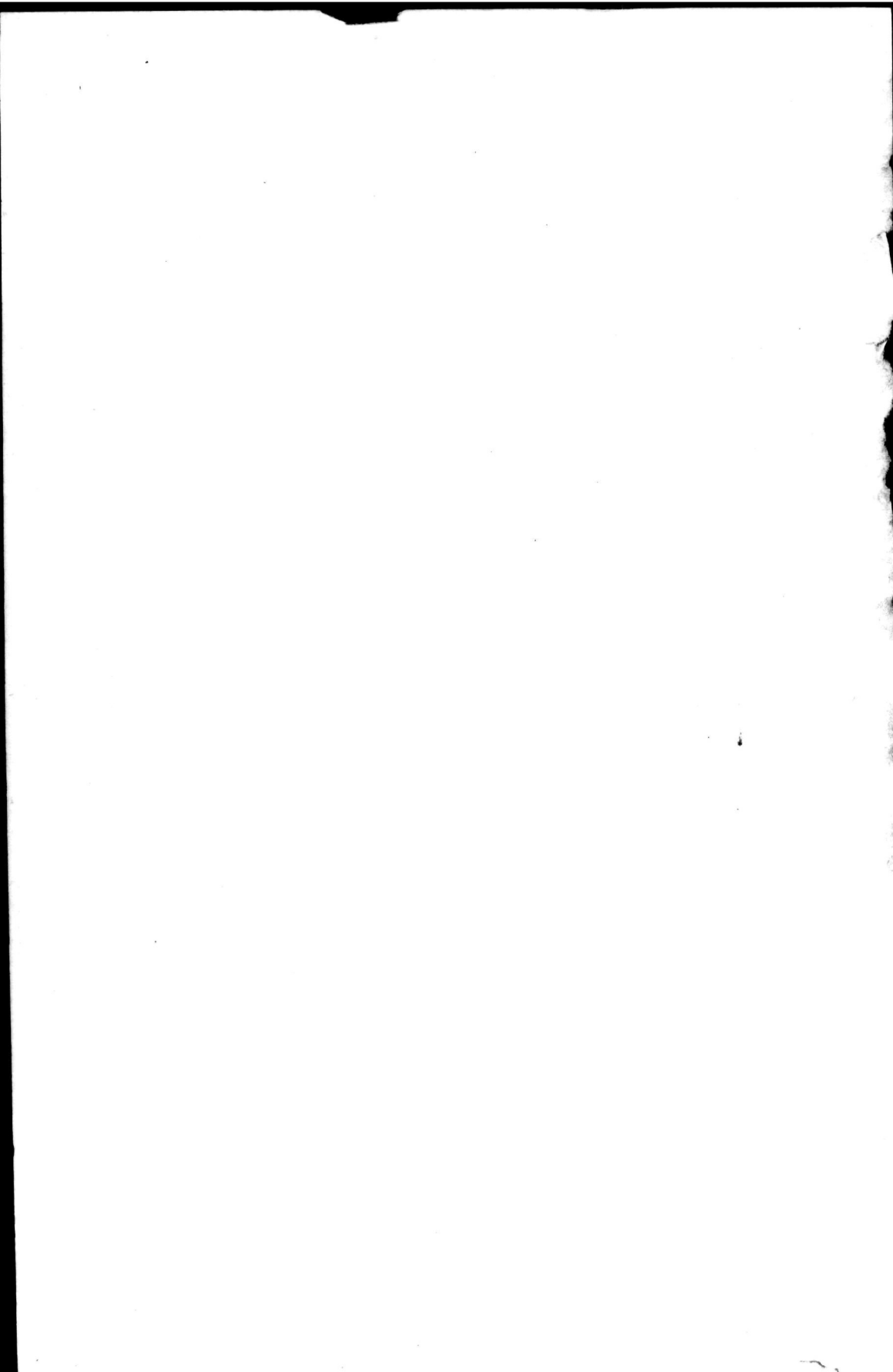
XIII.

Voor het bepalen van nikkel met dimethylglyoxim verdient een oplossing van dit reagens in verdunde loog de voorkeur boven een alcoholische oplossing.

XIV.

Indien naast nikkel ijzer en kobalt ook maar in geringe hoeveelheden aanwezig zijn, geeft het neerslaan van het nikkel met dimethylglyoxim aanleiding tot te hooge resultaten.

Rec. d. trav. chim. 43, p. 465 (1924).



STELLINGEN.

I.

De conclusies van Leuchs omtrent de inwerking van natronloog op zwavelkoolstof zijn onjuist.

Kunstseide 7, p. 286 (1925).

II.

Door COS te laten inwerken op aethylmercaptide kan met vrij groote zekerheid worden vastgesteld of het aethylxanthogenaat een evenwichtsmengsel is der S- en O-esters.

III.

De theorie van Cross en Bevan omtrent het rijpen der viscose is onwaarschijnlijk.

B 34, p. 1513 (1901).

IV.

Voor het stelsel alkalihydroxyde-cellulose verdient de theorie, die een chemische verbinding aanneemt, geen voorkeur boven de adsorptie-theorie.

V.

In de analyse-methode, door d'Ans und Jäger toegepast om de rijping der viscose na te gaan, schuilen eenige grove fouten.

Kunstseide 8, p. 17, 43, 57, 82, 110 (1926).

VI.

Het ware te wenschen, dat ook voor a.s. scheikundige ingenieurs het praktisch werken buiten de laboratoria der technische hoogeschool zooveel mogelijk werd bevorderd.

VII.

De oorspronkelijke opvatting van Gomberg, dat in het triphenylmethyl een driewaardig koolstofatoom voorkomt, is waarschijnlijker dan zijn latere theorie, waarbij hij een chinoïde kern aanneemt.

VIII.

Voor de opheldering van het vraagstuk van het periodieke lichten van bepaalde diersoorten zal men goed doen aansluiting te zoeken bij de door Gerretsen opgestelde verklaring van de bij lichtbacteriën waargenomen verschijnselen.

Zentr.bl. f. Bact. u. Paras.k. II Abt. 44 p. 660 (1915)
52 p. 353 (1920)

Biol. Bentr.bl. 42, Jan. 1922.

IX.

Voor technische doeleinden is de kogelviscosimeter, indien de doorschijnendheid der te meten oplossing het gebruik daarvan toelaat, voor sterk visqueuse vloeistoffen te verkiezen boven alle andere soorten viscosimeters.

X.

Door het onderzoek van Olivier is afdoende bewezen, dat de 20-ring formule voor caoutchouc, die door Harries wordt gepropageerd, niet boven andere formules te verkiezen is.

Rec. d. trav. chim. 40, p. 664 (1921).

XI.

De methode van Ost ter bepaling van den graad van afbraak der cellulose kan in verschillende bedrijven goede diensten bewijzen.

Z. f. angew. Ch. 24, p. 1892 (1911).

XII.

De argumenten, die Meyer Wildermann aanvoert, tegen de theorie van Nernst en Brunner voor de oplosnelheid van vaste stoffen in vloeistoffen, zijn van weinig waarde.

Z. f. phys. Ch. 66, p. 445 (1909).