

Quantitative Bestimmung von Chlor neben Brom. Methode von L. Moser.¹⁾

Die Bestimmung beruht auf der Eigenschaft der Ammoniumhalogenide bei Temperaturen bis zu 300 Grad in Ammoniak und Halogenwasserstoff zu dissoziieren, welcher letzterer weiter in Halogen und Wasserstoff zerfällt. Wird ein Gemisch von Chlorsilber und Bromsilber mit Ammoniumbromid oder Ammoniumjodid im Muffelofen bei 250 bis 300 Grad abgeraucht, so wird das gesamte Halogensilber in Bromsilber oder Jodsilber übergeführt.

Zur Bestimmung muß die organische Substanz vorerst entweder nach der Methode von Carius oder nach der Bestimmung im Perlenrohr nach Pregl zerstört werden. Das gebildete Halogensilber wird jedoch nicht auf ein Filtrerröhrchen, sondern auf einen Mikro-Neubauer-Tiegel (s. S. 105) filtriert, bei 150 Grad getrocknet und gewogen. Der ganze Halogensilberniederschlag wird nun mit der sechsfachen Menge analysenreinen Ammoniumbromides oder Ammoniumjodides versetzt und im Muffelofen bei 250 bis 300 Grad erhitzt. Sobald das Ammoniumhalogenid verdampft ist, wird der Tiegel zurückgewogen. Bezüglich Abkühlung vor dem Wägen siehe S. 105. Das Erhitzen im Muffelofen muß wiederholt werden, bis die Gewichtskonstanz des Tiegels erreicht wird. Aus dem Gewicht des Halogensilbergemisches und dem Gewicht des daraus entstandenen Silberbromides oder Silberjodides wird der Gehalt an Chlor bzw. Brom nach der Tabelle 6 in Küsters Logarithmischen Rechentafeln errechnet. Die Abweichungen von der Theorie betragen 0,2 bis 1%.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann analog der Halogenbestimmung nach der Mikro-Carius-Methode (S. 85) oder auch nach der Verbrennungsmethode im Perlenrohr nach Pregl ausgeführt werden. Im Gegensatz zur Halogenbestimmung ist bei der Schwefelbestimmung die Analyse im Perlenrohr vorteilhafter als die Analyse nach Carius.

Außer der gravimetrischen Methode kann die Schwefelbestimmung auch maßanalytisch durchgeführt werden, und zwar für Substanzen ohne Stickstoff- und Halogengehalt nach F. Pregl,

¹⁾ Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 293 (1929).

für Substanzen mit Stickstoff- und Halogengehalt nach A. Friedrich und O. Watzlawek¹⁾. Die maÑanalytischen Methoden, welche die ganzen Schwierigkeiten der gravimetrischen Methoden, wie Fällung und Filtration von Bariumsulfat, Glühen und Waschen des Niederschlages, Gewichtskonstanz des Tiegels usw., umgehen, sind den gravimetrischen Bestimmungen vorzuziehen.

Die Filtration von Bariumsulfatniederschlägen.

Mikro-Filtertiegel. Zur Filtration und Wägung von Bariumsulfatniederschlägen dienen Mikro-Filtertiegel, welche eine Höhe von 14 mm, einen oberen Durchmesser von 12 und einen unteren Durchmesser von 10 mm haben. Die Mikrotiegel werden entweder aus Platin mit einer Filterschicht aus gepreßtem Platin-Iridiumschwamm (Mikro-Neubauer-Tiegel, Firma Heraeus in Hanau) oder aus glasiertem Porzellan mit einer Filterschicht aus poröser Porzellanmasse (Berliner Porzellanmanufaktur) hergestellt. Die Mikro-Neubauer-Tiegel werden mit Deckel und einer Bodenkappe geliefert. Die Wirkung ihrer Filterschicht ist ausgezeichnet. Nachteilig ist der hohe Preis dieser Tiegel und die Empfindlichkeit der Filterschicht gegen seitlichen Druck (Auftreten von Sprüngen). Die Mikrotiegel aus Porzellan werden mit einem kleinen Porzellanuntersatz (Glühschale) geliefert. Man achte darauf, daß die Wandung vollkommen glasiert ist und keine rauen Stellen aufweist, da sonst keine Gewichtskonstanz zu erzielen ist.

Die Reinigung der Tiegel erfolgt durch Auswischen mit einem Wattebausch, wobei man gleichzeitig den Strahl der Wasserleitung in den Tiegel laufen läßt. Dann saugt man destilliertes Wasser durch, wie im nächsten Abschnitt beschrieben ist.

Glühen und Wägen. Zum Ausglühen wird der gereinigte Platintiegel mit der Kappe auf den Deckel eines größeren Platintiegels gestellt; den Porzellantiegel glüht man in gleicher Weise mit der dazu gehörigen Glühschale. Man heizt zuerst langsam an (Trocknen des Tiegels) und steigert allmählich die Temperatur bis zur Erreichung der dunkeln Rotglut. Dann stellt man den Brenner zur Seite und läßt den Tiegel zunächst auf etwa 150 Grad abkühlen. Jetzt faßt man den Tiegel mit einer Metallpinzette (Platinspitzenpinzette) und stellt ihn auf einen Metallblock (Kupfer oder Aluminium) und mit diesem in den Exsikkator. Nach 5 Minuten überträgt man den Tiegel auf einen zweiten Metallblock, um das Abkühlen zu beschleunigen.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 89, 401 (1932).

Platintiegel können nach 10 Minuten, Porzellantiegel erst nach einer halben Stunde gewogen werden. Die Wägung erfolgt immer mit Bodenkappe bzw. Glühschale.

Filtration. Die Filtration des Bariumsulfates kann entweder direkt aus dem Fällungsgefäß in den Tiegel erfolgen oder mit Hilfe einer automatischen Filtrationseinrichtung analog der Filtration von Halogensilberniederschlägen.

Zur direkten Filtration bedient man sich der in Abb. 27 wiedergegebenen Einrichtung. Durch den Gummistopfen, welcher die Saugflasche verschließt, geht ein Glasrohr von 10 mm äußerem Durchmesser. Über das obere Ende desselben ist ein Gummischlauchstück gezogen, welches beim Einsetzen des Tiegels zurückgeschlagen wird. Der Tiegel sitzt mit dem Boden auf dem Rand des Glasrohres auf und wird von der aufgestülpten Manschette gehalten.

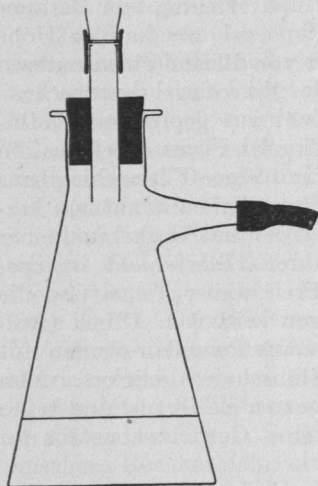


Abb. 27.

Zum Filtrieren bedient man sich eines Federchens (Schnepfenfeder), welches in eine länger englumige Kapillare (1 bis 2 mm) eingesetzt und mit Krönigschem Glaskitt festgekittet ist. Die Schale mit dem Bariumsulfatniederschlag wird am äußeren Rande unter dem Schnabel ganz schwach gefettet. Man läßt zunächst die klare Flüssigkeit längs des Federchens in den Tiegel fließen, wo-

bei man beide Arme mit dem Ellbogen auf den Tisch aufstützt, um mit der Hand in ruhiger Stellung zu verbleiben. Das Ansaugen erfolgt nicht mit der Wasserstrahlpumpe, sondern mit dem Munde. Ist die überstehende Flüssigkeit filtriert, spritzt man mit möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser die Schale aus (2 ccm), rührt mit Hilfe des Federchens den Niederschlag auf und läßt ihn sogleich längs des Federchens in den Tiegel fließen. Der in der Schale verbleibende Rest wird durch abwechselndes Aufspritzen von salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol in den Tiegel befördert. Im Bedarfsfalle reibt man mit dem Federchen, um anhaftende Teile abzulösen.

Nach erfolgter Filtration wird der Niederschlag, wie vorangehend beschrieben, geglüht. Das Auswaschen des Niederschlages mit salzsäurehaltigem Wasser erfolgt erst nach diesem ersten

Glühen. Man füllt den Tiegel mit Wasser voll, saugt langsam ab, füllt noch einmal auf, saugt wieder ab und glüht dann den Tiegel zum zweitenmal. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel gewogen.

Automatische Filtration. Zur automatischen Filtration bedient man sich der von O. Wintersteiner¹⁾ geschaffenen Vorrichtung, welche in Abb. 28 wiedergegeben ist. Dieser Apparat ist aus dem vorangehend beschriebenen hervorgegangen. Das im Gummistopfen sitzende Glasrohr ist oben etwas erweitert. Über die Kautschukmanschette, welche den Tiegel hält, ist ein Glas-aufsatz gestülpt, der ein seitliches Ansatzrohr und oben einen Tubus hat. In den Tubus wird das Heberrohr so eingesetzt (Gummistopfen), daß die Spitze desselben nur wenige Millimeter über dem Tiegelboden endet, somit die Tropfen den Boden berühren ehe sie abreißen. Das Heberrohr hat die gleiche Form wie bei der

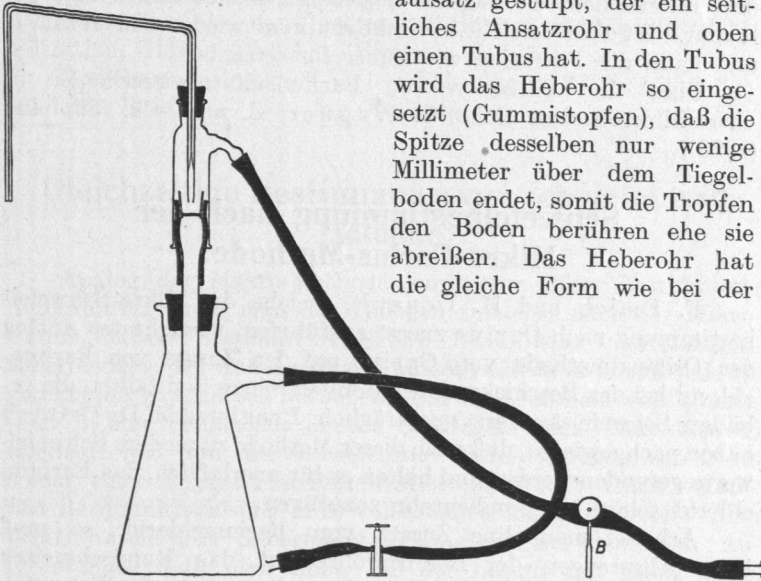


Abb. 28.

Halogensilberfiltration (S. 90), besitzt jedoch nur ein Lumen von 0,8 mm. Die Ausflußspitze ist etwas erweitert, damit die Tropfen nicht zu klein werden. Durch das enge Lumen ist die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit so groß, daß der schwere Bariumsulfatniederschlag mitgerissen wird. Infolge der Feinkörnigkeit desselben ist das enge Lumen nicht hinderlich.

Die Filtration erfolgt durch Ansaugen mit dem Munde. Der Schaleninhalt wird durch das Heberrohr angesaugt und auf den Tiegel transportiert. Zur Erfassung der letzten Reste des Bariumsulfatniederschlags bedient man sich wie früher beschrieben, des

¹⁾ Mikrochemie II, 14 (1924).

abwechselnden Abspritzen der Schale mit salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol, eventuell unter Zuhilfenahme des Federchens.

So lange sich Flüssigkeit im Tiegel befindet, geht die Filtration glatt vor sich. Die letzten Flüssigkeitsreste verschließen jedoch gemeinsam mit dem Niederschlag gelegentlich die Filterschicht, so daß keine Flüssigkeit mehr angesaugt werden kann. Für solche Fälle dient die Abzweigung am Glasaufsatz. Öffnet man etwas den Hahn *B* und saugt an, so wird, unabhängig von der Filterschicht Flüssigkeit angesaugt und in den Tiegel gebracht. Ist dies erreicht, verschließt man wieder den Hahn *B* und kann die Filtration wie früher fortsetzen.

Über die Filtration von Bariumsulfatniederschlägen in Quarzfilterröhrchen siehe O. Wagner, Z. ang. Ch. **36**, 494 (1923).

Schwefelbestimmung nach der Mikro-Carius-Methode.

F. Emich und H. Donau¹⁾, welche die Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius zuerst ausführten, verzichteten analog der Originalmethode von Carius auf den Zusatz von Bariumchlorid bei der Beschickung des Bombenrohres und fällten die gebildete Schwefelsäure erst nachträglich. Pregl und M. De Crinis²⁾ haben nachgewiesen, daß nach dieser Methode zu niedere Schwefelwerte gefunden werden und halten es für unerlässlich, das Bariumchlorid schon im Bombenrohr zuzufügen.

Arbeitet man ohne Zusatz von Bariumchlorid, so muß beim Absprengen der Bombenröhre auf das Rundschmelzen der Bruchstelle verzichtet werden, da sonst ein Schwefelsäureverlust kaum zu vermeiden ist. Ohne Erweichen der Bruchstelle besteht aber die Gefahr, daß Glassplitter in die Flüssigkeit gelangen und später mitgewogen werden; zur Sicherheit müßte der ausgespülte Bombeninhalte filtriert werden. Obwohl diese ganzen Umstände für das Zusetzen von Bariumchlorid zur Bombenrohrfüllung sprechen, bringt dies auch Nachteile mit sich. Die Bombenrohre werden bei der Mikro-Carius-Bestimmung sehr stark angegriffen. Schon das zugefügte Silbernitrat verändert stark das Glas, verursacht jedoch weiters keine Störung. Beim Zusatz von Bariumchlorid kann es zu einer Abscheidung von Kieselsäure aus dem Glase kommen. *Um die*

¹⁾ l. c.

²⁾ Pregl, l. c., S. 166.

genannten Fehlerquellen bei der Bestimmung von Schwefel nach der Carius-Methode möglichst zu vermeiden, gibt man zwar Bariumchlorid zur Bombenrohrfüllung, wiegt jedoch das Kriställchen vorher ab. 15 bis 20 mg genügen.

Durchführung. Die Mikro-Schwefelbestimmung wird vollkommen analog der Halogenbestimmung im Bombenrohr durchgeführt (s. S. 85). Der Inhalt des Bombenrohres wird nach dem Erhitzen in eine Platinschale überleert. Nach zweimaligem Abdampfen des Schaleninhaltes unter Zusatz verdünnter Salzsäure wird der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, nach dem Abkühlen der Niederschlag filtriert und gegläht. Über Filtration, Glühen, Waschen, Wägen s. S. 105.

Berechnung. $\log. \% S = \log. \text{Faktor} (= 13782) + \log. (\text{gefundenes BaSO}_4) + (1 - \log. \text{Einwaage}).$

Gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Halogen.

Analog der Makro-Methode kann man diese Bestimmung durchführen, wenn man das Halogen zunächst nach der Mikro-Carius-Methode bestimmt (s. S. 85). Das Filtrat vom Halogensilberniederschlag und die Waschwässer müssen in einem tadellos gereinigten Saugkolben abfließen. Der Kolbeninhalt wird quantitativ in eine Schale aus Jenaer Geräteglas (8 cm Durchmesser) überleert und nun die Schwefelsäure durch Zufügen von 2 bis 3 ccm einer 1%igen Bariumnitratlösung in der Hitze gefällt. Die Bariumnitratlösung muß vollkommen halogenfrei sein. Man prüft vorher mit Silbernitrat; entspricht sie nicht den Anforderungen, fällt man einen Teil der Lösung mit Silbernitrat, filtriert vom Halogensilber und setzt dann die Lösung dem Schaleninhalte zu.

Zur Filtration, desgleichen zum Auswaschen des Niederschlages verwendet man destilliertes, nicht salzsäurehaltiges Wasser. Über die Filtration und Weiterbehandlung des Bariumsulfates siehe S. 105. Diese Methode, von welcher wir schon öfters Gebrauch machten, gibt zufriedenstellende Resultate.

Schwefelbestimmung im Perlenrohr nach F. Pregl.

Die gravimetrische Methode.

Die Schwefelbestimmung im Perlenrohr wird analog der Halogenbestimmung ausgeführt (S. 93), so daß hier nur die wesentlichsten Verschiedenheiten beschrieben werden.

Als Absorptionsflüssigkeit mischt man in einem kleinen Meßzylinder 3 ccm reinstes säurefreies Perhydrol (Merck) mit 7 ccm Wasser, prüft genau ob das Gemisch frei von Paraffinteilchen ist und gießt es dann in ein kleines, mit Glasstopfen verschließbares Pulverglas, welches als Vorratsgefäß dient. Die Lösung kann mehrere Tage Verwendung finden.

Zur Beschickung taucht man die Spitze des Perlenrohres in das verdünnte Perhydrol und saugt so lange an, bis letzteres den oberen Teil der Perlenschicht erreicht (Mundstück). Sollte die Flüssigkeitsmenge nicht mehr ausreichen, so benetzt man den oberen Teil durch Umlegen und Drehen des Rohres. Die Flüssigkeit läßt man bis auf einige Tropfen in das Vorratsgefäß zurücklaufen.

Die Verbrennung der Substanz erfolgt im Substanzröhrchen (s. S. 39). Die Substanzeinwaage soll 4 bis 8 mg betragen, nur bei sehr schwefelarmen Stoffen, bei welchen nur wenige Zehntelprocente Schwefel zu erwarten sind, nimmt man 30 bis 50 mg für eine Analyse. In solchen Fällen wird mindestens $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden verbrannt. Sobald der Platinkontakt glüht, führt man das Substanzröhrchen ein, so daß es mit der Mündung 9 cm vom Flammenrand des Langbrenners entfernt ist, verschließt das Verbrennungsröhr, stellt den Sauerstoffstrom auf 4 ccm pro Minute und beginnt mit der Verbrennung. Die Verbrennung soll 25 bis 40 Minuten dauern und wird nach der auf S. 45 gegebenen Vorschrift durchgeführt.

Das Ausspülen des Perlenrohres erfolgt nach der auf S. 93 angegebenen Methode. Die Waschwässer werden in einer reinen Glasschale aus Jenaer Geräteglas (oder Platinschale) mit 8 cm Durchmesser gesammelt.

Nach der Vorschrift Pregls wird das Auswaschen des Perlenrohres mit salzsäurehaltigem Wasser durchgeführt und die gesammelten Waschwässer nach Zusatz von 2 Kriställchen Bariumchlorid auf dem Wasserbade erhitzt. Da nun nachgewiesen wurde¹⁾, daß in den Waschwässern noch unverändertes Sulfit vorliegen kann und dieses in der Hitze entweicht, ehe es zu Sulfat oxydiert wird, wurde von dieser Vorschrift Abstand genommen.

¹⁾ A. Friedrich und O. Watzlaweck, l. c.

Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle nimmt man das Auspülen des Perlenrohres mit Wasser vor, fügt zum Schaleninhalt in der Kälte etwas verdünnte Lauge bis zur neutralen Reaktion (Phenolphthalein) und stellt die neutrale Lösung für 10 bis 20 Minuten auf das Wasserbad, um das eventuell vorhandene Sulfid restlos zu Sulfat zu oxydieren. Nach dem Erhitzen verdünnt man die eingeeengte Lösung, fügt etwas Salzsäure zu und fällt dann die Schwefelsäure durch Zufügen von 2 Kriställchen Bariumchlorid. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und beläßt sie auf dem Wasserbade bis die Abscheidung des Bariumsulfates beendet ist. Die nun folgende Filtration des erkalten Schaleninhaltes, desgleichen Glühen, Waschen und Wägen, ist gleich wie bei der Mikro-Carius-Bestimmung (s. S. 105).

Maßanalytische Bestimmung des Schwefels.

Methode nach F. Pregl für stickstoff- und halogenfreie Substanzen.

Die maßanalytische Schwefelbestimmung bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen ist einfach. Die Verbrennung der Substanz erfolgt im Perlenrohr wie bei der gravimetrischen Methode beschrieben. Die Waschflüssigkeiten werden in einem Erlenmeyerkölbchen gesammelt und direkt (ohne Aufkochen) mit $n/50$ oder $n/100$ Lauge titriert. Methylrot als Indikator. Das vorgelegte Wasserstoffsperoxyd wird vor dem Aufsaugen in das Perlenrohr mit etwas Methylrot versetzt und auf kanariengelben Farbton titriert.

Die Methode gibt im allgemeinen gute Resultate, obwohl der Kohlensäuregehalt des Wassers nicht berücksichtigt wird. Sicherer arbeitet man nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Methode, bei welcher die Titration in heißer Lösung durchgeführt wird.

Methode von A. Friedrich und O. Watzlaweck für Substanzen die gleichzeitig Stickstoff, Chlor oder Brom enthalten.¹⁾

Prinzip der Methode: Die organische Substanz wird im Perlenrohr verbrannt und die Verbrennungsgase in verdünntem

¹⁾ l. c.

Perhydrol aufgefangen. Die Absorptionsflüssigkeit und Waschwässer werden in einer Quarzschale gesammelt, mit n/50 Lauge (Phenolphthalein als Indikator) in der Kälte bis zur deutlichen Rotfärbung titriert. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade, bei welchem eventuell vorhandenes Sulfit zu Sulfat oxydiert wird, fügt man dem Schaleninhalte so viel n/50 Schwefelsäure zu als bei der Neutralisation Lauge verbraucht wurde und dampft die Lösung am Wasserbade ein. Die flüchtigen Säuren werden unter Bildung von Natriumsulfat aus ihren Salzen verdrängt, während die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure (Natriumsulfat) mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure Bisulfat bildet. Der Verbrauch an Lauge bei der Titration des Bisulfates entspricht direkt der Menge ursprünglich vorhandener Schwefelsäure.

Bei Analysen bromhaltiger Substanzen oder solcher, in welchen Halogen und Stickstoff im großen Überschuß vorhanden sind, kann es vorkommen, daß bei der Bisulfattitration noch Reste flüchtiger Säuren verbleiben, welche mit zur Titration gelangen. Zu ihrer quantitativen Bestimmung dient die Kontrolltitration.

Die Prüfung wird so ausgeführt, daß man zum neutralen Schaleninhalt neuerlich so viel Schwefelsäure zufließen läßt, als dem Gesamtalkaligehalt des Schaleninhaltes (Neutralisation und Bisulfattitration) äquivalent ist. Beim Eindampfen wird der gesamte Salzurückstand zu Bisulfat. War keine flüchtige Säure vorhanden, so wird die zugefügte Schwefelsäure quantitativ zurücktitriert. Wurde flüchtige Säure verdrängt, so fehlt die entsprechende Menge Schwefelsäure bei der Titration; die Differenz wird vom Ergebnis der Bisulfattitration abgerechnet.

Die Durchführung der Bestimmung.

Die Durchführung der Verbrennung im Perlenrohr erfolgt gleich wie bei der gravimetrischen Bestimmung; das Ausspülen des Perlenrohres nach der auf S. 93 gegebenen Vorschrift.

Der Rohrinhalt und die Waschwässer werden in einer Quarzschale gesammelt.

Als Quarzschale kommt lediglich eine durchsichtige, geblasene Quarzschale, sogenannte „Bergkristallschale“ von 8 cm Durchmesser in Betracht. Alle anderen Fabrikate aus dünnem Quarz (innen verblasen) können zu Fehlresultaten führen.

Die Titrationen.

Neutralisation. Die vereinigten Waschwässer versetzt man mit einem Tröpfchen alkoholischer Phenolphthaleinlösung und läßt

unter Umrühren mit einem kurzen Glasstabe so viel $n/50$ Lauge zufließen, bis deutliche Rotfärbung auftritt. Dann stellt man die Schale auf das Wasserbad, wobei man den Wasserbadring so wählt, daß die Schale bis auf einen fingerbreiten Rand einsinkt und der Flüssigkeitsspiegel in der Schale tiefer liegt als die Wasserbadringe. Man notiert den Verbrauch an $n/50$ Lauge, füllt die Bürette sofort wieder auf und hat inzwischen Zeit, die nächste Bestimmung vorzubereiten.

Bisulfattitration. Nach 20 bis 30 Minuten ist der Schaleninhalt weitgehendst eingeeengt und man läßt nun die dem Laugenverbrauch äquivalente Menge $n/50$ Schwefelsäure zufließen. Sollte man den Zeitpunkt übersehen haben und ist der Schaleninhalt bereits ganz eingetrocknet, so bedingt dies keinen Fehler. Die durchmischte Lösung stellt man wieder auf das Wasserbad und läßt zur Trockene eindampfen. Sobald dies erreicht ist, spritzt man den oberen Rand des Salzurückstandes im Kreise ab (dünner Wasserstrahl um wenig Flüssigkeit zu brauchen) und läßt wieder eindampfen. Die eingedampfte Salzkruste spritzt man zum zweitenmal vom oberen Rand aus kurz ab und beläßt den Rückstand, nachdem er wieder aufgetrocknet ist, 45 Minuten auf dem siedenden Wasserbade. Auch hier ist es belanglos, wenn man den Zeitpunkt übersieht und die Schale länger erhitzt wird. *Das vorangehend erwähnte zweimalige Abspritzen des Schaleninhaltes ist von großer Wichtigkeit, denn es begünstigt das Abdampfen der flüchtigen Säuren und bewirkt die richtige Verteilung der Komponenten.*

Nach Ablauf von mindestens 45 Minuten nimmt man den Rückstand mit wenig Wasser auf, fügt etwas Methylrot zu und titriert die heiße Lösung bis zum Auftreten des ersten gelben Farbtones. Dann stellt man die Schale für einige Minuten wieder auf das Wasserbad zurück und titriert schließlich auf kanariengelbem Farbton.

Kontrolltitration.

Anwendung. Im allgemeinen ist die Kontrolltitration nicht erforderlich. Gelangt eine Substanz erstmalig zur Analyse, so muß die Kontrolle zur Sicherheit angewendet werden. Erweist sie sich als überflüssig, kann sie bei späteren Analysen entfallen. Ergibt sich jedoch eine Korrektur, so muß sie beibehalten werden. Bei dieser Korrektur durch die Kontrolltitration handelt es sich in der Regel um wenige Zehntelprozente des Schwefelwertes.

Ausführung. Man addiert den Verbrauch an Lauge bei der Neutralisation und Bisulfattitration und läßt die dieser Summe äquivalente Menge $n/50$ Schwefelsäure zufließen. Dann dampft

man ein, spritzt den Schaleninhalt wie vor der Bisulfattitration zweimal ab und beläßt den Rückstand wieder 45 Minuten auf dem Wasserbade. Ergibt sich beim Zurücktitrieren des Bisulfates eine Differenz zwischen zugefügter Schwefelsäure und dem Verbrauch an Lauge, so muß diese vom Ergebnis der Bisulfattitration abgezogen werden.

Über Normallösungen und Titration siehe S. 175.

Die Fehlergrenze der Methode ist $\pm 0,2\%$. *Substanzen, die jodhaltig sind, können nach dieser Methode nicht analysiert werden, da die Gegenwart von Jod zu niedere Schwefelwerte bedingt.* Die Ausführung der Schwefelbestimmung erfordert 3 bis 4 Stunden, für den Experimentator ergibt sich jedoch nur eine Arbeitszeit von durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Berechnung der Analyse.

Wurde keine Kontrolltitration ausgeführt oder ergab diese keinen Verlust an Säure, so kann der Verbrauch an $n/50$ Lauge bei der Bisulfattitration für die Berechnung des Schwefelwertes direkt verwendet werden. Wurde jedoch bei der Kontrolltitration ein Verlust an Säure nachgewiesen, so wird dieser Betrag vom Ergebnis der Bisulfattitration in Abzug gebracht.

$\log. \% S' = \log. \text{Faktor} (= 50596) + \log. (\text{ccm } n/50 \text{ Lauge}) +$
 $+ (1 - \log. \text{Einwaage}).$

Die quantitative Bestimmung des Phosphors.

Methode von H. Lieb.¹⁾

Die Mikro-Phosphorbestimmung wurde nach dem Vorbild der Methode von Lorenz²⁾ geschaffen.

Prinzip: Die organische Substanz wird entweder durch Schmelzen mit einem Soda-Salpetergemisch oder durch Kochen mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure-Salpetersäure zerstört; der Phosphor wird dabei gleichzeitig zu Phosphorsäure oxydiert. In den erhaltenen Lösungen wird die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und als solches zur Wägung gebracht.

¹⁾ H. Lieb, F. Pregl, l. c., S. 167. — H. Lieb und O. Wintersteiner, Mikrochemie II, 78 (1924).

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 51, 161 (1912).