

auch die Schliffverbindung zu erhitzten, was aber ohne jeden Schaden (natürlich bei einiger Vorsicht!) geschehen kann. Das Erhitzen kann beendet werden, wenn keine SO_3 -Nebel mehr in das Absorptionsgefäß über treten. Sind auch in der unteren Kugel der Vorlage keine SO_3 -Nebel mehr zu sehen, so werden Absorptionsgefäß und Quarzrohr auseinander genommen. Dies muß aber noch heiß geschehen, weil sonst die Schritte verklemmen.

Die Absorptionsvorlage wird nun entleert und mit dem Tropfenfänger etwa 3mal unter Zuhilfenahme eines Gummiblases gut ausgewaschen. Das Volumen der so erhaltenen Lösung beträgt 40—50 cm³. Wenn die Substanz weder Stickstoff noch Halogene enthält, titriert man die heiße Lösung wie üblich mit $n/100$ NaOH unter Verwendung des Indicators von *Groák* (l. c.).

Die gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure führten wir nach dem Vorschlag von *R. Guillemet*³¹⁾ durch Fällung mit Benzidin durch. Inzwischen wiesen auch *C. Weygand* und *H. Hennig*³²⁾ auf die Vorteile dieser Fällungsform hin. Zu diesem Zweck muß auf etwa 5 cm³ eingeeigt werden. Dann fällt man kalt mit 2,5 cm³ Benzidinchlorhydrat-Lösung nach *Friedrich* (l. c.) oder mit 1—2 cm³ der Lösung von *Guillemet* (l. c.)³³⁾. Nach $1/2$ h³⁴⁾ 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)³⁵⁾.

Es besteht keinerlei Schwierigkeit, die Mikroapparatur auch zur Ausführung von Halbmikrobestimmungen zu verwenden³⁶⁾.

³¹⁾ Bull. Soc. chim. France 51, 1611 [1932].

³²⁾ Chem. Fabrik 9, 8 [1936].

³³⁾ 5 g Benzidin in 40 cm³ n-HCl lösen und mit Wasser auf 250 cm³ auffüllen.

³⁴⁾ Längeres Stehenlassen führt zu einer Braunfärbung des Benzidinsulfates und damit zu zu hohen Werten.

³⁵⁾ Zuerst mit Wasser waschen!

³⁶⁾ Ihre Eignung für Mikrohalogenbestimmungen wird noch geprüft.

Tabelle 3. S-Bestimmungen mit der Mikroapparatur³⁷⁾.

Substanz	Einwaage in mg	cm ³ $n/100$ NaOH	% S gef.	% S ber.
Sulfonal	3,651 4,381	6,397 7,061	28,00 28,03	28,00
Dithio-dihydracrylsäure	4,225 4,202	8,013 8,002	30,40 30,60	30,50
Tetramethyl-dithio-diglykolsäure	4,137	6,095	27,10	26,92
Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure	7,160	5,976 13,20	13,38 34,60	13,19 34,81
Thioglykolsäure	6,118	mg Benzidin-sulfat		
Dithio-dihydracrylsäure	8,481 8,552	22,834 23,050	30,59 30,62	30,50
Cystin	5,010	11,785	26,72	26,70
	4,760	11,285	26,93	
SH-Glutathion	10,151	9,849	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 ³⁸⁾	4,716	8,970	21,61	21,49
		cm ³ $n/100$ NaOH		
Diphenyl-thioglykolsäure	40,5	8,815	13,12	13,13
Tetraphenyl-dithio-diglykolsäure	43,7	3,57	13,10	13,19
		mg BaSO ₄		
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.-Chemikerhilfe³⁹⁾.

[A. 40.]

³⁷⁾ Einige Verbrennungen stammen von Dr. Eck, Dr. Ludwig, M. Fischer u. Th. Hornung.

³⁸⁾ In freundlicher Weise überlassen von Herrn C. S. Marvel, Illinois (U. S. A.).

³⁹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Wegen der zerstörende 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

Eingeeg. 20. März 1937

Die vorstehende Veröffentlichung von *Schöberl*, in der das von *Grote* und mir entwickelte Schwefelbestimmungsverfahren¹⁾ 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 Fällen mit überschüssigem Silbernitrat und titriert dann zurück mit Rhodanid nach *Volhard*. Diese Methode hat sich in der von *H. und W. Biltz*²⁾ angegebenen Form ausgezeichnet bewährt. Es ist dabei unbedingt zu empfehlen, den Chlor-silberniederschlag 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 Blasenzähler 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.]

¹⁾ H. Biltz und W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig 1930, Seite 137.

²⁾ Diese Ztschr. 46, 106 [1933].