

schon früher geschilderten Weise mit dem entsprechenden Glaszwischenstück mit der Pumpenleitung in Verbindung; nachdem man es mit der Luftfiltervorrichtung versehen hat, wird es im Regenerierungsblock entsprechend getrocknet und nach sorgfältigem Abwischen und nach Ablauf der notwendigen Zeit wieder gewogen.

### Die Ausführung der Schwefelbestimmung.

Die mikroanalytische Schwefelbestimmung hat mit der soeben geschilderten Halogenbestimmung so vieles gemein, daß es vollkommen genügt, nur das zu beschreiben, worin sie sich voneinander unterscheiden.

Zur Füllung des Perlenrohres verwendet man nur Perhydrol, das mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnt worden ist. Dieses hat die Aufgabe, unter den Verbrennungsprodukten etwa aufgetretene niedrigere Oxydationsprodukte des Schwefels in Schwefelsäure, bzw. in „Carosche Säure“ überzuführen. Nach Beschickung des Rohres vollzieht man die Verbrennung der organischen Substanz genau so, wie dies bei der Halogenbestimmung ausführlich geschildert worden ist, nur mit dem Unterschiede, daß man den Sauerstoffstrom langsamer (2—3 Blasen in zwei Sekunden) und dementsprechend auch das Vorrücken des beweglichen Brenners vorsichtiger zu bewerkstelligen hat, weil bekanntermaßen die Absorption von Schwefeltrioxyd in wässrigen Lösungen eine lange Berührungsdauer mit dieser fordert, wenn sie eine vollständige sein soll.

Nach vollzogener Verbrennung und nach Entfernung des Schiffchens und der beiden Platinsterne nimmt man die Ausspülung des schräg zur Vertikalen eingespannten Rohres am besten über einer 50—60 ccm fassenden Platinschale mit innerlich polierter Oberfläche wie bei der Halogenbestimmung vor, nur mit dem Unterschiede, daß man in diesem Falle weder Bisulfit, noch sonst irgend etwas zuvor in das Rohr eingebracht hat. Das weite Reagenzglas, in dem während der Verbrennung das spitze Ende des Perlenrohres gelegen hat, spült man zum Schlusse auch zweimal mit wenig Wasser aus und vereinigt dieses mit den bereits in der Platinschale vorhandenen Waschwässern.

Bei den ersten Versuchen und bis in das Jahr 1913 hinein verwendeten wir für die weitere Behandlung der Waschwässer nicht

die Platinschale, sondern Glasschalen mit ebenem Boden, bis eines Tages sämtliche Schwefelbestimmungen sogar um mehrere Prozente zu hohe Werte ergaben. Die Ursache lag darin, daß eine neue Schale in Verwendung kam, die bei der nachträglichen Behandlung zur Ausscheidung von Kieselsäure Anlaß gab, welche das Gewicht des Baryumsulfatniederschlages fehlerhafterweise vermehrte. Dieser Fehler konnte zwar durch mehrstündiges Ausdämpfen der Glasschalen auf dem siedenden Wasserbade behoben werden, wir ziehen es aber trotzdem vor, uns seit fast zwei Jahren ausschließlich der Platinschale zu bedienen, obwohl kleine Niederschlagsmengen darin weniger gut zu sehen sind als in der Glasschale. Die Entfernung kleiner, unsichtbarer Niederschlagsmengen gelingt nämlich mit Hilfe der Oberflächenspannungsercheinungen zwischen wässrigen Flüssigkeiten und Alkohol so ausgezeichnet, daß demgegenüber die Sichtbarkeit der Niederschläge völlig in den Hintergrund tritt.

Den in der Platinschale vereinigten Waschwässern fügt man aus einem Reagenzglas ein frisch vorbereitetes und auf vollkommene Klarheit geprüfetes Gemisch von 1 ccm Baryumchloridlösung (1 : 10) und 5—10 Tropfen verdünnter Salzsäure zu, bedeckt mit einem reinen Uhrglas mit der Konvexität nach unten und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach einigen Minuten ist die Zersetzung des unverbrauchten Perhydrols dank der katalytischen Wirkung der Platinoberfläche größtenteils beendet, und während dieser Zeit ist es auch allmählich zur Ausscheidung immer größerer Mengen von Baryumsulfat gekommen. Für die nachträgliche Filtration ist es wünschenswert und bequem, das Flüssigkeitsvolumen zu verkleinern. Man kann dies durch einfaches Abdampfen auf dem Wasserbade unter einer Schutzvorrichtung gegen hineinfallenden Staub vornehmen, was immerhin bis zu einer Stunde dauern kann, oder aber man unterstützt das Abdampfen besser durch Aufblasen eines durch Watte sorgfältig filtrierten Luftstromes, den man einem kleinen Wasserstrahlgebläse entnimmt, und kürzt dadurch die Dauer des Einengens um ein Vielfaches ab. Beträgt das Flüssigkeitsvolumen nur mehr 3—4 ccm, so bedeckt man die Platinschale wieder mit dem Uhrglas und stellt sie in ein Gefäß mit kaltem Wasser, wo sie zum Zwecke der völligen Abkühlung wenigstens 10—15 Minuten zu verweilen hat, worauf man an die Filtration des Baryumsulfatniederschlages schreiten kann.

Mehrfache Bemühungen, Baryumsulfatniederschläge in ähnlicher Weise automatisch auf eine Filterschicht zu bringen, wie dies so spielend leicht bei den Halogensilberniederschlägen gelingt, scheiterten an dem hohen spezifischen Gewicht des Baryumsulfatniederschlages und an der von mir schon im Jahre 1910 zuerst klar erkannten Notwendigkeit, den gesammelten Baryumsulfatniederschlag vorher zu glühen, um ihn schon bei einmaligem nachträglichem Waschen frei von Baryumchlorid zu bekommen, ein Vorgang, den mit

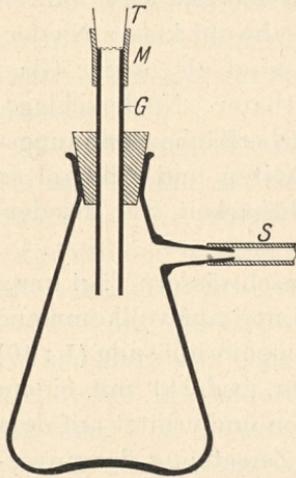


Fig. 25. Vorrichtung zum Absaugen von Baryumsulfat. ( $\frac{1}{2}$  natürl. Größe.)

*T* Mikroneubauertiegel, *M* Kautschukmanschette, *G* verschiebbares Glasrohr von 10 mm äußerem Durchmesser, *S* Schlauch, 50 cm lang mit Glasmundstück und Quetschhahn am nicht gezeichneten Ende.

der gegenwärtigen Form des Filterröhrchens durchzuführen nicht möglich ist. Aus diesen Gründen bin ich demselben Hilfsmittel treu geblieben, dessen ich mich schon in den Jahren vor 1912 bediente. Es ist dies der von der Firma Heraeus in Hanau angefertigte Mikro-Neubauer-Tiegel (Fig. 25 *T*), zu dem als Zubehörteile ein Deckel und eine Bodenkappe gehören. Der Tiegel selbst ist 14 mm hoch, hat einen oberen Durchmesser von 12 und einen unteren Durchmesser von 10 mm. Als Filterschicht befindet sich darin ein gepreßter Platin-Iridiumschwamm, der bei verhältnismäßig hoher Filtrationsgeschwindigkeit selbst in der Kälte gefälltes Baryumsulfat vollständig zurückzuhalten vermag. Für die Filtration wird der Tiegel natürlich ohne Kappe auf eine Glasröhre *G* gesetzt, deren äußerer Durchmesser etwa 10 mm, also ebensoviel wie der Bodendurchmesser des Tiegels beträgt, und daselbst durch eine Kautschukmanschette *M* festgehalten, die zur Hälfte über die Röhre gezogen ist und in deren andere vorragende Hälfte, namentlich wenn sie naß gemacht worden ist, der Tiegel durch leichten Druck luftdicht schließend hineingeschoben werden kann. Diese Röhre steckt man durch die Bohrung eines Kautschukpfropfens, der einen kleinen Absaugkolben zu verschließen hat.

Da die Filtration von Baryumsulfat nur bei einer geringen Druckdifferenz vor sich gehen soll, habe ich auch bis zum heutigen

Tage die Evakuierung des Kolbens nicht mit der Pumpe, sondern nur durch die Saugkraft des Mundes mittels eines mindestens 50 cm langen mit Quetschhahn versehenen Schlauches, der über den Schnabel des Absaugkolbens gezogen ist, als das für den Erfolg sicherste Verfahren ausschließlich beibehalten und angewendet.

Vor jeder Analyse wische man das Tiegelinnere mit einem an ein Zündholz aufgedrehten Wattebäuschchen unter dem Strahl der Wasserleitung aus und wasche ihn hernach, nachdem man ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung eingeschoben hat, wiederholt mit Wasser durch. Nur in seltenen Fällen und nach sehr langem Gebrauch wird es notwendig, auch die im Innern der Filterschicht zurückgebliebenen Baryumsulfatanteile durch etwas erwärmte konzentrierte Schwefelsäure zu entfernen. Wie immer auch die vorausgehende Reinigung gewesen sei, in jedem Falle nimmt man den mit destilliertem Wasser durchgewaschenen Tiegel mit drei Fingern aus der Manschette, versieht ihn mit Kappe und Deckel und stellt ihn am besten auf den Deckel eines größeren Platintiegels von einem Mindestdurchmesser von 30 mm, um ihn dort zuerst mit kleiner Flamme zu trocknen, wobei häufig die Erscheinung des „Herumtanzens“ infolge der Dampfbildung zu beobachten ist, und später durch Vergrößerung der Flamme bei gelinder Rotglut auszuglühen. Den Deckel selbst kann man mit der gereinigten Platinspitzenpinzette fassen und auf kurze Zeit in die Flamme halten, um auch ihn ins Glühen zu bringen.

Nach Entfernung der Flamme wartet man kurze Zeit, bis die Temperatur des Tiegels und seiner Unterlage mindestens auf  $150^{\circ}$  abgekühlt ist, erfaßt ihn darauf mittels der Platinspitzenpinzette mit der einen Hand, während die andere einen Kupferblock neben die Glühstelle hält und setzt in einem Akte Tiegel samt Kappe und Deckel auf den Kupferblock und diesen in einen Handexsikkator.

Die vor der Ausführung der Wägung notwendige Wartezeit kann wesentlich dadurch abgekürzt werden, daß man nach einigen Minuten durch Übertragen des Tiegels auf einen zweiten, abgekühlten Kupferblock die Abkühlungsgeschwindigkeit steigert. Bei diesem Vorgang ist es möglich, nach längstens 10 Minuten an die Wägung zu schreiten. Die Übertragung des Tiegels auf die Wage hat immer derart zu erfolgen, daß man Tiegel samt Kupferblock neben die linke Wagschale setzt und ersteren, nachdem er wieder

mittels der Platinspitzenpinzette mit der linken Hand mit einem Griff um die Mitte erfaßt worden ist, auf die Wagschale stellt. Bei den ersten Versuchen wird dem Anfänger der Tiegel vielleicht umfallen, nach kurzer Übung ist aber dieser Handgriff leicht zu beherrschen.

Bevor man an die Wägung schreitet, vergesse man nicht, den Kupferblock aus der Wage zu entfernen, denn auch geringfügige Temperaturunterschiede dieser Metallmasse von verhältnismäßig großer Wärmekapazität gegenüber dem übrigen Teil des Wageninnern können eine Nullpunktverschiebung bewirken.

Den gewogenen Tiegel bringt man wieder auf den Kupferblock, diesen in den Exsikkator und überträgt ihn darin zur Stelle, wo der gewonnene Baryumsulfatniederschlag abgesaugt werden soll. Zu diesem Zwecke entfernt man vom Tiegel außer dem Deckel auch die Bodenkappe, indem man sehr zart anfaßt, setzt ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung und bringt einen Tropfen destillierten Wassers in sein Inneres, worauf erst durch Ansaugen am Schlauch bei geöffnetem Quetschhahn und nach darauffolgender Schließung dieses ein haltbares Vakuum erzielt werden kann; denn die nichtbefeuchtete Filterschicht gestattet der Luft ungehinderten Durchtritt.

Für die Überführung des Baryumsulfatniederschlages aus der Schale in den Mikro-Neubauertiegel ist ein kleines Instrument unentbehrlich, welches ich schon in der ersten Publikation beschrieben habe. Es ist das „Federchen“ (Fig. 26). Dasselbe besteht aus einer 1, höchstens 1,5 mm im äußeren Durchmesser messenden Glaskapillare von etwa 120—150 mm Länge, in deren offenes Ende eine kleine Vogelfeder eingekittet ist. Nach längerem Suchen fand ich als geeignetstes Material die kleinen Schnepfenfedern, welche insofern wohl bekannt sind, als sie einerseits bei den Jägern als Hutschmuck beliebt sind, anderseits von den Malern als Malinstrumente für bestimmte Zwecke Verwendung finden. Sie zeichnen sich durch große Widerstandsfähigkeit und Steifheit einerseits und anderseits durch eine Form aus, welche keinerlei nachträglicher

Fig. 26. Das „Federchen“. (Natürl. Größe.)



Korrektur mit der Schere bedarf. Bei vorhandener Auswahl bevorzugt man die kleineren Exemplare. Zum Einkitten des Federchens benutzt man den zum Verschließen der Absorptionsapparate bei der C-H-Bestimmung beschriebenen Glaskitt, von dem man ein Stück an das offene Ende der Kapillare anklebt und durch Erwärmen derselben auf einem vorgewärmten Metallteil (ja nicht in der Flamme!) zum Schmelzen bringt; dabei tritt ein Teil des geschmolzenen Kittes in das Innere der Kapillare ein. Nun schiebt man unter beständigem Warmhalten ihres Endes langsam die Federpose des Schnepfenfederchens ein. Bei unrichtiger Ausführung entsteht zwischen der Glaswand der Kapillare und der darin steckenden Federpose ein Hohlraum, der Niederschlaganteilen Aufenthalt bieten könnte. Den überschüssigen, außen anhaftenden Kitt entfernt man noch in der Wärme mechanisch und wäscht dann das Federchen der Reihe nach kurz in Benzol, hierauf in Alkohol und schließlich mit etwas ammoniakalischem Seifenwasser durch vorsichtiges Reiben zwischen den Fingern. Zum Schutze wird es stets in einem verkorkten Reagenzglas aufbewahrt.

Der Baryumsulfatniederschlag hat sich in der Platinschale beim Stehen zu Boden gesetzt. Um ihn auf die Filterschicht zu bringen, erfaßt man die Schale mit der Linken, mit der anderen das zuvor mit Alkohol und Wasser gut abgespülte Federchen und läßt bei vertikaler Haltung dieses über der Mitte der oberen Tiegelöffnung, ohne den Niederschlag aufzurühren, den flüssigen Inhalt der Schale am Federchen entlang in den Tiegel fließen, bis er voll ist, und erst wenn diese Füllung durchfiltriert ist, nimmt man die weiteren Füllungen vor. Für diese immerhin etwas heikeln Operationen sind folgende Ratschläge zu beachten: 1. Ist es von Vorteil, den Rand der Platinschale an der Stelle, an der man ausgießt (es muß nicht gerade ein Schnabel sein), mit dem Finger einzureiben, den man an der Kopfhaut oder an den Nasenflügeln eingefettet hat. 2. Während des Aufgießens beide Ellbogen fest an den Körper gedrückt zu halten, damit Schalenrand und Federchen stets über der Mitte der oberen Tiegelöffnung miteinander in Berührung bleiben, und 3. mit der Spitze des Federchens das Flüssigkeitsniveau im Tiegel nicht zu berühren, weil in diesem Falle schon im Tiegel befindlicher Niederschlag wieder am Federchen in die Höhe kriechen würde. Nachdem so das Flüssige entfernt worden ist,

spritzt man in dünnem Strahl auf die Ränder der Schale etwas Wasser (1—2 ccm) und rührt mit der Spitze des Federchens den Niederschlag auf, um ihn sofort in den leeren Tiegel überzufüllen. Nach neuerlichem Abspritzen der Innenfläche der Schale vom Rande her reibt man diese mit dem Federchen allseits vom Rande gegen das Zentrum zu ab und füllt wieder in den leer gewordenen Tiegel. Nun spritzt man mit feinem Strahl in einem Zug die ganze Peripherie des Innenrandes der Platinschale mit Alkohol ab und führt die gesammelte Flüssigkeit wieder mit Hilfe des vertikal gehaltenen Federchens in den Innenraum des Tiegels. Nach dem Alkohol wiederholt man dieses Abspritzen des Innenrandes mit einem feinen Wasserstrahl und unterstützt die Loslösung der letzten unsichtbaren Niederschlagsteilchen durch Reiben mit dem Federchen. Die geschilderte Reinigung des Schaleninneren mit Alkohol und Wasser wiederholt man mindestens noch einmal. Bei einiger Übung wird man nach zweimaliger Anwendung der Oberflächenspannung zwischen Alkohol und Wasser schon die letzten Niederschlagsreste aus der Schale herausgebracht haben. Der Anfänger wird dazu etwas längere Zeit brauchen. Immer aber hat als letzte Waschflüssigkeit das Wasser zu gelten; denn bleibt der Niederschlag und die Filterschicht vom Alkohol feucht, so kann es bei nachträglicher Erwärmung zu heftigem Verspritzen des Niederschlages und vielleicht sogar zu einer Schädigung der Filterschicht kommen.

Nun entfernt man den Tiegel mit sanftem Griff aus der Kautschukmanschette, wischt ihn äußerlich mit einem reinen Tuch oberflächlich ab, versieht ihn mit Bodenkappe und Deckel und stellt ihn, wie schon früher geschildert, auf den großen Platindeckel, um ihn dort einmal unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu dunkler Rotglut zu erhitzen. Nach erfolgter Abkühlung und nach Entfernung von Deckel und Kappe wird er wieder in die zuvor befeuchtete Kautschukmanschette gesteckt und nach Anfüllung seines Inneren mit Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure ein verminderter Druck im Kolben durch Ansaugen mit dem Munde hergestellt. Nachdem alles abgetropft ist, füllt man ihn nochmals mit Wasser, vielleicht noch ein drittes Mal, worauf er in der schon geschilderten Weise auf die Platinunterlage mit Deckel und Kappe übertragen und unter vorsichtigem Anwärmen bis zur dunkeln Rotglut erhitzt wird.

Diese beiden letzteren Maßnahmen sind, wie ich schon in den letzten Monaten des Jahres 1910 in Innsbruck zuerst feststellte, unbedingt notwendig und zwar, weil die Entfernung des vom Baryumsulfatniederschlage mitgerissenen Baryumchlorids erst nach erfolgtem Glühen mühelos durch Waschen gelingt, und ferner darf, wie ich schon damals feststellen konnte, das Glühen des Tiegels niemals über offener Flamme, sondern immer nur über einer dickeren Platinunterlage erfolgen, weil die dünnen Wände des Tiegels im glühenden Zustande für die reduzierenden Gase auch der entleuchteten Bunsenflamme in so hohem Maße durchlässig sind, daß es dabei zur Reduktion von Baryumsulfat zu Baryumsulfid kommt, das beim Waschen in Lösung geht und dadurch einen Verlust verursacht.

Den geglühten Tiegel überträgt man in der schon früher geschilderten Weise zur Wage und bringt ihn nach abgelaufener Abkühlungszeit zur Wägung. Zur Kontrolle ist es empfehlenswert, den Tiegel nach erfolgter Wägung nochmals zu waschen, zu glühen und zu wägen. Erfahrungsgemäß bedingt dies bei reinem Baryumsulfat einen Gewichtsverlust von nur  $0 \cdot 005$  mg, bei Verwendung von größeren Mengen Waschwasser höchstens  $0,01$  mg. Es ist aus diesen Gründen überflüssig, die Wägung des Baryumsulfatniederschlages genauer auszuführen als auf  $0,005$  mg.

### **Bestimmung des Schwefels durch Titration in stickstoff- und halogenfreien Substanzen.**

Besonders einfach gestaltet sich die Schwefelbestimmung bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen, und es ist nur zu bedauern, daß es bisher nicht möglich war, dieses Verfahren trotz mehrfacher Versuche so auszubauen, daß es auch bei halogen- und stickstoffhaltigen Körpern anwendbar wäre. Für die Durchführung des Verfahrens ist es wichtig, daß die Perhydrollösung neutral reagiert. Meine Erfahrungen gehen dahin, daß Mercksches Perhydrol, einer frischen Flasche entnommen, gegen Methylrot als Indikator neutral reagiert. Nach mehreren Wochen und Monaten macht sich hingegen saure Reaktion geltend, und daher hat man bei Ausführung der Schwefelbestimmung durch Titration die verdünnte Perhydrollösung (1 : 5), die in das Perlenrohr aufgesaugt werden soll, vor dem Aufsaugen in dem weiten