

## 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 wurde<sup>1)</sup>, 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.

<sup>1)</sup> 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.<sup>1)</sup>**

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

<sup>1)</sup> l. c.