

**238. Carl Friedheim: Ueber die v. Klobukow'sche neue quantitative Bestimmungsmethode des Schwefels.**

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahrgang XVIII, S. 1861 dieser Berichte beschreibt Hr. v. Klobukow ein Verfahren, welches den Zweck verfolgt, die Gesamtmenge des Schwefels in durch Säuren zersetzbaren Schwefelverbindungen maassanalytisch zu bestimmen.

Ebenso wie der Schwefelgehalt von Verbindungen, die sich mit Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzen, in bekannter Weise durch Einleiten des Zersetzungsproductes in eine titrirte Jodlösung maassanalytisch bestimmt werden kann, ist dies auch bei solchen Verbindungen möglich, die sich mit Säuren unter Schwefelabscheidung oder Entwicklung von schwefliger Säure zersetzen, wenn hierbei Zink zugegen ist. Durch den Wasserstoff im status nascens sollen auch diese Zersetzungsproducte in Schwefelwasserstoff übergeführt werden.

Die Ausführung des Versuches geschieht in der Weise, dass die Lösung der betreffenden Substanz mit Zink zusammen in einen geräumigen (500 ccm fassenden) Kolben gebracht wird. Durch ein Trichterrohr fiesst die zur Zersetzung dienende Chlorwasserstoffsäure (1:1) zu; das entweichende Gas wird in einen geräumigen, mit der Jodlösung gefüllten Kolben geleitet, geht von dort in einen gleichfalls mit Jodlösung gefüllten Liebig'schen Kaliapparat, um schliesslich noch ein mit Jodkaliumlösung gefülltes Absorptionsgefäss, in welchem mitgerissenes Jod zurückgehalten werden soll, zu durchstreichen.

Nachdem die zu zersetzende Substanz in den Kolben gebracht ist und die Vorlagen gefüllt worden sind, treibt man durch Durchleiten von Wasserstoff die Luft aus dem Apparate aus und leitet durch allmähliges Zufliessenlassen der Säure die Zersetzung ein, wobei, falls Schwefel bei derselben auftritt, der Kolben 20—25 Minuten zu kühlen ist. Dann ist die zuerst auftretende Trübung verschwunden, durch Zugeben von Säure und gelindes Erwärmen auf 70—80° wird die Auflösung des überschüssigen Zinks beschleunigt, und schliesslich durch verstärktes Hindurchleiten von Wasserstoff, welches so lange als ungelöstes Zink vorhanden ist, nur ein mässiges zu sein braucht, die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit ausgetrieben.

Tritt kein Schwefel als Zersetzungsproduct auf, so unterbleibt die Kühlung; die Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben, später gelinde erhitzt und so verfahren wie oben angegeben.

Bei einer Prüfung der Methode wurden Resultate erhalten, die so wesentlich von den zu erwartenden abwichen, dass ihr Vortheil vor den bisher bei der Analyse von Schwefelverbindungen befolgten sehr fraglich erscheint.

Die im Folgenden mitgetheilten Resultate sind die besten aus einer ganzen Reihe von (ca. 50) unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuchen, bei deren Ausführung selbstverständlich alle von Hrn. v. Klobukow vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln befolgt wurden.

#### Unterschwefligsaures Natron<sup>1)</sup>.

Hr. v. Klobukow findet in 10 ccm einer Lösung, deren Gehalt durch Oxydation gefunden war, zu 0.0962 g, durch Jodtitration zu 0.0965 g, nach seiner Methode 0.0966 g.

10 ccm einer Lösung, die nach der Oxydationsmethode 0.0964 g Schwefel, nach der jodometrischen 0.0970 g Schwefel ergaben, lieferten nach der Reductionsmethode (wie im Folgenden die neue Methode bezeichnet werden möge) nur 0.0783 g, 0.0813 g, 0.0868 g, also nur 81—91 pCt. der zu erwartenden Schwefelmenge.

Der nicht als Schwefelwasserstoff entweichende Schwefel schied sich aus, zog sich in bekanntem fein vertheiltem Zustande an den Gefässwandungen herauf, ballte sich dann beim nachfolgenden Erwärmen zusammen, und war dann selbst durch stundenlanges Behandeln mit Zink und Chlorwasserstoffsäure nicht zu reduciren. Ausserdem war jedoch stets in dem Kolbeninhalt durch Chlorbaryum Schwefelsäure nachzuweisen.

Eine vollständige Reduction ohne Abscheidung von Schwefel, aber ebenfalls unter Bildung von Schwefelsäure, konnte nur dadurch erreicht werden, dass die Lösung reichlich mit Zink und plötzlich mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.19) zusammengebracht wurde. Nach 10 Minuten war hier die Lösung klar, eine Absorption des entweichenden Gases jedoch in Folge der stürmischen Entwicklung unmöglich.

Bei langsamer, vorgenommener Zersetzung mit stärkerer Säure trat wieder Schwefel und Schwefelsäure auf; es wurden gefunden:

mit Salzsäure V.-G. 1.19,	statt 0.098 g	0.0823 g,
»           »           » 1.12,	»           »           »	0.0799 g resp. 0.0796 g <sup>2)</sup> .

<sup>1)</sup> Vohl, Ann. Chem. Pharm. 96, 237, wendete bereits die beim Behandeln eines unterschwefligsauren Salzes mit Zink und Salzsäure auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung zum Nachweis der unterschwefligen Säure an.

<sup>2)</sup> Hr. v. Klobukow giebt stets ausser diesen noch Procentzahlen an. Es heisst z. B.: 10 ccm einer Lösung enthaltend 0.3739 g »berechnet auf«  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq}$  ergaben: Schwefel in Gramm nach der Oxydationsmethode

### Mehrfachschwefelkalium.

Auch hier fielen die Resultate ungünstig aus; neben reichlicher Schwefelabscheidung trat stets geringe Schwefelsäurebildung auf.

Statt 0.0798 g, die in 10 ccm einer Lösung durch Oxydation gefunden wurden, ergab die Reductionsmethode 0.0369 g resp. 0.0408 g Schwefel.

(Durch Chlorwasserstoffsäure allein zersetzt wurden gefunden 0.0154 g; also Gesamtschwefelgehalt zu dem als Schwefelwasserstoff entweichendem = 5.2 : 1.)

Hr. von Klobukow findet nach seiner eigenen Methode in 20 ccm einer Lösung, die nach der Oxydationsmethode 0.1207 g Schwefel ergab, 0.1213 g; beim Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure allein 0.0722 g Schwefel<sup>1)</sup>.

### Schwefelsaures Natron.

Die Reduction der schwefligen Säure zu Schwefelwasserstoff müsste nach den Angaben des Hrn. von Klobukow glatt verlaufen. Statt dessen trat auch hier wieder Schwefel und Schwefelsäure auf, so dass statt zu erwartender 0.098 g Schwefel durch Jodtitration gefunden, nur 0.024 resp. 0.032 g sich ergaben, während Hr. von Klobukow statt 0.1335 g findet 0.1341 resp. 0.1338 g.

Die weitergehende Reduction der schwefligen Säure durch Zink und Chlorwasserstoffsäure ist bekannt; Fordos und Gelis<sup>2)</sup> führen sie auf einen vorhandenen Ueberschuss von schwefliger Säure zurück.

gefunden 0.0962, durch Jodtitration 0.0965, Reductionsmethode 0.0966, oder berechnet in Procenten des Gesamtschwefels der analysirten Verbindung 25.73, 25.81, 25.83 pCt.

Die von ihm angewendeten Substanzen sind chemisch rein, jedoch stets »in etwas feuchtem Zustande«; so enthält z. B. in diesem Falle das angewendete Salz nur 96.13 pCt. an  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq}$ , d. h. doch: Aus der nach einer der alten Methode (hier wahrscheinlich aus der Jodmethode) erhaltenen Schwefelmenge ist der Gehalt der Lösung an reinem Salze »berechnet«. Dann ist aber die Angabe, wieviel Feuchtigkeit das Salz enthielt, gänzlich überflüssig, und es ist auch natürlich, dass nach einer der alten Methoden stets die theoretischen Werthe für Schwefel gefunden wurden, z. B. bei  $\text{K}_4\text{S}_3$  58.09 pCt.;  $\text{Na}_2\text{S O}_3 + 7 \text{ aq}$  12.69 pCt.;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq}$  25.81 pCt. etc.

<sup>1)</sup> Hieraus wird die Zusammensetzung des Mehrfachschwefelkaliums zu  $2(\text{K}_2\text{S})\text{S}$  (im Original steht wohl fälschlich noch eine Klammer) berechnet, da die gefundenen Werthe »annähernd« dieser Formel entsprächen. Eine derartige Verbindung — ein neues  $1\frac{1}{2}$  fach Schwefelkalium — verlangt jedoch 25.39 pCt. Schwefel als Schwefelwasserstoff entweichend, während 22.79 pCt. gefunden sind; also statt des Atomverhältnisses: Gesamtschwefelgehalt zu dem als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefel = 3 : 2 das 12.07 : 7.2 !

<sup>2)</sup> Vergl. Gmelin-Kraut, I. Bd., 2. Abth., S. 187.

Auch das von Kolbe<sup>1)</sup> beschriebene Verhalten von Zink zu concentrirter Schwefelsäure stimmt hiermit überein.

### Unterschwefelsaures Kali.

Die Reduction der unterschwefelsauren Salze durch Zink und Chlorwasserstoffsäure zu Schwefelwasserstoff resp. Schwefel ist bereits von R. Otto beschrieben worden<sup>2)</sup>.

Bei der Behandlung eines unterschwefelsauren Salzes nach der Reductionsmethode müsste die Hälfte des Schwefels als Schwefelwasserstoff entweichen, die Hälfte als Schwefelsäure zurückbleiben.

Hr. von Klobukow findet jedoch die beiden Theile des Schwefels nicht einander gleich, wohl aber giebt deren Summe ein richtiges Resultat — wie gross die Abweichung ist und bei welchem Theile das Minus eintritt, ist leider nicht angegeben; ebenso wenig sind die in Aussicht gestellten Resultate der näheren Erforschung dieser Erscheinung bis jetzt mitgetheilt worden.

Liegt das Minus beim Theile des Schwefels, der als Schwefelwasserstoff bestimmt wird — und die unten mitgetheilten eigenen Resultate lassen diese Annahme zu — so würde sich der Grund dafür am einfachsten in einem Gehalte des untersuchten unterschwefelsauren Salzes an schwefelsaurem Salze finden lassen. Dies kann bei unterschwefelsauren Salzen leicht der Fall sein, wenn beim Eindampfen der Lösungen derselben die Temperatur zu hoch steigt; es entweicht dann schweflige Säure und bildet sich schwefelsaures Salz.

Als gewogene Mengen reinen unterschwefelsauren Kalis (gefunden 26.87 pCt. Schwefel gegen 26.89 pCt. Theorie) nach der Reductionsmethode analysirt wurden, ergaben sich neben einer sehr geringen Schwefelausscheidung folgende Resultate:

	statt 13.45 pCt.	statt 13.45 pCt.
mit HCl 1.12 1)	10.38 pCt. S als H <sub>2</sub> S	13.61 pCt. S als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	10.20 » » » »	
mit HCl 1.19 <sup>3)</sup> 2)	12.98 » » » »	13.78 pCt. S als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Beim Versuch 1 ergab das Filtrat vom schwefelsauren Baryt nach der Oxydation eine zweite Fällung; es war also unzersetztes Salz in der Lösung geblieben. Dann dürfte aber nicht einmal die theoretische

<sup>1)</sup> Journ. für pract. Chemie 119, 174.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 182. S. a. Spring, diese Berichte VII, 1157.

<sup>3)</sup> Längere Zeit gekocht.

Menge Schwefel als Schwefelsäure gefunden worden sein, nichts desto weniger wird mehr gefunden, ein Beweis, dass auch in diesem Falle eine Oxydation von ausgeschiedenem Schwefel resp. schwefliger Säure zu Schwefelsäure eingetreten ist. Diese veranlasst das Plus bei dem als Schwefelsäure vorhandenen Theile des Schwefels, womit sich natürlich das Minus bei dem als Schwefelwasserstoff bestimmten Theile genau decken wird — der Fall des Hrn. v. Klobukow — wenn kein unzersetztes und kein schwefelsaures Salz vorhanden ist.

Beim letzten Versuche (3), wo andauernd gekocht wurde, ergab sich das günstigste Resultat von allen Versuchen; abgesehen von einer höchst geringen Schwefelausscheidung trat nur geringe Oxydation ein; die Differenzen decken sich auch beinahe: 0.47 pCt. — beim Schwefel als Schwefelwasserstoff steht 0.33 pCt. + an Schwefel als Schwefelsäure gegenüber. (Hieraus ergibt sich 0.14 pCt als Schwefel abgesehen.)

Auch bei einfacher Zersetzung eines unterschwefelsauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure ergibt sich, in Folge der leicht eintretenden Oxydation der entweichenden schwefligen Säure, leicht ein geringes Plus an als Schwefelsäure vorhandenem Schwefel. Zersetzt man durch starkes Kochen, so findet man z. B. statt der theoretischen 13.45 pCt. (bei unterschwefelsaurem Kali) 13.62 pCt., erwärmt man dagegen nur auf 70–80°, so tritt lebhaftere Oxydation ein, man findet dann nach beendigter Zersetzung z. B. 14.17 pCt.

Das tetrathionsaure Natron wurde nicht analysirt. Auch hier giebt jedoch Hr. v. Klobukow, ohne den Grund zu nennen, nur die Summe der einzelnen Schwefelmengen an. In 20 ccm einer Lösung, enthaltend 0.2389 g, berechnet auf  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , werden gefunden: nach der Oxydationsmethode 0.1177 g = 46.75 pCt. Schwefel, als Summe beider Theile des Schwefels 0.1122 = 46.69 pCt. Schwefel.

Die angewendete chemisch reine Substanz war über Schwefelsäure getrocknet und enthielt 98.59 pCt. (!) an reinem Salze.

Die angeführten Zahlen sind hier nicht ganz verständlich:  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  verlangt theoretisch 47.41 pCt. Schwefel, nach beiden Methoden wären also recht schlechte Resultate erhalten worden. — Das in der Anmerkung auf S. 1122 Gesagte wäre also in diesem Falle nicht zutreffend, denn der Gehalt der Lösung an reinem Salze kann nicht hier aus dem nach der Oxydationsmethode ermittelten Werthe berechnet sein, da dann in 20 ccm 0.2354 g an reinem Salze vorhanden sein müssten.

Es scheint sich jedoch in die Angaben ein Irrthum eingeschlichen zu haben: die 0.2386 g sind nicht »berechnet« auf  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , sondern sind wasserhaltiges Salz. Diese würden nämlich 0.2354 g an reinem Salze entsprechen und dann würden sich auch nicht 46.75 pCt.

Schwefel, sondern 47.41 pCt. Schwefel ergeben, die Genauigkeit der Resultate mit den übrigen also in Einklang stehen<sup>1)</sup>).

Die bei der Prüfung der Methode gewonnenen Zahlen sprechen nicht zu deren Gunsten. Die v. Klobukow'schen Zahlen beweisen, dass sie durchzuführen sein muss; dies ist aber jedenfalls nur unter *Innehaltung von Bedingungen möglich*, die für jede Substanz besonders zu ermitteln sind und deren Befolgung ein stetes Beobachten des Zersetzungs Vorganges erfordert.

Das Verhalten des sich schwer zersetzenden unterschwefelsauren Salzes giebt für diese die nöthigen Anhaltspunkte: die Zersetzung der Substanz muss möglichst langsam vor sich gehen; es kann dies durch Verdünnung ihrer Lösung erreicht werden — wie stark dieselbe sein muss, giebt Hr. v. Klobukow leider nirgends an, sondern spricht stets nur von »passender« Verdünnung. Andererseits muss aber auch die Wasserstoffentwicklung eine lebhaft sein, und hierdurch wird jedenfalls der Verdünnung eine bestimmte Grenze gesetzt werden.

Die Genauigkeit der Methode wird ferner durch das stete Auftreten von Schwefelsäure beeinträchtigt, eine Folge der Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch die entweichenden heissen Dämpfe. Um diesem Uebel vorzubeugen, wählt man ja gerade bei den bekannten Methoden der Schwefelwasserstoffbestimmung durch Zersetzung mit Säuren möglichst kleine Zersetzungskolben, um das Gas durch starkes Kochen schnell und vollständig in die mit der Jodflüssigkeit gefüllte Vorlage übertreiben zu können. Auch das Durchleiten von Wasserstoff beugt nicht diesem Uebelstand vor; derselbe enthält stets, wenn er aus den gewöhnlichen Apparaten entwickelt wird, geringe Mengen

<sup>1)</sup> In einer dieser Arbeit unmittelbar sich anschliessenden theilt Herr v. Klobukow »eine »neue« und sozusagen »elegante« Methode zur Darstellung des tetrathionsauren Natrons mit. Neu ist dieselbe nicht, da nach Rose-Finkener, Handb. der analyt. Chemie, 6. Aufl., II, S. 629, sich das tetrathionsaure Natron wie folgt darstellen lässt: Man schüttelt in einer Flasche 100 g sehr fein zerriebenes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit 50 g Jod und 100 ccm absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Jodfärbung verschwunden ist, setzt einige Stücke Jod hinzu, bis die Färbung bleibt, und dann noch 200 ccm Alkohol. Das abgeschiedene Salz wird mit Alkoholäther gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit noch Zusatz von Wasser und Ammoniak durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, an der Luft getrocknet und in wenigem Wasser, ohne zu erwärmen, unter Umrühren schnell gelöst und filtrirt. Die Lösung färbt man durch etwas in Alkohol gelöstes Jod, fällt das Salz durch Alkohol und Aether und wäscht es mit etwas Aether nach.

Beim Vergleichen dieser ausgezeichnet ausführlichen Vorschrift mit der von Hrn. v. Klobukow gegebenen, wird man die ältere auch »eleganter« nennen können, da sie jede Anwendung von Wasser überhaupt vermeidet.

Luft, da die entwickelnde Säure stets mit derselben in Berührung ist. Nur durch Anwendung eines geeigneten Apparates, z. B. des von Finkener construirten, liesse sich diese Fehlerquelle vermeiden.

Auch der zur Aufnahme der Jodlösung dienende Kolben, der geräumig sein muss, weil die Jodlösung stark zu verdünnen ist, um störende Nebenreactionen, besonders das Zusammenballen des ausgeschiedenen Schwefels zu vermeiden, erfüllt den Zweck der Absorption nicht gut. Die hohe Flüssigkeitssäule übt einen starken Druck aus, der dem gleichmässigen Gange der Zersetzung nicht förderlich ist, aber trotz dessen wird der Schwefelwasserstoff nur in geringem Maasse absorhirt; er sammelt sich in dem über dem Flüssigkeitsniveau befindlichen Raume an, muss durch Schütteln des Kolbens mit der Jodlösung in Berührung gebracht werden, und gelangt in so grosser Menge in das zweite Absorptionsgefäss, dass, bei richtiger Verdünnung der Jodlösung, ein Liebig'scher Kaliapparat dazu nicht ausreicht<sup>1)</sup>.

Aber selbst wenn diese Unbequemlichkeiten des Apparates zu beseitigen wären, so bleibt immer noch ein Umstand, der gegen die Methode spricht: Das anzuwendende Zink muss chemisch rein, vor allen Dingen schwefel- und arsenfrei sein. Enthält es jedoch Kohle, und dies ist ja meistens der Fall, so findet durch die entweichenden Kohlenwasserstoffverbindungen eine Einwirkung auf die Jodlösung statt, welche die Resultate zu hoch ausfallen lässt. In der That findet auch Hr. v. Klobukow nach seiner Methode stets zu hohe Werthe. (Vergl. Seite 1867 und 1868 seiner Arbeit.)

Diese Einwirkung der Kohlenwasserstoffe bei der Schwefelwasserstoffbestimmung nach diesem Principe ist von Hibsich<sup>2)</sup> gelegentlich der Prüfung einer von Koppmeyer<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Methode der Schwefelbestimmung im Roheisen nachgewiesen. Die von Hrn. von Klobukow vorgeschlagene Methode deckt sich vollständig in ihrer Ausführung mit der Koppmeyer'schen, nur dass bei letzterer ein geeigneterer Absorptionsapparat in Anwendung kommt.

Den geringen Einfluss auch dieser Vereinigung zugegeben und die bequeme Durchführbarkeit der Methode angenommen, bleibt immer noch die Frage, die man sich bei der Ausarbeitung und Prüfung neuer analytischer Methoden zuerst vorlegen soll, offen: Was wird bei ihrer Anwendung, den bisher gebrauchten gegenüber, gewonnen?

Der Autor giebt ihr deswegen den Vorzug, »weil die gebräuchliche Oxydationsmethode Schwierigkeiten biete, die Jeder zur Genüge kenne, und weil die bekannte Eigenschaft des schwefelsauren Baryts,

<sup>1)</sup> Deswegen wurde bei der Ausführung der Versuche eine grosse Peligot'sche Röhre statt seiner angewendet.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. 225, 611. Zeitschr. f. analyt. Chemie 18, 625.

<sup>3)</sup> Dingl. polyt. Journ. 210, 184.

gewisse fremde Salze zurückzuhalten, besondere Geschicklichkeit des Arbeitenden und geraume Zeit erfordere.

Aber nach der neuen Methode ist bei allen polythionsauren Salzen diese Bestimmung nicht zu umgehen, und man wird es deswegen vorziehen, doch zu oxydiren und dadurch den Schwefelgehalt in einer Bestimmung zu ermitteln, bei schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen wird man sich der Jodtitration bedienen, so dass schliesslich ihre Anwendung nur für die Analyse der Polysulfide übrig bliebe!

Sie bietet aber auch hier nicht den Vorzug, den titrimetrische Methoden haben sollen, nämlich schnell und sicher zum Ziele zu führen. Wenigstens kann man dieses nicht von den v. Klobukowschen Vorschlägen, »den Rückstand im Kolben mikroskopisch auf Schwefel zu untersuchen« und eventuell »sich durch Prüfung mit Bleipapier an der Verbindungsstelle des Entwicklungskolbens mit der Vorlage von dem Ende der Reaction zu überzeugen«, behaupten!

Die Oxydation der Polysulfide bietet gerade, »wie Jeder zur Genüge kennen muss«, keine Schwierigkeiten, wenn man deren Lösung in starkes Chlorwasser eingiesst und durch nicht zu starkes Erwärmen auf dem Wasserbade das Zusammenschmelzen des Schwefels verhindert. Dasselbe gilt auch von der Oxydation anderer Schwefelverbindungen und von der Anwendung anderer Oxydationsmittel<sup>1)</sup>.

Was schliesslich die erwähnten Verunreinigungen des schwefelsauren Baryts betrifft, so lassen sich dieselben bei Innehaltung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln leicht vermeiden<sup>1)</sup>, ohne die Geschicklichkeit zu erfordern, die bei der Handhabung eines complicirten Apparates, wie der des Hrn. v. Klobukow ist, nöthig ist.

Bei der Ausführung der Bestimmungen hat mich Hr. cand. phil. A. Russmann in dankenswerther Weise unterstützt.

Berlin, April 1886. II. Chem. Institut der Universität.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Rose-Finkener, 6. Aufl., II, S. 453—458.