

Schwefelwasserstoff als Bleisulfid zu verhindern.

Die vorhandene Schwefelsäure wirkt eben durch ihre Hydratisirung als wasserentziehendes Mittel, sodass hierdurch der relative Salzsäuregehalt der Gesamtmischung steigt und sich den von Neher (a. a. O.) angegebenen Werthen nähert.

Wie ersichtlich, umgeht man bei dieser Art des Vorgehens einerseits das zeitraubende Absitzenlassen des Bleisulfatniederschlags und dessen nachherige lästige Filtration, anderseits wird das Gesamtblei durch den Schwefelwasserstoff in dieser stark sauren Lösung nicht gefällt.

Nach bewerkstelligter Mischung wird die Flüssigkeit, welche möglichst kühl gehalten wurde, einem raschen Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. Die anfänglich klare Lösung trübt sich alsbald, und nach etwa 30 bis 45 Minuten hat sich ein schön gelber und flockiger Niederschlag von Schwefelarsen abgesetzt.

Man leitet dann weiter noch etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde Schwefelwasserstoff ein und kann dann sofort den Niederschlag abfiltriren, da die Verdünnung der Säure derart gewählt ist, dass das Filtrat das Filterpapier nicht angreift. In dem mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser bis zum Verschwinden jeder sauren Reaction gewaschenen Niederschlag war entsprechend den Beobachtungen Neher's (a. a. O.) Blei nicht nachweisbar, wiewohl der mit 0,0545 Proc. gefundene Bleigehalt der untersuchten Säure 10 mal so gross ist als der mit 0,0051 Proc. bestimmte Arsengehalt.

Der unter obigen Umständen gefällte Arsenniederschlag besteht nach den Angaben von Brauner und Tomicek (a. a. O.) und Neher (a. a. O.) aus reinem Arsenpentasulfid. Es unterliegt somit dessen quantitative Bestimmung keiner weiteren Schwierigkeit.

Entweder verfährt man nach dem Vorschlage Neher's (a. a. O.), welcher das Filtriren, Auswaschen und Wägen des Arsenpentasulfidniederschlags in einem Gooch'schen Tiegel aus Platin oder Porzellan vornimmt, wobei ein Auswaschen des Niederschlags, nachdem die letzten Spuren Schwefelwasserstoff und Säure durch Wasser entfernt worden sind, zur Beseitigung der geringen Mengen beigemengten Schwefel, mit heissem Alkohol allein empfohlen wird, oder man führt mangels eines Gooch'schen Tiegels nach dem Vorschlage von H. Rose (dessen Handbuch der anal. Chem. 6. Aufl. Bd. 2, S. 391) den Schwefelarsenniederschlag durch Oxydation in Arsensäure über. Dies

geschieht am besten dadurch, dass man das auf dem Filter befindliche Schwefelarsen durch directes Aufspritzen von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1:2) löst, diese Lösung, welche etwa 20 cc ausmacht, in einem entsprechend grossen Porzellantiegel eindampft und dann durch Salpetersäure in bekannter Weise zu Arsensäure oxydirt.

Das directe, leicht von Statten gehende Lösen des Schwefelarsens auf dem Filter ermöglicht eine gleichzeitige Trennung desselben von den geringen Mengen etwa mitgefallenen Schwefels. Die weitere Überführung der Arsensäure selbst in wägbare Form, etwa in arsensaure Magnesia nach den Vorschlägen von H. Rose (a. a. O. S. 390), Wittstein (Z. anal. 2, 19) und Puller (das. 10, 63) kann als bekannt vorausgesetzt werden.

Bei der grossen in Arbeit genommenen Substanzmenge von 500 cc Säure, was bei einer durchschnittlichen Dichte von 1,8 ungefähr 900 g gleichkommt, erhält man selbst bei dem zur Beobachtung gelangten geringen Gehalt von 5 Tausendstel Proc. Arsen noch Auswägen an arsensaurer Magnesia, hier 96 mg, welche auf jeder nur einigermaassen empfindlichen Wage ausgewogen werden können.

Derartig ausgeführt, gehört die quantitative Bestimmung des Arsens in roher, conc. Schwefelsäure zu einer der expeditivsten, welche sich, ein directes Auswägen des Arsenpentasulfidniederschlags vorausgesetzt, leicht in 3 bis 4 Stunden ausführen lässt.

Bestimmung der Parasulfanilsäure.

Von

Dr. Karl Brenzinger.

Mittheilung aus dem analyt. Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Comp.

Vor Kurzem ist eine Arbeit von Vaubel (Journ. pr. Ch.) erschienen, welche die Einwirkung von nascirendem Brom auf einige Benzolderivate zum Gegenstande hat. Schon längere Zeit vor dem Erscheinen der eben citirten Abhandlung war die vorliegende Arbeit fertiggestellt. Aus der betreffenden Arbeit von Vaubel lässt sich nicht entnehmen, inwieweit die angegebenen Reactionen für quantitative Bestimmungen anwendbar sind.

Die von mir angeregte Bestimmungsmethode gründet sich auf die sehr leichte und glatte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe der Parasulfanilsäure vermittels Brom, einerlei.

ob dasselbe in Form von nascirendem Brom oder Bromwasser zur Verwendung gelangt. Diese Abspaltbarkeit der Sulfogruppe vermittels Brom ist schon lange bekannt, nur ist sie meines Wissens noch nicht zur quantitativen Bestimmung verwendet worden. Die Methode liefert genaue Resultate, einmal, wenn es sich um die Bestimmung der Parasulfanilsäure allein, ein andermal, wenn es sich um die Bestimmung der Parasulfanilsäure neben Metanilsäure handelt. Von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der Parasulfanilsäure neben Metanilsäure ist der Umstand, dass ein sehr geringer Bromüberschuss genügt, die Sulfogruppe quantitativ aus der Parasulfanilsäure abzuspalten. Wenn auch, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, ein grosser Bromüberschuss keine Veranlassung zur Eliminierung von Schwefelsäure gibt, so bewirkt er doch, dass der ev. ausfallende schwefelsaure Baryt durch gebromte, nicht näher zu definierende Sulfosäuren verunreinigt wird und daher zu falschen Resultaten Veranlassung gibt. Ebenso treten beim Bromiren alkalischer Metanilsäurelösungen rothe Färbungen auf, welche vielleicht auf geringe Bildung von Azinsulfosäuren zurückzuführen sind, ähnlich wie dies schon in einem Patente von Claus und Jaeck (Bildung von Azinen durch Oxydation mit unterchlorigsauren Salzen) erwähnt ist. Diese Verunreinigungen können ebenfalls Fehlerquellen erzeugen, indem auch hierbei der schwefelsaure Baryt mit organischen Salzen des Baryums verunreinigt wird. Beim Einhalten der später präcisirten Bedingungen jedoch fallen diese Fehlerquellen völlig weg, und man erhält sozusagen absolute genaue Zahlen.

A. Bestimmung reiner Parasulfanilsäure. Zur Ausführung der Bestimmung wird $\frac{1}{10}$ Mol. (17,3 g) wasserfreie Sulfanilsäure im Liter gelöst. Die Lösung der Sulfanilsäure soll beim Einlaufen des Bromwassers eher sauer als alkalisch sein. Ist sie alkalisch, so säuert man schwach mit Salzsäure an. 100 cc dieser Lösung werden mit gesättigtem Bromwasser solange versetzt, bis durch Jodkaliumstärkepapiere ein Bromüberschuss angezeigt wird, der mindestens 15 bis 20 Minuten anhalten soll. Die Reaction auf Jodkaliumstärkepapiere wird nicht schärfer gewählt, als es bei Titrationen mit Nitrit üblich ist. Nach 20 Minuten wird mit reiner Sodalösung schwach alkalisch gemacht; man entfernt auf diese Weise nicht nur den geringen Bromüberschuss, sondern man erhält auch, namentlich bei unreinen Producten, eine besser filtrirende Flüssigkeit. Ein kurzes Anwärmen der

sodaalkalischen Flüssigkeit erweist sich als zweckmässig, ist jedoch nicht unbedingt nothwendig. Im Filtrate wird die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt. Es darf jedoch, namentlich bei Anwesenheit von Metanilsäure, nur heiss gefällt, heiss filtrirt und heiss ausgewaschen werden. Ein zwei- bis dreistündiges Stehen in der Wärme genügt völlig.

Versuch I.

Ang. Menge Substanz	1,73 g
Gefunden Ba SO ₄	2,3294
Berechnet Ba SO ₄	2,330

Der schwefelsaure Baryt auf Sulfanilsäure umgerechnet:

Gefunden	1,7291 g
Berechnet	1,7300
	= 99,95 Proc.

Versuch II.

Ang. Menge Substanz	1,73 g
Gefunden Ba SO ₄	2,3250
Berechnet Ba SO ₄	2,330

Der schwefelsaure Baryt auf Sulfanilsäure umgerechnet:

Gefunden	1,7253 g
Berechnet	1,7300
	= 99,71 Proc.

Reine Sulfanilsäure bestimmt sich daher zu

$$\begin{array}{l} 99,95 \text{ Proc.} \\ 99,71 \end{array}$$

Liegen unreine Producte vor, dann muss die schon vorhandene Schwefelsäure bestimmt und von der durch Bromirung erhaltenen Menge abgezogen werden.

Beispielsweise:

Ang. Menge Substanz 1,73 g

Bestimmung der schon vorhandenen Schwefelsäure

Gefunden Ba SO₄ = 0,6734 g.

Nach Abspaltung der Sulfogruppe vermittels Brom

Gefunden Ba SO ₄	2,4402 g
Als Sulfate	0,6734
Bleiben f. Parasulfanils.	1,6528

was einem Gehalt von 79,3 Proc. entsprechen würde.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$\frac{x \cdot 100}{233}$$

wobei x die gefundene Menge Ba SO₄, abzüglich der schon vorhandenen, bedeutet.

B. Bestimmung von Parasulfanilsäure in Gegenwart von Metanilsäure.

Die Bestimmung der Parasulfanilsäure bei Anwesenheit von Metanilsäure erfolgt genau in derselben Weise, wie bei der Parasulfanilsäure selbst.

Ang. Menge Substanz	1,73 g
Versuch I gef. Ba SO ₄	0,000
- II -	0,000
- III -	0,001

Die zu den Versuchen I, II und III benutzte Metanilsäure ist somit Para frei.

Dieselbe reine Säure mit Zusätzen von reiner Parasulfanilsäure.

Versuch I. Zugesezt 0,2 Proc.

Gefunden Ba SO₄ 0,0083 g
Gefunden in Proc. 0,35 Proc. Parasäure
Berechnet 0,20

Versuch II. Zugesezt 1 Proc.

Gefunden Ba SO₄ 0,0305 g
Gefunden in Proc. 1,3 Proc.
Berechnet 1,0

Versuch III. Zugesezt 2,5 Proc.

Gefunden Ba SO₄ 0,0619 g
Gefunden in Proc. 2,62 Proc.
Berechnet 2,50

Versuch IV. Zugesezt 5 Proc.

Gefunden Ba SO₄ 0,1160 g
Gefunden in Proc. 4,98 Proc.
Berechnet 5,00

Unreine Metanilsäure, sog. technische Säure.

Säure I gefunden 4,93 Proc. Parasulfanilsäure
- II - 4,47
- III - 4,27

Für die technische Säure ist noch die Frage offen: „Ist die Abspaltung von Schwefelsäure, bez. die Trübung beim Bromiren unreiner Metanilsäure auf einen Gehalt von Para- oder Orthosäure zurückzuführen, oder sind es andere organische Producte, welche die Metanilsäure verunreinigen?“

Von vornherein kann man im ersteren Sinne entscheiden, denn es liegt kein Grund vor, andere Säuren zu vermuthen. Ich habe jedoch diese Frage noch experimentell entschieden.

10 g unreine Metanilsäure, welche nach der Bromirungsmethode einen Gehalt von 4,2 Proc. Parasulfanilsäure enthält, wurde mit einem geringen Bromüberschuss bromirt, die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbade hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das in kurzer Zeit krystallinisch erstarrte und dessen Gewicht 0,572 g betrug. Daraus berechnen sich allerdings nur 3 Proc. Parasulfanilsäure. Die Sublimationsfähigkeit des Tribromanilins, sowie das Ausschütteln mit Äther jedoch bedingen selbstredend grössere Fehler; immerhin kann die Menge 0,572 g als beweiskräftig angesehen werden für die Richtigkeit der Bestimmungsmethode mit Brom, zumal thatsächlich auch Tribromanilin vorlag. Das erstarrte Öl wurde zuerst aus Äther und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der dabei erhaltenen Krystalle lag bei 119 bis 120°, Tribromanilin schmilzt bei 119 bis 120°.

Die Bestimmung gestattet demnach eine genaue Bestimmung der Parasulfanilsäure.

Enthält eine Substanz nur Para- und Meta-säure, und sind keine anderen Verbindungen zugegen, auf welche Nitrit einwirken könnte, so ergibt die Diazotirung einerseits die Summe beider Säuren. Subtrahirt man von der Summe beider Säuren den vermittelst Brom für die Parasulfanilsäure ermittelten Werth, so erfährt man den genauen Gehalt an Metanilsäure.

Ebenso spalten, wie es auch die Versuche Vaubel's bestätigen, Orthosulfanilsäure, sowie solche Toluidinsulfosäuren, bei welchen die Sulfogruppen sich in Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe befinden, mit Brom Schwefelsäure ab. Es wird sich daher auf dem gleichen Wege auch eine Bestimmung dieser Sulfosäuren erzielen lassen.

Kühlpipette.

Von

Friedrichs.

Dieser kleine Apparat ist bestimmt, durch Ansaugen und Ausstossen von heissen Flüssigkeiten, eine raschere Abkühlung derselben zu bewirken und dürfte da von Nutzen sein, wo sich eine Überführung von heissen Lösungen in in andere Gefässe, Filter u. s. w. nöthig macht. Auch zur Regelung der Temperatur flüssiger Substanzen behufs Bestimmung des spec. Gewichtes wird diese Pipette Dienste leisten¹⁾.



Fig. 35.

Elektrochemie.

Zur Ausscheidung des Natrons aus der bei der Elektrolyse von Kochsalzlaugen erhaltenen Kathodenflüssigkeit lässt C. Kellner (D.R.P. No. 85 041) letztere in einem Gegenstrom von die Verdampfung bewirkenden, gereinigten Feuergasen über Drahtseile oder Ketten fließen und bringt dadurch das Natron in Form von Natriumcarbonat zum Auskrystallisiren. Der Krystallisationsturm A (Fig. 36) trägt oben den zur Aufnahme der auszukrystallisirenden Lösung dienenden Behälter B. Der Boden dieses Behälters ist durchlöchert; in die Löcher sind Drahtseile oder Ketten $s_1 s_2 s_3 \dots$

¹⁾ Zu beziehen durch Handlungen chem. Apparate, sowie durch die Fabrikanten Greiner & Friedrichs in Stützerbach.