

KVANTITATIV BESTEMMELSE AF SVOVL VED HJÆLP AF BRINTOVERILTE

AF

JULIUS PETERSEN.

At Brintoverilte er et fortrinligt Iltningsmiddel, og at det specielt med Fordel kan anvendes til at ilte Sulfider i alkalisk Opløsning til Sulfater, have først og fremmest ALEX. CLASSEN og O. BAUER¹⁾ vist. Senere anvendes det af S. ELIASBERG²⁾, der opfanger Svovlbrinte i titreret Natronhydrat, hvortil der er sat Brintoverilte, og efter Iltningen til Sulfat bortkoger Overskudet af Brintoverilte og titrerer den ikke forbrugte Natronmængde. Samme Forfatter viser, at Natriumthiosulfat og Natriumtetrathionat ligeledes iltes af Brintoverilte i alkalisk Opløsning til Sulfater. Endvidere er Anvendelsen af Brintoverilte til Iltning af Sulfider i alkalisk Opløsning (Opfangning af Svovlbrinte i ammoniakalsk Brintoverilte) bleven foreslaaet og praktiseret af GEORGE CRAIG³⁾, L. BLUM⁴⁾, M. A. VON REIS⁵⁾ o. fl. a.

1. Svovlbestemmelse i Krudt.

Da det altsaa er en Kendsgerning, at Sulfider og Thiosulfater i alkalisk Opløsning kvantitativt lade sig overføre til

¹ Zeitschrift f. analyt. Chem. 23, 212. 1884.

² Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 320. 1886.

³ Zeitschrift f. analyt. Chem. 25, 259. 1886.

⁴ — — — 31, 290. 1892.

⁵ — — — 32, 504. 1893.

Sulfater ved Hjælp af Brintoverilte, ligger det nær at prøve en Svovlbestemmelse i Krudt ved først at koge Krudtet med Alkalier for at bringe Svovlet i Opløsning i Form af Alkali-sulfider og Thiosulfater og derpaa ilte det med Brintoverilte for endelig i saltsur Vædske at udfælde det som Baryumsulfat.

I en udtagen Krudtprøve, som ved en Fejltagelse var tørret længere Tid ved 110° og derfor havde afgivet en Del Svovl, foretoges nu nogle Bestemmelser for at se, under hvilke Forsøgsbetingelser en saadan Svovlbestemmelse bedst lod sig udføre. De gav følgende Resultater:

0.4622	Gram	Krudt	gav	0.2382	Gram	$BaSO_4$; altsaa	7.08	%	Svovl
0.6507	—	—	—	0.3358	—	—	—	7.09	—	—
0.7817	—	—	—	0.4033	—	—	—	7.08	—	—
0.7834	—	—	—	0.4084	—	—	—	7.16	—	—
0.8110	—	—	—	0.4190	—	—	—	7.09	—	—
0.8322	—	—	—	0.4299	—	—	—	7.09	—	—

Ved disse 6 Bestemmelser anvendtes forskellige Mængder Natronhydrat og Brintoverilte, ligesom ogsaa Kogningens Varighed var forskellig, men da der i alle Tilfælde anvendtes rigeligt Overskud af Brintoverilte og Natronhydrat, blev Bestemmelserne indbyrdes overensstemmende. Bestemmelsen udføres lettest saaledes: I en Erlenmeyersk Kogeflaske paa $\frac{1}{4}$ Liter opvarmes Krudtprøven med ca. 40^{ccm} Natronhydrat (omtrent 2 Procent) til Kogning og koges en Snes Minutter. Derpaa tages Kogeflasken af Ilden, og efter et Par Minutters Henstand til Afkøling tilsættes ca. 50^{ccm} rent Brintoverilte (ca. 3% Opløsning), og der opvarmes atter til Kogning og koges i 5 Minutter. Endelig tilsættes Saltsyre til sur Reaktion, koges et Øjeblik og filtreres derpaa. Efter Udvasnkning findes da alt Svovlet i Opløsning som Sulfat, hvilket jeg har overbevist mig om ved at tørre Filtrene med det tilbageblevne Kul og derpaa gløde Filter + Kul med Natriumkarbonat og Salpeter over en Spiritusblæselampe (for ikke at faa Svovl fra Gassen) og derpaa

paa sædvanlig Maade prøve for Svovlsyre, uden at kunne paavise mere end højst et ringe Spor.

Skal Svovlbestemmelsen være absolut nøjagtig, inddampes det saltsure Filtrat fra Kullet til Tørhed paa Vandbad for at uddrive Salpetersyren, der stammer fra Krudtets Indhold af Salpeter, derpaa opløses i Vand og Saltsyre og endelig fældes med Klorbaryum som sædvanlig.

To Svovlbestemmelser, som jeg udførte i almindeligt Krudt, gav følgende Resultater (smlgn. Side 204):

0.8707 Gram Krudt gav	0.5889 Gram $BaSO_4$;	altsaa	9.29 % Svovl
0.7502 — — —	0.5059 — — —	—	9.26 —

Det frafiltrerede Kul prøvedes for Svovl ved Smeltning med Natriumkarbonat og Salpeter og viste sig kun at indeholde et næppe paaviseligt Spor. —

For endelig bestemt at kunne fastslaa Betydningen og eventuelt Nødvendigheden af at inddampe Filtratet fra Kullet til Tørhed for at uddrive Salpetersyren før Fældningen med Klorbaryum, foretog jeg følgende 4 særlige Svovlsyrebestemmelser. I 4 Bægerglas (I, II, III og IV) pipetteredes nøjagtig 40^{ccm} af samme fortyndede Svovlsyre i hvert Glas, derpaa tilsattes til hver 10^{ccm} Natron (ca. 8%), 10^{ccm} fortyndet Saltsyre og 200^{ccm} Vand og endelig sattes til Opløsningerne i Bægerglassene II og IV endnu ca 0.5 Gram Kalisalpeter. Efter Opvarmning til begyndende Kogning fældedes derpaa med lige store Mængder Klorbaryum i alle 4 Glas og Svovlsyrebestemmelserne udførtes paa almindelig Vis. Herved skulde opnaas, at de 4 Prøver svarede til ligesaa mange Filtrater fra Behandling af Krudtprøver paa ca. 0.6—0.7 Gram, idet I og III svare til Forholdene ved Inddampning paa Vandbad til Tørhed for at fjerne Salpetersyren, medens II og IV derimod skulde vise Salpetersyrens Indflydelse just i den Maalestok, som svarer til en virkelig Krudtanalyse. Antages Svovlsyremængden ved disse Forsøg, rent vilkaarligt, at svare til 0.65 Gram Krudt,

faa Resultaterne af disse Svovlsyrebestemmelser, der vare I: 0.3696 Gr., II: 0.3752 Gr., III: 0.3698 Gr. og IV: 0.3751 Gr. Baryumsulfat, følgende Udseende:

I: 7.81 % Svovl; II: 7.93 % Svovl;
 III: 7.81 — IV: 7.92 —

Det ses saaledes tydeligt heraf, at Resultaterne blive lidt for høje, naar Inddampningen undlades. Fjernes derimod Salpetersyren ved en saadan Inddampning, giver Metoden absolut nøjagtige Resultater og er meget let at udføre.

2. Svovlbestemmelser i organiske Svovlforbindelser.

Brintoveriltemetoden til Svovlbestemmelser har overfor en Række organiske Forbindelser vist sig særdeles god, hvorfor jeg nedenfor vil anføre en Del Analyser som Bevis for dens Anvendelighed.

Om muligt opløses Stoffet i ca. 100^{ccm} Vand, derpaa tilsættes ca. 10^{ccm} Natron (8 %) og dernæst Brintoverilte, i Almindelighed ca. 50^{ccm} af en 3 Procents Opløsning. Imidlertid har det vist sig, at Iltningen ligesaa godt kan udføres i vinaandig Opløsning, hvilket derfor er anvendt for de i Vand uopløselige eller tungtopløselige Forbindelsers Vedkommende, idet jeg da i Regelen har benyttet følgende omtrentlige Forholdstal: 80^{ccm} Vinaand (96°), 10^{ccm} Natron (8 %), 5^{ccm} Vand og 5^{ccm} kemisk rent Brintoverilte (30 %). Reaktionen forløber meget ofte under betydelig Varmeudvikling, saa at yderligere Fortynding kan være nødvendig. Til sidst opvarmes paa Vandbad, Vinaanden afdampes, der tilsættes Vand og Salt-syre og Svovlsyrebestemmelsen udføres endelig paa sædvanlig Maade.

Sulfourinstof, $CS(NH_2)_2$.

Angaaende forskellige Iltningsmidlers og deriblandt ogsaa Brintoveriltes Indvirkning paa Sulfourinstof og dets Substituter

foreligge 3 Afhandlinger af D. S. HECTOR. De første to¹⁾ angaar udelukkende de Substituter, hvor det indførte Radikal er aromatisk. Behandlingen med Brintoverilte foregaar i saltsur Vædske, og Virkningen er i det hele den, at der under Udskillelse af Svovl dannes nye svovlholdige Forbindelser. I den tredie Afhandling²⁾ behandles Sulfourinstoffet selv samt Substituter af alifatisk Oprindelse. I saltsur Vædske er Virkningen en lignende som for de aromatiske Substituters Vedkommende, og det er specielt disse Forhold, der undersøges. I et Forsøg med Allylsulfourinstof, hvor dette i neutral Opløsning behandles med Brintoverilte, udfældes den derved dannede Svovlsyre som Baryumsulfat og vejes, og paa denne Maade faar Forfatteren 96.17 % af den samlede Svovlmængde som Baryumsulfat. Heraf drager Forf. nu følgende Slutning (Side 501 L. 6 f. o.): „Aus diesem Versuche geht also hervor, dass in neutraler Lösung der Schwefel des Thiosinamins vollständig zu Schwefelsäure oxydiert wird.“ Da Forf. udelukkende forfølger præparative Øjemed, er Slutningen angaaende Iltningens Fuldstændighed berettiget, men et andet Spørgsmaal er det, hvorledes Sagen stiller sig, naar det gælder en kvantitativ Bestemmelse af Svovlet. Her viser det sig da, at Iltningen i neutral Opløsning, for øvrigt i Overensstemmelse med selve det anførte Forsøg, ikke forløber kvantitativt. Saaledes fik jeg ved to Forsøg med selve Sulfourinstoffet, der i neutral Opløsning behandlede med Brintoverilte i stort Overskud, følgende Resultater:

0.2276 Gr. Sulfourinst.	gav	0.5757 Gr. $BaSO_4$;	altsaa	34.74 % Svovl		
0.2004 -	-	-	0.5455 -	-	-	37.38 -

Det er jo ogsaa højst uegentlig, at man her kan tale om Iltning i neutral Vædske, eftersom Opløsningen under Processen bliver mere og mere sur.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 22, 1176. 1889 og Bd. 23, 357. 1890.

² Journ. f. pr. Ch. [2] 44, 492 1891.

Angaaende Brintoveriltets Virkning i alkalisk Opløsning findes ganske vist i Afhandlingens Indledning en almindelig Udtalelse om, at Svovlet iltes til Svovlsyre, men der anføres ingen Eksempler paa saadanne Iltningers Udførelse, hvoraf man kunde se, hvor langt Virkningen i dette Tilfælde er kontrolleret.

Gaar man imidlertid frem som ovenfor almindelig beskrevet og ilter i alkalisk Opløsning, forløber Iltningen af Svovlet til Svovlsyre kvantitativt, som følgende Analyser vise.

0.2274 Gr. Sulfourinst.	gav 0.6974 Gr. $BaSO_4$;	altsaa 42.12 % Svovl
0.2415 - - -	— 0.7452 - - -	— 42.37 -
0.2197 - - -	— 0.6761 - - -	— 42.26 -
0.2392 - - -	— 0.7373 - - -	— 42.33 -
Den beregnede Svovlmængde er.....		42.08 -

Allylsulfourinstof,
 $NH_2CSNHC_3H_5$.

Efter samme Fremgangsmaade fandt jeg her 27.89 % Svovl, medens den beregnede Mængde er 27.59.

0.3218 Gr. Allylsulfourinstof gav 0.6535 Gr. $BaSO_4$; altsaa 27.89 % Svovl.

Thiokarbanilid,
 $CS(NHC_6H_5)_2$.

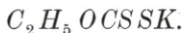
Her benyttedes den vinaandige Opløsning af Brintoverilte. Under Behandlingen udskiltes et Bundfald, der næsten fyldte hele Vædsken, og som hverken opløstes af Vand eller Saltsyre i kendelig Grad. Det maa vel være $CO(NHC_6H_5)_2$, der efter Hofmann¹⁾ dannes ved Indvirkning af vinaandigt Kali (eller Natron) paa Thiokarbanilid. Efter Afdampning af Vinaanden filtreredes Bundfaldet fra, og i Opløsningen bestemtes Svovlsyren som sædvanlig.

¹ Liebigs Ann. 70, 148. 1849.

Beregnet for $CS(NHC_6H_5)_2$: 14.05 % Svovl.

0.4605 Gr. Thiokarbanilid gav 0.4710 Gr. $BaSO_4$; altsaa 14.05 % Svovl.

Kaliumxanthogenat,

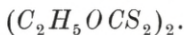


Her udførtes Iltningen paa sædvanlig Maade i vandig Opløsning.

Beregnet for C_2H_5OCSK : 40.00 % Svovl.

0.4503 Gr. Kaliumxanthogenat gav 1.3205 Gr. $BaSO_4$; altsaa 40.27 % Svovl.

Dixanthogen,



Her maatte atter anvendes den vinaandige Opløsning; iøvrigt forløb Iltningen normalt.

Beregnet for $(C_2H_5OCS_2)_2$: 52.92 % Svovl.

0.2300 Gr. Dixanthogen gav 0.8815 Gr. $BaSO_4$; altsaa 52.63 % Svovl.

Svovlkulstof,



Naar man hælder nogle Draaber Svovlkulstof i lidt Vinaand og derpaa tilsætter nogle Kubikcentimetre af den alkaliske, vinaandige Brintoverilteopløsning, indtræder der øjeblikkelig en meget heftig Reaktion, der ved ikke altfor smaa Mængder giver sig til Kende derved, at Vædsken kommer i Kog. Herved iltes Svovlet som sædvanlig til Svovlsyre, og at dette forløber kvantitativt, lykkedes det mig ogsaa efter et Par mislykkede Forsøg at vise. Jeg foretog ialt 4 Svovlbestemmelser i Svovlkulstof og fandt:

I: 80.33 % S.; II: 82.69 % S.; III: 83.58 % S.; IV: 83.64 % S.
Den beregnede Værdi er 84.23 % Svovl.

Ved det første Forsøg iltedes ligefrem i en konisk Kogeflaske, men Opløsningen varmedes saa betydeligt ved Reaktionen, at en Del Svovlkulstof forflygtigedes og saaledes undslap

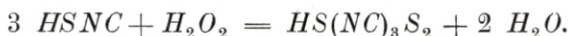
Brintoveriltets iltende Virkning. Ved det andet Forsøg anvendtes mere af Brintoverilteopløsningen og mindre Svovlkulstof, derfor var Tabet ogsaa mindre, men Resultatet dog endnu ikke tilfredsstillende. Ved de to sidste Forsøg har jeg yderligere sat en Prop i Kogeflasken og ved Hjælp af et dobbelt bøjet Glasrør lufttæt forbundet Kogeflasken med et Peligot'sk Kuglerør, hvori der anbragtes lidt af den vinaandige Brintoverilteopløsning. Paa denne Maade undslipper der intet under Iltningen, og Resultaterne vise da ogsaa, at her er Iltningen forløbet fuldstændig.

0.2208 Gr. Svovlkulstof gav 1.3439 Gr. $BaSO_4$; altsaa 83.58% S.
 0.1238 - - - - - 0.7540 - - - - - 83.64 -

Disse sidste Resultater lade ganske vist endnu lidt tilbage at ønske (Fejlen er ca. 0.7 paa 100) og kunne vel ogsaa ved Anvendelse af endnu større Forsigtighed under Udførelsen af Forsøget og navnlig ved Afvejningen og Anbringelsen af det afvejede i Kogeflasken bringes nærmere den beregnede Værdi. Jeg har imidlertid ikke anset det for nødvendigt at gøre yderligere Forsøg, da det allerede af det foreliggende Materiale tilstrækkelig tydeligt fremgaar, at Svovlkulstof i alkalisk, vinaandig Opløsning af Brintoverilte iltens kvantitativt til Svovlsyre (og Kulsyre), og endelig ogsaa fordi man sjældnere vil staa overfor en Bestemmelse i selve Svovlkulstoffet, men derimod hyppigst vil have at gøre med luftformig Svovlkulstof i Luftblandinger eller Svovlkulstof i Opløsning, f. Eks. i Benzol. I første Tilfælde kan man lede Luftblandingen i en passende langsom Strøm gennem et eller flere (alt efter Mængden af Svovlkulstof) Absorptionsrør, hvori er anbragt den sædvanlige vinaandige, alkaliske Brintoverilteopløsning, og dernæst gaa frem som sædvanlig. Foreligger Svovlkulstoffet i Opløsning, f. Eks. i Benzol, kan denne Opløsning ligefrem behandles med den vinaandige Brintoverilteopløsning.

Rhodankalium,
KSNC.

I den under Sulfourinstof citerede Afhandling af D. S. HECTOR¹⁾ omtales Indvirkningen af Brintoverilte paa Rhodan ammonium i saltsur Vædske. Under disse Forhold fandt Forf., at Brintoveriltet virkede paa Rhodanbrinte efter følgende Ligning:



Derimod anføres der intet om Forholdet, naar Vædsken er neutral eller alkalisk. Det viser sig nu, at i alkalisk Opløsning iltes Svovlet i Rhodaniderne kvantitativt til Svovlsyre.

Til Forsøgene anvendtes en Opløsning af Rhodankalium, der ved Titring efter VOLHARD's Metode havde vist sig at indeholde en Rhodankaliummængde, der svarer til 0.159 % Svovl.

53.57 Gr. Rhodankaliumopl. gav 0.6294 Gr. $BaSO_4$; altsaa 0.161 % S.
53.36 - - - - 0.6272 - - - - 0.161 -

Metodens Anvendelighed strækker sig derfor i det mindste til alle Rhodanider, der lade sig sønderdele ved Behandling med Alkalier, og den byder i dette Tilfælde en meget let Bestemmelse af Svovlmængden.

I denne Sammenhæng skal anføres, at ERWIN RUPP og ALBERT SCHIED²⁾ for nylig have offentliggjort en Metode til Bestemmelse af Rhodanbrinte ad jodometrisk Vej, idet det efter Forf.'s Undersøgelse har vist sig, at Rhodankalium i vandig Opløsning ved Tilsætning af tvekulsure Akalier iltes kvantitativt af Jod efter Ligningen:



Forf. titrere Rhodanbrinten ad denne Vej efter Restmetoden, men man vilde sikkert ogsaa vægtanalytisk kunne bestemme den dannede Svovlsyre.

¹ Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 500. 1891.

² Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2191. 1902.

Fenylsennepsolie,



Ved Anvendelse af den vinaandige Brintoverilteopløsning gaar Behandlingen her for sig paa sædvanlig Maade, og Iltningen er kvantitativ, som nedenstaaende Analyser vise.

0.4232 Gr. Fenylsennepsolie gav 0.7296 Gr. $BaSO_4$;	altsaa 23.67 % S.
0.3860 - - - - - 0.6648 - - - - -	23.65 -
Beregningen for C_6H_5NCS giver	23.72 -

Iso-Persulfocyanasyre¹⁾,

Da det Præparat, jeg havde til Disposition, ikke var ganske rent, foretog jeg dels en Svovlbestemmelse efter CARIUS' Metode og dels 3 Bestemmelser efter min Brintoveriltemetode. Analyserne viste nedenstaaende overensstemmende Resultater.

Efter CARIUS' Metode:

0.0841 Gr. Iso-Persulfocyanasyre gav 0.3831 Gr. $BaSO_4$; altsaa 62.55 % S.

Efter Brintoveriltemetoden:

0.1458 Gr. Iso-Persulfocyanasyre gav 0.6621 Gr. $BaSO_4$;	altsaa 62.36 % S.
0.1936 - - - - - 0.8813 - - - - -	62.51 -
0.1878 - - - - - 0.8545 - - - - -	62.48 -

Medens Brintoveriltemetoden i de ovennævnte og i mange analoge Tilfælde saaledes giver udmærkede Resultater, gives der paa den anden Side mangfoldige organiske Svovlforbindelser, overfor hvilke Metoden ikke lader sig anvende, og jeg skal nedenfor nævne nogle almindeligere Eksempler.

Thiofen, C_4H_4S og *Æthylsulfid*, $(C_2H_5)_2S$ behandlede med den sædvanlige vinaandige Brintoverilteopløsning, uden at nogen Reaktionsvarme sporedes og uden at der dannedes paaviselige Mængder Svovlsyre.

¹ Fremstillet efter P. KLASONS Metode: Zeitschr. f. pr. Ch. [2] 38, 366. 1888.

Thiofenol, C_6H_5SH viste ved Behandlingen en betydelig Varmeudvikling som Tegn paa Iltning, men denne er næppe gaaet længere end til $C_6H_5SO_2OH$, da Saltsyre og dernæst Klorbaryum ikke gav Bundfald.

Æthylrhodanid, C_2H_5SNC iltedes vel ogsaa ved Behandling med Brintoverilte, hvilket Reaktionsvarmen viste, men der dannedes ingen Svovlsyre. Brintoverilte virker saaledes ganske analog med Salpetersyre forskelligt paa de to isomere Grupper, Alkylrhodaniderne og Sennepsolierne.

Da Metoden havde vist sig anvendelig paa Svovlkulstof, Sulfokarbonater, Xanthogenater, Dixanthogen og Sulfourinstoffer, saa undersøgte jeg ogsaa Virkningen paa en sammensat Ætherart af Sulfokulsyren, nemlig *Æthylensulfokarbonat*, $C_2H_4CS_3$. Efter Konstitutionen at dømme maatte man her vente, at det ene Svovlatom vilde forholde sig anderledes end de to andre, saaledes som Forholdet ogsaa er overfor Salpetersyre. Her har HUSEMANN¹⁾ vist, at fortyndet Salpetersyre ved almindelig Temperatur ilter til $C_2H_4COS_2$, medens rygende Salpetersyre giver Æthylendisulfonsyre, $C_2H_4(SO_2OH)_2$. Det viste sig da ogsaa ved Behandlingen med Brintoverilte, at noget over $\frac{1}{3}$ af Svovlet iltedes til Svovlsyre, men konstante Resultater til analytisk Brug opnaaedes ikke.

I *myrnsurt Kali*, $KC_{10}H_{18}NS_2O_{10}$ iltet aabenbart ogsaa kun det ene Svovlatom til Svovlsyre, dog saaledes at ogsaa her Bestemmelserne falde noget for høje ud og derfor ikke kunne bruges til kvantitativ Bestemmelse. Jeg fandt ved Forsøg 8,37% Svovl, medens det beregnede efter et Atom Svovl skulde være 7,70% Svovl.

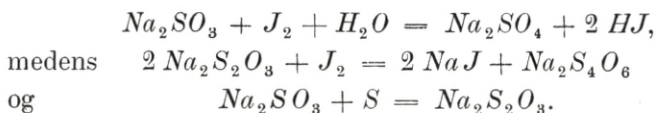
Som ovenstaaende Forsøgsresultater vise, gives der vel overmaade mange organiske Svovlforbindelser, hvor en Svovlbestemmelse efter Brintoveriltemetoden ikke lader sig udføre,

¹⁾ Liebig's Ann. 126, 269. 1863.

men jeg har ved nærværende Arbejde villet vise, at der ogsaa gives mange Grupper af Svovlforbindelser, hvor Bestemmelsen med Sikkerhed lader sig udføre, og anset det for nyttigt at fremdrage nogle almindeligere Eksempler derpaa, da denne Metode i de Tilfælde, hvor den kan anvendes, hurtigere og sikrere fører til Maalet end de fleste andre almindelig anvendte Metoder.

Kvantitativ Bestemmelse af Svovl i Krudt ved Titration.

Medens jeg udarbejdede min Brintoveriltemetode til Bestemmelse af Svovl i Krudt, forsøgte jeg foruden Natron ogsaa andre Opløsningsmidler for Svovlet og da navnlig Natriumsulfit. Naar Svovl foreligger i en saa findelt Skikkelse som i Krudt, gaar det hurtigt og let i Opløsning ved Kogning med Natriumsulfit, og det ligger da nær ogsaa at forsøge at bestemme Svovlmængden ad denne Vej. Lettest vilde det være, om man kunde gaa ud fra en titreret Natriumsulfitopløsning og koge en afvejnet Mængde Krudt med en afmaalt Mængde af denne Opløsning og derpaa efter Filtrering titrere den med Jod, hvorved man fik et Maal for den opløste Svovlmængde i Formindskelsen i Jodforbruget, idet



Det viste sig imidlertid ikke at være nogen paalidelig Metode paa Grund af Natriumsulfitopløsningens Foranderlighed.

Lader det sig nu end ikke gøre direkte i Opløsningen efter Kogningen med Natriumsulfit at bestemme den optagne Svovlmængde, saa lader det sig dog gøre med fuldkommen Nøjagtighed ad en lille Omvej. Det, det gælder om, er jo Bestemmelsen af Natriumthiosulfat i en Opløsning, hvor der tillige er Natriumsulfit, og hertil have særlig W. AUTENRIETH og

A. WINDAUS¹⁾ samt WALTHER FELD²⁾ udarbejdet Metoder. AUTENRIETH og WINDAUS fælde med Strontiumnitrat Strontiumsulfid og bestemme ved Titration Strontiumthiosulfatet i Opløsningen. FELD sætter den til Natriumsulfid- og Natriumthiosulfatmængden nødvendige Mængde Jod til for at omdanne dem henholdsvis til Sulfat og Tetrathionat, derpaa brintes Tetrathionatet i saltsur Vædske ved Hjælp af Aluminium til Svovlbrinte, der afdestilleres og bestemmes ved Titration med Jod. Af Hensyn til det store Overskud af Natriumsulfid, som det er nødvendigt at bruge her for hurtigt at faa alt Svovl i Opløsning, har jeg foretrukket at benytte førstnævnte Metode, der beskrives saaledes: „Man bringer 20—50^{ccm} af den oprindelige Opløsning i en 100^{ccm} Maalekolbe, tilsætter Strontiumnitrat i Overskud, fylder op til Mærket og ryster godt. Efter flere Timers Henstand filtrerer man nøjagtig 50^{ccm} af og bestemmer deri Thiosulfatet ved Titration med $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodopløsning.“ Da Strontiumsulfid imidlertid ikke er helt uopløseligt, maa der indføres en Korrektion, som Forff. have bestemt til 0.4^{ccm} $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodopløsning for 100^{ccm} Opløsning, som altsaa maa trækkes fra den Jodmængde, der benyttes ved Titrationen. Disse Forhold lod sig nu ikke uden videre anvende her, da der var saa rigelig Natriumsulfid ved Siden af Thiosulfatet; Bundfaldet spillede for stor en Rolle. Jeg har derfor efter Fældningen fortyndet op til 100^{ccm} og ladet staa hen som beskrevet, men derefter har jeg filtreret det hele og udvasket Bundfaldet saalænge med koldt Vand, som det viste sig nødvendigt for at faa Thiosulfatet med i Opløsning. Jeg har da ved en Række Forsøg slaaet fast, at naar man anvender 0.5—0.8 Gram Krudt og bruger ca. 4 Gr. krystalliseret Natriumsulfid til Udkogningen (10—15 Minutter), vil man ved at udvadske med 300^{ccm} Vand faa alt i Opløsning. Deraf følger imidlertid, at under denne Udvasning gaar ogsaa

¹ Z. f. anal. Chem. 37, 291. 1898.

² Centr. Blatt. 1898 II, 868, efter Die chem. Industrie 21, 372.

lidt Strontiumsulfid i Opløsning, og jeg har da ved særskilte Forsøg fundet, at den Mængde, der paa denne Maade gaar i Opløsning i 300^{ccm} koldt Vand, svarer til 0.4^{ccm} $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodopløsning. Jeg faar altsaa ved mine Forsøg en Korrektion paa 0.8^{ccm} $\frac{1}{10}$ -Norm.-Jodopl. at trække fra den ved Titringen forbrugte Jodmængde.

Resultaterne af 3 Analyser vare:

0.5626 Gr. Krudt forbrugte	17.02 ÷ 0.80 =	16.22 ^{ccm} $\frac{1}{10}$ Jodopl.;	altsaa 9.24 % S.
0.5539 - - - - -	16.69 ÷ 0.80 =	15.89 ^{ccm} - - - - -	9.20 - -
0.6201 - - - - -	18.75 ÷ 0.80 =	17.95 ^{ccm} - - - - -	9.28 - -

Disse Analyser ere for det første indbyrdes ganske overensstemmende, men stemme dernæst ogsaa fuldkommen overens med de Side 193 anførte Svovlbestemmelser i samme Krudtprøve. Disse sidste vare udførte efter Brintoveriltemetoden og gave Resultaterne 9.29 og 9.26 % Svovl.

Den polytekniske Lærestalts kemiske Laboratorium.

Sept. 1902.