

Analytisch-technische Untersuchungen.**Über die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Halogen und Schwefel.¹⁾**

Von Dr. O. WAGNER, Hamburg.

(Eingeg. 27./7. 1925.)

Bei der Untersuchung von Naturprodukten oder industriellen Erzeugnissen zur Feststellung ihrer Güte, Herkunft und Verwendbarkeit ist es oft erwünscht, einen vorhandenen geringen Gehalt an Halogen oder Schwefel genau zu bestimmen. Die gewöhnlichen Methoden der Makroanalyse stoßen hierbei auf Schwierigkeiten, wenn nicht gerade größere Mengen an Material in Arbeit genommen werden können oder sollen.

Ich möchte nun an zwei herausgegriffenen Beispielen, der Prüfung von Benzaldehyd auf Chlor und von Texasöl auf Schwefel zeigen, wie sich mit Hilfe der Verbindung von Makro- und Mikroanalyse eine rasche Bestimmung mit weitgehender Genauigkeit ermöglichen läßt.

Bei dem Benzaldehyd des Handels ist der Chlorgehalt das Unterscheidungsmerkmal zwischen Natur- und Kunstprodukt. Ein Naturprodukt ist chlorfrei, für den handelsüblichen Benzaldehyd werden Grenzen angegeben, z. B. 0,02% Chlor maximal. Es liegt natürlich im Interesse des Fabrikanten, eine Ware mit möglichst geringem Chlorgehalt in den Handel zu bringen. Erforderlich ist hierfür jedenfalls eine schnelle und dabei (wissenschaftlich) einwandfreie Methode zur genauen Ermittlung des Chlorgehaltes.

Außer der qualitativen für diesen Zweck entsprechend verfeinerten Beilsteinprobe gibt es noch Apparaturen für die quantitative Bestimmung, die als Grundbedingung die Verbrennung von 10–12 g Benzaldehyd haben, um einigermäßen wägbare Mengen an Chlorsilber zu bekommen. Diese Apparate haben als Nachteil die Kostspieligkeit einer Spezialapparatur, die Dauer der Verbrennung dieser für analytische Zwecke großen Substanzmenge und den damit verbundenen Aufwand an Zeit und Material.

Es gelang mir nun durch Verbindung der Makroanalysemethoden mit denen der Mikroanalyse ein relativ einfaches Verfahren ausfindig zu machen, welches sowohl bei der Halogen- wie auch bei der Schwefelbestimmung absolut einwandfreie Werte liefert und ohne besondere Apparaturen arbeitet.

Der Gedankengang ist folgender:

Die Mikrohalogenbestimmung nach Pregl erlaubt noch die Bestimmung von 0,010 mg AgCl oder 0,0025 mg Chlor mit Sicherheit.

Es gelingt leicht, 150 mg Benzaldehyd in einer Cariusbombe zu zerstören.

Einem Gehalt von 0,1% Chlor entsprechen nun bei 150 mg angewandter Substanz 0,15 mg Chlor oder rund 0,6 mg AgCl, welches mit einer Genauigkeit von 0,002 mg, d. h. mit einem Fehler von 0,04% zu wägen ist. Es ist so also möglich, den Chlorgehalt bis in die dritte Dezimale zu bestimmen.

Bei geringem Schwefelgehalt in Ölen liegt es ähnlich. Als Grundlage genauer Arbeit empfiehlt sich auch hier die Verbrennung von 150–200 mg Substanz in der Cariusbombe.

Geht man nun wieder von 150 mg Substanz aus, so würden bei 0,1% Schwefelgehalt 0,15 mg Schwefel vorhanden sein, welche bei der Wägung als Bariumsulfat

ungefähr 1,1 mg betragen. Die Wägung ist auf 0,002 bis 0,003 mg reproduzierbar, es ergibt sich also eine Genauigkeit von 0,015–0,02%. Es ist also möglich, den Schwefelgehalt bis in die 3. resp. 4. Dezimale zu bestimmen.

Die praktische Durchführung gestaltet sich wie folgt:

1. Chlorbestimmung:

0,15–0,2 g Substanz werden mit 2 ccm reiner rauchender Salpetersäure und 10–20 mg reinstem Silbernitrat in einer Cariusbombe in üblicher Weise im Gattermannofen verbrannt. Nach dem Öffnen der Bombe versetzt man den Inhalt mit 5–10 ccm destilliertem Wasser und überführt ihn in eine Schale aus Jenenser Glas; die Flüssigkeit wird dann zwecks Entfernung überschüssiger Salpetersäure auf dem Wasserbade bis auf 4–5 Tropfen eingeeengt.

Der Rückstand ist dann mit möglichst wenig verdünntem Ammoniak zur Lösung des Chlorsilbers aufzunehmen und durch einen Mikrotrichter über ein Bäschchen Watte in ein Reagenzglas zu filtrieren. Aus dem heißen Filtrat wird das Chlorsilber mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure vorsichtig gefällt. Unterläßt man die Erhitzung des Filtrates und fällt aus kalter Lösung, so gelingt es auch durch längeres nachträgliches Kochen nicht, das Chlorsilber abzuscheiden. Ein Zusatz von 2–3 Tropfen reinstem Äther zur rasch abgekühlten Lösung erlaubt eine halbe Stunde nach der Fällung die Überführung des Chlorsilbers in das Filtrerröhrchen nach Pregl mittels Heber.

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate bei der Untersuchung verschiedener Benzaldehydsorten stimmten gut untereinander überein.

Benzaldehyd	1.	2.	3.	4.
Ballon 1	0,294	0,291	0,290	% Cl
Ballon 2	0,241	0,245	0,242	% Cl
Benzaldehyd, techn.	0,901	0,902	0,900	% Cl
Benzaldehyd, reinst.	0,001	0,012	0,011	% Cl

2. Schwefelbestimmung: Wie bei der Chlorbestimmung wird eine Cariusbombe mit 0,15–0,2 g Substanz, 2 ccm reiner rauchender Salpetersäure und 10–20 mg reinstem Bariumchlorid beschickt und in der üblichen Weise im Gattermannofen erhitzt.

Nach dem Öffnen wird der Inhalt auch hier in eine Jenenser Schale gespült und nach dem Zusatz von einigen Tropfen reiner verdünnter Salzsäure auf 3–5 ccm Volumen eingedampft.

Das Bariumsulfat wird dann durch das in der vorangegangenen Abhandlung „Ein neuer Mikrobombenofen“²⁾ beschriebene Quarzfiltrerröhrchen nebst Heber abgesaugt und nach dem Erhitzen in dem dort gleichfalls beschriebenen Öfchen gewogen.

Im Anschluß bringe ich drei Analysen eines Texasöles.

	1	2	3	
Texasöl	0,121	0,120	0,123	% Schwefel.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Staatsinstitut zu Hamburg ausgeführt. Fräulein cand. chem. M. Congehl und Herrn cand. chem. Schröder danke ich herzlich für ihre Hilfe.

[A. 121.]

²⁾ Z. ang. Ch. 36, 494 [1923].**Berichtigung.**

In dem Artikel H. P. Prausnitz, Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten, s. Z. ang. Ch. 38, 1014 [1925], sind durch ein Versehen der Druckerei die Druckstöcke Nr. 4, 6a, 7 und 8 auf den Kopf gestellt.

¹⁾ Man vgl. die Mitteilung Z. ang. Ch. 36, 494 [1923].