

abgesehen von den Silberhaloiden Cuprochlorid unter dem Einfluß der Lichtstrahlen violett bis dunkelblau. Ebenso ist weißes Cuprobromid gegen Licht nicht widerstandsfähig; aber während es sich im diffusen Licht nur wenig verfärbt, wird es, den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, blau. Mit dieser Farbvertiefung ist zugleich eine physikalisch-chemische Eigenschaftsänderung verbunden. Die Löslichkeit dieses Stoffes in einer verdünnten Chlornatrium- oder Natriumhyposulfitlösung hat sich um beträchtliches verringert³²⁾; es könnte also als eine physikalische Modifikation des Cuprobromids angesehen werden; wie in ähnlicher Weise elementare Stoffe, wie Schwefel, Phosphor allotrope Formen bilden, welche in dem Grad ihres Lösungsdruckes gegen ein- und dasselbe Lösungsmittel divergieren.

Auch in diesen Fällen ist es noch nicht gelungen, die Ursachen der Farbänderung zu erkennen, jedenfalls weil die üblichen analytischen Methoden einen tieferen Einblick in die „Konstitution“ dieser Salze noch nicht gestatten. Diese Farbänderungen werden durch die Lichtwellen veranlaßt. In Verbindung mit diesen und durch Temperaturänderung werden ähnliche Vorgänge in Szene gesetzt. Es ist nachgewiesen, daß rotes Quecksilberjodid durch starkes Abkühlen an Intensität der Färbung verliert, obwohl keine chemische Konstitutionsänderung nachweisbar stattgefunden hat, auch die sonstigen Eigenschaften dieses Salzes keine Änderungen erfahren haben. Das umgekehrte Phänomen ist bei Oxyden, so bei Zinnoxid, Bleioxid, Zinndioxyd beobachtet worden. Bei Temperaturerhöhung findet hier eine allmähliche Steigerung der Farbenintensität statt, obwohl chemische und physikalisch-chemische Eigenschaftsänderungen sich nicht haben erkennen lassen können³³⁾. Zu diesen Phänomenen gehört auch, daß das „gebrannte“ Calciumsulfat, sowohl Stuck- wie Estrichgips, bei dem Erhitzen eine schwach bläuliche Färbung annimmt, welche er nach einiger Zeit wieder verliert.

Obwohl solche pyrochemische Farbänderungen, welche durch Temperaturerhöhung im Verein mit den bei ihr ausgehenden Strahlungen hervorgerufen werden, bei allen bei erhöhter Temperatur verlaufenden Vorgängen, besonders bei denen, welche sich bei der Darstellung der Ton- und Porzellanwaren usw. abspielen, in großer Zahl haben beobachtet werden können, so will es trotz-

dem selten gelingen, die Ursachen dieser Farbenänderung zu ergründen, da die sie verursachenden Stoffe in viel zu minimaler Anzahl vorhanden sind, als daß sie analytisch erkannt werden könnten.

Trotz der blendenden Farbintensität scheint mir bei den Ultramarinen ein ähnlicher Fall vorzuliegen, und die Aufmerksamkeit ist darauf zu richten, welchen Einfluß diese Strahlungen und ihre verschiedenen Grade auf die Farbbildung ausüben. In Verbindung mit dem vorher über die Hydratations- und Erhärtungsreaktion des Ultramarins Gesagtem scheint mir, dem heutigen Stande der Erkenntnis entsprechend, das wahrscheinlichste zu sein, daß auch der farbtragende Stoff — es soll unentschieden bleiben, ob bei der Farbbildung die Polysulfide des Schwefels oder eine andere Schwefelverbindung oder der Schwefel noch selbst, vielleicht in seiner blauen Modifikation in Betracht kommen — sich im Zustande der verdünnten festen Lösung mit den siliziumhaltigen Bestandteilen der Grundmasse befindet. So erklärt sich zwanglos trotz der jedenfalls sehr geringen Menge des farbtragenden Stoffes eben infolge der gegenseitigen, molekularen Durchdringung, wie sie den festen Lösungen eigentümlich ist, die schöne Gleichmäßigkeit in der Farbe des Ultramarins.

Zur Schwefelbestimmung in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen und ähnlichen Substanzen.

Von Dr. EDMUND GRAEFE.

(Eingeg. d. 23. 3. 1904.)

Zum Thema der Schwefelbestimmung in organischen Körpern ist in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten das Wort ergriffen worden, so daß ich es für müßig erachten würde, zu dem so eingehend erörterten Gegenstand noch etwas zu sagen, wenn es sich nicht darum handelte, einer Methode Eingang in weitere Kreise zu verschaffen, die — obwohl bekannt — doch viel zu wenig gewürdigt wird, als sie ihrer Einfachheit und Exaktheit wegen verdient. Schon vor zwölf Jahren teilte Hempel in dieser Zeitschrift (1892, 393) unter dem Titel: „Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern“, sein Verfahren mit, durch Verbrennen der schwefelhaltigen Körper in einer mit Sauerstoff gefüllten Glasflasche den Schwefel in schwefelige, resp. Schwefelsäure überzuführen, zu absorbieren und — wie üblich — als BaSO_4 zu bestimmen. Ebenso hat er diesen Gang in seinen „Gasanalytischen Methoden“

³²⁾ Kf. meine Abhandlung: Über einige Reaktionen im direkten Lichte. Chem.-Ztg. 23, 53.

³³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 384.

S. 397 angegeben. Ich habe mich nun anlässlich der Schwefelbestimmung in Braunkohlenteerprodukten längere Zeit eingehend mit dem Verfahren beschäftigt, es erweitert und mit einigen Änderungen versehen, die sich als zweckmäßig erwiesen, und die im folgenden geschildert werden sollen.

Als Verbrennungsgefäß dient eine Glasflasche von 6—7 l Inhalt, die mit Leitungswasser gefüllt, mit dem Halse in ein Wassergefäß getaucht und dann in der üblichen Weise mit Sauerstoff gefüllt wird. Die Reste des Leitungswassers werden durch zwei- bis dreimaliges Ausspülen mit je 100 ccm destilliertem Wasser entfernt, es bleiben dann selbst bei stark sulfathaltigem Wasser keine Spuren Schwefelsäure zurück.

Das Ausspülen findet in der Weise statt, daß 100 ccm Wasser in die mit Sauerstoff gefüllte Flasche gegossen werden, das Gefäß mit der Hand verschlossen, mehrmals umgeschwenkt, umgekehrt und darauf durch kurzes Lüften der Hand das Wasser herausgelassen wird. Wenn auch der Sauerstoff spezifisch schwerer als Luft ist, so findet doch dabei ein wesentlicher Verlust durch Herausfließen nicht statt. Die mit Sauerstoff gefüllte Flasche wird nun mit einem gewöhnlichen

Kork verschlossen und einstweilen beiseite gestellt. Der bei der Verbrennung benutzte Pfropfen A besteht aus Gummi und ist mit einer Bohrung für das Rohr des Scheidetrichters versehen. Durch die Gummipfropfen sticht man zwei zugespitzte Kupferdrähte von 1,5—2 mm Dicke. Platindrähte an ihrer Stelle zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da sie bei der Verbrennung von Ölen oder sonstigen verdampfenden Körpern durch die hohe, intensiv heiße Flamme in der Regel abgeschmolzen werden, was mit einem Verlust der Analyse und gewöhnlich auch der Flasche verbunden ist, die durch die Hitze des am Boden weiter brennenden Öls gesprengt wird. Daß der Kupferdraht sich oberflächlich oxydiert, ist, wie vielfache Versuche zeigten, für die Genauigkeit der Analyse ohne Einfluß. Von einem solchen Kupferdraht, der lange Zeit zur Schwefelbestimmung gedient hatte, wurde das Oxyd vorsichtig abgekratzt mit Natriumsuperoxyd verschmolzen, und die Schmelze auf H_2SO_4 geprüft, aber

ohne Erfolg, ein Zeichen, daß das Kupfer Schwefel weder in Form von Sulfid, noch von Sulfat gebunden hatte. Der längere Kupferdraht ist am unteren Ende breit geschlagen, mit einem Loch versehen und zurückgebogen, um ihn möglichst der direkten Einwirkung der Flamme zu entziehen. Wo der kürzere Draht endet, sind beide, mit etwas dünnem Platinblech umwickelt, das am besten mit dem Kupfer durch Lot verbunden wird, um einem Platindraht von ca. 0,1—0,3 mm Stärke, der zwischen ihnen ausgespannt wird, einen guten Kontakt zu sichern. In das Loch des längeren Kupferdrahtes wird ein konisches, siebartig durchlöchertes Platingefäß eingehakt, z. B. ein Filterkonus, den man mit einem Stück Platindraht versieht. Die Art und Weise der Aufhängung zeigt die schematische Skizze F in der linken oberen Ecke des

Bildes. Durch den Gummipfropfen wird ein Scheidetrichter eingeführt, der Pfropfen selbst auf seiner Unterseite durch eine Asbestscheibe B vor dem Anbrennen geschützt, was bei der Verbrennung von Ölen infolge der in die Höhe steigenden Rußflocken sonst oft genug stattfindet. Ferner ist Sorge zu tragen, daß die Mündung des Scheidetrichters die Asbest-

platte um mindestens 1 cm überragt, um sie nicht mit Lauge zu benetzen, denn ist sie einmal durchfeuchtet, so kann sie SO_2 und SO_3 absorbieren und auf diese Weise zu einer Fehlerquelle werden. Bei der Verbrennung bedeckt man die Flasche mit einem Drahtkorb C, den man sich aus Gaze und einigen Heftklammern anfertigt. Es entsteht zwar bei der Verbrennung infolge der Hitze ein geringer Überdruck in der Flasche, der aber keineswegs genügt, die Flasche zu sprengen, ein Springen ist nur dann zu befürchten, wenn die Drähte abschmelzen, und die Substanz, wie oben erwähnt, am Boden der Flasche weiterbrennt. Ganz abgesehen aber davon, daß durch den Ersatz der Platindrähte durch Kupferdrähte dieses Abschmelzen verhindert wird, bietet der Drahtkorb einen absoluten Schutz gegen etwa herumgeschleuderte Scherben und macht den ganzen Verbrennungsvorgang völlig gefahrlos.

Die Handhabung des Apparates ist folgende:

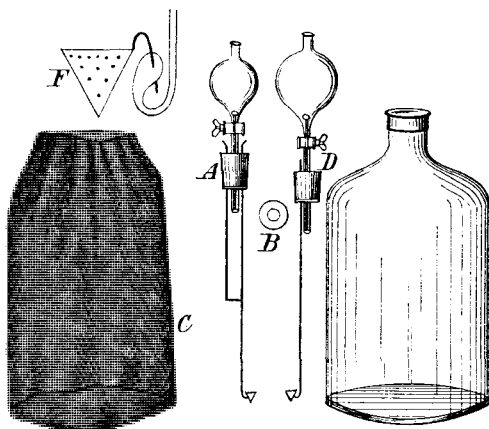


Fig. 1. ca. $\frac{1}{10}$ nat. Größe.

Das Platingefäß wird mit etwas Baumwolle (oder einem Stück eines Absorptionsblöckchen von Schleicher & Schüll) gewogen, ca. 0,5 ccm Öl aufgeträufelt, wieder gewogen, dann am unteren Ende des Kupferdrahtes eingehakt. Um den zwischen den Kupferdrähten ausgespannten Platindraht schlingt man dann einen Zwirnsfaden, den man in einigen Windungen um den langen Kupferdraht herum abwärts zum Platingefäß leitet. Der Stopfen samt Armatur wird nun auf die Glasflasche gesetzt, der Drahtkorb darüber gedeckt und ca. 50 ccm mit kaltem, möglichst Eiswasser — natürlich aus destilliertem Wasser — frisch dargestellte 10% Natriumsuperoxydlösung in den Scheidetrichter eingegossen. Wenn auch beim Eintragen des Natriumsuperoxyds in das Wasser ein großer Teil Sauerstoff entweicht, so bleibt doch noch überschüssig genug in gebundener Form zurück, um alle etwa absorbierte SO_2 in Schwefelsäure überzuführen. Sollte man übrigens, falls die Lösung sehr lange gestanden hat, Zweifel an ihrer Wirksamkeit hegen, so braucht man nur einige ccm Bromwasser zuzusetzen, um sie wieder zu aktivieren. Mit einem Akkumulator oder mehreren Tauchelementen bringt man den Platindraht von den am Stopfen herausragenden Enden der Kupferdrähte aus zum Glühen, der Faden brennt ab und entzündet die ölgetränkte Baumwolle. Um ein Herausschleudern des Pfropfens durch den entstehenden Überdruck zu verhindern, drückt man ihn fest mit der Hand auf den Flaschenhals oder bindet ihn vor der Verbrennung fest. Durch Aufgießen von kaltem Wasser auf die Flasche erzeugt man etwas Unterdruck darin und läßt die Natriumsuperoxydlösung einsaugen, man kann aber auch den Überdruck nach der Verbrennung durch vorsichtiges Öffnen des Scheidetrichterhahnes in kleinen Blasen durch die Lösung entweichen lassen und so SO_2 und SO_3 zurückhalten. In diesem Falle muß man natürlich den Scheidetrichter mit etwas Wasser nachspülen, sobald die alkalische Lösung in die Flasche eingesogen ist. Der Pfropfen wird nun event. unter Abspülen der Drähte entfernt und ein gewöhnlicher Kork aufgesetzt. Sobald sich die in der Flasche entstandenen Nebel von H_2O und SO_3 gesetzt haben, was ca. eine Stunde erfordert, filtriert man den Inhalt, spült mehrmals mit möglichst wenig Wasser aus, wobei man die Waschwässer gleich zum Auswaschen des Filters benutzt, säuert an und bestimmt mit Chlorbaryum auf die übliche Weise die Schwefelsäure.

Steht kein elektrischer Strom zur Verfügung, so kann man sich ebenso vorteilhaft des Stopfens D bedienen. Die Aufhängung

des Platingefäßchens findet genau so statt, wie vorhin beschrieben, und von ihm geht in einigen Windungen am Kupferdraht entlang ein Zwirnsfaden bis zum Pfropfen hinauf. Die Vorrichtung wird auf den Flaschenhals gesetzt, etwas gelüftet und mit einem Streichholz, natürlich keinem Schwefelholz, der Faden angezündet. Setzt man nun schnell den Stopfen auf, so brennt in dem O der Zwirnsfaden weiter, bis zum Platinhütchen herab und setzt dessen Inhalt in Brand. Für sehr leichtflüchtige Stoffe, z. B. Benzin, Rohbenzol usw., erwies sich nach vielen Versuchen folgendes Verfahren als geeignet: Kleine, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhrenstücke (Fig. 2) werden mit etwas Baumwolle lose gefüllt, aus Weichparaffin ein kleiner Stopfen geknetet, und das freie Ende damit verschlossen.

Das Ganze wird dann gewogen, auf die Baumwolle die zu untersuchende Substanz geträufelt, der Stopfen wieder aufgesetzt und abermals gewogen. Mit dem Paraffinpfropfen nach unten legt man das Röhrchen in das Platingefäß auf etwas Baumwolle, oder ein Stück Absorptionsblöckchen, und verbrennt wie oben. Die brennende Zellulose entzündet das Paraffin, und dieses wieder verdampft die Substanz im Glasröhrchen. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 0,1—0,2 g zu verwenden, um explosionsähnliche Erscheinungen infolge der fast momentanen Verdampfung und Verbrennung der Substanz zu vermeiden.



Fig. 2.
nat. Größe.

Kohlen und bituminöse Stoffe kann man entweder in Stücken oder zu Briketts gepreßt verbrennen. Für Kohlen hat die Methode den Vorzug, daß nur der flüchtige Schwefel bestimmt wird, nicht auch der in der Asche in Form von Sulfaten oder Sulfiden verbleibende. In der Regel interessiert es ja auch nur, den ersteren zu kennen, der in der Asche verbleibende kommt nur dann in Betracht, wenn das Heizmaterial mit dem zu erhitzenden in direkte Berührung kommt, so daß die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung der Aschenbestandteile vorliegt. Ist es erforderlich, den Gesamtschwefel gesondert von dem flüchtigen zu bestimmen, so kann man ja auf die übliche Weise die im Platin-konus zurückbleibende Asche oder Schlacke aufschließen und darin die Schwefelsäure bestimmen.

Die Natriumsuperoxydlösung absorbierte die Oxydationsprodukte des Schwefels in gleicher Zeit sicherer als die sonst angewendete Bromsalzsäure, wie folgende Analysen zeigen:

Gasöl wurde verbrannt, mit Absorptionsflüssigkeit versetzt, eine Stunde stehen gelassen, und darauf die Schwefelsäure bestimmt

	mit Bromsalzsäure	mit Natriumsuperoxyd- lösung
Substanz	0,5245	0,5480
BaSO ₄	0,0406	0,0326
S in %	1,06	0,82

Bei diesem Versuch waren noch Platindrähte an Stelle der Kupferdrähte verwendet worden, um dem Einwand zu begegnen, daß Kupferoxyd oder Kupfer Schwefelsäure gebunden hätte. Das im Handel vorkommende Natriumsuperoxyd ist zufolge seiner Darstellung frei von Sulfaten oder Sulfiden, wie dies auch v. Koneck gefunden hat (diese Z. 1903, 516), doch kann man es immerhin zur Beruhigung des Gewissens einer diesbezüglichen Prüfung unterziehen.

Es lag ja der Gedanke nahe, die schweflige resp. Schwefel-Säure mit einer gemessenen Menge Normalalkali zu absorbieren, die Sulfite mit säurefreiem H₂O₂ zu oxydieren und das freie Alkali zurückzumessen. Das erwies sich leider als nicht durchführbar, es wurden ganz unwahrscheinlich hohe und nicht einmal untereinander übereinstimmende Werte erhalten. Als Grund dieses Fehlschlagens zeigte sich, daß der im käuflichen Sauerstoff vorhandene Stickstoff infolge der intensiven Hitze mit verbrannte, denn die Lauge zeigte nach dem Absorbieren in üblicher Weise mit Brucin und Diphenylamin geprüft die bekannte Rot-, resp. Blaufärbung. Auch salpetrige Säure ließ sich mit Jodkalium und Stärke nachweisen. Diese Bildung von Oxyden des Stickstoffs kann man übrigens an jeder Gebläseflamme beobachten, besonders scharf und schnell, wenn man sie statt mit Luft mit Sauerstoff speist. Richtet man die Flamme auf die Oberfläche eines mit Wasser oder mit verdünnter reiner Lauge gefüllten Schälchens, so zeigt sein Inhalt nach einiger Zeit deutlich die Reaktion von Nitraten und Nitraten.

Die Verbrennung von Ölen findet gewöhnlich unter scheinbar sehr starker Rußausscheidung statt. Dem Gewichte nach ist sie aber minimal und der Ruß frei von Schwefel. Die von mehreren Operationen stammende Rußmenge wurde gesammelt und durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oxydiert. Sie ergab keine bestimmbare Menge Schwefelsäure.

Nachstehende Beleganalysen mögen zeigen, welchen Grad der Genauigkeit die Methode zuläßt.

Es wurden aus Paraffin und reinem, aus Schwefelkohlenstoffumkristallisiertem Schwefel Gemenge von bekanntem Schwefelgehalt dargestellt, in der oben angegebenen Weise verbrannt und dabei folgende Werte gefunden;

Substanzmenge	0,2531	0,1978	0,2245	0,2505 g
Schwefelgehalt				
berechnet	3,63	4,59	4,22	3,73 %
Schwefelgehalt				
gefunden	3,63	4,63	4,19	3,69 %

Die Methode, leichtflüchtige Körper mit Hilfe des kleinen Glasröhrchens zu verbrennen, sollte mit reinen organischen Substanzen von bekanntem Schwefelgehalt geprüft werden, es zeigte sich aber, daß die meisten nicht chemisch rein waren, so gab z. B. das verwendete Merkaptan, an dessen Schwefelbestimmung wegen seiner Flüchtigkeit mir besonders gelegen war, an Wasser beim Schütteln Alkohol ab, der durch die Jodoformreaktion nachgewiesen wurde. Infolgedessen lieferte es bei der Verbrennung statt 51,61% S nur 50,66%. Bessere Resultate ergab Schwefelkohlenstoff:

CS ₂	g = 0,177	0,1015
BaSO ₄	= 1,0835	0,6236
S	= 84,08%	84,53% berechnet 84,23%

Aus der großen Menge der mit Hilfe der Methode ermittelten Werte seien nur einige herausgegriffen:

Braunkohlenteer	1,35 %
Ölgasteer	1,15 "
Teerkoks	0,73 "
Kohle von Pömelte	2,14 "
do. extrahiert	2,75 "
Extrahiertes Bitumen davon	1,66 "
Göthewitzer Kohle	1,68 "
Webauer Schweißkohle	0,43 "
Grudekoks	0,0 "
Pyropissit	0,13 "
Wietzer Erdöl	0,19 "
Steinkohle	0,64 "
Steinkohlenteer	0,55 g

Die ganze Methode ist so überaus einfach und sicher, erfordert so geringe Mittel und ist namentlich, wenn man den jetzt so billigen komprimierten Sauerstoff verwendet, so bequem zu handhaben, daß wohl jeder, der sie einige Male versucht hat, nicht mehr zu anderen Methoden zurückkehren wird, die, ohne genauer zu sein, einen weit größeren Aufwand an Zeit und Material erfordern. Es ist leicht möglich, an einem Tage mit mehreren Flaschen 1—2 Dutzend Schwefelbestimmungen durchzuführen.