

I. Vor- und Nachteile des Schwefelwasserstoffverfahrens und geschichtliche Darstellung der Bemühungen zum Ersatze des Schwefelwasserstoffes.

A. Vor- und Nachteile des Schwefelwasserstoffverfahrens.

Der Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse anorganischer Substanzen bildet in den meisten Fällen die Einführung in das Studium der Chemie überhaupt, möge dieselbe das Hauptfach oder ein Hilfsfach des Berufsstudiums sein. Deshalb ist dieser Unterricht von ganz besonderer Wichtigkeit. Denn er soll den angehenden Chemiker nicht nur in den Stand setzen, die einzelnen irgend wichtigeren Elemente nebeneinander auch in komplizierten Mischungen nachzuweisen, sondern er soll ihm überhaupt Gelegenheit geben, chemische Reaktionen mit allen wahrnehmbaren physikalischen Veränderungen zu beobachten, zu kombinieren und daraus Schlüsse zu ziehen. Die qualitative Mineralanalyse lehrt den Anfänger die wichtigsten Eigenschaften der Elemente als solche und vieler ihrer Verbindungen kennen.

Seitdem der analytisch-chemische Unterricht an den Hochschulen und den anderen höheren Lehranstalten systematisch durchgeführt wird, wurde fast ausschließlich als allgemeiner Trennungsgang die nacheinander folgende Fällung der Metalle durch gasförmigen Schwefelwasserstoff¹⁾ bzw. dann durch Schwefelammonium usw. geübt. Dieser Gang hat in der Tat unleugbar für den Unterrichtszweck gewisse Vorteile. Die meisten Metalle gelangen gruppenweise durch bestimmte Gruppenreagentien und zwar größtenteils in den auch sonst zusammengehörigen Gruppen zur Fällung

¹⁾ Das allgemein übliche Schwefelwasserstoffverfahren stammt ursprünglich von Bergmann. Torbern Bergmann 1735 ist zu Katharinaberg in Westgothland geboren, betätigte sich in der Mathematik und allen Naturwissenschaften mit großem Erfolge; 1761 wurde er adjungierter Professor der Mathematik, 1767 Professor der Chemie dortselbst, starb 1784 im Bade Medivi, am Wettersee. Von seinen zahlreichen Arbeiten legten seine analytischen Untersuchungen das Fundament für die exakte analytische Chemie. Durch die Arbeiten von R. C. Fresenius wurde das Schwefelwasserstoffverfahren vervollkommen und durch dessen in zahlreichen Auflagen und in verschiedenen Sprachen erschienenen Lehrbücher der chemischen Analyse bekanntlich fast überall in den analytischen Unterrichtslaboratorien eingebürgert.

oder zur Trennung und es ist in verhältnismäßig kurzer Zeit nach dem Beginne des Unterrichtes möglich dem Anfänger eine gewisse Sicherheit in der Feststellung der Analysenresultate zu geben.

Gegenüber diesen unbestrittenen Vorteilen des Schwefelwasserstoffverfahrens, welche eben die Ursache sind, daß dasselbe trotz seiner lange bekannten großen hygienischen und sonstigen Nachteile, sich bis jetzt fast ausschließlich in Anwendung erhalten hatte, hat dasselbe aber mehrfache bedeutende Nachteile, sowohl in sachlicher als, wie bereits erwähnt, in hygienischer Richtung. Es erscheint überflüssig hier näher darauf einzugehen, welche vielfache Nachteile mit der Anwendung eines gasförmigen Reagens, der Beschickung und Erzeugung, überhaupt der Handhabung der Schwefelwasserstoffapparate, sei es daß man mit einem Zentralapparat oder mit einer Anzahl kleiner Apparate arbeitet, verbunden ist.¹⁾

Das Schwefelwasserstoffverfahren hat auch mehrfache Nachteile in rein sachlicher Richtung. Diese Nachteile sind dem erfahrenen Analytiker wohl allgemein bekannt und werden in zusammenfassender, sehr präziser Weise von E. Ebler in: „Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen“ Habilitationsschrift Heidelberg 1905, sowie Zeitschrift für Anorganische Chemie 1905 S. 61 (vgl. ferner E. Knoevenagel u. E. Ebler Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1902, 3055), sehr zutreffend geschildert, weshalb die dort gemachten diesbezüglichen Bemerkungen hier wörtlich angeführt sein sollen.

Ebler führt an: „Abgesehen von den widrigen und gesundheits-schädlichen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs, ist die Fällung der betreffenden Sulfide nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen (Säuregehalt, Substanzkonzentration, Temperatur) genau; diese Optimalbedingungen sind aber für die Fällung jedes einzelnen Metallsulfides verschiedene, so daß man wohl die Fällung eines Sulfides unter solchen Bedingungen ausführen kann, daß die Abscheidung quantitativ erfolgt; aber bei der qualitativen Analyse muß man mit einem komplizierten Gemenge rechnen, und ist deshalb gezwungen die äußeren Fällungsbedingungen so zu wählen, daß sie von keiner der Optimalbedingungen für die Fällung der einzelnen Sulfide allzusehr abweichen.“

E. Knoevenagel und E. Ebler sagen ferner (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902, 3056): „Der Hauptübelstand beim alten Trennungsgange innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe ist die Herstellung des sogenannten Schwefelammoniumsuzuges, durch die Behandlung des ausgewaschenen Sulfidniederschlags mit heißem Ammoniumpolysulfid. Das Arbeiten mit dem großen erforderlichen Überschuß von heißem Schwefelammonium ist

¹⁾ Etwas drastisch aber nicht übertrieben äußert sich Vogtherr (Ber. d. pharmaz. Gesellschaft 1898, 228) über die Nachteile der Anwendung des Schwefelwasserstoffgases. Er sagt unter anderem: Das Gas verbreitet sich dabei in den Arbeitsräumen und greift alle Metalle in denselben an, so daß dieselben nicht blank erhalten werden können. Hierzu kommt noch die Schwierigkeit, einen Apparat zu konstruieren, der allen an ihn gestellten Anforderungen in gleicher Weise gerecht wird usw. (Es folgt die Beschreibung der Mängel der Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparate.)

Es gibt eine ganze Blütenlese von Ärgerlichkeiten, die der einzelne, wenn er mit Bedacht arbeitet, mehr oder weniger glücklich vermeiden kann, die sich aber um so mehr häufen, wenn eine größere Anzahl oft ungeübter Analytiker zusammen arbeiten. Deshalb kann man die Erfahrung machen, daß selbst in bedeutenden Laboratorien die neueren oft komplizierten Apparate einfach unberücksichtigt bleiben, während man häufig zu den alten, einfacheren bewährten Mustern zurückgreift.

sehr lästig. Auch bietet die Reaktion keinen bequemen Anhalt, wann die Sulfide des Zinns, Arsens und Antimons usw. vollständig ausgezogen sind.

Ferner ist Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich (siehe R. Fresenius, *Qualit. Analyse* 16. Aufl. 1895, S. 403, Anm. 2; man wendet bekanntlich deshalb bei Gegenwart von Kupfer besser Schwefelnatrium anstatt Schwefelammonium zur Trennung dieser Sulfide an. Enthält jedoch eine Substanz Quecksilberoxydsalze, so muß unter allen Umständen Schwefelammonium zur Lösung der Sulfide der Arsengruppe verwandt werden, wenn auch dann die Scheidung des Kupfers von Zinn, Arsen und Antimon ungenau ist, da Quecksilbersulfid bei Gegenwart von Alkalien in Schwefelalkalien und sogar in Schwefelammonium löslich ist.¹⁾)

Bei Anwendung von Schwefelammonium ist aber auch die Trennung des Quecksilbers vom Zinn aus folgenden Gründen ungenau. Quecksilbersulfid und Zinnsulfid vereinigen sich zu einer Verbindung, die in Wasser löslich und in verdünnten Schwefelammonium teilweise löslich ist. Behandelt man daher im Gange der Trennung die durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung ausgefallten Sulfide mit heißem Schwefelammonium, so geht bei Gegenwart von Zinn das Quecksilber, teilweise mit Arsen, Antimon und Zinn in Lösung, während ein Teil des Zinnsulfides in Verbindung mit dem Quecksilbersulfid bei den Sulfiden der Kupfergruppe zurückbleibt und deren Trennung erschwert. Eine genaue Trennung des Zinns von Quecksilber ist also auf diesem Wege nicht möglich (vgl. *Claßen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie* I, 166).

Ein weiterer Nachteil des älteren Verfahrens ist der, daß der Rückstand von Schwefelquecksilber, welcher durch Kochen der in Schwefelammonium unlöslichen Sulfide mit 20 prozentiger Salpetersäure erhalten wird, stets mehr oder weniger Bleisulfat, Zinnsäure (sowie Gold und Platin) enthalten kann.

Es ist ferner ein Übelstand der älteren Methode, daß das Blei an drei Stellen gefunden wird. Einen Teil findet man als Bleichlorid in der Salzsäuregruppe, ein anderer Teil findet sich im Quecksilbersulfidrückstand als Bleisulfat, und der Rest des Bleies wird in dem salpetersauren Filtrat von Quecksilbersulfid durch Eindampfen mit Schwefelsäure (und zwar bis zur Vertreibung der Salpetersäure) und durch nachheriges Verdünnen auf einen Gehalt von ungefähr 10 Proz. freier Schwefelsäure, als Bleisulfat gefällt; ist aber erheblich weniger als 10 Proz. freie Säure zugegen, so kann sich dem Bleisulfat leicht basisches Wismuthsulfat beimengen. Dampf man beim Abrauchen der Salpetersäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein, so bleibt dem Bleisulfat stets etwas Kupfersulfat beigemischt, welches sich dem Bleisulfat weder durch Wasser, noch durch Kochen mit Königswasser entziehen läßt. Im anderen Falle, wenn noch Salpetersäure zugegen bleibt, was bei nicht genügendem Abrauchen mit Schwefelsäure stets der Fall ist, ist die Fällung des Bleies ungenau. Dieser Teil des Bleies mengt sich dem später zu fällenden Wismuthhydroxyd bei.“

Diese mehrfachen Nachteile des Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium-Verfahrens in sachlicher Richtung werden wohl kaum bestritten werden und nun sollen die Nachteile desselben in hygienischer Richtung kurz erörtert werden, die wohl lange gekannt aber selten hervor gehoben wurden.

¹⁾ Volhard, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 1889, 255.

Bei der Beurteilung eines der Einführung in eine experimentelle Wissenschaft zugrunde zu legenden Systems muß eben in erster Linie darauf Rücksicht genommen werden, daß es einerseits sachlich eine den Tatsachen und der wissenschaftlichen Erkenntnis möglichst Rechnung tragende Grundlage besitzt und andererseits den Anfängern, wenn möglich, gleich zu Beginn eine gewisse Sicherheit bei der Feststellung der Resultate ermöglicht. Dieses trifft beim alterprobten Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumsystem der qualitativen Analyse gewiß im hohen Grade zu. Das hygienische Moment mußte deshalb vollständig in den Hintergrund treten und konnte dann erst mehr in Berücksichtigung gezogen werden, als Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium einen hinreichend befriedigenden Ersatz fanden.

Daß das Schwefelwasserstoffgas in außerordentlich hohem Grade giftig ist, findet sich in allen größeren Lehrbüchern der anorganischen und physiologischen Chemie angegeben. Nach Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie S. 281 gleicht die Wirkung beim Einatmen des unverdünnten Schwefelwasserstoffgases den Erscheinungen des Blausäuretodtes in ihrer Plötzlichkeit. Aber selbst in großer Verdünnung ist der giftige Charakter dieses Gases bei Menschen und Tieren noch mehrfach beobachtet worden.¹⁾

Nach Eulenburg (loc. cit.) ist es bekannt, „daß einige Menschen auf kleine Mengen des Gases sehr heftig reagieren. Solche Individuen sind absolut genötigt, jede Entwicklungsstätte von Schwefelwasserstoffgas sofort zu verlassen.“ Nach Gmelin-Friedheims Handbuch der anorganischen Chemie Band I, Abtlg. I, Seite 421 wird die Vergiftung von Schwefelwasserstoff verursacht durch Nervenzentrallähmung im Gehirn und Rückenmark.

Aus den sonst noch vorliegenden Angaben ist ersichtlich, daß selbst sehr geringe Mengen in der eingeatmeten Luft nach einiger Zeit die Wirkungen des Schwefelwasserstoffes in mehr oder minder stärkerer Weise bemerkbar machen.

Über die Schädlichkeit bzw. starke Giftigkeit des Schwefelwasserstoffgases in den industriellen Arbeitsstätten findet man auch Mitteilungen von Schaffner (Wagners Jahresber. 1869, S. 192) über die Verunglückung von Fabrikarbeitern durch Schwefelwasserstoffgas. Nach Schaffner bewirkt der Aufenthalt von mehreren Tagen und Wochen in einer Atmosphäre, die nur sehr geringe Menge Schwefelwasserstoff enthält, schon deutlich wahrnehmbare Nachteile, zunächst Appetitlosigkeit und Kopfweh. Größere Mengen des z. B. durch Undichtwerden eines Apparates zur Wirkung kommenden Gases verursachten die schwersten Schädigungen, mitunter den Tod der Betroffenen.

Wie später angeführt wird, hat schon Himly im Jahre 1842 das Schwefelwasserstoffgas im analytischen Unterricht unter Hinweis auf seinen Geruch und seine Schädlichkeit zu ersetzen versucht. Daß selbst der Altmeister der analytischen Chemie, R. Fresenius, den Schwefelwasserstoffgeruch der Praktikanten-Laboratorien als etwas Nachteliges ansieht, geht aus einer Bemerkung in seiner wohlbekannteren Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse (16. Aufl. S. 75) hervor, in welcher er davon abrät, statt des Einfach-Schwefelammoniums $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$ anzuwenden, wie es oft geschieht, weil dadurch unter

¹⁾ Siehe Eulenburg, Schädliche Gase 1865, sowie dessen Handbuch der Gewerbehygiene 1876, 142. Schwefelwasserstoff-Vergiftungen S. 262.

Umständen der Schwefelwasserstoffgeruch der Laboratorien bedeutend vermehrt wird.

Wenn man auch den Schwefelwasserstoffgeruch der Praktikanten-Laboratorien als etwas Unvermeidliches ansah, dem man nicht ausweichen und gegen den man nicht ankämpfen könne, und deshalb über die hygienischen Nachteile nur selten etwas verlaubliche, so war man sich des großen Übelstandes dieses Systems der Mineralanalyse doch stets bewußt. Finden sich allerdings auch nicht direkte Hinweise darauf, so stehen doch mit einem gewissen Zusammenhange mehrfache Ausführungen in den für jeden Chemiker interessanten Buche „Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829–1873, unter Mitwirkung von Fräulein Emilie Wöhler herausgegeben von A. W. Hofmann“. Wie oft liest man in diesen Briefen der Klassiker der Chemie die Bemerkung, daß sie sich „arbeitsmüde und in einem Zustande voller Depression ihres Nervensystems“ befinden, und fast stets ist damit der Hinweis auf die schlechte Laboratoriums-atmosphäre verknüpft. So spricht Wöhler, Bd. I, S. 50, von einer spezifischen Krankheit der Chemiker, der *Hysteria chemicorum*, an welcher nebst anderem die schlechte Laboratoriums-atmosphäre schuld ist. Eine ähnliche Bemerkung findet sich auch in Liebig's Briefen und ganz besonders charakteristisch ist die Bemerkung in den Briefen Friedrich Wöhler's, (Bd. I, S. 299), welche wörtlich folgendermaßen lautet: „Diese nervenschwächende Wirkung muß wirklich der Chemie eigentümlich sein. Ich glaube die materiellen Influenzen, die Dämpfe und Gerüche und alle die Teufelsstinkereien haben großen Anteil daran. Besonders ist es das Praktikum, was einen so herunter bringt.“

Das wird wohl von vielen, die schlechter eingerichtete, stets mit Praktikanten stark besetzte Laboratorien persönlich zu leiten haben, gewiß bestätigt werden, und das Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium besonders zur Verschlechterung der Atmosphäre in Praktikantenlaboratorien beitragen, wird wohl kaum bestritten werden.

Am entschiedensten trat H. Hager ein bedeutender Vertreter der pharmazeutischen Chemie gegen die Anwendung des Schwefelwasserstoffes auf. In seiner Abhandlung: „Sulfocarbonate als Ersatz des Schwefelwasserstoffes“ und Pharm. Zentralh. 1885, S. 368, sagt er unter anderem: „Wohl 33,3 Proz. der an chronischen Krankheiten der Brustorgane leidenden Chemiker und Apotheker müssen dem unbedachtsam eingeatmeten Schwefelwasserstoff ihre Leiden anrechnen.“ Und weiter: „So manche unserer vorzüglichsten Chemiker sind im besten Mannesalter dahingeschieden. Hätte man den Ursachen ihrer Leiden und ihres Hinsiehens nachgeforscht, so würde man den bösen Schwefelwasserstoff sicher als den verkappten Mörder erkannt haben.“ H. Kunz erinnert in einer Abhandlung: „Ueber Natriumsulfid als Ersatz für Schwefelwasserstoffwasser“ (aus dem pharm. Institut der Universität Lausanne in Pharm. Zentralh. 1891) an die Bemühungen Hagers, der in eindringlichster Weise auf die versteckte und darum um so gefährlichere deletäre Wirkung des Gases hingewiesen hat: eine Wirkung, die, auf der Umwandlung des Hämoglobins in Sulfohämoglobin und Sulfohämatin beruhend, den Schwefelwasserstoff als ausgesprochenes Blutgift charakterisiert. Als solches wird er nur von Cyanwasserstoff, Arsenwasserstoff und vielleicht Kohlenoxydgas übertroffen.

Mitteilungen über Vergiftungen durch Schwefelwasserstoffgas finden sich in der neuesten Zeit in dem Berichte über die Tätigkeit der technischen Aufsichtsbeamten der Berufsgenossenschaft der chemischen In-

dustrie im Jahre 1907 (Die chemische Industrie 1908, S. 323.) Am Schlusse findet sich dort (S. 327) folgender Passus bezugnehmend auf ein Plakat, welches in einer diesbezüglichen Fabrik zur Beachtung aufgehängt wurde: „Erste Hilfeleistung bei Vergiftungen von Schwefelwasserstoff. Schnelle Hilfe! Größte Vorsicht bei der Hilfe. Schwefelwasserstoff ist ein sehr giftiges Gas, das — selbst in sehr geringen Mengen eingeatmet — tödlich wirken kann. Beim Betreten von Räumen, in welchen man das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff durch den Geruch wahrnimmt, ist daher große Vorsicht geboten.“

In der letzten Zeit ist von Braune (Chem. Ztg. 1908 chem.-tech. Rep. 583) über eine Reihe von schweren und tödlichen Schwefelwasserstoffvergiftungen in einem chemischen Betriebe berichtet worden. Braune bemerkt, daß bereits 0,1—0,15 Proz. Schwefelwasserstoff in der Luft rasch tödlich wirken. Beim Riechen von Schwefelwasserstoff an einem Probierhahne erfolgte ebenfalls eine tödliche Schwefelwasserstoffvergiftung. Seitdem wurde in diesem Betriebe durch Apparate verhindert, daß Arbeiter dem Probierhahne zu nahe kommen und es wurde der dabei beschäftigte Arbeiter nie ganz allein gelassen. Zu diesen Mitteilungen bemerkt der Referent in der Chemiker-Zeitung, daß auch das öftere Einatmen kleinerer Mengen Schwefelwasserstoffs erfahrungsgemäß zu schweren Störungen führen könne (Chronische Schwefelwasserstoffvergiftungen „la mite der Kloakenarbeiter“ von Heinzerling beschrieben).

In dem Entwurf einer Liste der gewerblichen Gifte im Auftrage der Internationalen Vereinigung für gesetzlichen Arbeiterschutz unter Mitwirkung von Prof. Dr. Thomas Oliver und Prof. Dr. Felix Putzeys, verfaßt von Prof. Dr. Th. Sommerfeld heißt es über den Schwefelwasserstoff unter anderem:¹⁾ Die meisten Menschen ertragen nur 0,01 H₂S in der eingeatmeten Luft (bei größeren Mengen bereits deutliche Vergiftungserscheinungen), bei 0,07—0,08 treten nach einigen Stunden lebensgefährliche Erkrankung, bei 0,1—0,5 Proz. der Tod ein.

Ich selbst habe bei den mehreren Hunderten von Studierenden, die unter meiner unmittelbaren Leitung in einem in hygienischer Beziehung sehr mangelhaft eingerichteten Laboratorium arbeiteten, keinen Fall von sichtbarer nachhaltender Schädigung ihrer Gesundheit konstatieren können. Dagegen sind mir mehrere Fälle von augenscheinlichen, wenn auch vorübergehenden gesundheitlichen Störungen bei Laboratoriumsdienern bekannt, die mit der Besorgung der Schwefelwasserstoffapparate betraut waren, ohne daß sie die giftigen Eigenschaften genau kannten und erst jüngst wurde mir von Herrn Prof. R. Jeller von der Montanistischen Hochschule in Leoben ein Fall mitgeteilt, daß ein Laboratoriumsdiener, der den Raum in welchen für den Gebrauch der Praktikanten in der qualitativen Analyse mehrere Schwefelwasserstoffapparate aufgestellt waren, betrat, alsbald bewußtlos auf dem Boden gefunden wurde und nur durch sofortige Einleitung entsprechender Maßnahmen (an frische Luft bringen, künstliche Atmung usw.) wieder zum Bewußtsein gebracht werden konnte.

¹⁾ Als allgemeine Wirkungsweisen des H₂S sind angeführt: 1. Örtliche Reizung. 2. Schädigung des Zentralnervensystems. 3. Zersetzung des Blutes (an Stelle des Oxyhämoglobins tritt Schwefelhämoglobin).