

inhalt immer das Auslangen gefunden wird. Als Indikator wurde Methylrot verwendet.

Sehr wesentlich ist die genaueste Stellung des Faktors der Lauge. Die Lauge und die Schwefelsäure wurde nach dem PREGLschen Nährungsverfahren⁴⁾ zunächst annähernd auf $n/45$ gebracht. Um nun den Faktor der Lauge genau zu bestimmen, kann man entweder auf einer Makrowaage eine Einwage reiner Soda vornehmen, diese in einem Liter Wasser auflösen und die Lösung als Ur-titer für die Säure verwenden oder man macht mehrere Einwagen von Soda auf der Mikrowaage (3 bis 6 mg), titriert diese und benützt den so erhaltenen Faktor der Säure zur Stellung der Lauge. In beiden Fällen können kleine Fehler unterlaufen. Das Abwiegen einer kleinen Sodamenge auf der Makrowaage, Auflösen der Soda in 1 l Wasser und nachherige Entnahme einiger Kubikzentimeter zur Titration gibt für mikroanalytische Zwecke keine vollkommene Garantie der Genauigkeit des Titors. Die Einwagen kleiner Sodamengen auf der Mikrowaage im geschlossenen Rohr sind noch ungenauer, da hier die Wasseranziehung der Soda deutlich merkbar ist und man bei jeder Entarretierung der Waage eine andere Schwingung abliest. Außerdem hat man in beiden Fällen die zweifache Titration, erst Säure gegen Soda, dann Lauge gegen Säure.

Es wurde daher der mit Sodalösung als Ur-titer ermittelte Faktor überprüft, und zwar in der Weise, daß reinstes Sulfonal, genauestens auf der Mikrowaage gewogen, im Perlenrohr verbrannt und die entstandene Schwefelsäure als Titer für die Lauge benützt wurde. Die so ermittelten Faktoren für die $n/45$ -Lauge stimmen untereinander gut überein, zeigen dagegen doch eine kleine Abweichung gegenüber den mittels Soda erhaltenen. Bei Berechnung der Analysenresultate der Schwefelbestimmungen hat sich gezeigt, daß die mit dem korrigierten Faktor berechneten Werte den theoretischen Werten näher kommen als bei Verwendung der ursprünglichen, auf Grund der Sodatitration ermittelten Faktoren. Diese Überprüfung des Faktors ist sonach empfehlenswert.

Experimentelle Durchführung der Bestimmung.

Für die Analyse wählt man zweckmäßig eine Einwage von 4 bis 7 mg. Bei kleineren Einwagen macht sich infolge der geringen

⁴⁾ „Das Nährungsverfahren“ bei Bereitung von Normallösungen, Zeitschr. für analyt. Chem. 67 (1925).

Menge Schwefelsäure, die titriert wird, der geringste Fehler in der Ausführung der Titration sehr stark geltend. Die Apparatur zur Durchführung der Verbrennung ist dieselbe, wie sie für die Mikro-Schwefelbestimmung von PREGL beschrieben wurde.

Die nach PREGL's Vorschrift verwendete Wasserstoffsperoxyd-lösung (ein Teil Perhydrol — fünf Teile Wasser) ist für bei Verbrennungen stickstoff- und halogenhaltiger Substanzen nicht ausreichend, da die stickstoff- und halogenhaltigen Verbrennungsgase ebenfalls Wasserstoffsperoxyd verbrauchen. Man nimmt daher zweckmäßig 1 ccm Perhydrol, fügt 3 ccm Wasser zu, versetzt mit Indikator, titriert auf Gelbfärbung, saugt die neutrale Lösung mit dem Perlenrohr auf und verteilt durch Drehen des Rohres die Flüssigkeit auf die ganze Spirale; den Überschuß bläst man aus dem Rohr in das weite Reagenzglas. Man verwirft den Überschuß, ein kleiner Rest, welcher im Reagenzglas zurückbleibt, desgleichen etwas Flüssigkeit, die während der Verbrennung aus der Röhre austritt, werden zurückbehalten.

Für die Verbrennung nimmt man den Gasstrom nicht zu schnell (sechs bis sieben Blasen in zehn Sekunden), damit das gebildete Schwefeltrioxyd restlos absorbiert werden kann. Andererseits ist es bei Verbrennungen nach dem Prinzip der DENNSTEDT-Analyse vorteilhaft, wenn die Verbrennungsgase mit viel Sauerstoff gemengt, den Platinstern passieren. Aus diesem Grunde ist es wesentlich, die Verbrennung vollkommen gleichmäßig und sehr langsam durchzuführen. Die Verbrennung von 4 bis 7 mg Substanz braucht ungefähr 45 bis 60 Minuten. Ein zu starkes Erhitzen der Platinsterne durch den Langbrenner ist unzuweckmäßig, da die günstigste Temperatur für die Bildung von Schwefeltrioxyd bei 400° liegt. Man hält daher das Rohr auf dunkle Rotglut. Zwischen Schiffchen und den Drahtnetzrollen über dem Langbrenner läßt man 6 cm Abstand.

Infolge des langsamen Gasstromes kann es vorkommen, daß beim Zersetzen der Substanz Verbrennungsprodukte zurcksteigen und sich in den kühlen Teil des Rohres (gegen die Mündung zu) wieder kondensieren. Ist man mit der Verbrennung fertig und mit dem beweglichen Brenner beim Langbrenner angelangt, schiebt man die Drahtnetzrolle und den beweglichen Brenner nochmals ganz zurück in die Nähe der Rohrmündung und glüht diesen Teil des Rohres in größeren Abständen noch einmal rasch durch, wobei man den Gasstrom etwas rascher nehmen kann.

Nach Beendigung der Verbrennung und Abkühlen des Rohres nimmt man das Schiffchen heraus und wägt es zurück (Aschebestimmung). Dann entfernt man die Platinkontaktsterne und Drahtnetzrollen, nimmt das Rohr samt dem darübergestülpten Reagenzglas in die linke Hand, spritzt das zur Spitze ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres mit Wasser ab und stellt dann das Reagenzglas beiseite. Nun hält man die Spitze des Rohres in die Quarzschale (welche vorher mit Schwefelchromsäure gereinigt wurde) und spritzt durch die Mündung Wasser ein, bis unter ständigem Drehen des Rohres der mit Wasserstoffsperoxyd benetzte Anteil vollgefüllt ist, läßt in die Quarzschale abfließen und beschleunigt diese eventuell durch Hineinblasen. Dieses Ausspülen wird im ganzen fünfmal vorgenommen; dann fügt man zu den Spülwässern das noch im Reagenzglas befindliche Perhydrol.

Die in der Quarzschale vereinigten Waschwässer werden auf das Wasserbad gestellt und bis auf ein Volumen von 10 bis 15 ccm eingengt. Um ein Verkriechen der Flüssigkeit zu vermeiden, senkt man die Schale so tief in das Wasserbad, daß das Niveau der Flüssigkeit in der Quarzschale tiefer liegt als das Niveau der Wasserbadringe. Während des Einengens wird auch eventuell vorhandene CARO'sche Säure zu Schwefelsäure zerlegt. Man titriert die eingengte Lösung auf Gelbfärbung, gibt die Schale wieder auf das Wasserbad, läßt einige Minuten stehen und fügt dann noch einige Tropfen Lauge zu bis zur Erreichung des kanariengelben Farbtones. Nun berechnet man die dem verbrauchten Alkali äquivalente Menge $n/45$ -Schwefelsäure, läßt dieselbe zufließen, schwenkt dann einige Male kräftig um und stellt die Schale wieder auf das Wasserbad, um den Inhalt bis zur Trockne einzudampfen.

Ist alle Flüssigkeit verdampft und auf dem Boden der Schale das Salz sichtbar, dann läßt man noch mindestens eine halbe Stunde stehen. Zur Titration des gebildeten Bisulfats nimmt man den Salzurückstand mit Wasser auf, läßt einige Zeit am Wasserbade stehen, um die Kohlensäure zu entfernen, und titriert die heiße Lösung auf bestehenbleibende Gelbfärbung.

Aus dem Vergleich des Verbrauches an Lauge bei der Titration der Gesamtsäuren und der Titration des Bisulfats ergibt sich sofort, in welchem Verhältnis die Schwefelsäure zu den flüchtigen Säuren gestanden ist. Sollte es vorkommen, daß sich hier ein starker Überschuß der flüchtigen Säuren gegenüber der Schwefel-

säure ergibt, so müßte ein Kontrollversuch vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke läßt man neuerlich einige Kubikzentimeter Schwefelsäure zufließen, dampft ein und titriert das Bisulfat wieder zurück. Entspricht der Verbrauch an Lauge der zugesetzten Menge Schwefelsäure, so waren keine flüchtigen Säuren mehr vorhanden. Ergibt sich dagegen eine kleine Differenz, so muß dieser Betrag von der früheren Bisulfattitration abgerechnet werden.

Fehlerquellen.

Die meisten Fehlresultate, die bei der Ausführung von Analysen beobachtet wurden, konnten auf mangelhafte Verbrennung der Substanz zurückgeführt werden. Vollkommen gleichmäßiges und langsames Verbrennen der Substanz und genaue Einhaltung der Gasgeschwindigkeit sind Grundbedingung für das Gelingen der Bestimmung.

Bei den Titrationen ist es technisch schwer möglich, die Flüssigkeit vorher in der Schale aufzukochen. Es ist daher erforderlich, dieselbe einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade zu belassen, ehe die Titration ausgeführt wird. Zweckmäßigerweise wählt man bei allen Titrationen ein Flüssigkeitsvolumen von 10 bis 20 ccm.

Bei Verwendung von Quarzschalen ist große Vorsicht geboten. Obwohl dieselben aus geblasenem Quarz hergestellt sind und eine spiegelnde Oberfläche besitzen, scheinen sie doch an manchen Stellen etwas porös zu sein. So wurde beobachtet, daß nach der Behandlung derselben mit Schwefelchromsäure und nachträglichen gründlichen Auswaschens minimale Säurereste zurückgeblieben sind. Es ist daher erforderlich, die gereinigte Schale vor dem Gebrauch zu prüfen, in der Weise, daß man in dieselbe etwas destilliertes Wasser gibt, einige Zeit auf dem Wasserbade stehenläßt und dann etwas Indikator zufügt. Das heiße Wasser muß dann den rötlich-gelben Zwischenfarbton des neutralen Indikators aufweisen.

Analysen.

Berechnung: Gesucht Schwefel, gefunden Volumen $n/45$ H_2SO_4 .
 Faktor: 3563; log. Faktor: 55.182.

1. Thiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2S$.

4002 mg Subst.	Gesamtsäuren . . .	1,92 ccm $n/45$ -Lauge
	Bisulfat	1,55 „ „
8213 „ „	Gesamtsäuren	4,15 „ „
	Bisulfat	3,28 „ „

Berechnet: 14,06% S. Gefunden: 13,60%, 14,23%.