

**307. Carl Friedheim: Zur Kenntniss der Schwefelbestimmung nach Fr. Weil.**

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die von Fr. Weil vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in durch Säuren zerlegbaren Sulfiden empfiehlt, denselben entweder in einer titrirten ammoniakalischen Kupfersulfat- oder in Fehling'scher Lösung (nach Weil modifizirt) zu absorbiren und den Rest des Kupfers maassanalytisch durch Zinnchlorür zu bestimmen.

Der erstere Vorschlag wurde vom Verfasser einer Kritik unterzogen<sup>1)</sup>, die nicht zu Gunsten der neuen Methode ausfiel und Hrn. Weil Veranlassung zu einer »Berichtigung« gab<sup>2)</sup>.

In derselben werden drei Beleganalysen, welche die Zuverlässigkeit der Methode beweisen sollen mitgetheilt; dieselben sind jedoch nicht nach der geprüften Methode, sondern durch Absorption des Schwefelwasserstoffs in Fehling'scher Lösung ausgeführt, können also die gemachten Ausstellungen in keiner Weise entkräften.

Die veröffentlichten Beleganalysen, die also keineswegs als »Berichtigung« bezeichnet werden können, beweisen jedoch, dass auch diese Methode recht schwankende Werthe ergibt, denn Resultate, die bis 0.45 pCt. von dem berechneten Werthe abweichen, können bei einem Körper, welcher so genau bestimmt werden kann, wie es bei Schwefelwasserstoff der Fall ist, als befriedigende nicht angesprochen werden.

Sie waren die Veranlassung, auch diesen Theil der Methode zu prüfen, obgleich nach den früher gemachten Auseinandersetzungen von vornherein zu erwarten war, dass ebenso wie in ammoniakalischer Kupferoxydlösung auch in Fehling'scher Lösung die Umsetzung des Schwefelwasserstoffes nicht normal verlaufen würde.

Bei der Ausführung der Versuche wurde wie bereits beschrieben verfahren, der Titer der Lösung wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zu 9.86 g Kupfer im Liter durch Elektrolyse ermittelt.

Als Material diente wieder Antimonglaz von Japan, dessen Schwefelgehalt durch Titration mit Jod und Unterschwefligsaurem Natron zu 28.59 pCt. gefunden wurde.

Nach beendigter Absorption des Schwefelwasserstoffs wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, sofort filtrirt, das Schwefelkupfer mit schwefelsäurehaltigem, mässig warmem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 59.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 695..

Wasser ausgewaschen, — wobei eine Oxydation desselben nicht zu befürchten ist, — und entweder direct als  $Cu_2S$  nach Rose oder der Rest des Kupfers in der Lösung nach dem Abrauchen der überdestillirten Chlorwasserstoffsäure elektrolytisch bestimmt.

Folgendes sind die Resultate der Untersuchung:

| a. An-gewendete Substanz-menge g | b. An-gewendete Kupfer-menge g | c. Ge-fundenes $Cu_2S$ | Ge-bundenes Kupfer | Schwefel-gehalt | In pCt. statt 28.59 |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|---------------------|
| 0.1015                           | 0.493                          | 0.0739                 | 0.0590             | 0.0298          | 29.24               |
| 0.1881                           | —                              | 0.1524                 | 0.1217             | 0.0614          | 32.65               |
| 0.2105                           | —                              | 0.1676                 | 0.1335             | 0.0676          | 32.11               |
| —                                | —                              | Rest des Cu in Lösung  | —                  | —               | —                   |
| 0.3634                           | —                              | 0.2665                 | 0.2265             | 0.1143          | 31.45               |
| 0.5012                           | —                              | 0.1910                 | 0.3020             | 0.1524          | 30.42               |

Die erhaltenen Werthe sind also stets zu hohe, im Gegensatze zu den Ergebnissen der Prüfung der ersten Methode, eine Möglichkeit, auf welche bereits in der vorigen Mittheilung hingewiesen wurde: es wird hier der Lösung mehr Kupfer durch die Bildung von Oxy sulfid entzogen, als ihr in Form von Oxydul zugeführt wird. Nur wenn beide Fehlerquellen sich grade aufheben, kann, wie betont, ein richtiges Resultat erzielt werden, ein Zufall, der bei den Weil'schen Beleganalysen — wenigstens annähernd — eingetreten sein muss.

Die Genauigkeit der vorgeschlagenen Methode ist also auch für diesen Theil derselben keine befriedigende; zuverlässig ist dieselbe auf keinen Fall und verdient keinen Vorzug vor den altbewährten Methoden, die grade zur Schwefelwasserstoffbestimmung vorhanden sind.

Von diesen empfiehlt sich, was Bequemlichkeit, Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung anbetrifft vor allen die jodometrische, was hier besonders hervorgehoben sein mag, da die Uebelstände die bei ihrer Ausführung angeblich eintreten sollen — sogar in der neuen Ausgabe von Mohr's Lehrbuch der Titrilmethode finden sie sich noch erwähnt<sup>1)</sup> — in der That leicht vermieden werden können, falls die Jodlösung genügend verdünnt angewendet wird — auf 50 ccm  $\frac{1}{20}$  normaler Jodlösung ca. 1.5 Liter Wasser. Der Schwefel scheidet sich dann äusserst fein vertheilt aus, beim Zurücktitiren mit unterschwefligsaurer Natron tritt nach Zusatz von Stärke die Endreaction

<sup>1)</sup> II. Auflage, herausgegeben von Classen, S. 316.

ollständig scharf ein und wird nicht durch das Opalisiren des Schwefels gestört<sup>1)</sup>.

Eine im Mohr<sup>2)</sup> angegebene Methode zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs empfiehlt, denselben in überschüssiger Kupferlösung zu absorbiren und, nachdem die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt worden, den Niederschlag als Cu<sub>2</sub>S zu wägen oder nach dem Behandeln mit Salpetersäure und dem Abrauchen mit Schwefelsäure das Kupfer im Niederschlag durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron zu bestimmen.

Auch gegen diese Methode können dieselben Einwände, wie gegen die Weil'sche erhoben werden, nur werden die Fehler geringer sein, da die Veränderungen, die das Schwefelkupfer in saurer Kupferoxydösung erleidet, kleinere, wie in alkalischer Flüssigkeit sind, besonders, wenn das Kochen der Lösung vermieden wird.

Die folgenden Analysen beweisen die Richtigkeit dieser Anschauung:

Je 100 ccm frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers in geeigneter Weise in verdünnter Jodlösung absorbirt, ergaben:

$$\begin{aligned} & 0.0395 \text{ g H}_2\text{S} \\ & 0.0397 \text{ g H}_2\text{S}. \end{aligned}$$

Unter Anwendung von titrirter Kupfersulfatlösung (9.88 g im Liter) ergaben sich nach elektrolytischer Bestimmung des nicht gebundenen Kupfers:

- a) beim Erhitzen der Lösung zum Kochen: 0.081 g Kupfer = 0.0409 g Schwefelwasserstoff.
- b) durch möglichst gelindes Erwärmen das Schwefelkupfer abgeschieden: 0.0745 Kupfer g = 0.0396 g Schwefelwasserstoff.

Berlin, im Mai 1887.

II. Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Nach Rose-Finkener, VI. Aufl. II, S. 478.

<sup>2)</sup> II. Auflage, herausgegeben von Classen, S. 316.