

## Eine neue, einfache Mikromethode zur Bestimmung von Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischem und anorganischem Material

Von Dr. rer. nat. habil. KARL BÜRGER, Organ.-Chem. Institut, T. H. München

In der Nummer 35/37 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> wurde eine Mikromethode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung beschrieben. Dabei wurde darauf hingewiesen, daß die heute bekannten und gebräuchlichen Mikro-Schwefelbestimmungsmethoden wohl zuverlässig und hinreichend genau die quantitative Bestimmung dieses Elementes gestatten, jedoch größtenteils hinsichtlich ihrer allgemeinen Anwendbarkeit einigen Beschränkungen unterliegen. Hinzu kommt das Bedürfnis nach einer Methode, die zur Analyse einer Reihe bestimmter Verbindungen, bei der bisher alle diese Methoden keine befriedigenden Resultate ergaben, geeignet wäre. Es wurden deshalb einige chemische Reaktionen ohne Gebrauch eines Katalysators auf ihre Verwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung von Schwefel geprüft, wobei die große Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle Kalium und Natrium mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen für die quantitative Bestimmung dieser Elemente ausgewertet wurde. Für den qualitativen Nachweis des Schwefels<sup>2)</sup> und des Stickstoffes<sup>3)</sup> sind sie seit langem in Gebrauch. Es konnte so eine Methode geschaffen werden, die in der Art, der Einfachheit und der Schnelligkeit der Durchführung alle bisher bekannten Methoden bedeutend übertrifft und dabei die Bestimmung der genannten Elemente in Verbindungen erlaubt, die nach den bisherigen Methoden nicht möglich war. Sie gestattet die Ermittlung von Schwefel, Chlor, Brom und Jod in allen auch anorganischen Verbindungen ebenso wie die quantitative Bestimmung von Spuren dieser Elemente selbst noch in Einwaagen von 10 mg und ermöglicht so die Bestimmung von Schwefel in Naturstoffen mit viel Ballastsubstanz, wie Wolle, Bakterienstoffe, Mehl, Hefe u.a. Irgendwelche die Reaktion störenden Elemente oder Reaktionsprodukte der Analysesubstanz konnten bislang nicht gefunden werden, und die Ergebnisse aus einer großen Zahl von Testsubstanzen verschiedenster Konstitutionen lassen erwarten, daß die Methode für die Analyse aller bekannten Verbindungstypen dieser Elemente geeignet ist. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich nicht nur auf organische Verbindungen, sondern auch auf jede anorganische Substanz. Als Beispiel mag von Bedeutung sein, daß es nunmehr in kürzester Zeit gelingt, den Schwefelgehalt von Sulfaten, Thiosulfaten, Persulfaten usw. quantitativ zu ermitteln. Es bleibt überdies weiteren Versuchen vorbehalten, ob es darüber hinaus nicht möglich sein könnte, die Reaktionsfähigkeit des Kaliums zur quantitativen Bestimmung weiterer Elemente, wie Selen, Tellur, Arsen und Fluor, auszuwerten. Es konnte somit erstmalig eine Mikrobestimmungsmethode entwickelt werden, die, abgesehen davon, daß man sie praktisch ohne jede Apparatur vornehmen kann, unter Ausnutzung einer einzigen Reaktion die Bestimmung von vier Elementen sowohl in organischen als auch in anorganischen Verbindungen erlaubt. Dabei liegen die Analysenwerte stets gut innerhalb der konventionellen Fehlergrenze, während die Methode selbst ein bisher in der Mikroelementaranalyse nicht erreichtes Mindestmaß von Zeit erfordert.

### Grundlagen der Methode.

Die Eigenart der Methode in apparativer Hinsicht wie die Art der Ausführung ist durch ihre theoretische Grundlage gegeben. Bediente man sich bisher bei den bekannten Methoden vornehmlich der Umsetzungen der einzelnen Elemente in der Gasphase bzw. im flüssigen Medium, so wird hier die große Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle Kalium und Natrium mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod analytisch ausgewertet. Der Beginn der Reaktion setzt in den meisten Fällen bei der Schmelztemperatur dieser Metalle ein. Dabei werden die genannten Elemente ionogen an das Kalium bzw. Natrium gebunden und als deren Alkalisalze abgeschieden. Diese werden dann in Wasser aufgenommen und ihre Menge im

Falle der Bestimmung von Schwefel jodometrisch, für die Bestimmung von Chlor und Brom fällungsanalytisch und für die Jodbestimmung argentometrisch ermittelt.

Da nach den bisherigen Versuchen dem Kalium gegenüber dem Natrium der Vorzug zu geben ist, wurde das nachher beschriebene Verfahren allein auf die Verwendung von Kalium abgestimmt. Zur Frage des Chemismus der Reaktion von geschmolzenem Kalium mit den genannten Elementen und ihrer allgemeinen Durchführbarkeit für Mikroanalysen sei festgestellt, daß bestimmte für Kalium charakteristische chemische Eigenschaften sich gerade für diesen Zweck vorteilhaft erweisen. Von diesen ist an erster Stelle das durch die starke Affinität zu Sauerstoff bedingte Reduktionsvermögen zu nennen. Besonders auffällig tritt dieses bei folgendem Versuch hervor: Schmilzt man eine geringe Menge Kaliumsulfat mit einem geringen Überschuß an Kalium im Stickstoffstrom zusammen, so entstehen daraus quantitativ Kaliumsulfid und Kaliumsauerstoffverbindungen. Welcher Natur diese sind, wurde nicht untersucht, da sie weiter nicht von Belang erscheinen. Vermutlich wird vornehmlich Kaliumdioxid als stabilste derartige Verbindung entstehen. Diese Reaktion und ihr überraschendes Ergebnis waren im übrigen der Anlaß zur Ausarbeitung der Schwefelbestimmung auf diesem Wege auch für anorganische Verbindungen, nachdem in einem weiteren Versuch festgestellt werden konnte, daß selbst konz. Schwefelsäure dieselbe Reaktion eingeht, wenn man sie im Stickstoffstrom in geschmolzenes Kalium destillieren läßt. Auf dieselbe Art gelingt auch die Bestimmung von Schwefel in Thiosulfaten, Persulfaten und anderen anorganischen Schwefelverbindungen. Damit war der Beweis gegeben, daß die Art der Bindung und die Wertigkeit des Schwefels von keinerlei störendem Einfluß auf die Bestimmung sein kann und daß demnach auch der Schwefel in allen organischen Substanzen einer Bestimmung auf diese Art zugänglich sein muß. Die diesbezüglich unternommenen Versuche ergaben die Bestätigung hierfür. Bereits aus diesen Versuchen ergibt sich gegenüber den Methoden, die die Oxydation des Schwefels zu Schwefeltrioxyd zur Grundlage haben, ein Vorteil, da diese Verfahren bei der Analyse von Verbindungen mit Schwefel in sulfidischer Bindung wie Cystin, Cystein, Mercaptanen, Glutathion u. a. mitunter recht unzuverlässige Analysenzahlen liefern. Dem Gelingen der Methode kommt weiterhin sehr zustatten, daß Kalium weder mit Stickstoff noch mit Kohlenstoff unter Bildung von Nitriden bzw. Carbiden reagiert, die die jodometrische Titration des Kaliumsulfids stören würden.

Am Beispiel der Analyse von p-Toluol-sulfochlorid konnte ferner festgestellt werden, daß die Anwesenheit von Halogenen weder die Reaktion des Schwefels mit Kalium noch die jodometrische Bestimmung stört, daß vielmehr das gleiche Verfahren zur Bestimmung der Halogene in organischen wie in anorganischen Körpern verwendet werden kann. Eine große Zahl von Testanalysen verschiedensten Typs bewies ihre Anwendbarkeit auf breiter Basis. Chlor, Brom und Jod werden quantitativ in die betreffenden Kaliumsalze übergeführt, welche dann in bekannter Weise volumetrisch ermittelt werden. Für die Art der Durchführung des Aufschlusses gilt allgemein dasselbe wie für die Bestimmung des Schwefels. Bei stickstoffhaltigen organischen Halogenverbindungen<sup>4)</sup> sowie Substanzen, die mit Kalium äußerst labile und unter heftigen Explosionen zerfallende Körper bilden, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Hexachloräthan, Trichloräthylen u. a. m., verbietet sich die Verwendung von Kalium. In diesen Fällen gelingt die Analyse zufriedenstellend mit Natrium. Die Bildung von Cyanid ist dabei so gering, daß sie als innerhalb der Fehlergrenze liegend unberücksichtigt bleiben darf, während bei der Analyse der vorher genannten Verbindungen die Reaktion bedeutend milder einsetzt. Die Versuche in dieser Richtung sind zurzeit noch nicht abgeschlossen.<sup>1)</sup> Es wird darüber in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

<sup>1)</sup> K. Bürger, *Angew. Chem.* 54, 392 [1941].

<sup>2)</sup> Vohl, *Dinglers polytechn.* J. 168, 40 [1863].

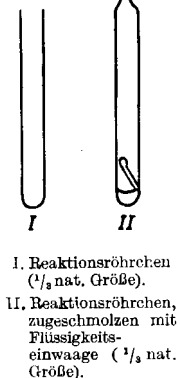
<sup>3)</sup> Lassaigne, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 10, 387 [1843].

Nachdem sich bei diesem Verfahren die Anwendung eines Katalysators erübrigt, fällt auch der Einfluß jener Elemente weg, die bei den Kontaktmethoden inaktivierende und vergiftende Einwirkungen ausüben. Die Analyse arsenhaltiger Verbindungen gelingt sowohl bei der Bestimmung von Schwefel wie von Halogenen ohne weiteres, wie an wiederholten Testanalysen von Natriumsulfoarsenat und Diphenylarsinchlorid belegt werden konnte. Die Art der Durchführung bleibt dabei dieselbe.

Schließlich wurde noch die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung des Schwefels in solchen Stoffen geprüft, die diesen nur in sehr geringer Menge neben viel Ballastsubstanz enthalten. Die Versuche brachten auch hier ein positives Ergebnis. Das Verfahren erfährt dabei nur die Abänderung, daß man die Einwaage rund um das Zehnfache (ungefähr 30–50 mg) und dementsprechend auch die Menge Kalium vergrößert. Die Titration nimmt man in diesen Fällen mit  $\frac{n}{100}$  Lösungen vor, während sonst  $\frac{n}{50}$  Lösungen verwendet werden. Wenn derartige Analysen zur Durchführung kommen, unterlasse man nie, vorher die  $\frac{n}{100}$  Lösungen zu kontrollieren und gegebenenfalls neu einzustellen, denn für die stöchiometrische Stabilität auf längere Dauer ist trotz Beifügen von Inhibitoren, insbes. der Natriumthiosulfatlösung, keinerlei Gewähr gegeben.

### Durchführung der Bestimmung.

Das nachstehend beschriebene Verfahren stellt gegenüber den bekannten Verfahren den Versuch dar, die genannten Elemente in organischen und anorganischen Verbindungen ohne besondere apparative Anordnung quantitativ zu bestimmen. Dieser Versuch darf auf Grund der erhaltenen Ergebnisse als gelungen bezeichnet werden. Die Methode ist praktisch ohne eine Apparatur in dem herkömmlichen Sinn durchführbar. Daraus ergeben sich Vorteile, die sich vornehmlich auf die Analysendauer und die Einfachheit der Durchführung auswirken. Die Genauigkeit der Analyse wird dadurch in keiner Weise beeinträchtigt.



I. Reaktionsröhrchen ( $\frac{1}{8}$  nat. Größe).  
II. Reaktionsröhrchen, zugeschmolzen mit Flüssigkeitseinwaage ( $\frac{1}{8}$  nat. Größe).

Wie jede andere quantitative Methode besteht auch diese aus zwei Abschnitten. Der erste ist die Einwaage und der Aufschluß der Substanz, der zweite die quantitative Ermittlung des Reaktionsproduktes. Die apparative Anordnung ist sowohl zur Bestimmung des Schwefels als auch der Halogene und für flüssige wie feste Körper ein- und dieselbe. Sie besteht einzig und allein aus einem 8 cm langen Röhrchen aus Supremaxglas von 1–1,5 mm Wandstärke und 0,6 cm lichter Weite; der Boden ist gleichmäßig rund geschmolzen (s. Abb.). Die auf den Aufschluß folgende Titration

wird mit Hilfe von Mikrobüretten mit einer Skaleneinteilung von 0,02 cm<sup>3</sup> und automatischer Nullpunkteinstellung vorgenommen.

### Der Aufschluß.

a) Feste Substanzen: Es sei voraus bemerkt, daß die nunmehr beschriebene Arbeitstechnik für alle nach dieser Methode zur Durchführung kommenden Elementbestimmungen dieselbe ist. Die zum Aufschluß nötigen Röhrchen reinigt man in größerer Zahl durch Kochen in verd. Salpetersäure, Waschen in doppelt destilliertem Wasser und Nachspülen mit Spirit, trocknet sie bei 110° im Trockenschrank und bewahrt sie in einer Glasschale mit Deckel, gegen Verstaubung geschützt, neben der Waage auf. Die gereinigten Röhrchen dürfen nicht mehr mit bloßen Händen angefaßt werden. Zur Vornahme der Einwaage legt man ein Röhrchen mit Hilfe einer mit sauberen Gummimanschetten versehenen Pinzette auf die linke Waagschale der Mikrowaage, u. zw. genau in die Mitte. Nach einigen Minuten Wartezeit wägt man es auf 0,001 mg genau. Nun entnimmt man mittels eines Silberspatels aus dem Aufbewahrungsgefäß 1–3 mg Analysensubstanz, nimmt das Reagensröhrchen mit der Pinzette von der Waage, hält es in schwach geneigter Lage und bringt die Substanz unter Vermeidung jeder Wandberührung auf den Boden des Röhrchens, indem man den Spatel auf den Rand des Röhrchens auflegt und ihn wie auf einer Schiene langsam in das Innere schiebt. Zur gleichmäßigen Häufung der Substanz auf dem Boden stößt man das Gefäß mehrere Male leicht auf den Waagentisch, legt es auf die Waagschale und wägt wieder nach einigen

Minuten. Für die Größe der Einwaage ist der ungefähre Prozentgehalt an dem zu analysierenden Element maßgeblich. Man versäume nie, so weit es möglich ist, für jede Substanz Daten über den Schmelz- bzw. Kochpunkt, Molekulargewicht, vermutliche Konstitution, Bindungsverhältnisse, Hygroskopizität, Zersetzlichkeit, Kristallisationsmittel, Lösungsmittel, Trockentemperatur u. a. einzuholen. Nach erfolgter Einwaage nimmt man das Röhrchen, legt es schräg auf eine entsprechende Unterlage und fügt nun mit Hilfe eines Stiehels ein Stückchen blankes Kalium (Natrium für Halogenbestimmungen) von der Größe eines Reiskornes zur Substanz. Bei Körpern mit hohem Schwefel- bzw. Sauerstoff- und Halogengehalt nimmt man zweckentsprechend mehr Kalium (Natrium); die Metalle müssen stets im Überschuß vorhanden sein.

Die Metalle bereitet man sich für diesen Zweck wie folgt vor: Kalium: Von dem in Form von Kugeln im Handel erhältlichen und unter Petroleum aufbewahrten Präparat nimmt man zwei Stück, reinigt sie von dem anhaftenden Petroleum durch mehrmaliges Schütteln und Dekantieren in reinem Ligroin, entfernt in einer Kristallisierschale unter Ligroin mit einem Skalpell die Kruste und gibt sie in einen 200-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen, der mehrmals destilliertes und sorgfältig über Natrium getrocknetes Ligroin (Kp. ~100°) enthält, dem man 2% Amylalkohol beigelegt hat. Nun erwärmt man den offenen Kolben auf einer Heizplatte vorsichtig, bis das Kalium schmilzt (63,5°), setzt den Schliffstopfen locker auf, wobei man durch Einklemmen eines Filtrierpapierstreifens für Ventilierung sorgt, und schüttelt mehrere Male vorsichtig um. Dabei zerteilt sich das Kalium in kleine Kügelchen von annähernd gleichem Durchmesser. Die Größe der Kügelchen hängt von der Art des Schüttelns ab.

Durch die Beifügung von Amylalkohol zum Ligroin wird das Kalium vor äußeren Einflüssen weitgehend geschützt, indem sich seine Oberfläche mit einer dünnen Schicht Kaliumamylat überzieht, die jederzeit leicht abgewischt werden kann.

Natrium: Für die Reinigung des Natriums gilt das für das Kalium Gesagte. Man preßt es in Drahtform in Ligroin und schneidet sich für den jeweiligen Bedarf entsprechend große Stücke ab.

Bevor man die Metalle zur Substanz gibt, trocknet man sie durch kurzes Kneten zwischen zwei Stückchen gehärtetem Filtrierpapier. Nunmehr verdrängt man die Luft aus dem Röhrchen durch vorsichtiges Einleiten von Stickstoff mit Hilfe einer Capillare, zieht das offene Ende des Röhrchens im Gebläse zu einer etwa 10 cm langen gleichmäßig dickwandigen Capillare aus und schmilzt diese zu. Dabei achte man sorgfältig darauf, daß Metall und Substanz keine Erwärmung erfahren. Nun nimmt man das Röhrchen am Ansatz der Capillare zwischen Daumen und Zeigefinger und bringt unter einer ständigen Quirlbewegung das Metall an einer kleinen schwach leuchtenden Flamme zum Schmelzen, indem man das Röhrchen vom capillaren Ende her gegen die Substanz hin erwärmt. In beinahe allen Fällen bemerkt man bereits beim Schmelzen des Metalls das Einsetzen der Reaktion, die sich manchmal unter Aufblähen vollzieht, nie jedoch so heftig wird, daß Verpuffen eintritt. Zu gleicher Zeit treten Zersetzungsgase auf, und es erfolgt Kohlenstoffabscheidung an der Röhrchenwand. Nach Ablauf der ersten Reaktion erhitzt man das Röhrchen in einer etwas volleren Flamme höher, jedoch nicht bis zum Glühen, stellt es dann zum Erkalten ab und öffnet hernach die Capillare durch Hineinhalten in die heiße Bunsenbrennerflamme. Bei offener Capillare erhitzt man schließlich das Röhrchen bis zur schwachen Rotglut und läßt es wieder erkalten.

b) Flüssigkeiten: Flüssigkeiten wägt man in ein Kügelchen ein. Dieses bereitet man sich aus einer Schmelzpunktcapillare, die man am zugeschmolzenen Ende zu einer kleinen Kugel aufbläst (s. Abbildung) und in der Entfernung von 1 cm von der Kugel zu einer Haarcapillare auszieht. Das Einwiegen der Substanz erfolgt auf die übliche Art mit zugeschmolzener Capillare. Nun gibt man in das Reaktionsröhrchen zuerst das Metall, verdrängt die Luft durch Stickstoff, bricht die Capillare des Kügelchens mit der Einwaage 1 cm von dem Kügelchen entfernt ab, läßt dieses mit dem offenen Ende voraus in das Röhrchen gleiten und zieht dieses auf die beschriebene Art zur Capillare aus. Nun hält man das Röhrchen schräg über zwei nebeneinandergestellte Mikrobrenner, bringt zuerst das Metall zum Schmelzen und treibt dann, durch vorsichtiges Schwenken des Röhrchens über der Flamme des zweiten Brenners an der Stelle, an der sich das Kügelchen befindet, die Flüssigkeit langsam in das geschmolzene Metall. Die Umsetzung der Substanz mit dem Kalium (Natrium) vollzieht sich dabei auf dieselbe Art wie bei festen Körpern. Nach Beendigung der ersten Reaktion verfährt man weiter, wie bereits bei der Analyse fester Substanzen beschrieben wurde.

### Die Titration.

Nach dem Aufschluß nimmt man unverzüglich die Titration des entstandenen Kaliumsulfids bzw. der K-Halogenide vor.

a) Bestimmung des Schwefels als K<sub>2</sub>S: Diese erfolgt jodometrisch unter Verwendung von  $\frac{n}{60}$  Kaliumjodatlösung und  $\frac{n}{50}$  Natriumthiosulfatlösung. Für die quantitative Spurenbestimmung von Schwefel dienen  $\frac{n}{100}$  Lösungen. Die Normallösungen bereitet man sich auf bekannte Art und entnimmt sie zur Bestimmung aus Mikrobüretten mit automatischer Nullpunkteinstellung. An weiteren Reagentien benötigt man noch 50%ige Schwefelsäure, eine 10%ige Kaliumjodidlösung und eine 1%ige wässrige Stärkelösung.

Das inzwischen abgekühlte Reagensröhrchen schneidet man mit Hilfe eines Diamanten in zwei ungefähr gleich große Teile, die Capillare nicht mitgerechnet. Nun stellt man sich ein sauberes 100-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkölbchen mit Schliffstopfen bereit, in welches man etwa 40 cm<sup>3</sup> zweimal destilliertes Wasser gegeben hat, und gibt denjenigen Teil des Röhrchens, an dem sich die Capillare befindet, hinein, nachdem man vorher die Capillare in mehrere kleine Teile zerbrochen hat, die man ebenfalls in das Wasser wirft. In den anderen Teil des Röhrchens, in dem sich die zerstörte Substanz und die Reaktionsprodukte befinden, füllt man bis an den Rand aus einer Spritzflasche reinen Alkohol zur Zerstörung des überschüssigen Kaliums, wobei man das Röhrchen mit Hilfe einer Pinzette in den Hals des Kölbchens hält. Sobald die Reaktion beendet ist, läßt man auch diesen Röhrchenteil in das Kölbchen fallen, verschließt es und schwenkt es einige Male um. Hierauf säuert man die Lösung mit 6 cm<sup>3</sup> 50%iger Schwefelsäure an und fügt schnell aus der Bürette ungefähr 6 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{50}$  Kaliumjodatlösung hinzu, verschließt sofort wieder und läßt unter mehrmaligem Umschwenken 3 min stehen. Man bemerkt alsbald die Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, der sich in der Lösung suspendiert. Sodann fügt man 2 cm<sup>3</sup> 10%ige Kaliumjodidlösung hinzu, wartet nochmals 2 min und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat in rascher Tropfenfolge bis zum Hellgelbwerden der Lösung, gibt dann 1 cm<sup>3</sup> 1%ige Stärkelösung hinzu und titriert scharf auf farblos. Der Prozentgehalt an Schwefel errechnet sich aus der Reaktionsgleichung wie folgt:

$$\log \% S = \log \text{cm}^3 \frac{n}{50} \text{KJO}_3 + \log 0,3206 (= \log \text{Atomgew. S}) + (1 - \log \text{Einwaage}).$$

Bemerkung: Die wäßrige Lösung von K<sub>2</sub>S muß vor der Zugabe von KJO<sub>3</sub> angesäuert werden, da infolge der bei der Zersetzung des Kaliumalkoholats stellenweise starken Alkalisierung der Flüssigkeit die Reaktion zwischen K<sub>2</sub>S und KJO<sub>3</sub> gestört und zu hohe Werte erhalten würden.

b) Bestimmung der Halogene als Kaliumhalogenid: Die Arbeitstechnik ist dieselbe wie bei der Bestimmung des Schwefels. Die Titration erfolgt zur Bestimmung von Cl und Br nach *Volhard* und zur Bestimmung von J argentometrisch nach *Fajans-Kolthoff*. Bezüglich der Ausführungsweise siehe<sup>4)</sup>.

Den Prozentgehalt errechnet man folgendermaßen:

$$\% \text{Halogen} = \log \text{cm}^3 \frac{n}{100} \text{AgNO}_3 + \log (\text{Atomgew. Cl [Br, J]}) + (1 - \log \text{Einwaage}).$$

Das Verfahren ist auf eine einfache Art durchzuführen und erfordert wenig Zeit. Die Dauer einer Bestimmung beträgt insgesamt 15 min. Der Aufwand an Material ist denkbar

<sup>4)</sup> K. Bürger, Chem. Fabrik 13, 218 [1940].

gering. Die Genauigkeit der Analysenwerte bewegt sich innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 0,3\%$  der Theorie.

Beleganalysen:

	Errechnet	Gefunden
Cystin .....	26,69% S	26,41% S
p-Toluol-sulfochlorid .....	16,81% S, 18,60% Cl	26,47% S
Sulfanilsäure .....	18,52% S	16,74% S
Diphenylthiocarbazon .....	12,51% S	16,96% S
Thiosemicarbazid .....	35,19% S	18,54% S
Casein .....	1,50% S	18,81% S
Hydrazinsulfat .....	24,64% S	12,70% S
Phenylthioharnstoff .....	21,08% S	12,82% S
Dichloräthylsulfid .....	20,16% S, 44,59% Cl	35,00% S
Diphenylarsinchlorid .....	13,41% Cl	35,36% S
Chloralhydrat .....	64,32% Cl	1,75% S
p-Chlor-anilin .....	27,81% Cl	1,71% S
Bromnitrobenzol .....	39,57% Br	24,59% S
p-Dibrom-benzol .....	67,77% Br	24,28% S
o-Nitro-chlorbenzol .....	22,51% Cl	21,11% S
Semicarbazidhydrochlorid .....	31,80% Cl	21,14% S
Benzidinhydrochlorid .....	27,59% Cl	20,41% S, 44,32% Cl
$\beta$ -Jod-oxypyridon .....	53,56% J	20,04% S, 44,08% Cl
Natriumthiosulfat + 5H <sub>2</sub> O .....	25,84% S	13,77% Cl
Ammoniumsulfat .....	24,30% S	13,81% Cl
Kaliumsulfat .....	18,61% S	64,07% Cl
Natriumsulfoarsenat .....	47,12% S	64,18% Cl
Tetrachlorkohlenstoff .....	92,20% Cl	27,54% Cl
Chloroform .....	89,10% Cl	27,65% Cl
Schwefelkohlenstoff .....	84,23% S	39,33% Br
		39,50% Br
		67,40% Br
		67,44% Br
		22,55% Cl
		22,68% Cl
		81,62% Cl
		31,59% Cl
		27,99% Cl
		27,86% Cl
		53,88% J
		53,93% J
		25,80% S
		25,62% S
		24,17% S
		47,56% S
		47,30% S
		91,87% Cl
		88,77% Cl
		88,71% Cl
		83,96% S
		83,89% S

Die Möglichkeit der Bestimmung weiterer Elemente mit Hilfe dieses Verfahrens wird zurzeit geprüft.

Eingeg. 25. Juli 1941. [A. 62]

## Sulfitablauge als Bindemittel für Brikettierungszwecke

Von Dr.-Ing. G. HÖNIG D'ORVILLE und E. EDLINGER

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Zellstoffabrik Waldhof, Werk Mannheim

Sulfitablauge findet u. a. in ungereinigter oder gereinigter Form als Bindemittel für Brikettierungszwecke Verwendung. Maßgebend für ihre Eignung hierfür sind Plastizität und Bindefähigkeit, die mit dem wechselnden Wassergehalt der stark eingedickten Ablauge zusammenhängen dürften. Diese Frage wurde systematisch geprüft, außerdem der Einfluß der Art des aufzuschließenden Holzes, je nachdem es sich um Nadel- oder Laubhölzer handelt, sowie der Einfluß einer zuckerhaltigen gegenüber einer vergorenen Ablauge.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei der pulverförmige ligninsulfosaure Produkte plastisch werden, wurde von A. Noll<sup>1)</sup> vor einigen Jahren das sog. Plastoskop entwickelt (s. Abb. 1).

Der wesentlichste Teil des Apparates ist ein kleiner Nippel mit 3 mm Bohrung im Boden, die beim Füllen mit einer Matrize verschlossen wird. In einer aufgeschraubten Preßhülse wird mittels Preßstempels in einer Handpresse das zu prüfende pulverförmige Gut zu einer Tablette von etwa 0,6 g gepreßt. Nach Absrauben der Hülse und Entfernen der Matrize wird der Nippel auf ein unten geschlossenes Messingrohr aufgeschraubt, in dem das Registrierthermometer in eine die Wärme übertragende Flüssigkeit, wie z. B. Glycerin, eintaucht. Diese ganze Apparatur wird mittels Korkstopfen in ein mit einer Flüssigkeit (z. B. Paraffinöl für die Zellpeche) gefülltes Reagensglas gesteckt und dieses wiederum in ein weiteres mit Glycerin teilweise angefülltes größeres Reagensglas, welches allmählich erwärmt wird, bis aus der unteren Nippelöffnung die erweichte Substanz als wurstförmiger Strang heraustritt.

Es ließen sich gut übereinstimmende Austrittstemperaturen für die gleiche Substanz ermitteln. In Tab. 1 sind die Werte einer Reihe von pulverförmigen Sulfitablaugeprodukten an-

geführt. Es ergibt sich, daß der Eintritt der Formveränderungen im wesentlichen vom Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers abhängig ist.

Tabelle 1.  
Thermoplastizität verschiedener Zellpechprodukte.

Nr.	Substanz	Wassergehalt %	Erweichungspunkt °C	Freie Säure %
1	Ungereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures Ca .....	6,0	128	0,2
2	Gereinigte unvergorene Ablauge, ligninsulfosaures Na .....	6,0	122	0,9
3	Ungereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures Ca .....	7,8	123	1,1
4	Gerbextrakt aus gereinigter unvergorener Ablauge, ligninsulfosaures Na .....	8,0	109	0,9
5	Gereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures NH <sub>4</sub> .....	8,1	122	2,0
6	Ungereinigte unvergorene Ablauge, ligninsulfosaures Ca .....	8,3	116	0,3
7	Gereinigte vergorene Ablauge, ligninsulfosaures Na .....	10,5	109	0,0
8	Gerbextrakt aus ligninsulfosaurem Na .....	11,7	112	2,6
9	Gerbextrakt aus vergorener Ablauge, ligninsulfosaures Na .....	11,9	112	1,8

In der Brikettierungsindustrie benutzt man zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen, der 60–70° betragen soll, den bekannten Apparat von *Kraemer-Sarnow*, in dem die Pechprobe in einem unten offenen Röhrchen mit Quecksilber überschichtet wird; die Temperatur, bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, gilt als Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Peches.

<sup>1)</sup> S. Einheitsmethoden für die Untersuchungen von Sulfitzellstoffablaugen, Merkblatt Nr. 16 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.