

moniumbifluorid des Handels der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{FFH}$  entspricht, da ich bei meinen früheren Untersuchungen zu dem in den Monatsheften für Chemie (1907, 1148) mitgeteilten Ergebnisse gekommen war, daß „das Fluorammonium des Handels, welches häufig auch saures Fluorammonium genannt wird, die Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{F}$  besitzt und nicht  $\text{NH}_4\text{FFH}$ “.

Zur Wertbestimmung des Ammoniumbifluorids wägt man 0,05—0,08 g des Salzes in einem Platintiegel (Rauminhalt ungefähr 20 ccm), gibt einige Tropfen Wasser hinzu und dann einen reichlichen Überschuß von eingestellter Barytlauge, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase und läßt ihn unter einer Glasglocke die Nacht über stehen, darauf wird der bedeckte Tiegel auf einem Wasserbade langsam angewärmt und allmählich immer stärker bis zum Sieden des Wasserbades erhitzt, was un-

gefähr 4—5 Stunden in Anspruch nimmt. Man entfernt dann das Uhrglas vom Tiegel und beläßt diesen noch einige Minuten auf dem siedenden Wasserbade, bis  $\text{NH}_3$ -Geruch kaum mehr wahrnehmbar ist. Man entleert den Inhalt des Tiegels in ein passendes Becherglas, spült mit Wasser einmal nach und erhitzt das Becherglas auf 90—100°, bis kein  $\text{NH}_3$ -Geruch mehr zu bemerken ist. Nun wird aus dem Tiegel der Rest von Baryt und Bariumcarbonat mit einer gemessenen Menge n. HCl herausgelöst und mit Wasser quantitativ in das Becherglas gespült. Hierauf wird noch n. HCl so viel zugefügt, daß ein Überschuß davon vorhanden ist. Das Becherglas erwärmt man kurze Zeit und titriert den Überschuß von Salzsäure mit Baryt (als Indicator Phenolphthalein) zurück.

Es folgen aus den zahlreich angestellten Bestimmungen einige Beleganalysen.

I a)	0,0657 g	Substanz	verbrauchten	7,86 ccm	Baryt = 65,91% HF	} 1 ccm n. HCl = 3,55 ccm Baryt.
					(ber. für $\text{NH}_4\text{FFH}$ = 70,17%)	
b)	0,0741 g	„	„	8,99 ccm	Baryt = 66,84% HF	} 1 ccm n. HCl = 3,35 ccm Baryt.
II a)	0,0786 g	„	„	8,96 „	„ = 68,06% „	
b)	0,0738 g	„	„	8,64 „	„ = 69,89% „	

Die Verschiedenheit der einzelnen Werte rührt nicht etwa her von Versuchsfehlern oder von einer Ungenauigkeit der Methode, sondern ist darauf zurückzuführen (wie schon oben angedeutet), daß das in Form gepreßte Ammoniumbifluorid selbst im HF-Gehalte mehr oder minder schwankt. Dies konnte ich mittels der Fluorbestimmungsmethode nach Lenz-Deussen zur Genüge feststellen.

Ich bin überzeugt, daß die beschriebene Titrationmethode einwandfreie und sicherere Werte liefert als die von J. Brand empfohlene.

[A. 103.]

## Nachweis geringer Mengen Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen.

Von ERNST DEUSSEN.

(Mitteilung aus dem Institute von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Eingeg. 4./5. 1910.)

In der Zeitschrift f. analyt. Chemie<sup>1)</sup> veröffentlichte ich einen qualitativen und quantitativen Nachweis von Schwefelsäure neben Flußsäure, der darauf beruht, daß Sulfat bei Gegenwart von Soda und Filtrierpapier durch die Flammengase einer mit Ligroin gespeisten (sog. schwedischen) Lötrohrlampe in Sulfid übergeführt und dieses durch eine mit Essigsäure angesäuerte Bleiacetatlösung nachgewiesen wird. Die quantitative Bestimmung gestaltet sich — für genauere Zwecke — ein wenig umständlicher, da das Fluorid die Reduktion des Sulfats in Sulfid in der Weise beeinträchtigt, daß weniger Sulfat als tatsächlich im Untersuchungsobjekte vorhanden gefunden wird.

Daß diese Methode sich recht gut zur qualitativen und auch zur raschen, orientierenden quan-

titativen Bestimmung eignet, konnte ich letzthin in einigen praktischen Fällen feststellen. Dies war die Veranlassung, die genannte Reduktionsmethode bei Abwesenheit von Fluoriden zum Nachweis von Schwefelverbindungen auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen. Hierbei waren unvorhergesehene Schwierigkeiten zu überwinden, die erst dann zutage traten, als bei diesen Versuchen die Empfindlichkeitsgrenze erreicht wurde. Es zeigte sich nämlich, daß von den zu der Reduktion benutzten Materialien eines oder mehrere geringe Mengen Schwefel enthalten mußten. In Frage kamen hierbei: Natriumcarbonat (Natrium-Kaliumcarbonat), das Filtrierpapier und die Heizflüssigkeit, das Ligroin. Die vielen Versuchsreihen, durch welche diese Frage glatt geklärt wurde, mögen übergangen werden. Es gelang nachzuweisen, daß die als chemisch rein gelieferten Präparate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat frei von S-Verbindungen waren, daß dagegen das benutzte Filtrierpapier (von der Firma Flinsch) in der bekannten Bogenform, ferner das Ligroin schwefelhaltig waren, wenn auch nur in ganz geringen Mengen.

Es kam zunächst darauf an, das Ligroin zu ersetzen durch eine andere völlig S-freie Flüssigkeit. Hochsiedender Petroläther oder absoluter Alkohol erwiesen sich als unbrauchbar, da sie keine anhaltende Stichflamme lieferten. Im Handelsbenzol ließ sich bequem und in reichlicher Menge Thiophen nachweisen. Nur das sogenannte molekulare Benzol, wie es zu Molekulargewichtsbestimmungen z. B. von Kahlbaum geliefert wird, wurde als brauchbar erfunden. Benzol übrigens, dem 10% absol. Alkohol beigemengt worden war, eignete sich nicht dazu, da die Lötrohrlampe zu einer dauernden Stichflamme nicht zu bringen war.

Von den Filtrierpapiersorten sind die sogenannten quantitativen Filter völlig S-frei, ebenso der größere Teil, der von den Firmen Schleicher & Schüll und Dr. Dreverhoff stammenden abgeteilten glatten Filter.

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 46, 320 (1907); diese Z. 21, 500 (1908).

Schließlich zeigte es sich noch, daß die Gase des inneren Kegels der Lötrohrlampe allein nicht genügen, um die gesamte Menge Sulfat, sofern es als solches im Untersuchungsobjekte vorhanden ist, zu reduzieren. Es müssen außer der Papierhülse unbedingt noch in genügender Menge (= 1 runden Filter von ca. 9 cm Durchmesser) zerschnittenes oder zerzupftes Filtrierpapier zugegen sein, wie ich es in der 1. Mitteilung über diesen Gegenstand bereits angegeben habe.

Die Empfindlichkeit des Nachweises kann man noch erhöhen, wenn man das Untersuchungsobjekt mit Filtrierpapierschnitteln, ca. 0,1 g Soda und einigen Gramm einwandsfreiem destillierten Wasser in einer Platinschale zusammenbringt und das Ganze über einer Spirituslampe zur Trockne eindampft, ohne daß Verkohlungen der Filtersubstanz eintritt<sup>2)</sup>. Nach Zusatz von 0,2 g wasserfreier Soda wird wie weiter unten angegeben verfahren.

Es ist einleuchtend, daß man, um vergleichbare Analysenresultate zu erhalten, die Herriichtung des Sodagemisches durchaus in gleichmäßiger Weise vornehmen muß.

Hat man sich die Gewißheit verschafft, daß die zu benutzenden Materialien völlig S-frei sind, so gestaltet sich nach dem Gesagten der Nachweis folgendermaßen.

Liegt das Untersuchungsobjekt in fester Form vor, so wird es zusammen mit 0,1 g Natriumcarbonat und der nötigen Menge Filtrierpapierschnitteln in einer Schale mit einigen Gramm destilliertem Wasser übergossen und das Ganze über einer Spirituslampe zur Trockne eingedampft. Der trocknen Masse werden noch 0,2 g wasserfreie Soda mittels Pistills zugerieben. Das Gemisch wird nun auf ein Filtrierpapierstück von ca. 5 cm Seitenlänge gebracht und der Rest aus der Schale mit feuchtem Filtrierpapier herausgewischt und zum übrigen Gemisch gefügt. Durch festes Zusammenwickeln der Papierhülse wird ein Röllchen geformt, an welches in 3—4facher Windung ein geeigneter Platindraht (an einem Glasstabe befestigt) geschlungen wird<sup>3)</sup>. Das Sodagemisch des Röllchens wird durch die Flamme der mäßig brennenden Lötrohrlampe zum Schmelzen gebracht. Die Erhitzungsdauer beträgt durchschnittlich 7—8 Min., in manchen Fällen auch 6, 9 oder 10 Min. Die erkaltete Schmelze enthält nur noch wenige C-Partikelchen, kann übrigens in dieser kompakten Form und trocken längere Zeit aufbewahrt werden, um mit anderen Schmelzprodukten zusammen auf S-Gehalt untersucht werden. Die Schmelze wird in kaltem destillierten Wasser aufgelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat ist in den meisten Fällen farblos, manchmal mit einem Stich ins Gelbliche.

Zum Nachweis von gebildetem Natriumsulfid (durch Geruch meist wahrnehmbar) benutzte ich mit Natronlauge stark alkalisch gemachte Bleiacetatlösung (10 Tropfen n. Bleilösung + 70 g dest.

Wasser + 30 ccm 2-n. NaOH), da, wie bekannt, eine alkalische Bleilösung empfindlicher ist als eine mit Essigsäure angesäuerte. Da es mir bei diesen Versuchen auf den Nachweis von geringen Mengen S ankam, dienten zur Prüfung der Färbung Reagensgläser aus farblosem Glase mit gerader Bodenfläche. Um die Empfindlichkeit dieses Nachweises zu ermitteln, benutzte ich eine  $\frac{1}{1000}$ -n. Natriumsulfatlösung (1 ccm = 0,000096 g  $\text{SO}_4$ ). Die Heizflüssigkeit der Lötrohrlampe bestand aus Kahlbaum-schem molekularen Benzol; nur in einem Falle (s. nachstehende Tabelle unter IV) wurde zum Vergleiche Ligroin benutzt. Bei der Untersuchung von Gerste und Malz (s. folgende Tabelle unter III) wurde das Korn unter Zusatz von 0,1 g Soda und einigen Tropfen Wasser zerrieben; die weitere Behandlung war dieselbe wie oben angegeben.

Auf S. 1260 folgen nun die Versuchsergebnisse, tabellarisch angeordnet.

Wie aus dieser Tabelle (unter I a und b) ersichtlich wird, kann man bei der gegebenen Versuchsanordnung (unter Benutzung von einwandfreien Materialien) einen Schwefelgehalt von  $\frac{1}{1000}$  mg S nachweisen. Diese Empfindlichkeit und die Sicherheit wird von keinem anderen Nachweise übertroffen. Der Schwefelgehalt von Papier-sorten (II a, b und c) rührt bekanntlich her von den bei der Verarbeitung des Papiers gemachten Zusätzen wie Alaun, Leim, Gelatine usw. Ich glaube, daß bei Prüfungen von Papiermaterial z. B. auch in gerichtlich-chemischen Fällen diese Reduktionsmethode mit Vorteil angewendet werden kann. Von Interesse ist, daß die Probe Zigarettenpapier (II d) aus fast völlig reiner Cellulose besteht. Die Versuche unter III b und c wurden größtenteils zu dem Zwecke vorgenommen, zu ermitteln, ob die (übrigens geringe) Verschiedenheit in der Extraktausbeute bei den zwei Malzproben sich durch eine Verschiedenheit im S-Gehalte kundgibt. Dies ist, was die beiden Proben anbetrifft, nicht der Fall. Vielleicht würde man bei einem größeren Unterschiede im Extraktgehalt zu einer klareren Kenntnis kommen. Der Versuch unter IV lehrt, daß der S-Gehalt des Ligroins (bei einer Erhitzungsdauer von 8 Min.) nicht so beträchtlich ist, als daß es nicht als billige Heizflüssigkeit in vielen Fällen Verwendung finden könnte.

Zum Schlusse möge noch angegeben werden, daß nach obiger Methode in den off. Fingerhutblättern (von Caesar & Loretz bezogen) rund 0,1% S nachgewiesen wurde; es konnte die interessante Tatsache festgestellt werden, daß diese S-Verbindungen vollständig in den wässerigen Auszug der Blätter (sog. Infusum, bereitet nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches) übergehen.

Nach den bisher gemachten Angaben eignet sich auf Grund einschlägiger Versuche folgender qualitativer Nachweis von Sulfat neben Fluorid sehr gut für analytische Zwecke.

Das natriumcarbonathaltige Untersuchungsobjekt (ca. 0,2 g) läßt man zusammen mit wenig Wasser von S-freiem Filtrierpapier aufsaugen; auf siedendem Wasserbade wird das Ganze zur Trockne gebracht. Dies hat den Zweck, die Soda möglichst krystallwasserarm zu erhalten. Die vollgesaugten, trocknen Filterstückchen werden hierauf in ein Papierröllchen von 2—3 cm Seitenlänge fest ein

<sup>2)</sup> Bei dieser abgeänderten Versuchsanordnung gelang es mir, in 10 g einer Probe destillierten Wassers einen S-Gehalt deutlich nachzuweisen.

<sup>3)</sup> Daß die Finger hierbei frei von Zigarren-rauch usw. sein müssen, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

			Erhitzungs- (dauer in Minuten)	Färbung nach Zusatz einiger Tropfen der Bleilösung	
I a)	Sodagemisch enthaltend	0,000 014 4 g SO <sub>4</sub> = 0,000 0048 g S	7	stark gelb	
b)	"	0,000 009 1 g SO <sub>4</sub> = 0,000 003 03 g S	6	deutlich gelblich	
II a)	"	16 qcm bestes Kanzleipapier (Wasserzeichen: Reichsadler)	8	schwarzbaun	Färbung be- stimmt in je 1 g des 21 g betragenden Filtrates der Schmelze
b)	"	16 qcm gutes Kanzleipapier (ohne Wasserzeichen)	10	braungelb	
c)	"	ca. 25 qcm gewöhnliches Filtrierpapier in Bogenform (Firma Fl.) . .	9	braungelb	
d)	"	2 Stück schwachgummiertes französ. Zigarettenpapier „Job“ (Firma Jean Bardon); gummierter Rand 1 mm breit, Gewicht der beiden Papiere = 0,08 g . . . . .	9	gelblich	
III a)	"	1 Gerstenkorn (II. Qual.) . . . . .	7½	stark gelb	
b)	"	2 Malzkörner (Wassergehalt der Probe = 6,15%, Extraktausbeute im Feinmehl = 71,25%, auf Trok- kensubstanz ber. = 75,91% <sup>4)</sup> ) .	8½	braungelb	
c)	"	2 Malzkörner (Wassergehalt = 4,89%, Extraktausbeute im Feinmehl = 74,20%, auf Trockensub- stanz berechnet = 78,01% <sup>4)</sup> ) . .	8	bräunlichgelb	
IV	"	S-freies Filtrierpapier (Heizflüssigkeit: Ligroin) . . . . .	8	gelb	

<sup>4)</sup> Die Malzprobe nebst deren Bestimmungen an Extraktausbeute usw. verdanke ich dem Entgegenkommen der Görlitzer Aktienbrauerei. — Näheres über die Bestimmung des Extraktgehaltes findet man z. B. in Röttgers „Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie 1903, 398.

gewickelt und mit einem Platindraht (am Glasstabe befestigt) umwunden. Das Röllchen läßt man in einer Spirituslampe oberflächlich verkohlen und richtet auf dasselbe mittels eines Lötrohres die Stichflamme des Spiritusbrenners. Bei ruhigem und gleichmäßigem Blasen mit dem Lötrohre ist die Reduktion in 3 Minuten beendet. Man legt nun in der bekannten Weise die mit Wasser angefeuchtete Schmelze auf ein blankes Silberstück, oder man benutzt das Filtrat der Schmelze zur Prüfung mit Bleilösung. Ich glaube, daß diese Form des qualitativen Nachweises von Sulfat neben Fluorid an Einfachheit nicht viel zu wünschen übrig läßt.

#### Kritisches zu Ehrenfelds Arbeit: „Zur quantitativen Scheidung von Sulfaten und Fluoriden“<sup>5)</sup>.

Durch meine Untersuchungen über den Nachweis von Schwefelsäure neben Flußsäure<sup>6)</sup> veranlaßt, veröffentlichte voriges Jahr Ehrenfeld zusammen mit A. Indra eine andere analoge Methode, die darauf beruht, die Reduktion von Sulfat zu Sulfid durch Erhitzen mit Zinkstaub vorzunehmen und den durch verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoff qualitativ wie üblich nachzuweisen, während quantitativ derselbe jodometrisch bestimmt wird. Nach Angaben von Ehrenfeld besitzt dieser Nachweis den Vorzug, bequemer und genauer zu sein als der

meinige, da der ungünstige Einfluß von Fluorid auf Sulfat bei der Reduktion durch einen Zusatz von Kieselsäure und Tonerde ausgeschaltet wird. — Was nun die qualitative Seite des Ehrenfeldschen Nachweises betrifft, so ist zu bemerken, daß Zinkstaub meßbare Mengen von Schwefelverbindungen enthält, die mit verd. Schwefelsäure (15 bis 20%) H<sub>2</sub>S entwickeln. Dieser Gehalt an Schwefelverbindungen macht den qualitativen Nachweis Ehrenfelds bis zu einem gewissen Grade illusorisch, falls nicht an Stelle von Zinkstaub gepulvertes Zink „Kahlbaum“ benutzt wird, das als S-frei angesehen werden kann. [A. 104.]

#### Nachweis von Cruciferenölen in Öl- gemischen.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt.)

Von D. HOLDE und J. MARCUSSON.

(Eingeg. 4./5. 1910.)

Für Kennzeichnung fetter Öle kommen zurzeit hauptsächlich neben wenigen qualitativen Reaktionen, die zum Teil auch nur bedingt zuverlässig sind, die sog. „quantitativen Reaktionen“, wie Jodzahl, Säurezahl, Verseifungszahl, Reichert-Meißsche Zahl und Acetylzahl in Frage. Nur in wenigen Fällen ist es bisher gelungen,

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 375.

<sup>6)</sup> l. c.