

b) *In organisch-wäßrigem Medium:* 10–20 mg Schwefel werden in 3 ccm Chloroform gelöst, danach mit 30 ccm 4-proz. wäßriger Natriumsulfitlösung versetzt und 25–30 Min. lang gekocht. Dabei verdunstet das organische Lösungsmittel sehr schnell. Der ausfallende feinverteilte Schwefel setzt sich dann rasch mit Sulfit zu Thiosulfat um, was die verkürzte Kochzeit bedingt. Das Thiosulfat wird, wie unter 1. beschrieben, bestimmt. Bei diesen Versuchen setzt der Zusatz von etwa 0.2 g Pril die Reaktionszeit auf 5 Min. herab.

c) *In homogener organisch-wäßriger Phase:* Etwa 15 mg Schwefel werden in 3 ccm Chloroform gelöst und zu 30 ccm 4-proz. wäßriger Natriumsulfitlösung gegeben. Zusatz von etwa 100 ccm Aceton oder 50 ccm Methanol bzw. Äthanol bewirkt Homogenisierung der beiden Phasen. In dieser homogenen Phase reagiert der Schwefel bereits innerhalb von 30 Sek. quantitativ mit Sulfit unter Bildung von Thiosulfat. Nach Beendigung dieser Reaktion gibt man 10 ccm einer 35-proz. Formalinlösung zu, verdünnt mit 500 ccm Wasser, säuert mit 2 ccm Eisessig an und titriert das Thiosulfat nach Zusatz von Stärkelösung rasch mit $n/10$ oder $n/100$ Jodlösung. Die Verdünnung mit Wasser ist erforderlich, weil die Stärke sonst in Gegenwart von Aceton oder Alkohol mit Jod keine Blaufärbung gibt.

d) *Berechnung:* 1 ccm $n/10$ Jodlösung entspricht 3.20 mg Schwefel.

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

TITRIMETRISCHE BESTIMMUNG VON SCHWEFEL IN ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Mai 1957)

Es wird ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen beschrieben, das darauf beruht, daß der Schwefel durch Reduktion mit Metallhydriden zu Sulfid reduziert und dieses mit Jod zu elementarem Schwefel oxydiert wird. Der Schwefel wird mit Sulfit zu Thiosulfat umgesetzt, das dann jodometrisch bestimmt wird.

In der voranstehenden Mitteilung^{*)} haben wir gezeigt, daß es sich bei der bekannten Reaktion von Schwefel mit Sulfit, die zur Bildung von Thiosulfat führt, um einen stufenweisen Abbau der Schwefelketten handelt, bei dem intermediär Sulfan-mono-sulfonsäuren gebildet werden. Diese Reaktion eignet sich vorzüglich zur quantitativen Bestimmung von Schwefel, weil die zeitraubende gravimetrische Bestimmung des Bariumsulfats durch eine einfache Titration des gebildeten Thiosulfats mit Jodlösung ersetzt wird. Die Reaktion zwischen Schwefel und Sulfit verläuft in homogener Phase

^{*)} M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem. Ber. 90, 1673 [1957], voranstehend.

innerhalb von 30 Sek. quantitativ. In all den Fällen, wo der elementare Schwefel in organischen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst vorliegt, wie er etwa in der Kautschukindustrie oft anfällt, gestaltet sich seine quantitative Bestimmung daher besonders einfach. Man gibt einen abgemessenen Teil der Lösung zu wäßriger Natriumsulfitlösung (Überschuß) und versetzt mit so viel Lösungsvermittler (Aceton oder Methanol bzw. Äthanol), bis die beiden Phasen homogenisiert werden; nach einer Minute bindet man den Sulfitüberschuß mit Formalinlösung (Überschuß stört nicht), verdünnt mit viel Wasser, säuert mit Essigsäure an und titriert mit $n/10$ oder bei Mikroanalysen mit $n/100$ Jodlösung das gebildete Thiosulfat. Die als Indikator zugesetzte Stärkelösung gestattet eine denkbar einfache, sehr exakte Bestimmung (ein Mol gebildetes Thiosulfat entspricht einem Grammatom Schwefel) (Experimentelle Durchführung vgl. voranstehende Mitteilung*), Versuchs-
teil).

SCHWEFELBESTIMMUNG IN ANORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Meistens liegt der Schwefel nicht frei, sondern in gebundener Form vor. In diesen Fällen muß er vor der Umsetzung mit Sulfit in elementaren Schwefel übergeführt werden. Das ist bei wasserlöslichen Sulfiden und Polysulfiden einfach dadurch zu erreichen (wenn, was oft der Fall ist, irgendwelche Beimengungen die direkte jodometrische Bestimmung des Sulfids unmöglich machen), daß die wäßrige Lösung zu einem Überschuß angesäuerter Jodlösung gegeben und der gebildete Schwefel abfiltriert wird. Sulfide und Polysulfide, die zwar nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich sind (z. B. Sulfide von Fe und Zn), werden durch Erhitzen mit hochprozentiger NaOH-KOH (ca. 90-proz.) in Lösung gebracht und anschließend in salzsaurer Jodlösung oxydiert, wonach der Schwefel wieder durch Filtration abgetrennt werden kann.

Sulfide, die in Säuren schwer löslich sind, lassen sich zwar meist auch durch Alkalischmelze aufschließen, doch bildet sich in diesen Fällen bei der Oxydation mit Jod oft in rückläufiger Reaktion wieder schwerlösliches Sulfid zurück. Aus diesem Grund mußten wir einen anderen Aufschluß suchen, bei dem diese Komplikation nicht auftritt. Es stellte sich heraus, daß die Umsetzung mit salzartigen Metallhydriden in der Hitze dafür besonders geeignet ist, weil dabei die Kationen bis zum Metall reduziert werden und mit den Sulfid-Ionen vor deren Oxydation zum Schwefel nicht mehr reagieren können. Dieser Aufschluß — Erhitzen mit CaH_2 bzw. einem Gemisch von LiH und CaH_2 — eignet sich ganz allgemein zur Schwefelbestimmung in anorganischen und organischen Verbindungen (experimentelle Durchführung s. Versuchsteil). Das Reaktionsgemisch aus Untersuchungsmaterial und Hydrid wird nach dem Erhitzen mit Alkohol und Wasser zersetzt, das gebildete Sulfid mit angesäuerter Jodlösung zu Schwefel oxydiert, dieser abfiltriert und anschließend mit Sulfit zu Thiosulfat umgesetzt, das jodometrisch bestimmt wird.

Diese Methode vereinfacht z. B. die Schwefelbestimmung in sulfidischen Erzen wesentlich; auch in solchen Kiesen, die bisher nur schwer zu analysieren waren, läßt sich der Schwefel nach dem beschriebenen Verfahren leicht bestimmen. So fanden wir z. B. in einem schwer aufschließbaren Kupferkies reproduzierbar 4.6% Schwefel, während die normalen Aufschlüsse auf nassem oder trockenem Weg immer nur 3.3%

Schwefel ergeben hatten. In leicht aufschließbaren Kiesen ist dagegen die Übereinstimmung der nach dem Bariumsulfat-Verfahren gewonnenen Werte mit den nach unserer Methode erhaltenen Ergebnissen ausgezeichnet.

Genau so wie die Sulfide lassen sich auch alle anderen anorganischen Schwefelverbindungen wie Sulfite, Thiosulfate, Polythionate, Sulfate usw. nach diesem Verfahren analysieren. Alle diese Stoffe werden beim Erhitzen mit Hydriden quantitativ zu den Sulfiden reduziert, die dann mit Jod zu elementarem Schwefel oxydiert werden können. So haben wir etwa folgende Sulfate untersucht: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und PbSO_4 und in jedem Fall Werte erhalten, die genau mit den Ergebnissen der Bariumsulfat-Methode übereinstimmten. Auch der Schwefelgehalt von Gesteinsproben, wie etwa Asbest, oder von Lehm, der sonst nur schwer zu ermitteln ist, konnte durch den Aufschluß mit Hydriden einfach und rasch jodometrisch bestimmt werden.

SCHWEFELBESTIMMUNG IN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Genau so einfach gestaltet sich auch die sonst nicht immer leicht und genau durchführbare quantitative Schwefelbestimmung in Braunkohle, Steinkohle, Graphit, Dieselölen, Schmierölen usw. mit unserer Methode, wie wir in einer großen Zahl von Versuchen feststellen konnten. Um die allgemeine Brauchbarkeit des Verfahrens zur Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen nachzuprüfen, haben wir eine Reihe von Substanzen analysiert, die Schwefel in verschiedenen Bindungsarten enthalten, und die Werte mit denen verglichen, die beim Aufschluß in der Bombe und anschließender Bestimmung als Bariumsulfat erhalten wurden (die nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Werte stehen in Klammern, während die direkt hinter den Verbindungsnamen angeführten Schwefelgehalte nach der neuen Methode bestimmt wurden): Acetylthioharnstoff 26.98% (27.13%), Diphenylthioharnstoff 13.97% (14.06%), Tosyl-anthranilsäure 11.01% (11.01%), Tosyl- β -naphthylamin 10.69% (10.70%), Naphththionsäure 14.27% (14.35%), Benzolsulfonsäureamid 20.38% (20.48%), 2-Mercapto-benzthiazol 38.30% (38.35%), 6-Chlor-3-hydroxy-thionaphthen 17.31% (17.06%), 1.8-Naphthsulton 15.20% (15.55%) und *S*-Trityl-thioglykolsäure 9.65% (9.60%).

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich das angegebene Verfahren gut zur quantitativen Bestimmung von Schwefel sowohl in anorganischen als auch in organischen Verbindungen eignet. Bei leicht flüchtigen Substanzen muß nur darauf geachtet werden, daß die Probe mit einer ausreichenden Menge Hydrid überschichtet wird und daß langsam von oben her erhitzt wird, damit nicht vor dem Aufschluß ein Teil der zu untersuchenden Verbindung entweichen kann.

Die Vorteile des Verfahrens, das sich bei geeigneter Abwandlung (Verwendung von Mikrobüretten und verdünnten Jodlösungen zur Titration des gebildeten Thiosulfats) auch zu einer Mikromethode ausarbeiten läßt, liegen vor allem in der raschen Durchführbarkeit ohne apparativen Aufwand.

Herrn Professor Dr. E. WIBERG möchten wir auch an dieser Stelle für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Aufschluß anorganischer Sulfide mit Alkali*: Etwa 50 mg des Sulfids werden in ein Reagenzglas eingewogen, mit je 5 Plätzchen KOH und NaOH sowie 1 ccm Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Glas in einer vorgelegten Jodlösung, die durch Auflösen von ca. 0.5 g Jod und 1 g KJ in 3 ccm Wasser, verdünnt mit 60 ccm 1 *n* HCl, bereitet wird, zertrümmert. Danach wird der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und der Niederschlag samt Filter mit 30 ccm einer 4-proz. Natriumsulfitlösung 1 bis 1½ Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 10 ccm einer 35-proz. Formalinlösung versetzt und mit 1 bis 2 ccm Eisessig angesäuert. Anschließend wird sofort das gebildete Thiosulfat mit *n*/₁₀ Jodlösung titriert. Als Indikator dient Stärkelösung.

2. *Aufschluß anorganischer Schwefelverbindungen mit Hydriden*: Etwa 40 bis 50 mg der zu untersuchenden Substanz werden direkt in ein Reagenzglas (gewöhnliche Größe) aus Jenaer Glas eingewogen, wobei darauf geachtet werden muß, daß nichts an der Wand haften bleibt (eventuell mit Filtrierpapier entfernen). Bei einem Schwefelgehalt über 40% genügen auch schon 20 bis 30 mg Einwaage. Danach gibt man ca. 0.5 g gepulvertes Calciumhydrid oder besser ein Gemisch von 0.2 g Lithiumhydrid und 0.3 g Calciumhydrid hinzu, mischt gut durch (Schichthöhe ca. 0.7 cm) und überschichtet dann mit ca. 3 bis 4 g Calciumhydridpulver (Schichthöhe 3 bis 4 cm), um einen quantitativen Aufschluß zu garantieren. Nun erhitzt man vorsichtig *von oben her* (bei schräg gehaltenem Reagenzglas) das Pulver so, daß etwa innerhalb von 5 Min. alles von der Flamme erfaßt ist. Dabei färbt sich das Pulver und auch das Glas dunkel (oberflächliche Reduktion des Glases zu Silicium). Bei plötzlicher Gasentwicklung und „Aufblähen“ des Gemisches muß das Erhitzen kurz unterbrochen und das Pulver wieder zurückgeschüttelt werden. Kurzes Entzünden des entweichenden Wasserstoffs ist belanglos. Nachdem das Gemisch nun noch etwa 3 Min. auf dunkle Rotglut erhitzt wurde, läßt man das Glas erkalten. Das kalte Reagenzglas wird in einem 100-ccm-Becherglas, in dem sich etwa 20 ccm Alkohol befinden, zertrümmert, wobei das Glas zweckmäßig von außen mit Wasser gekühlt wird. Nach Abklingen der oft heftigen Reaktion (Gefäß mit Uhrglas bedecken!) verdünnt man vorsichtig mit Wasser, bis alles Hydrid zersetzt ist, und überführt den Inhalt des Becherglases quantitativ in einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben, in dem sich 0.5 g Jod und 1.5 g KJ (gelöst in 5 ccm Wasser) sowie etwa 75 ccm halbkonzentrierte Salzsäure befinden, um das gebildete Sulfid zu elementarem Schwefel zu oxydieren. Nach ca. 15 Min. filtriert man durch ein Papierfilter ab und wäscht gut mit Wasser nach. Der Schwefel wird samt Filter in 30 ccm 4-proz. Natriumsulfitlösung gegeben und dann 1 bis 1½ Stdn. gekocht. Die Natriumsulfitlösung wird am besten immer frisch bereitet. Dann verfährt man weiter, wie unter 1. angegeben.

3. *Aufschluß organischer Schwefelverbindungen mit Hydriden*: Man verfährt, wie unter 2. angegeben. Bei leicht flüchtigen Verbindungen muß man anfangs besonders vorsichtig von oben her erhitzen, nötigenfalls mit 5 bis 6 g Calciumhydrid überschichten.

4. *Berechnung*: 1 ccm *n*/₁₀ Jodlösung entspricht 3.20 mg Schwefel.

Vorsicht! Falls sich das Calciumhydrid beim Erhitzen auf dunkle Rotglut entzündet (Springen oder Durchschmelzen des Glases oder dergl.), dürfen unter keinen Umständen Lösversuche mit Wasser oder anderen gebräuchlichen Feuerlöschmitteln wie CO₂ usw. unternommen werden, weil diese Stoffe mit Metallhydriden exotherm reagieren! Kleine Mengen brennender Hydride, wie sie bei dem Verfahren auftreten können, läßt man am besten ruhig abbrennen. Hydridbrände dürfen nur durch Abdecken mit Sand oder Aufblasen von inerten Gasen wie Stickstoff gelöscht werden. — Es ist zweckmäßig, bei allen Arbeiten mit gepulverten Hydriden eine Schutzbrille zu tragen, da Hydridstaub für die Augen gefährlich ist (Hydroxydbildung mit Feuchtigkeit!).