

- Gerlach, Waldrauschschäden. Erfolgreiche Bewertungen und Begutachtungen mit Hilfe selbstkonstruierter Apparate, Forstarchiv 7, 315 [1931].
- Griep, P., Bemerkungen zu der Abhandlung von Weselsky u. Benedikt, „Über einige Azoverbindungen“, Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 426 [1879].
- Haselhoff, E.: Grundzüge der Rauchschenkunde, Berlin 1932.
- , Bredemann, G., u. Haselhoff, W.: Entstehung, Erkennung und Beurteilung von Rauchsäden, Berlin 1932.
- Köck, G., Über einige bei forstlichen Rauchsädenerhebungen häufig begangene Fehler und ihre Vermeidung, Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpathol.) Pflanzenschutz 44, 81 [1934].
- , Über einige bei Rauchsädenerhebungen an landwirtschaftlichen Kulturpflanzen häufig begangene Fehler und ihre Vermeidung, Landwirtsch. Jb. 79, 197 [1934].
- Liesegang, W., Über den Nachweis von Verunreinigungen durch Industrieabgase in der freien atmosphärischen Luft, Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Luftthyg. 8, 174 [1932].
- Ost, H., „Der Kampf gegen schädliche Industriegase“, diese Ztschr. 20, 1689 [1907].
- Röben, M., Über die Phäophytinbildung in Blattorganen nach Hitze- u. Kälte Wirkung, Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Luftthyg. 9, 194 [1933].
- v. Schroeder, J., u. Reuß, C.: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchsäden, Berlin 1883.
- Stoklasa, J.: Die Beschädigungen der Vegetation durch Rauchgase u. Fabrikexhalationen, Berlin-Wien 1923.
- Wieler, A.: Untersuchungen über die Einwirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen, Berlin 1905.
- Wislicenus, H., „Grundsätzliches zur technischen Abgas- u. Rauchsädenfrage u. zu den Aussichten auf ihre Lösung“, diese Ztschr. 46, 104 [1933].
- Witte, Zur Rauchsädenfrage, Braunkohle 35, 209 [1936].
- , Rauchsäden u. chemische Industrie, Chemiker-Ztg. 60, 881 [1936]. [A. 46.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die quantitative Makro- und Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen<sup>1)</sup>

Von Dozent Dr. ALFONS SCHÖBERL

Experimentell mitbearbeitet von Dr. R. Jarczyński und P. Rambacher

Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg

Eingeg. 24. Februar 1937

Eine vor allem in Kreisen der Biochemiker viel geübte und in manchen Fällen nicht zu umgehende Methode, die in der Veraschung der Substanzen in wäßriger Lösung durch sehr energische Oxydationsmittel besteht, erzielt gelegentlich bei gewissen Stoffklassen nur sehr schwierig eine völlige Durchoxydation und somit unregelmäßige Ergebnisse<sup>2)</sup>. Außerdem sind in der letzten Zeit bei solchen Aufschlüssen in saurer Lösung Verluste vermutlich durch flüchtige Schwefelverbindungen beobachtet worden. So bekamen H. Waelsch und G. Klepetar<sup>3)</sup> bei Mikroveraschungen nach Benedict-Denis mit einem Gemisch aus Kupferniträt, Ammoniumniträt und Natriumchlorid zu niedrige Werte, und auch E. P. Painter und K. W. Franke<sup>4)</sup> berichten über ähnliche schlechte Ergebnisse.

Nach Waelsch und Klepetar läßt sich nun leicht Abhilfe schaffen, wenn die Veraschung nach Benedict-Denis in alkalischem Milieu vorgenommen wird. Bei solchen Bestimmungen an Disulfiden und Sulfhydrylverbindungen, die heute im Zusammenhang mit Fragen des Schwefelstoffwechsels besonders eingehend bearbeitet werden, läßt sich auf Grund des Verhaltens von Disulfiden gegenüber Alkali ohne weiteres einsehen, warum die Oxydation in alkalischer Lösung zu günstigen Ergebnissen führt. Denn Alkali bricht in einem Primärvorgang aus dem Disulfidmolekül Schwefelwasserstoff heraus<sup>5)</sup>, so daß also in diesen Fällen die Schwefelsäurebildung auf die Oxydation des entstandenen Alkalisulfides

hinausläuft. In saurer Lösung dagegen wird die Oxydation über die Sulfonsäurestufe verlaufen müssen. Von diesen Sulfosäuren (z. B. Taurin) weiß man aber schon lange, daß sie auch von starken Oxydationsmitteln mitunter nur schwierig angegriffen werden. Dies trifft übrigens bei der nassen Veraschung für viele schwefelhaltige Substanzen zu, in denen der Schwefel direkt noch mit Sauerstoff verknüpft ist.

Wie wesentlich eine vorherige alkalische Spaltung die völlige Durchoxydation eines Disulfides beeinflussen kann, läßt sich leicht durch Schwefelbestimmungen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Anlehnung an die Arbeitsweise von C. Lefèvre und M. Rangier<sup>6)</sup> zeigen<sup>6)</sup>. Wenn das Oxydationsmittel bei einer nicht übermäßig hohen Alkalikonzentration (als Beispiel wählten wir Dithiodiglykolsäure) von Anfang an im Überschuß vorhanden ist, erzielt man nicht im entferntesten eine völlige Durchoxydation. Läßt man aber in die heiße alkalische Disulfidlösung langsam Permanganatlösung eintropfen, so geht die Schwefelsäureausbeute um ein Mehrfaches in die Höhe. Nur im zweiten Fall sind die Voraussetzungen für eine hydrolytische Aufspaltung der Disulfidbindung als Primärvorgang gegeben, während im ersten Fall die Oxydation des im Molekülverband verbleibenden Schwefels zur Sulfonsäure begünstigt sein dürfte. Folgende Versuche zeigen dies<sup>7)</sup>:

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Einwäge in g	BaSO <sub>4</sub> in g	% vom Gesamt-schwefel gef.
1	0,2655	0,1783	34,8
2	0,2682	0,1831	26,5
3	0,2350	0,4764	79,2
4	0,2457	0,5170	82,1

Man löste Dithiodiglykolsäure in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und setzte 20 cm<sup>3</sup> n-NaOH zu. In den Versuchen 1 und 2 ließ man nun 1/2 h

<sup>6)</sup> Diese Oxydationsmethode lieferte auch R. N. Pollock und A. M. Partansky (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 330 [1934]) günstige Ergebnisse. Ihrer allgemeinen Anwendbarkeit steht die lange Dauer solcher Veraschungen entgegen.

<sup>7)</sup> Sie sind von cand. chem. Th. Hornung durchgeführt.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Literaturzusammenstellung gaben jüngst Ming-Chien Chiang u. Chao-Lun Tseng, Sci. Rep. Nat. Univ. Peking I, 19 [1936]; Chem. Ztbl. 1936, II, 345.

<sup>2)</sup> Vgl. C. Lefèvre, M. Rangier, J. Pharmac. Chim. 21, 151 [1935]; Chem. Ztbl. 1935, II, 561.

<sup>3)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 211, 47 [1932].

<sup>4)</sup> J. biol. Chemistry 114, 235 [1936].

<sup>5)</sup> Vgl. A. Schöberl, H. Eck, Liebigs Ann. Chem. 522, 97 [1936]. Die neben H<sub>2</sub>S dabei entstehende SH-Verbindung wird von dem vorhandenen Oxydationsmittel sofort wiederum zum Disulfid oxydiert. Dies wiederholt sich dann so lange, bis der Gesamtschwefel als H<sub>2</sub>S abgespalten ist.

mit 25 cm<sup>3</sup> 4%iger KMnO<sub>4</sub>-Lösung kalt stehen und kochte schließlich unter Rückfluß noch 1 h, wobei man etwa alle 5 min kleine Mengen Permanganat bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe zufügte. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde die Permanganatlösung von Anfang an tropfenweise zur kochenden Disulfidlösung zugegeben. Schließlich säuerte man in allen Ansätzen mit 2 n-HCl an, kochte den Chlorüberschuß weg und fällte die entstandene Schwefelsäure in üblicher Weise mit BaCl<sub>2</sub>.

Für **Makrobestimmungen** von Schwefel in organischen Substanzen wird heute allgemein die *Carius-Methode* als das zuverlässigste Verfahren angesehen. Sie beherrscht deshalb noch viele Laboratorien, in denen gelegentlich Schwefelanalysen durchgeführt werden müssen. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die *Carius-Methode* umständlich, zeitraubend und daher besonders für Reihenversuche höchst ungeeignet und kostspielig ist. Andererseits erfreut sich die Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom aus verschiedenen Gründen keiner großen Beliebtheit.

Nun haben aber *W. Grote* und *H. Krekeler*<sup>8)</sup> im Jahre 1933 zur Ermittlung des Schwefelgehaltes aller verbrennlichen festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen eine zweckmäßige Apparatur angegeben. Die Apparatur ist zunächst zur Bestimmung von Schwefel in Ölen und Teeren entwickelt worden und fand daher vor allem in Kreisen der Erdölindustrie Eingang<sup>9)</sup>. Vielleicht liegt hierin der Grund, warum sie bis jetzt, obwohl sie den bisherigen Verfahren gegenüber einen wesentlichen Fortschritt bringt, in den wissenschaftlichen Laboratorien so wenig benutzt wird. Wir stellten uns die Aufgabe, die Brauchbarkeit der Methode von *Grote* und *Krekeler* an einer Reihe von Beispielen zu überprüfen.

Die Substanzen werden bei dieser Methode zumeist im Luftstrom in einem auf eine Strecke von etwa 70 mm beheizten Quarzrohr, in das im eigentlichen Verbrennungsraum zwei Quarzfilterplatten und davor eine durchlochte Klarquarzplatte eingeschmolzen sind, rückschlagsicher verbrannt<sup>10)</sup>. Die nicht ganz einfache vollständige Absorption von Schwefeltrioxyd gelingt durch eine besonders konstruierte Vorlage mit eingeschmolzenem Glasfilter, in welchem auch bei einem lebhaften Luftstrom die hydratisierten Schwefeltrioxydteilchen völlig aggregiert werden. Im Prinzip ist die Apparatur aus der im nächsten Abschnitt besprochenen Mikroausführung erkennbar (Abb. 1).

Die Leistungsfähigkeit der Methode war zunächst an Substanzen auszuprobieren, die einen hohen Schwefelgehalt besitzen und die nicht unzersetzt in den Verbrennungsraum hineindestilliert werden können. Ferner sind dann auch schwer verbrennbare Naturstoffe mit nur geringem Schwefelgehalt analysiert worden. Gerade die große Klasse von Disulfiden<sup>11)</sup> bot in dieser Beziehung jede gewünschte Möglichkeit. *Grote* und *Krekeler* haben solche Verbindungen nicht untersucht. Die Methode bewährte sich in allen Fällen sehr gut. Um ein einwandfreies Gelingen der Verbrennungen zu gewährleisten, seien noch die folgenden **ergänzenden Bemerkungen** gemacht.

Der Luftstrom ist in dem Maße, wie sich die Substanz zersetzt, zu regeln. Selbstverständlich muß immer genügend Sauerstoff vorhanden sein, damit ein rußfreies Verbrennen erfolgt. Wir verbrennen i. allg. in einem nicht zu lebhaften Luftstrom. Es darf aber kein Schwefelwasserstoff durchschlagen. Die Verbrennung benötigt nur sehr kurze Zeit; diese kann aber von Substanz zu Substanz verschieden sein und richtet sich in erster Linie nach der Art der Zersetzung. Manche Verbindungen, wie z. B. Di- und Tetraphenyldithiodiglykolsäure und die entsprechenden Sulphydrylverbindungen, neigen zur Verpuffung. In solchen Fällen ist beim Erhitzen besonders vorsichtig zu verfahren. Man erhält aber dann auch hier stets richtige Ergebnisse. Während der Analyse scheidet sich im kälteren Teil des Quarzrohres hinter dem glühenden Rohrstück eine mitunter recht erhebliche SO<sub>3</sub>-Haut ab. Dieses kondensierte Schwefeltrioxyd treibt man nach der vollständigen Verbrennung der

Substanz durch ziemlich kräftiges Erhitzen in die Vorlage. Dabei muß auch die Schliffverbindung des Quarzrohres mit der Vorlage vorsichtig erhitzt werden, da sich gerade im Quarzschliff erhebliche Mengen von Schwefeltrioxyd kondensieren können. Das Erhitzen setzt man so lange fort, bis keine SO<sub>3</sub>-Nebel mehr in die Vorlage übertreten. Unsere Schliffe haben bisher das Erhitzen in zahlreichen Analysen ohne Schaden ertragen, sie müssen nur noch heiß auseinandergenommen werden. Beim Erkalten verklemmen sie und können leicht springen. Das Auseinandernehmen der Apparatur darf natürlich erst dann geschehen, wenn alles Schwefeltrioxyd in der Vorlage absorbiert ist. Unter Umständen läßt sich das Übertreiben des SO<sub>3</sub> durch mehrfaches Ausspülen des Quarzrohres mit Wasser ersetzen, wenn man die dadurch bedingte Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens bei der Schwefelsäurebestimmung mit in Kauf nimmt.

Eine Auswahl der von uns analysierten Verbindungen zeigt Tab. 2. Auch Naturstoffe, wie Keratine und deren Abbauprodukte sowie Papainpräparate, lassen sich glatt verbrennen. Besonders hingewiesen sei auf die rasche und glatte Bestimmbarkeit von Schwefel in Schafwolle, was uns wegen der Wichtigkeit der Schwefelbindung für den Strukturaufbau dieses Keratins von Interesse erscheint. Diese Naturprodukte blähen sich beim Erhitzen im Rohr stark auf, verschwelen, und das Quarzrohr beschlägt sich mit einem teerartigen Rückstand, der tüchtig durchgeglüht werden muß<sup>12)</sup>. Die bei solchen Stoffen anfallende Asche kann sulfathaltig sein und darf daher nicht verworfen werden<sup>13)</sup>.

Besonders vorteilhaft ist, daß bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen die Bestimmung der Schwefelsäure maßanalytisch vorgenommen werden kann. Am besten engt man hierzu die Flüssigkeit (rund 250 cm<sup>3</sup>) auf ein kleineres Volumen ein (etwa 40 cm<sup>3</sup>)<sup>14)</sup>. Wenn Stickstoff oder Halogene vorhanden sind, ermittelt man die Schwefelsäure gravimetrisch. Bei Einzelbestimmungen kommt man am raschesten mit Bariumsulfatfällungen zum Ziel. Für Reihenuntersuchungen mag die Fällung als Benzidinsulfat, das sich wesentlich leichter und rascher als Bariumsulfat filtrieren läßt, geeigneter sein<sup>15)</sup>. Die Konzentration der Schwefelsäure soll etwa 50 mg in 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit betragen. Man fällt dann kalt mit 10–20 cm<sup>3</sup> einer Benzidinchlorhydratlösung nach *A. Friedrich* und *E. Bauer*<sup>16)</sup>. Schon nach 30 min kann das Benzidinsulfat am besten unter Verwendung von Jenaer Glasfiltertieglern 10 G 3, 3 G 3 oder 3 G 4 abfiltriert werden. Das Überspülen auf das Filter geht unter Verwendung von abwechselungsweise wenig Wasser und Methanol sehr rasch. Schließlich wird noch mit wenig Wasser und Methanol nachgewaschen und der Filtertiegel bei 105° 1 h getrocknet.

Die Apparatur kann auch sehr gut für halbmikroanalytische Zwecke benutzt werden. Allerdings ist dabei ein etwas kleineres Absorptionsgefäß vorteilhafter, das von dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen. auf unsere Veranlassung hin angefertigt wurde. Es wird oberhalb und unterhalb des Glasfilters mit je etwa 5 cm<sup>3</sup> 5%igem, säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd gefüllt. Nur in den Raum unter der Filterplatte kommen zu etwa zwei Drittel Glaskugeln<sup>17)</sup>. Bei Verwendung dieser kleineren Vorlage ist auch der Tropfenfänger gut nach beendeter Verbrennung durchzuspülen.

Nach den günstigen Ergebnissen mit der Apparatur von *Grote* und *Krekeler*<sup>18)</sup> entstand in uns der Wunsch,

<sup>12)</sup> Es kann unter diesen Umständen gelegentlich vorteilhaft sein, der Verbrennungsluft O<sub>2</sub> zuzusetzen.

<sup>13)</sup> Durch getrennte Sulfatbestimmungen in der Asche und in der Vorlage läßt sich sogar ein Überblick über den Gehalt einer Substanz an organisch und anorganisch gebundenem Schwefel erhalten (z. B. beim Papain).

<sup>14)</sup> Als Indikator benutzten wir mit größtem Vorteil bei den Titrationen mit  $\frac{1}{10}$  NaOH den Mischindikator nach *B. Groák*, *Biochem. Z.* **244**, 294 [1932].

<sup>15)</sup> Über die Löslichkeit von Benzidinsulfat vgl. *W. B. Meldrum*, *I. G. Newlin*, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit.* **1**, 231 [1929]; *E. C. Owen*, *Biochemical J.* **30**, 352 [1936].

<sup>16)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **228**, 61 [1934]; 16 g Benzidinchlorhydrat löst man in 200 cm<sup>3</sup> n-HCl und füllt mit Wasser auf 1000 cm<sup>3</sup> auf. Man kann das Reagens auch mit Benzidinsulfat sättigen.

<sup>17)</sup> Zersprungene und rissige Kugeln, die zu Fehlern Anlaß geben können, müssen entfernt werden.

<sup>18)</sup> Dr. H. Senf in der Fa. G. Schuy, Nürnberg-Doos, der von uns auf das Verfahren aufmerksam gemacht wurde, zeigte, daß die Apparatur auch zur Bestimmung von anorganischem Schwefel in Sulfaten (FeSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>) und Sulfiden (FeS) und damit zur Betriebskontrolle der Schwefelkiesröstöfen und des Schwefeleisens in Schwefelsäurefabriken benutzt werden kann. Über diesen wichtigen neuen Anwendungsbereich wird gesondert auf S. 338 berichtet.

<sup>8)</sup> Diese Ztschr. **46**, 106 [1933].

<sup>9)</sup> In der Erdölindustrie Frankreichs ist diese Methode in die offiziellen Vorschriften aufgenommen worden.

<sup>10)</sup> Über Bestimmung von Schwefel in Erdöl und Erdölprodukten durch Verbrennung im Quarzrohr mit einer 2 cm langen Schicht von Quarzstückchen im Luftstrom vgl. *H. Ter Meulen*, *J. Heslinga* in: *Neue Methoden der organischen chemischen Analyse*, Leipzig 1927, S. 37.

<sup>11)</sup> Auch fast alle Eiweißstoffe kann man dazu rechnen!

Tabelle 2.  
S-Bestimmungen mit der Makroapparatur.

Substanz	Einwaage in g	cm <sup>3</sup> n/10 NaOH	% S gef.	% S ber.
Dithiodiglykolsäure .....	0,1078	28,80	35,40	35,20
Diphenyl-dithiodiglykolsäure ..	0,1541	18,34	19,08	19,19
		g BaSO <sub>4</sub>		
Cystin .....	0,0684	0,1389	26,89	26,70
	0,1158	0,2243	26,90	
Cystaminchlorhydrat .....	0,1251	0,2600	28,54	28,48
Dichlor-acetyl-cystin .....	0,0485	0,0584	16,54	16,31
	0,0522	0,0625	16,44	
SH-Glutathion .....	0,1064	0,0608	10,43	10,44
SS-Glutathion .....	0,1251	0,0948	10,41	10,47
Taurin .....	0,1514	0,2824	25,62	25,62
Schafwolle <sup>19)</sup> .....	0,2273	0,0559	3,38	
Keratin aus Schafwolle nach Michaelis <sup>20)</sup> .....	0,1821	0,0477	3,00	
Papain, reines, Witte <sup>21)</sup> .....	0,3163	0,0706	3,07 <sup>22)</sup>	
Papain <sup>23)</sup> .....	0,3047	0,0747	3,37	
		g Benzidin- sulfat		
Schafwolle, 14 Tage mit Wasser gekocht .....	0,2055	0,0483	2,67	
Wasserlöslicher Wollanteil .....	0,4781	0,0878	2,09	
Abbauprodukt aus Woll <sup>24)</sup> .....	0,1270	0,0275	2,46	
Diformyl-cystin .....	0,0620	0,1770	21,86	21,65
Cystinhydantoin .....	0,0714	0,1808	22,16	22,09

das Prinzip dieses Verfahrens für eine **Mikromethode** zu übernehmen. Für Mikroschwefelbestimmungen wird heute i. allg. die Perlenrohrmethode von *Pregl* bevorzugt<sup>25)</sup>. Die Verbrennung zu Schwefeltrioxyd erfolgt hier an zwei Platinkontaktsternen, die stets einer besonderen Wartung bedürfen. Außerdem ist bei diesem Verfahren die verhältnismäßig lange Verbrennungsdauer ein Nachteil; diese ist aber nötig, damit das Schwefeltrioxyd in den wäßrigen Lösungen quantitativ absorbiert wird. So kommt es, daß Verbrennungen im Perlenrohr sehr vorsichtig durchgeführt werden müssen und oft 1 h und länger dauern. Unsere neue Mikromethode ermöglicht dagegen sehr rasche Bestimmungen und erfordert keinerlei Rohrfüllung, die quantitative Absorption des Schwefeltrioxyds ist bei sachgemäßer Bedienung durch die Art der Vorlage gewährleistet. Sie lieferte uns sehr zuverlässige Ergebnisse, und wir glauben, vor allem in der einfacheren und leichteren Handhabung der neuen Mikroapparatur (Abb. 1) gegenüber den bisher bekanntgewordenen Methoden einen Fortschritt erblicken zu können. Mit geringfügigen Änderungen ist sie der Makroapparatur nachgebildet<sup>26)</sup>.

Die Hauptteile sind ein Quarzrohr und eine angeschliffene Absorptionsvorlage. In das Quarzrohr (Länge 450 mm, lichte Weite 12 mm), das auf einem einfachen Gestell mit schwachem Gefälle ruht, sind zwei etwa 35 mm voneinander entfernte Quarzfilterplatten (b und c) und eine Klarquarzscheibe mit einem 3-mm-Loch (a) eingeschmolzen. Das Rohrstück um die Filterplatten wird von einem einfachen mit Asbest ausgekleideten Gehäuse umschlossen, das auf Schienen verschiebbar ist und in welchem auf eine Strecke von etwa 60 mm die Beheizung des Rohres erfolgt<sup>27)</sup>. Die Ab-

sorptionsvorlage, in die eine Glasfilterplatte G 4 mit einer Porenweite von 12  $\mu$  eingeschmolzen ist, wird mittels Normalschliff an das Quarzrohr angeschlossen. Der Raum unter der Filterplatte ist teilweise mit Glaskugeln gefüllt. Die Vorlage enthält 5%iges Wasserstoffsuperoxyd. Durch einen Tropfenfänger wird die Apparatur dann an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Die Regelung des Verbrennungsluftstromes, der zur Reinigung eine kleine Waschflasche mit KOH passiert, erfolgt mittels einer Klemmschraube (e).

Zur Verbrennung schließt man das Absorptionsgefäß durch vorsichtiges Ineinanderdrehen der trockenen und kalten Schiffe an das Quarzrohr an und schiebt das Porzellanschiffchen mit der Substanz bis auf etwa 1–2 cm vor die Klarscheibe (a). Die Einwaage, die sich naturgemäß nach dem Schwefelgehalt der Substanz richtet, ist die bei der *Pregl'schen* Perlenrohrmethode übliche; i. allg. wählt man 4–8 mg, bei sehr geringem S-Gehalt entsprechend mehr<sup>28)</sup>. Es kann nun langsam bereits mit dem Erhitzen des Rohres unter dem Ofenaufsatz begonnen werden. Anschließend füllt man 4 cm<sup>3</sup> 5%iges saurefreies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in die Vorlage, drückt diese langsam mit einem kleinen Gummigebläse durch die Glasfritte in die untere Hälfte und füllt nochmals 4 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> über die Filterplatte. Jetzt wird der bereits an die Wasserstrahlpumpe mit ziemlich gedrosselter Klemmschraube angeschlossene Tropfenfänger aufgesetzt und das Quarzrohr sofort mit einem durch eine auf das Rohr aufgeschobene Asbestplatte (d) geschützten Korken mit der Waschvorrichtung für die Verbrennungsluft verbunden. Der Luftstrom wird so eingestellt, daß etwa 4–6 Blasen pro Sekunde durch die Waschflasche perlen<sup>29)</sup>. Nachdem das Quarzrohr zwischen den Fritten rotglühend geworden ist, kann mit dem Erhitzen der Substanz begonnen werden. Die Schnelligkeit des Erhitzens

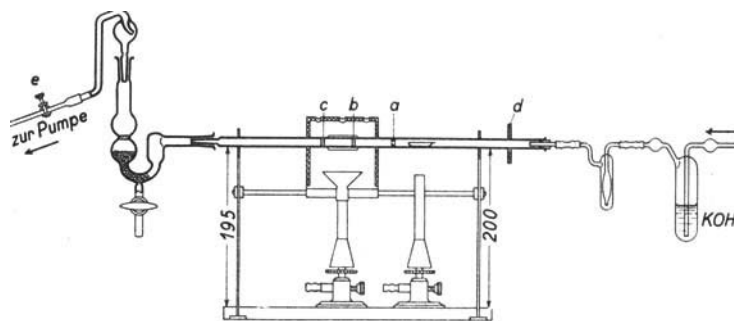


Abb. 1.

hängt ganz von der Art der Substanz ab. Das Schiffchen wird mit ganz kleiner Flamme, am vorderen Ende beginnend, angeheizt. Schmelzbare Substanzen werden zunächst flüssig und destillieren dann ab oder zersetzen sich. Nicht destillierbare Verbindungen verkohlen, und hieran kann man den Gang der Verbrennung sehr gut verfolgen. Bei Substanzen, die sich nicht so zersetzen, legt man in den vorderen Teil des Schiffchens einige Kriställchen von Rohrzucker, der dann auch verkohlt. Auf keinen Fall darf es vorkommen, daß die Substanz „durchschlägt“, d. h., daß sich Kohlenstoff oder teerartige Produkte nach der Verbrennungszone abscheiden<sup>30)</sup>. Stets muß völlige Oxydation zwischen den Quarzfritten erfolgen. Die Dauer der Verbrennung ist daher von Fall zu Fall verschieden, i. allg. ist diese aber in etwa 15 min beendet. Am Schluß wird das Quarzrohr bis zum Ofenaufsatz hin mit voller Flamme gut durchgeglüht. Während der Verbrennung kondensiert sich im hinteren Teil des Rohres Schwefeltrioxyd. Daher muß auch hier durchgeglüht werden. Am Wandern der SO<sub>3</sub>-Haut kann man deutlich beobachten, wie das SO<sub>3</sub> langsam in die Vorlage getrieben wird. Es ist notwendig,

<sup>28)</sup> Flüssigkeiten sind wie üblich in Capillaren einzuwiegen. Bei Verwendung von KClO<sub>3</sub> als Treibmittel ist die Schwefelsäure stets gravimetrisch zu bestimmen.

<sup>29)</sup> Die Anwesenheit von genügend O<sub>2</sub> ist eine selbstverständliche Voraussetzung. Daher darf der Luftstrom nicht zu langsam sein. Dieser richtet sich im übrigen ganz nach dem Tempo der Verbrennung. Bei zu langsamer Strömungsgeschwindigkeit traten im Verbrennungsraum dichte weiße Nebel auf, und die Ergebnisse lagen durchweg zu tief.

<sup>30)</sup> In solchen Fällen ist dann das ganze Rohr im Luftstrom gut durchzuglühen und die Vorlage auszuspülen.

<sup>19)</sup> Die Rohwolle ist gewaschen, entfettet und mechanisch von Verunreinigungen befreit worden. Bei den Wollpräparaten sind von den Einwaagen Feuchtigkeits- und Aschegehalt abgezogen.

<sup>20)</sup> J. biol. Chemistry 112, 361 [1935].

<sup>21)</sup> Wir danken auch an dieser Stelle der Fa. Fr. Witte, Rostock, herzlich für das überlassene Papain.

<sup>22)</sup> Organischer und anorganischer Schwefel.

<sup>23)</sup> Dargestellt aus frischem Milchsaft der Carica papaya.

<sup>24)</sup> Erhalten mit Natronlauge.

<sup>25)</sup> Vgl. F. Pregl-H. Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1935, Verlag J. Springer, S. 142; A. Friedrich: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Leipzig und Wien 1933, Verlag Deuticke, S. 104.

<sup>26)</sup> Die Apparatur ist im Handel.

<sup>27)</sup> Der Ofenaufsatz ist zur Beobachtung der Verbrennungszone mit einem Sehschlitz versehen, der nach einem Vorschlag von Dr. Grote zweckmäßigerweise mit Marienglas verkleidet werden kann.

auch die Schliffverbindung zu erhitzen, was aber ohne jeden Schaden (natürlich bei einiger Vorsicht!) geschehen kann. Das Erhitzen kann beendet werden, wenn keine  $\text{SO}_3$ -Nebel mehr in das Absorptionsgefäß übertreten. Sind auch in der unteren Kugel der Vorlage keine  $\text{SO}_3$ -Nebel mehr zu sehen, so werden Absorptionsgefäß und Quarzrohr auseinandergenommen. Dies muß aber noch heiß geschehen, weil sonst die Schiffe verkleben.

Die Absorptionsvorlage wird nun entleert und mit dem Tropfenfänger etwa 3mal unter Zuhilfenahme eines Gummigebläses gut ausgewaschen. Das Volumen der so erhaltenen Lösung beträgt 40–50  $\text{cm}^3$ . Wenn die Substanz weder Stickstoff noch Halogene enthielt, titriert man die heiße Lösung wie üblich mit  $\frac{1}{100}$  NaOH unter Verwendung des Indicators von *Grodh* (l. c.).

Die gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure führten wir nach dem Vorschlag von *R. Guillemet*<sup>21)</sup> durch Fällung mit Benzidin durch. Inzwischen wiesen auch *C. Weygand* und *H. Hennig*<sup>22)</sup> auf die Vorteile dieser Fällungsform hin. Zu diesem Zweck muß auf etwa 5  $\text{cm}^3$  eingengt werden. Dann fällt man kalt mit 2,5  $\text{cm}^3$  Benzidinchlorhydrat-Lösung nach *Friedrich* (l. c.) oder mit 1–2  $\text{cm}^3$  der Lösung von *Guillemet* (l. c.)<sup>23)</sup>. Nach  $\frac{1}{2}$  h<sup>24)</sup> sammelt man den Niederschlag am besten auf einem Glasfilter. Recht geeignet dazu erwiesen sich der Glasfiltertiegel 63 a G 4 oder, wenn man automatisch absaugen will, die Mikroglasfilternutsche 154 G 3 der Fa. Schott & Gen. in Jena. Das Nachspülen des Gefäßes und das Waschen auf dem Filter geschieht 2–3 mal tropfenweise nacheinander mit Wasser (10–20 Tropfen) und Methanol (20–40 Tropfen)<sup>25)</sup>.

Es besteht keinerlei Schwierigkeit, die Mikroapparatur auch zur Ausführung von Halbmikrobestimmungen zu verwenden<sup>26)</sup>.

<sup>21)</sup> Bull. Soc. chim. France 51, 1611 [1932].

<sup>22)</sup> Chem. Fabrik 9, 8 [1936].

<sup>23)</sup> 5 g Benzidin in 40  $\text{cm}^3$  n-HCl lösen und mit Wasser auf 250  $\text{cm}^3$  auffüllen.

<sup>24)</sup> Längeres Stehenlassen führt zu einer Braunfärbung des Benzidinsulfates und damit zu zu hohen Werten.

<sup>25)</sup> Zuerst mit Wasser waschen!

<sup>26)</sup> Ihre Eignung für Mikrohalogenbestimmungen wird noch geprüft.

Tabelle 3. S-Bestimmungen mit der Mikroapparatur<sup>27)</sup>.

Substanz	Einwaage in mg	$\frac{\text{cm}^3}{100}$ NaOH	% S gef.	% S ber.
Sulfonal .....	3,651	6,397	28,09	28,09
	4,381	7,661	28,08	
Dithio-dihydracrylsäure .....	4,225	8,013	30,40	30,50
	4,202	8,002	30,60	
Tetramethyl-dithio-diglykolsäure .....	4,137	6,995	27,10	26,92
Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure .....	7,160	5,976	13,38	13,19
Thioglykolsäure .....	6,118	13,20	34,60	34,81
		mg Benzidin-sulfat		
Dithio-dihydracrylsäure .....	8,481	22,834	30,59	30,50
	8,552	23,050	30,62	
Cystin .....	5,010	11,785	26,72	26,70
	4,760	11,285	26,93	
SH-Glutathion .....	10,151	9,949	10,46	10,44
	8,872	8,292	10,62	
Cysteinchlorhydrat .....	4,327	7,048	18,51	18,26
Cystaminchlorhydrat .....	4,877	12,340	28,75	28,48
Methionin <sup>28)</sup> .....	4,716	8,970	21,61	21,49
		$\frac{\text{cm}^3}{100}$ NaOH		
Diphenyl-thioglykolsäure .....	40,5	3,315	13,12	13,13
Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure .....	43,7	3,57	13,10	13,19
		mg BaSO <sub>4</sub>		
Methionin .....	48,65	75,9	21,43	21,49
Di-(carboxäthylanilid)-o,o'-disulfid .....	43,9	51,6	16,14	16,34

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die vorliegenden Untersuchungen durch Überlassung einer Mikrowaage. Besonders aber hat das Jenaer Glaswerk Schott & Gen. unter Vermittlung von Dr. P. H. Prausnitz uns in jeder Hinsicht unterstützt. Wir möchten für diese Unterstützungen auch hier unseren Dank aussprechen. Herr *Jarczynski* dankt ferner für ein Stipendium aus der I. G.-Chemikerhilfe<sup>29)</sup>. [A. 40.]

<sup>27)</sup> Einige Verbrennungen stammen von Dr. *Eck*, Dr. *Ludwig*, *M. Fischer* u. *Th. Horning*.

<sup>28)</sup> In freundlicher Weise überlassen von Herrn *C. S. Marvel*, Illinois (U. S. A.).

<sup>29)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Wegen der zerstörenden Wirkung von Phosphorsäure und Phosphaten auf Quarz (vgl. *P. H. Prausnitz*: Glas- u. keramische Filter, Leipzig 1933, S. 42) ist bei der Analyse P-haltiger Substanzen Vorsicht geboten. Bei nicht flüchtigen Substanzen wird man zweckmäßig ein Schutzrohr aus Quarz zur Aufnahme des Schiffchens verwenden.

## Über die quantitative Bestimmung von Schwefel und Chlor in verbrennlichen Stoffen

Von Dr. HEINZ KREKELER

I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Oppau

Eingeg. 20. März 1937

Die vorstehende Veröffentlichung von *Schöberl*, in der das von *Grote* und mir entwickelte Schwefelbestimmungsverfahren<sup>1)</sup> auf die Mikromethodik ausgedehnt wird, gibt Veranlassung zu einem kurzen Hinweis auf einige praktische Erfahrungen, die im Laufe der Jahre gemacht wurden.

Ungenügende Beheizung des Raumes zwischen den beiden Quarzfilterplatten ist häufig Ursache von Fehlergebnissen, die als solche nicht ohne weiteres zu erkennen ist. Bei Heizgas mit geringerem Heizwert sind deshalb unbedingt zwei mit den oberen Enden gegeneinander geneigte Brenner an dieser Stelle zu verwenden.

Wie mehrfach bemerkt werden konnte, ist verhältnismäßig wenig bekannt, daß sich die Apparatur genau so gut zur Bestimmung von Chlor wie zu der von Schwefel verwenden läßt. Man hat dabei nicht nur den Vorteil, das Einschmelzrohr zu sparen, sondern auch den einer wesentlichen Zeitersparnis. Das Analysenergebnis steht schon nach kurzer Zeit zur Verfügung, und zwar namentlich dann, wenn man das Chlor nach der Verbrennung nicht gewichts-, sondern maßanalytisch bestimmt. Man absorbiert

das Chlor dazu, wie in der Veröffentlichung von *Grote* und *Krekeler* (l. c.) angegeben, in alkalischer Natriumsulfatlösung, säuert mit verd. Schwefelsäure an, erwärmt, bis kein Schwefeldioxydgeruch mehr wahrzunehmen ist, und versetzt mit konzentrierter Salpetersäure. In der so vorbereiteten Lösung bestimmt man das Chlorid durch Fällern mit überschüssigem Silbernitrat und titriert dann zurück mit Rhodanid nach *Volhard*. Diese Methode hat sich in der von *H. und W. Biltz*<sup>2)</sup> angegebenen Form ausgezeichnet bewährt. Es ist dabei unbedingt zu empfehlen, den Chlorsilberniederschlag abzufiltrieren und das Filtrat zu titrieren.

Auf diese Weise kann man z. B. noch Spuren von Chlor bzw. Chlorverbindungen in Gasen bestimmen, indem man das Gas aus einem kleinen, 1 l fassenden Gasbehälter über einen Blasenähler und zur Sicherung gegen Explosionen durch ein mit einem Drahtnetz gefülltes Glasrohr der Apparatur zuführt und es kurz vor dem Eintritt in diese mit gereinigter Verbrennungsluft mischt. In 1 l Gas wurde so noch 0,01% Cl bestimmt. [A. 42.]

<sup>2)</sup> *H. Biltz* und *W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig 1930, Seite 137.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 46, 106 [1933].