

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Praxis der quantitativen Mikro-Schnellbestimmung des Schwefels durch Schmelzen mit Kalium. III.

Von Dozent Dr.-Ing. habil. KARL BÜRGER, Institut für Mikrochemie, Technische Hochschule München

In den beiden Veröffentlichungen über die Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen durch Schmelzen mit Kalium^{1, 2)} wurden die reaktiven Grundlagen und die Durchführungsweise des Verfahrens eingehend behandelt. Nunmehr soll über einige praktische Erfahrungen und über Fehlerquellen³⁾ berichtet werden, die unbedingt ausgeschaltet werden müssen. Deshalb mußte die früher beschriebene Arbeitsweise geringfügig abgeändert werden.

Bekanntlich beruht das Verfahren auf dem Aufschluß der schwefel-haltigen Verbindungen mit Hilfe von geschmolzenem Kalium, wobei der Schwefel quantitativ in Kaliumsulfid übergeführt wird und dann als Schwefelwasserstoff jodometrisch bestimmt wird. Aus organischen Verbindungen wird dabei der Kohlenstoff in elementarer Form abgeschieden und gelangt nach der Zertrümmerung des Glasröhrchens in die zu titrierende Flüssigkeit. Nun fielen bei zahlreichen Analysen verschiedenster organischer und anorganischer Verbindungen auffälligerweise die Schwefel-Werte in organischen Verbindungen oft beträchtlich zu hoch aus, während die Schwefel-Werte der anorganischen Substanzen stets innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen lagen. Als Ursache für diesen Fehler kam nur ein Verlust an freiem Jod aus dem Überschuß vorgelegten $n/50$ Jod-Lösung in Frage. Ein Entweichen des Jods aus dem Titrerkölbchen war ausgeschlossen, und wir konnten durch die Analyse mehrerer schwefel-freier Verbindungen zeigen, daß der bei dem Aufschluß frei gewordene elementare Kohlenstoff für den Jod-Verlust verantwortlich zu machen war. Dieser Kohlenstoff besitzt nämlich ein ausgeprägtes Adsorptionsvermögen und adsorbiert anfänglich das Jod stärker als die zur Erkennung des Endpunktes der Titration zugefügte Stärke-Lösung, die das vom Kohlenstoff adsorbierte Jod erst nach und nach aufnimmt; so erklärt sich auch das anormale Nachblauen nach vollendetem Titration. Das Adsorptionsvermögen des Kohlenstoffs schwankt zwischen Werten, die zum Teil weit über die zulässige Fehlerbreite hinausgehen. Es muß deshalb auf alle Fälle Vorsorge getroffen werden, auf irgend eine gangbare Art dieses Adsorptionsvermögen des Kohlenstoffs auszuschließen.

Dafür bieten sich mehrere Möglichkeiten, z. B. die der Filtration der alkalischen Kaliumsulfid-Lösung von dem Kohlenstoff, wobei aber sehr darauf zu achten ist, daß dabei nicht Oxydation des Kaliumsulfids eintritt, was bei Zutritt von Luft der Fall sein kann. Die Filtration wäre demnach in Stickstoff-Atmosphäre auszuführen, was natürlich nur unter Zuhilfenahme einer besonderen Apparatur möglich ist. W. Zimmermann³⁾ umgeht diesen Fehler durch Zersetzen des Kaliumsulfids mit Säure und nachfolgende jodometrische Bestimmung des frei gewordenen Schwefelwasserstoffs als Cadmiumsulfid, wozu er ebenfalls eine besondere apparative Anordnung benötigt.

Die Fehlerquelle läßt sich aber auf eine viel elegantere und einfachere Art ohne jede Gefahr eines Verlustes an Schwefelwasserstoff bzw. Kaliumsulfid und ohne Zuhilfenahme einer besonderen Apparatur vermeiden. Man gibt nämlich die alkalische Kaliumsulfid-Lösung, die man vorher mit einer Spatelspitze Natriumbicarbonat abgepuffert hat, wie bereits unter²⁾ beschrieben, samt dem Kohlenstoff und den Trümmern des Aufschlußröhrcens zur vorgelegten schwefelsauren $n/50$ Kaliumjodid-Lösung, fügt nach erfolgter Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch das Jod, ohne Stärke-Lösung hinzuzugeben, Natriumthiosulfat im Überschuß hinzu und schüttelt im verschlossenen Kölbchen tüchtig durch. Auf diese Weise wird auch das vom Kohlenstoff adsorbierte Jod erfaßt und mit Thiosulfat umgesetzt. Sodann erst fügt man einige Tropfen Stärke-Lösung hinzu und führt die Titration durch.

W. Zimmermann³⁾ hat ferner darauf hingewiesen, daß nach dem von uns angegebenen Verfahren beim Zusammengießen der alkalischen Kaliumsulfid-Lösung und der schwefel-

sauren Jod-Lösung Spuren Schwefelwasserstoff entweichen und so die Ursache zu niedriger Analysenzahlen werden können. Er empfiehlt daher, für die Umsetzung eine *Treadwellsche Vakuumflasche*⁴⁾ zu verwenden. Da sich diese apparative Anordnung in der Folge als unzweckmäßig und fehlerbehaftet erwies, verwenden wir zwei 100 cm³ fassende Erlenmeyerkölbchen mit $12/10$ Normalschliff, wie sie Abb. I zeigt. Auf diese Weise wird das Entweichen selbst geringster Mengen Schwefelwasserstoff völlig verhindert und somit diese Fehlerquelle ausgeschlossen.

Demzufolge wurde nunmehr die unter²⁾ beschriebene Arbeitsweise wie folgt geändert:

Nach dem Aufschluß der Substanz mit Kalium, der genau in der unter²⁾ beschriebenen Weise vorgenommen wird, legt man das Aufschlußröhrcchen beiseite und bereitet die Jod-Lösung vor. Dazu läßt man aus der Mikrobürette 5—7 cm³ $n/10$ Kaliumjodat-Lösung in das geschweifte Kölbchen fließen, fügt dazu eine Mikrospatelspitze (30 bis 50 mg) festes Kaliumjodid, welches sich alsbald in der Kaliumjodat-Lösung löst, und stellt sich in einem 10 cm³ fassenden Meßzylinder 6 cm³ einer 20—30%igen Schwefelsäure bereit,

ohne sie zur Jodid-Jodat-Lösung zu gießen. In das andere 100 cm³ fassende Schliff-Erlenmeyerkölbchen gibt man etwa 20 cm³ doppelt destilliertes Wasser. Sodann bringt man das Aufschlußröhrcchen mittels einer Ampullenäge in drei Teile und gibt diese unter ständigem Schwenken in das Erlenmeyerkölbchen mit doppelt destilliertem Wasser, wo sich das überschüssige Kalium unter lautem Knall und Feuererscheinung mit dem Wasser umsetzt und das Kaliumsulfid in Lösung geht. Die über der Flüssigkeit im Kölbchen stehenden, von der Zersetzung des Aufschlußgutes herrührenden weißen, nach Kohlenwasserstoffen riechenden Nebel verdängt man aus dem Kölbchen entweder durch Einleiten von Stickstoff oder durch kurzes Hineinblasen von Atemluft, fügt zum Inhalt des Kölbchens eine Spatelspitze Natriumbicarbonat und verschließt dann mit einem passenden Schliffstopfen. Hierauf kühlst man die Jodid-Jodat-Lösung im geschweiften Kölbchen unter Leitungswasser etwas ab, benetzt den Schliffkonus mit wenig dest. Wasser, fügt die bereitgestellten 6 cm³ Schwefelsäure hinzu, entfernt den Schliffstopfen vom anderen Kölbchen und dreht nun die beiden Schliffkölbchen fest ineinander. Unter ständigem leichten Schütteln mit beiden Händen neigt man nun die beiden miteinander verbundenen Kölbchen so, daß die Jod-Lösung aus dem geschweiften Kölbchen in die Kaliumsulfid-Lösung rinnt, und alsbald erfolgt die Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, den man als milchige Trübung erkennt; nach wenigen Minuten ist die Oxydation quantitativ beendet. Um die Oxydation zu beschleunigen, schwenkt man die beiden Kölbchen so, daß sich der Inhalt bald in dem einen, bald in dem anderen Kölbchen befindet. Man hält dann beide Kölbchen unter fließendes kaltes Wasser und kühlt das ganze System richtig ab. Nachdem man die beiden Kölbchen abgetrocknet hat, trennt man sie vorsichtig durch Auseinanderdrehen der Schliffe im entgegengesetzten Sinne des Eineranderdrehens, wobei man zu beachten hat, daß sich die Hauptmenge des Inhaltes der beiden Kölbchen in dem Schliffkölbchen mit der Schliffhülse befindet.

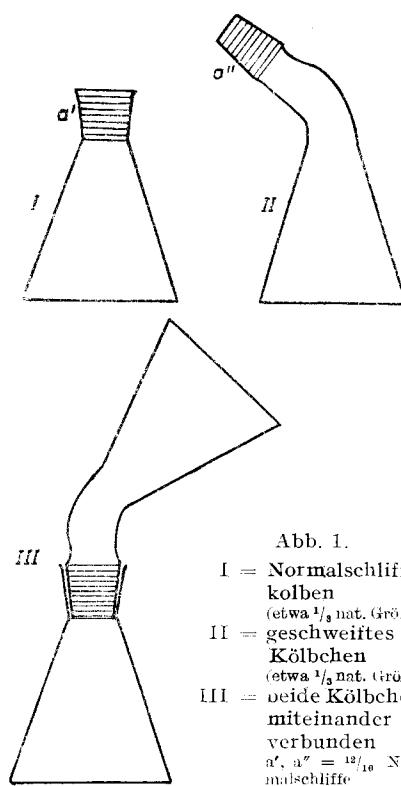


Abb. 1.
I = Normalschliffkölbchen
(etwa $1/8$ nat. Größe)
II = geschweiftes Kölbchen
(etwa $1/8$ nat. Größe)
III = beide Kölbchen miteinander verbunden
 σ' , $\sigma'' = 12/10$ Normalschliffe

¹⁾ K. Bürger, diese Ztschr. 54, 479 [1941].

²⁾ K. Bürger, ebenda 55, 245 [1942].

³⁾ Diese Fehlerquellen wurden von W. Zimmermann frühzeitig erkannt und waren der Anlaß, das vom Verfasser entwickelte Verfahren abzuändern. Die dazu nötige Apparatur und die Durchführungsweise sind in der Zeitschrift „Mikrochemie“ 31, 15 veröffentlicht.

⁴⁾ F. P. Treadwell u. C. Mayr, Z. anorg. allg. Chem. 92, 127 [1915].

Nach Lockerung der Schluifteile hebt man den Schliffkonus unter ständigem Abspülen langsam aus der Schliffhülse und verschließt diese sofort mit einem passenden Schliffstopfen, während man das geschweifte Kölbcchen säuberlich mit doppelt destilliertem Wasser ausspült. Das Waschwasser wird zum Inhalt des anderen Kölbcchens gegeben und dieser Prozeß noch zweimal wiederholt. Sodann entfernt man ebenfalls unter Spülung den Schliffstopfen, fügt zur gesamten Lösung unter ständigem Schwenken $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Natriumthiosulfat in hinreichendem Überschuß hinzu, verschließt wieder fest mit dem angefeuchteten Schliffstopfen und schüttelt den gesamten Kölbccheninhalt 5 min tüchtig durch. Dabei wird das vom Kohlenstoff adsorbierte Jod quantitativ mit dem Thiosulfat umgesetzt. Hierauf kühlst man das noch verschlossene Kölbcchen unter der Wasserleitung, um gegebenenfalls herrschenden Überdruck im Innern des Kölbcchens herabzusetzen, tüchtig ab und entfernt schließlich unter Spülung den Schliffstopfen vom Kölbcchen, führt der Lösung 8 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Stärke-Lösung bei, titriert mittels Kaliumjodat vorsichtig und in langsamer Tropfenfolge bis zur beginnenden Blaufärbung und titriert schließlich mit 1–2 Tropfen Thiosulfat auf Farblos zurück. Aus der Differenz der beiden verbrauchten Mengen an Titrierlösungen errechnet sich der Schwefel-Gehalt in bekannter Weise. Beim 5 min Schütteln der mit überschüssigem Thiosulfat versetzten Lösung beachte man, daß der Schliffstopfen fest sitzt; vorsichtshalber halte man während des Schüttelns den Daumen bzw. den Zeigefinger darauf.

Mit Hilfe dieser nunmehr modifizierten Arbeitsweise werden beide erkannten Fehlerquellen, 1. die Adsorption von Jod durch den entstandenen Kohlenstoff und 2. der Verlust von Schwefelwasserstoff beim Vereinigen der beiden Lösungen auf einfache Weise und ohne Bedarf einer besonderen Apparatur ausgeschaltet. Das ursprüngliche Verfahren wurde nur unwesentlich geändert, und die verblüffende Einfachheit und Wirtschaftlichkeit bleiben erhalten. Für den Aufschluß der Substanz, für die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens und die Genauigkeit der Ergebnisse gilt das in den beiden früheren Veröffentlichungen Gesagte. Die Arbeitsdauer einer Bestimmung ändert sich nur ganz geringfügig, da man Zeit hat, während einer Bestimmung die Einwaage für die nächste Analyse zu machen (z. B. während der Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch das Jod); sie beträgt 20 min.

Es wurde die Erfahrung gemacht, daß die beiden durch Normalenschliff miteinander verbundenen Kölbcchen von der in der Skizze ersichtlichen Form auch vorteilhaft zu anderen Reaktionen, die unter Ausschluß von Luft oder in einer bestimmten Atmosphäre ausgeführt werden müssen, verwendet werden können. Sie können in ihrer Größe beliebig geändert werden.

Eingeg. 29. Oktober 1943. [A. 49,7]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Preußische Akademie der Wissenschaften.

Sitzung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse
am 9. Dezember 1943.

Prof. Dr. W. Eitel: *Das Problem des synthetischen Glimmers.*

Bei der Bedeutung der Glimmer für die Erkenntnis der Gesteinsbildung in der Natur, z. B. Graniten, Pegmatiten und ähnlichen Gesteinsarten, wurden zahlreiche Versuche mit dem Ziel angesetzt, die Synthese dieser Mineralien exakt durchzuführen. Abgesehen von zufälligen Bildungen der Glimmer in technischen Öfen und bei metallurgischen Prozessen interessieren vor allem systematische Untersuchungen über die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und der Mitwirkung von Mineralientoren. Unter hohem Wasserdampfdruck sind ausgesprochen hydrothermale Synthesen z. B. des Serizits und Muskovits gelungen; sie befriedigen jedoch nicht, wenn es sich um die Darstellung großer Kristallindividuen handelt. Hier konnte bisher nur die Einwirkung von Fluoriden zum Ziele führen, bei deren Gegenwart aus „trockener Schmelze“ Phlogopit-Glimmer erhalten wurden, welche sich zwar von dem natürlichen Glimmer durch hohen Fluor- und fehlenden Wassergehalt unterscheiden, im übrigen aber die physikalischen Eigenschaften derselben in allen Einzelheiten wiedergeben.

Für die praktische Verwendung des Glimmers z. B. in der Elektrotechnik als Isolationsmaterial sind bestimmte Eigenschaften von besonderer Bedeutung, die zum Teil auch durch keramische Stoffe erzielt werden können. Es besteht ferner die Möglichkeit, bestimmte mit den Glimmern kristallchemisch nahe verwandte Tonmineralien durch geeignete Maßnahmen in Folienform zu gewinnen.

Gesamtsitzung vom 13. Januar 1944.

Prof. Dr. P. Ramdohr, Berlin: *Ausgestorbene Mineralien*

Da die Bildungsumstände vieler Mineralparagenesen nach Druck, Temperatur, Lösungsgenossen usw. außerordentlich von denen abweichen, die an der Erdoberfläche augenblicklich herrschen, kann ein Großteil der Mineralien nicht mehr stabil sein. Es ist auch anzunehmen, daß einigermaßen reaktionsfähige Verbindungen längst zerfallen, also als „Mineralien“ ausgestorben sind.

In vielen Fällen kann man aus mancherlei Indizien auf solche zurücksließen. Den einfachsten Fall stellen die sogenannten Pseudomorphosen dar, die zunächst die Form, dann aber gewöhnlich auch — nicht immer — Reste des ursprünglichen chemischen Bestandes erhalten haben, gelegentlich sogar der unveränderten Substanz. Oft sind die alten Mineralien auch völlig herausgelöst, die Form aber als scharfe Hohlräume erhalten, so scharf, daß kristallographische Messungen und Schlüsse daraus möglich sind. In einigen Paragenesen finden sich dann eigenartige Verwachsungsstrukturen, z. B. auf größere Erstreckung hin einheitlich orientierte Lamellen von Fremdmineralien, die das verschwundene Mineral abformen. Auch bezeichnende Feinverschränkungen mehrerer Mineralien, sogenannte Myrmekite, können durch Zerfall unbeständig gewordener Verbindungen entstanden sein. Stofflich braucht hier der jetzige Bestand nicht

unbedingt etwa dem Ausgangsbestand zu entsprechen, was die Deutung sehr erschwert. Es kommt auch vor, daß aus mannigfachen Gründen (spurenartige Fremdelemente, besonders schnelle Abkühlung, schneller Abschluß durch Reaktionsprodukte) unerwarteterweise einmal sonst ausgestorbene Mineralien doch zur Beobachtung kommen. Sie liefern dann Hinweise, wie und wo man in der Geschichte der Gesteine ähnliches anzunehmen hat. Da die Kenntnis der Bildungs- und Umbildungsvorgänge jetzt „ausgestorbener Mineralien“ oft Rückschlüsse auf Druck und Temperatur bei der Bildung erlaubt, ist das Studium dieser Erscheinungen prinzipiell von großer Bedeutung.

NEUE BUCHER

Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium mit besonderer Berücksichtigung der chromatographischen Adsorptionsanalyse (*Tswett-Analyse*). Von G. Hesse. 152 S., 21 Abb. u. 4 Tafeln. W. de Gruyter & Co., Berlin 1943. Pr. br. RM. 8,—

Wenn heute trotz des Vorliegens einer bestens durchgearbeiteten Monographie der chromatographischen Adsorptionsmethoden (*Zechmeister-Cholnoky*) das Bedürfnis nach einer weiteren Darstellung der gesamten Adsorptionsmethoden für den Laboratoriumschemiker besteht, so röhrt das von der Entwicklung her, welche zu immer häufiger Anwendung dieser leistungsfähigen Hilfsmittel drängt. Vf., der selbst von Anfang an am Ausbau der adsorptiven Labormethoden großen Anteil hat, konnte in den letzten Jahren die Trennung durch Adsorption im Gasstrom zu einem von jedem Chemiker leicht anwendbaren Hilfsmittel ausgestalten und hat im 1. Teil seines Bändchens aus der eigenen Kenntnis der Materie heraus die gasanalytischen Verfahren auf Sorptionsgrundlage instruktiv dargestellt. Im 2. Teil wird in ebeno klarer und erschöpfender Weise die Adsorption aus Lösungen besprochen. Dabei wird mit Recht die streuge Unterscheidung von echter (*Freundlich-Ostwaldscher*) und Ionenaustausch-Adsorption gefordert, die wohl in viel mehr Fällen, als allgemein angenommen wird, an adsorptiven Vorgängen auch aus nichtwässriger Lösung beteiligt ist. Eine Auzählung der gebräuchlichen Adsorptionsmittel, ihre Darstellung, Aktivierung, ihr pH und besonders die Bezugsquellen und eine Zusammenstellung der wichtigsten Lösungsmittel mit ihren Eigenschaften gehen der Besprechung der verschiedenen Adsorptionsverfahren voraus. Von diesen hat sich das *Tswettsche* bekanntlich so hervorragend bewährt, daß es mit Recht den Kernpunkt der Ausführungen bildet und in all seinen Anwendungsbereichen, bei der Kürze des Buches z. T. skizzenhaft, durchgenommen wird. Die gute persönliche Bekanntschaft des Vf. mit dem Arbeitsgebiet kommt auch hierbei dem Leser zugute. Nach der „anorganischen Chromatographie“ lernt man eine durch Anlegen eines elektrischen Feldes an das beladene Adsorptionsmittel verfeinerte Technik kennen, wird schließlich mit den quantitativen adsorptionsanalytischen Methoden bekannt gemacht und sieht, wie sich auch Flüssigkeitsgemische, bei denen die fraktionierte Destillation versagt, durch Filtration durch eine Schicht Kieselsäuregelpartikel trennen lassen. Zuletzt wird die selektive Adsorption an Schlämme, welche in der „Zerschäumungsanalyse“ im Labor Eingang gefunden hat, kurz besprochen. So ist ein Vademeum für den modernen Chemiker entstanden, das inhaltlich und darstellungsmäßig trotz seiner Kürze allen Ansprüchen genügt und bald an allen Labortischen seinen Platz einnehmen möge.

Theodor Wieland. [BB. 96.]