

Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen auf maßanalytischem Wege.

Von **A. Friedrich.**

(Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie der Universität Wien.)

(Eingelangt am 9. Juli 1929.)

Für die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen wurden von PREGL¹⁾ zwei Methoden geschaffen, die Bestimmung im Perlenrohr und die Mikromodifikation der Schwefelbestimmung nach CARIUS. In der Regel wird die Bestimmung im Perlenrohr vorgezogen, da die Zerstörung der Substanz durch Verbrennung unvergleichlich rascher vor sich geht als im Bombenrohr und gleichzeitig die volle Garantie für die restlose Zersetzung derselben gewährleistet ist.

Wie bekannt, wird bei dieser Bestimmung nach dem Prinzip der DENNSTEDT-Analyse die Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt, die Verbrennungsgase über glühendes Platin geleitet und dann in einer verdünnten Perhydrollösung aufgefangen. Nach Beendigung der Verbrennung wird das Rohr gründlichst ausgespült, die vereinigten Washwasser in einer großen Platinschale gesammelt, die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt, die Lösung eingeengt, der Niederschlag in einen gewogenen Mikro-Neubauer-Tiegel filtriert, geglüht, gewaschen und gewogen, dann neuerlich gewaschen, geglüht und gewogen, eventuell noch ein drittes Mal. Im Verhältnis zu den anderen Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse ist die Schwefelbestimmung eine der langwierigsten und in der experimentellen Durchführung eine der heikelsten Bestimmungen. Vor allem kann am Schlusse der Bestimmung beim Waschen des Bariumsulfatniederschlages durch zu langes oder zu kurzes Auswaschen ein Fehler entstehen. Da man die Menge des mitgerissenen Bariumchlorides nicht kennt, ist gründliches Auswaschen am Platze, andererseits macht sich in diesen kleinen Dimensionen die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser schon stark geltend.

¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, Verlag Julius Springer, Berlin 1923.

Unvergleichlich rascher, einfacher und präziser gelingt die Schwefelbestimmung in stickstoff- und halogenfreien Substanzen. In diesem Falle wird nach PREGL²⁾ das Perrohr mit neutralisierter, verdünnter Perhydrollösung beschickt, nach Beendigung der Verbrennung das Rohr ausgespült und in den gesammelten Waschwässern die Schwefelsäure titriert. Diese Bestimmung ist infolge ihrer Einfachheit sehr genau, ein weiterer Vorteil ist die Präzision, die durch die klassische Methode der Maßanalyse an sich erreicht wird.

Die großen Vorzüge, welche diese Methode gegenüber der gravimetrischen Schwefelbestimmungen aufweist, ließen es erstrebenswert erscheinen, die maßanalytische Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen auch für stickstoff- und halogenhaltige Substanzen auszubauen.

Bei Verbrennung stickstoff- und halogenhaltiger Schwefelverbindungen entsteht neben Schwefelsäure gleichzeitig Salpetersäure, elementares Halogen und Halogenwasserstoff. Es handelt sich sonach hier um die Frage, die Schwefelsäure neben den anderen Säuren maßanalytisch zu bestimmen. Da es einen spezifischen Indikator für Schwefelsäure nicht gibt und auch jede theoretische Voraussetzung für einen solchen fehlt, kann die Lösung dieser Frage nur darin liegen, aus dem Gemisch der Säuren die Schwefelsäure zu trennen.

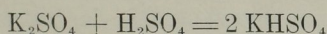
In erster Linie kommt die Trennung auf physikalischem Wege in Betracht, da die Schwefelsäure zum Unterschied von den übrigen Säuren nicht flüchtig ist. Experimentell ist die Trennung auf diesem Wege fast undurchführbar. Versucht man z. B. durch Wasserdampf die flüchtigen Säuren abzublasen, so dauert es ungewöhnlich lange, bis die letzten Reste übergehen, wenn dies praktisch überhaupt vollkommen erreicht werden kann. Es lassen sich somit hier keine Angaben machen, wie lange man destillieren muß, und gleichzeitig besteht die Gefahr des Verspritzens der Lösung.

Die zweite Möglichkeit, das Gemisch der Säuren in einer Quarzschale einzuengen und dann die flüchtigen Säuren abzuräumen, führt zu etwas besseren Ergebnissen. Hier ist zunächst zu beachten, daß ein Erhitzen über 130° hinaus nicht durchführbar ist, da die Schwefelsäure bei dieser Temperatur bereits Schwefeltrioxyd abgibt; es kommt sonach nur Wasserbadtempe-

²⁾ l. c.

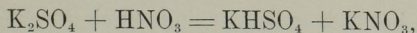
ratur in Betracht. Bei Versuchen, eine genau gemessene Menge verdünnter Schwefelsäure, mit Salzsäure oder Salpetersäure vermischt, in einer Quarzschale einzudampfen und nach einiger Zeit die Schwefelsäure zurückzutitrieren, wurden sehr zufriedenstellende Resultate erhalten. In vielen Fällen konnte die Schwefelsäure mit einer Genauigkeit von 0,02 ccm n/45 Natronlauge titriert werden. So vielversprechend die Ergebnisse dieser einfachen Versuche waren, als Grundlage für eine quantitative Schwefelbestimmung konnten sie nicht in Betracht gezogen werden, da sich auch hier keine Angabe machen läßt, wie lange die Säuren im Wasserbad zu belassen sind. Wählt man den Zeitpunkt zu kurz, besteht die Gefahr, daß die flüchtigen Säuren noch in geringer Menge vorhanden sind, erhitzt man zu lang, so geht bereits etwas Schwefelsäure verloren. Aus allen Versuchen, die in dieser Richtung angestellt wurden, ging eindeutig hervor, daß diese einfachste Art der Trennung auf rein physikalischem Wege für die maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure nicht in Betracht kommen kann.

Es wurde daher erwogen, die Schwefelsäure chemisch zu binden, um jede Gefahr eines Verlustes beim Erhitzen auszuschließen. In dieser Hinsicht haben Versuche mit Kaliumsulfat zu sehr guten Ergebnissen geführt. Wird verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart einer ausreichenden Menge Kaliumsulfat eingedampft, so bildet die konzentrierte Säure nach der Gleichung:



Kaliumbisulfat, welches sehr temperaturbeständig ist, und die Schwefelsäure kann in dieser Form wieder quantitativ zurücktitriert werden. Dadurch schien die Möglichkeit gegeben, beim Eindampfen des Säuregemisches die Schwefelsäure festzuhalten.

Hier muß jedoch in Betracht gezogen werden, daß auch die anderen Säuren, z. B. Salpetersäure, mit Kaliumsulfat nach der Gleichung



unter Bildung von Bisulfat und Natriumnitrat reagieren können. Es bleibt sonach die Frage übrig, ob die Bildung von Bisulfat durch die Salpetersäure möglich ist, wenn gleichzeitig Schwefelsäure vorliegt. Solange sich die Stoffe in Lösung befinden, kann dies nicht der Fall sein, da die Salpetersäure aus dem gebildeten

Nitrat durch die Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt wird. Die Reaktion verläuft also, solange die flüssige Phase besteht, nur in einer Richtung. Ist jedoch Salpetersäure noch vorhanden, wenn die Schwefelsäure bereits als festes Bisulfat vorliegt, so bildet sie nach der früheren Gleichung ebenfalls Bisulfat.

Daraus ergibt sich, daß der Verlauf der Reaktion von der Menge der reagierenden Stoffe abhängig ist, was auch die Versuche bestätigten. Ist Salpetersäure und Kaliumsulfat im großen Überschuß vorhanden, so kommt es trotz der Gegenwart von Schwefelsäure zur Bildung von Bisulfat und Kaliumnitrat. Ist Kaliumsulfat in unzureichender Menge oder Schwefelsäure im Überschuß vorhanden, so wird die Salpetersäure vollkommen verdrängt und nur die Schwefelsäure als Bisulfat gebunden. Da man im konkreten Fall einer Schwefelbestimmung nicht weiß, wieviel von dem Säuregemisch vorliegt und in welchem Mengenverhältnis die Schwefelsäure zu den anderen Säuren steht, kann man auch nicht bestimmen, wieviel Kaliumsulfat der Lösung zugesetzt werden soll. Damit scheidet auch diese Methode als Grundlage für eine quantitative Schwefelbestimmung aus.

Die Abhängigkeit dieser Reaktion von den Mengenverhältnissen der Stoffe ist ursprünglich durch die Löslichkeit des Alkalisulfats bedingt. Es wurde daher versucht, an Stelle von Kaliumsulfat Bariumsulfat zur Abbindung der Schwefelsäure zu benützen. Bariumsulfat ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich und bildet das zuerst von BERZELIUS³⁾ dargestellte Bariumbisulfat $BaH_2(SO_4)_2$. Experimentell hat sich die Verwendung von Bariumsulfat als vollkommen unbrauchbar erwiesen. Aus der Literatur ist über das Bariumbisulfat wenig zu entnehmen, es scheint sich nur langsam bei niedriger Temperatur zu bilden und beim Erhitzen leicht in Bariumsulfat und Schwefelsäure zu zerfallen.

Mit diesen Versuchen schien die letzte Möglichkeit erschöpft, die Frage der maßanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischer Substanzen überhaupt zu lösen. Das einzig Positive, das aus diesen Versuchen hervorging, blieb die Verhinderung von Schwefelsäureverlusten beim Erhitzen durch Zusatz von Alkalisulfat.

Auf Grund dieses einzigen Ergebnisses wurden neuerliche Untersuchungen aufgenommen, und zwar nach folgender Überlegung:

³⁾ A. 46, 241 (1843).

Liegt ein Gemisch von Säuren, wie es bei der Verbrennung organischer Schwefelverbindungen entsteht, vor und titriert man dasselbe mit Natronlauge, so werden alle Säuren in die Natriumsalze übergeführt, gleichzeitig ist der Gesamtalkaligehalt der Lösung bekannt. Fügt man nun diesem Alkaligehalt entsprechend die äquivalente Menge Schwefelsäure zu, so werden alle flüchtigen Säuren aus ihren Salzen verdrängt unter Bildung von Natriumsulfat, nur derjenige Anteil des Salzes, welcher bereits als Natriumsulfat vorlag, bildet mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure das Bisulfat. Titriert man nun nach dem Eindampfen der Lösung zurück, so entspricht der Verbrauch an Lauge direkt der Schwefelsäure, die ursprünglich vorhanden war.

Im Grunde genommen liegen hier die gleichen Verhältnisse vor, wie bei den früher besprochenen Versuchen mit Kaliumsulfat. Das gesamte Alkali ist in Form von Natriumsulfat vorhanden und daneben das Gemisch der Schwefelsäure mit den übrigen Säuren. In den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe ist jedoch hier ein Unterschied gegenüber denen der früheren Versuche. Das Natriumsulfat steht bei dieser Versuchsanordnung immer im einfachen molekularen Mengenverhältnis zu den Säuren. Dadurch ist eine Komponente fixiert und es bleibt nur die Frage übrig, in welchem Mengenverhältnis die Schwefelsäure zu den übrigen Säuren vorliegen darf, um beim Eindampfen dieselben restlos zu verdrängen. Diese Versuche führten zu einem sehr günstigen Ergebnis. Es zeigte sich, daß unter diesen Versuchsbedingungen die flüchtigen Säuren nicht nur in äquivalenter Menge vorhanden sein können, sondern daß dieselben sogar das doppelte Äquivalent der Schwefelsäure erreichen dürfen, ohne daß es beim Eindampfen der Lösung zu einer merklichen Bildung von Bisulfat durch diese kommt. Erst wenn die flüchtigen Säuren im drei- bis vierfachen Überschuß vorhanden sind, tritt eine Erhöhung der Bisulfatbildung ein, die das analytische Ergebnis stören würde. Diese Versuche haben jedoch nur Gültigkeit, wenn es sich um Gemische von Schwefelsäure mit Salpetersäure oder Schwefelsäure mit Halogenwasserstoff handelt. Ist Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure gleichzeitig vorhanden, kommt es beim Eindampfen zu einem geringen Verlust an Schwefelsäure.

In bezug auf die Schwefelbestimmung läßt sich folgende Überlegung anstellen: Beim Verbrennen einer organischen Substanz, welche im Molekül ein Schwefelatom enthält, wird ein Molekül

Schwefelsäure gebildet, ein Stickstoff- oder Halogenatom ergibt dagegen nur eine einbasische Säure. Somit können im Molekül einer Substanz auf ein Atom Schwefel vier Atome Stickstoff oder Halogen kommen, ehe im Gemisch der Säuren die flüchtigen Säuren das doppelte Äquivalent der Schwefelsäure überschreiten. Ferner würden Substanzen, die Stickstoff und Halogen enthalten, bei der Analyse um einige Zehntelprozente zu tiefe Schwefelwerte ergeben.

In der Praxis liegen die Verhältnisse jedoch viel günstiger. Es zeigte sich, daß von der berechneten Menge der flüchtigen Säuren, die bei der Verbrennung entstehen sollten, tatsächlich nur ein Bruchteil davon titriert wurde. Mehr als ein Drittel der stickstoffhaltigen Verbrennungsgase werden im Perlenrohr nicht absorbiert und entweichen. Bei Halogen bleibt die Bildung und Aufnahme von Halogenwasserstoff im Perlenrohr oft auf einige Prozente der theoretischen Menge beschränkt. Es können sonach im Molekül einer Substanz acht Stickstoff- oder Halogenatome auf ein Schwefelatom kommen, ohne daß die Gefahr eines zu großen Überschusses von flüchtigen Säuren gegenüber Schwefelsäure besteht. Ferner müßten Substanzen, die Stickstoff und Halogen gleichzeitig enthalten, bei der Analyse gute Resultate ergeben, da die minimale Menge von Halogenwasserstoff, die im Gemisch der Säuren vorliegt, das Resultat nicht mehr beeinflussen kann. Wie die am Schlusse dieser Arbeit angegebenen Analysen zeigen, ist infolge der unvollkommenen Absorption der stickstoff- und halogenhaltigen Gase im Perlenrohr die Schwefelsäure immer im Überschuß gegenüber den flüchtigen Säuren. Bei allen Versuchen, desgleichen bei den Analysen, wurde nach Beendigung der Titration die Lösung bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Diphenylamin-Schwefelsäure auf die Anwesenheit von Nitrat geprüft. Diese Probe fiel immer negativ aus.

Die Ausführung der maßanalytischen Schwefelbestimmung gestaltet sich sonach folgendermaßen:

Die eingewogene Substanz wird im Perlenrohr verbrannt und die Verbrennungsgase über verdünntes Perhydrol aufgefangen. Nach dem Abkühlen des Rohres wird dasselbe gründlichst ausgespült und die Waschwässer in einer Quarzschale gesammelt. Das Gemisch der Säuren wird auf dem Wasserbade eingeeengt, dann mit $n/45$ -Lauge titriert. Die neutrale Lösung wird mit der dem Alkaliverbrauch äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt, die

Lösung dann bis zur Trockne verdampft und schließlich in einer zweiten Titration das gebildete Bisulfat bestimmt, welches der Menge der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure entspricht.

Ausführung der Bestimmung.

Geräte:

Das Perlenrohr: Das Perlenrohr war in seiner ursprünglichen Form mit Porzellanperlen gefüllt. Diese erwiesen sich jedoch als porös und wurden später durch Glasperlen ersetzt. Da aber Glasperlen aus minderwertigem Glas bestehen, werden jetzt nach Angabe PREGL's Verbrennungsröhren aus Supremaxglas hergestellt, welche an Stelle der Perlen eine Spirale aus Jenaer Geräteglasten enthalten. Diese ist gegen Einfluß der Säuren sehr beständig und hat den Vorteil, daß beim Drehen des mit Flüssigkeit gefüllten Rohres Gasblasen sofort längs der Spirale an die Oberfläche laufen, wodurch die quantitative Ausspülung des Rohres erleichtert wird.

Quarzschale: Für die Versuche wurde eine Schale aus dünnwandigem, geblasenem Milchquarz mit einem Durchmesser von 11 cm und einer Tiefe von 5 cm verwendet. Andere Schalen sind für diese Zwecke unbrauchbar, da sie von den konzentrierten Säuren zu stark angegriffen werden.

Büretten: Zur Titration wurden die gewöhnlichen Mikrobüretten mit einem Fassungsraum von 10 ccm und einer Einteilung auf 0,05 ccm verwendet. Zum Nachfüllen bedient man sich zweckmäßig einer Pipette.

Perhydrol: Es wurde säurefreies Perhydrol der Firma Merk verwendet. Um das lästige Aufschnitten und Zuschmelzen des Paraffinverschlusses (wobei leicht kleine Paraffinteilchen in die Flüssigkeit fallen können) zu vermeiden, wurden nach dem ersten Öffnen der Flasche die beiden Kanäle mit einer heißen Stricknadel glatt gemacht und dann mit kleinen Korkstopfen (paraffingetränkt), wie sie bei der Mikromethoxylbestimmung Verwendung finden, zugestopft.

Normallösungen:

Die Titrationsen wurden mit $n/45$ -Lösungen durchgeführt, da die bei den Analysen zu titrierenden Säuremengen durchschnittlich 2 bis 7 ccm $n/45$ -Lauge entsprechen, somit mit einem Büretten-

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 PREGL-schen 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 Wasserstoffsuperoxyd-lösung (ein Teil Perhydrol — fünf Teile Wasser) ist für bei Verbrennungen stickstoff- und halogenhaltiger Substanzen nicht ausreichend, da die stickstoff- und halogenhaltigen Verbrennungsgase ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd 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 unzulässig, 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 eingeengt. 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 eingeengte 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%.

2. Sulfoharnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$.

3005 mg Subst.	Gesamtsäuren	. . .	4,5	ccm n/45-Lauge
	Bisulfat	3,54	„ „
3840 „ „	Gesamtsäuren	. . .	6,42	„ „
	Bisulfat	4,56	„ „

Berechnet: 42,13% S. Gefunden: 41,97%, 42,32% S.

3. Cystin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$.

6566 mg Subst.	Gesamtsäuren	. . .	5,75	ccm n/45-Lauge
	Bisulfat	4,92	„ „
5839 „ „	Gesamtsäuren	. . .	5,39	„ „
	Bisulfat	4,36	„ „

Berechnet: 26,7% S. Gefunden: 26,7%, 26,6% S.

4. α -Phenyl-c-Phenyldithiobenzylalduret $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{S}_2$.

4414 mg Subst.	Gesamtsäuren	. . .	2,44	ccm n/45-Lauge
	Bisulfat	1,66	„ „
3050 „ „	Gesamtsäuren	. . .	1,70	„ „
	Bisulfat	1,16	„ „

Berechnet: 13,38% S. Gefunden: 13,40%, 13,56% S.

5. Tribromid des Trithioacetaldehydtrisulfons $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Br}_3\text{S}_3$.

4888 mg Subst.	Gesamtsäuren	. . .	3,80	ccm n/45-Lauge
	Bisulfat	2,55	„ „
7804 „ „	Gesamtsäuren	. . .	5,80	„ „
	Bisulfat	4,07	„ „

Berechnet: 18,75% S. Gefunden: 18,59%, 18,58% S.

Nach der vorliegenden Methodik wurden bisher nur Substanzen analysiert, welche im Molekül neben Schwefel entweder Stickstoff oder Halogen enthalten. Wie weit die Methode entspricht, wenn es sich um die Analyse von Substanzen handelt, welche neben Schwefel Stickstoff und Halogen gleichzeitig enthalten, konnte bisher nicht geprüft werden, da es nicht mehr möglich war, einige solcher Präparate in der erforderlichen Reinheit zu beschaffen. Über diese Versuche wird demnächst berichtet.