

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 Absprennen 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.