

10. Carl Friedheim: Ueber die volumetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden nach Fr. Weil.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die grosse Anzahl der Methoden, welche zur Bestimmung des bei der Zersetzung von Schwefelverbindungen durch Säuren entweichenden Schwefelwasserstoffs angegeben sind, ist kürzlich durch eine neue, von Fr. Weil vorgeschlagene¹⁾, vermehrt worden:

Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in eine überschüssige titrirte ammoniakalische Kupferlösung geleitet und der Rest des Kupfers nach dem von demselben Autor angegebenen Verfahren²⁾ durch Titration mit Zinnchlorür bestimmt.

Abgesehen davon, dass dieses letztere keine einfache und bequeme Operation zu nennen ist — Veränderlichkeit des Titors der Zinnchlorürlösung, Titriren einer zum Sieden erhitzten stark salzsauren Lösung — und schon aus diesem Grunde die vorgeschlagene Methode der so exacten, viel einfacheren jodometrischen wesentlich nachstehen würde, verläuft jedoch die Reaction wesentlich anders, als dies von Weil angenommen wird.

Schon Pelouze³⁾ fand, dass Kupfersulfid beim Digeriren mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung Kupferoxyd aufnehme, und dass bei 70—80° eine Verbindung von der Zusammensetzung 5 CuS , CuO entstehe⁴⁾, dass dann bei weiterem Erhitzen, vollends bei 100° noch mehr Kupferoxyd in den Niederschlag eingehe und die Lösung unter Bildung von Kupferoxydulsalz entfärbt werde.

Raschig⁵⁾ bestätigte diese Angaben und zeigte, dass beim Kochen je nach der Dauer des Versuches verschiedene Mengen Kupferoxyd in den Niederschlag eingehen, und dass neben Oxydulsalz in der Lösung auch Schwefelsäure jedenfalls nach der Gleichung:

$$\text{CuS} + 7 \text{ CuCl}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ HCl}$$

gebildet werde.

Schon beim Fällen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung durch Schwefelwasserstoff in der Kälte erhält man, sobald ein Theil der Kupferlösung unzersetzt bleibt, je nach der Dauer der Einwirkung

¹⁾ Compt. rend. 102, 1487—1489. S. a. Diese Berichte XIX, Ref. S. 709.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 297; später modificirtes Verfahren: ibid. 17, 438.

³⁾ Ann. chim. phys. 1846, 393.

⁴⁾ Er gründete hierauf eine titrimetrische Kupferbestimmungsmethode. S. a. Mohr, Titriranalyse VI. Aufl. S. 491.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 1.

der überschüssigen Lösung auf das Fällungsproduct ein mit mehr oder weniger Kupferoxyd verbundenes Schwefelkupfer.

Die Analyse von so erhaltenen Niederschlägen, die sofort nach dem Einleiten durch Decantiren mit luftfreiem Wasser von der überschüssigen Kupferlösung befreit worden waren, ergab das Atomverhältniss von $\text{Cu} : \text{S} = 1 : 0.96 - 1 : 0.9 - 1 : 0.89$. Wurde die auf 80° erwärmte Lösung gefällt, so ergab sich $1 : 0.86$ (Pelouze $1 : 0.83$), und lässt man das Fällungsproduct längere Zeit mit der heissen Flüssigkeit in Berührung, so wird noch mehr Kupferoxyd aufgenommen, z. B. ist bei 90° nach $\frac{1}{4}$ Stunde $\text{Cu} : \text{S} = 1 : 0.65$. Im letzteren Falle ist Schwefelsäure und Kupferchlorür ohne Schwierigkeiten in der angesäuerten Lösung nachzuweisen.

Bei der Ausführung der Weil'schen Methode sind nun vollständig die hier erörterten Versuchsbedingungen vorhanden. Der Inhalt des Absorptionsgefässes erwärmt sich bei dem Uebertreiben des Schwefelwasserstoffs, welches bekanntlich ziemlich geraume Zeit in Anspruch nimmt, beträchtlich, und es war daher zu erwarten, dass nicht, wie angegeben, reines »sulfure de cuivre«, sondern unter Bildung von Schwefelsäure und Kupferoxydul ein Gemenge von Oxysulfiden entstehen müsse.

Demgemäss musste entweder weniger überschüssiges Kupfer zurückbleiben, der Schwefelgehalt also zu hoch ausfallen, — welcher Fehler sich noch dadurch vergrössern musste, dass ein Theil des Kupfers sich infolge der Bildung von Oxydul der Titration mit Zinnchlorür entzog, — oder zu niedrig, falls durch die Oxydationswirkung mehr Kupfer in die Lösung als Oxydul eingeht als derselben durch die Bildung von Oxysulfid entzogen wird.

Beide entgegengesetzt wirkende Reactionen können sich durch Zufall compensiren; nur in diesem Falle wäre ein richtiges Resultat zu erwarten.

Der Schwefelgehalt wurde, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, stets zu niedrig gefunden, weil das Schwefelkupfer im Momente der Bildung jedenfalls besonders leicht oxydirt wird.

Als Analysenmaterial diente der vorzüglich reine krystallisirte Antimonglanz von Japan, dessen Schwefelgehalt gefunden wurde zu 28.49 pCt. durch Titration mit Jod, 28.64 pCt. durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs in ammoniakalische Silberlösung, und Ueberführung des gebildeten Schwefelsilbers in Silber. (Berechnet 28.58).

Als Zersetzungsapparat wurde der von Finkener empfohlene angewendet. Der Inhalt der Vorlage wurde nach Beendigung der Destillation in einen Messkolben gespült, zur Marke aufgefüllt und nach dem Abgiessen durch ein trockenes Filter, in einem aliquoten

Theile der Lösung das Kupfer elektrolytisch bestimmt, was jedenfalls der Titration mit Zinnchlorür vorzuziehen war¹⁾.

	Angewendete Substanzmenge g	b. Angewendete Kupfermenge g	c. Rest des Kupfers in Lösung g	b—c gebund. Kupfer g	Schwefelgehalt = (b—c) × 0.5047 g	in pCt. statt Theorie 28.58
1.	0.0536	0.1377	0.1170	0.0207	0.0104	19.46
2.	0.1062	0.1314	0.0852	0.0462	0.0232	21.86
3.	0.1088	0.1659	0.1190	0.0469	0.0237	21.74
4.	0.1543	0.2325	0.1570	0.0755	0.0381	24.69
5.	0.2196	0.2620	0.1480	0.1140	0.0575	26.19
6.	0.3509	0.4410	0.2492	0.1918	0.0968	27.48

Die gefundenen Werthe beweisen, dass die Resultate je nach der angewendeten Substanzmenge von dem berechneten Gehalte abweichen und zwar ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure relativ grösser, je geringer die der verwendeten Substanz.

Bei Versuch 3, wo das Absorptionsgefäss stark gekühlt wurde, war das Ergebniss gleich ungünstig.

Als unter Anwendung ammoniakalischer Kupferchloridlösungen die gebildete Schwefelsäure bestimmt wurde ergaben sich die folgenden Werthe:

Angewendete Substanz	Gef. Schwefelgehalt im Niederschlage	als H ₂ SO ₄	Summe statt 28.58 pCt.
0.1238	23.60 pCt.	4.43 pCt.	28.03 pCt.
0.2381	25.88 »	1.73 »	27.61 »
0.2460	25.38 »	1.43 »	26.81 »

Hier stimmte also wider Erwarten die Summe ebenfalls nicht mit der berechneten Schwefelsäure überein, ein Theil des Schwefels musste sich also in irgend einer Weise der Bestimmung entziehen.

In der That erhält man, wenn nach dem Kochen der ammoniakalischen Kupferlösung mit Schwefelkupfer die filtrirte Flüssigkeit mit Silbernitrat versetzt wird, einen dunkelen Niederschlag, der neben Silber — Kupferoxydul — Schwefelsilber enthält; es geht also etwas Schwefelkupfer als solches in die Lösung ein und ein Theil des Schwefels geht dadurch für die Bestimmung verloren.

¹⁾ Den Niederschlag abzufiltriren, wie Weil dies vorschlägt, ist undurchführbar, denn die Lösung zieht sich derartig in das Filter hinein, dass ein vollständiges Auswaschen ohne gleichzeitige Oxydation des Niederschlages unmöglich ist.

Kocht man frisch gefälltes Schwefelkupfer mit starkem Ammoniak, so erhält man nach dem Absetzen und Filtriren des Niederschlages eine schwarzgrün gefärbte Lösung, aus welcher verdünnte Säuren und Salzlösungen Schwefelkupfer, Silbernitrat Schwefelsilber, metallisches Quecksilber Schwefelquecksilber fallen und die sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung eines Theiles des Schwefelkupfers und Blaufärbung oxydirt.

Ob hier eine Lösung oder ein colloidaler Zustand¹⁾ vorliegt, bleibe dahingestellt.

Die bei der Prüfung der Methode erhaltenen Resultate — für die Beleganalysen übrigens nicht gegeben werden — erweisen jedenfalls deren gänzliche Unbrauchbarkeit für den gedachten Zweck.

Berlin, im December 1886.

II. Chemisches Institut der Universität.

11. A. Ladenburg: Ueber die Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nur ungern komme ich auf dieses so häufig behandelte Thema zurück. Da aber neuerdings mein Standpunkt in dieser Frage theils angegriffen, theils ignorirt wurde und mein Schweigen als Zustimmung gedeutet werden dürfte, so sehe ich mich zu den folgenden Bemerkungen genöthigt. Dabei beschränke ich mich auf die wesentlichen Punkte.

1) Baeyer nennt die seit Kekulé ausgeführten, die Constitution des Benzols betr. Untersuchungen Misserfolge (Diese Berichte XIX, 1797), da sie »die Auswahl lassen zwischen einer ganzen Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln«. Dies kann ich weder als thatsächlich richtig noch als kritisch gerechtfertigt anerkennen. Nach meinen Untersuchungen (vergl. Theorie der arom. Verbind.) giebt es nur 2 Formeln, die für das Benzol in Betracht kommen können. Diese Untersuchungen aber deshalb Misserfolge zu nennen wäre erst dann berechtigt, wenn erwiesen wäre, dass das Gesamtverhalten jedes Körpers stets nur durch eine Formel ausgedrückt werden kann. Nicht nur ist dieses nicht der Fall, sondern gerade Baeyer ist ein Anhänger der sogen. »Theorie

¹⁾ S. Spring, Diese Berichte XVI, 1142.