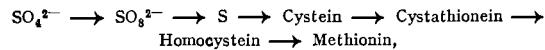


Fällen, in denen die Unterbindung eines normalen Stoffwechselweges durch geeignete Gifte zur Ausbildung eines von ihnen ungestörten Alternativweges geführt hat. Interessant sind die Beobachtungen von *Kohn und Harris*⁹⁰⁾, die bei *E. coli* zwei gegen Sulfonamid resistente Stämme durch Training bei Zusatz steigender Mengen Sulfonamid entwickelten, von denen der eine in Gegenwart von Methionin, der andere ohne adaptiert worden war. Der erstere erwies sich nach Erwerb der Sulfonamid-Resistenz als Methionin-bedürftig und konnte ohne diese Aminosäure nicht mehr wachsen, er hatte also die einmal gehabte Fähigkeit zur Methionin-Synthese verloren. Der zweite, ebenfalls resistente Stamm hatte die Eigenschaft zur Methionin-Synthese bewahrt. Da der Aufbau von Methionin PABA benötigt und durch Sulfonamide inhibiert wird, muß dieser Organismus einen neuen Weg der Methionin-Bildung entwickelt haben, der sehr wahrscheinlich unabhängig von PABA ist. *Lampen, Roepke und Jones*⁹¹⁾ haben gezeigt, daß die Methionin-Synthese bei *E. coli* auf dem Wege vom anorganischen Sulfat folgende Stufen durchläuft:



Unterbrochen wird der Aufbau bei der Überführung von Homocystein zu Methionin, der normalerweise ohne PABA nicht möglich ist.

Zu 3) sei die Pyridoxal-Resistenz von *Endomyces vernalis* durch Entwicklung eines Fermentes erwähnt, welches die Molekeln in die Komponenten spaltet, die nicht mehr toxisch sind. Ferner sei auf die schon erwähnte Penicillinase hingewiesen, die zuerst von *Abraham und Chain*⁹¹⁾ bei gramnegativen Bazillen beobachtet wurde. Auch Streptokokken können das Ferment bilden⁹²⁻⁹⁴⁾. Dabei sind die einzelnen Bakterien durchaus Penicillin-empfindlich und es kommt nach *Luria*⁹⁵⁾ darauf an, ob das Ferment das Penicillin zerstören kann, ehe es mit den Bakterien reagieren konnte. Von der unter 2) fallenden Möglichkeit

⁹⁰⁾ J. Bacteriol. 44, 717 [1942].

⁹¹⁾ Nature [London] 146, 837 [1940].

⁹²⁾ W. M. M. Kirby, Science [New York] 99, 452 [1944].

⁹³⁾ A. Bondi u. C. C. Dietz, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 80, 55 [1945].

⁹⁴⁾ J. S. Gots, ebenda 80, 165 [1945].

⁹⁵⁾ Ebenda 61, 46 [1946].

der Entwicklung einer Penicillin-Resistenz durch Stoffwechselumstellung unter Eigensynthese von Glutaminsäure und Gram-negativ-werden der Bakterien ist schon berichtet worden. Die Zahl der bereits bekannten Beispiele ist bereits so groß, daß hier nur die mit der Chemotherapie zusammenhängenden Fälle erwähnt werden konnten. Auf die Feststellung, daß die Entwicklung einer Resistenz gegen einen Hemmstoff zugleich in vielen Fällen auch eine Minderung der Lebenstüchtigkeit an anderem Orte zur Folge hat, kann nur hingewiesen werden.

Schluß

Es wurde gezeigt, daß das Studium des Wirkungsmechanismus der Chemotherapeutika und Antiseptika tiefe Einblicke in das biochemische Geschehen von Mikroben gewährt. Jede dieser Verbindungen ist ein Schlüssel zu einem biochemischen Schloß, der gestattet, einen oder mehrere bestimmte Stoffwechselvorgänge zu verschließen und zu stoppen. Aufgabe des Biochemikers ist es, zu dem Schlüssel auch das Schloß zu finden, für das dieser paßt, soweit ein solcher Vergleich zulässig ist. Wir gewinnen damit eine Möglichkeit mehr, tiefer in die Lebensvorgänge bei diesen einfachsten Formen des Lebens einzudringen, deren äußerste Kompliziertheit immer wieder ins Erstaunen setzt. Die große Zahl der Antibiotika und auch neuen Chemotherapeutika, die uns in den letzten Jahren in steigendem Maße beschert wurden sind, läßt erwarten, daß sich unter ihnen weitere Typen von Hemmstoffen biochemischen Geschehens finden werden. Diese Befunde werden auch für andere Disziplinen biologischer Forschung steigende Bedeutung erlangen und helfen einmal die Chemotherapie aus der reinen Empirie zu befreien, in der sie noch weitgehend gefangen ist. Die Erfassung der qualitativen und quantitativen Unterschiede im Wirkstoff- und Fermenthaushalt von Parasit und Wirt, zusammen mit der Kenntnis morphologischer Unterschiede, wird hoffentlich einmal zu einer gezielten Chemotherapie führen. Darunter möchte ich eine solche verstehen, die bewußt nach Hemmstoffen für die biochemischen Prozesse sucht, die allein für den Parasiten belangvoll sind und im Wirt keine besondere Bedeutung haben.

Eingeg. am 22. August 1949 [A 230]

Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate

VI. Mitteilung¹⁾

Über ein quantitatives Bestimmungsverfahren für Schwefel in Zinkblenden und organischen Substanzen durch Aufschluß mit H₂O₂

Von Prof. Dr. F. FEHÉR und Dr. E. HEUER²⁾. Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Es wird die Anwendung von konzentrierten Wasserstoffperoxydlösungen zum Aufschluß von schwefel-haltigen Verbindungen beschrieben: A) Schwefel-Bestimmung in Zinkblenden; B) Schwefel-Bestimmung in einigen organischen Substanzen.

Einleitung

Die Anwendung von Wasserstoffperoxyd in der präparativen und analytischen Chemie blieb lange dadurch beschränkt, daß meist 3 proz. Lösungen benutzt wurden, deren Oxydationswirkung verhältnismäßig schwach ist. Erst in neuerer Zeit wird immer mehr 30 proz. Wasserstoffperoxyd benutzt. Höherprozentige Lösungen, die durch einfache Destillation von Perhydrol im Wasserstrahlvakuum jederzeit leicht herstellbar sind, wurden bisher kaum verwendet, obwohl sie bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln in sämtlichen Konzentrationsbereichen gefahrlos zu handhaben sind.

Ein Vorzug des Wasserstoffperoxyds liegt in der sehr differenzierten Abstufung der Oxydationswirkung durch Verwendung verschiedener Konzentrationen und durch Arbeiten in verschiedenen Temperatur- und pH-Bereichen. Ferner werden keine fremden Ionen in die Reaktionsmischung eingeschleppt. Das Wasserstoffperoxyd wird zu Wasser reduziert, und ein Überschuß kann leicht durch Verkochen entfernt werden. Es dürfte daher in vielen Fällen den bisher gebräuchlichen Substanzen überlegen sein. In dieser Arbeit wurde versucht, den in Zinkblenden sulfidisch gebundenen Schwefel sowie den Schwefel einiger organischer Substanzen durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Sulfat zu überführen und so eine quantitative Schwefel-Bestimmungsmethode auszuarbeiten.

¹⁾ V. Mitteilg. F. Fehér u. M. Baudler, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 939 [1943].
²⁾ Diplomarbeit Dresden 1943.

A. Schwefel-Bestimmung in Zinkblenden

Die zahlreichen Bestimmungsmethoden für Schwefel in sulfidischen Erzen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Durch Säurezerersetzung wird nur der als Schwefelwasserstoff austreibbare Schwefel der leicht zersetzbaren Sulfide der Alkalimetalle, des Zinks, des Eisens usw. erfaßt, nicht jedoch der an Schwermetall gebundene. Für Zinkblenden scheidet das Verfahren daher aus, da in diesen ein Teil des sulfidisch gebundenen Schwefels als CuS und PbS vorliegt.

2) Die Abröstung des Erzes im Sauerstoff- bzw. Luftstrom ist der Nutzbarmachung des sulfidischen Schwefels im Großen nachgebildet. Sie wird heute meist in der sehr gut durchgearbeiteten, zunächst für Schwefel-Analysen organischer Substanzen entwickelten Apparatur von *Grote und Krekeler*³⁾ oder der etwas modifizierten Anordnung von *Schöberl* und *Senf*⁴⁾ ausgeführt, vor allem in Industrielaboratorien, wo es auf rasche Durchführung größerer Analysenserien ankommt. Für einzelne Schwefel-Bestimmungen kommt dieses Verfahren wegen der etwas komplizierten Apparatur weniger in Frage.

3) Aufschlußverfahren in oxydierender Schmelze mit Soda-Salpeter⁵⁾ oder mit Natriumperoxyd⁶⁾, bei denen der sulfidisch gebundene Schwefel zum Sulfat-Ion oxydiert und als Bariumsulfat gefällt

³⁾ W. Grote u. H. Krekeler, diese Ztschr. 46, 106 [1933].

⁴⁾ A. Schöberl u. H. Senf, Z. analyt. Chem. 112, 171 [1938].

⁵⁾ R. Fresenius, ebenda 16, 339 [1877].

⁶⁾ W. Hempel, Z. anorgan. Chem. 3, 193 [1893]; Z. analyt. Chem. 34, 71 [1895].

wird, sind gut durchführbar und geben zuverlässige Werte. Sie erfassen jedoch im Gegensatz zu den übrigen Analysenmethoden auch den als Sulfat vorliegenden Schwefel (z. B. Schwerspat in der Gangart) und liefern so nur den Gesamtschwefelgehalt des Erzes, was häufig unerwünscht ist.

4) Während bei Schmelzaufschlüssen die Kieselsäure der Gangart in wasserlösliches m-Silikat übergeht und für etwas anspruchsvollere Bestimmungen erst durch langwieriges Behandeln mit Salzsäure in die unlösliche Form überführt werden muß, wird dies bei der Sinteroxydation vermieden. Diese zuerst von *Reitlinger*⁷⁾ angewandte Methode vollzieht den Aufschluß durch Erhitzen mit einem Oxydationsmittel ohne Schmelzfluß. Varianten werden von *Feigl* und *Schorr*⁸⁾ sowie von *M. Goehring*⁹⁾ angegeben, die jedoch ausdrücklich betont, daß ihre Methode bei Zinkblenden versagt. Auch *Feigl* und *Schorr* geben kein Beispiel für eine Zinkblendenanalyse an, während bei Pyriten, Fahlern und Kupferkiesen die Sinteroxydation sehr zufriedenstellende Werte liefert.

5) Bei den nassen Aufschlüssen wird der sulfidische Schwefel in wässriger Lösung durch Behandeln mit oxydierenden Agensien in Schwefelsäure überführt und als Bariumsulfat bestimmt. Die verbreitetste und in der Industrie als Norm eingeführte Methode ist der Aufschluß nach *Lunge*¹⁰⁾ in der Ausführungsform von *Lunge*, *Hintz* und *Weber*¹¹⁾, bei welchem die Substanzprobe mit einer Mischung von konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure im Verhältnis 3:1 behandelt wird. Nach Abrauchen der Salpetersäure und Abfiltrieren der Gangart wird das Eisen mit Ammoniak ausgefällt und im angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid bestimmt. Nach *Küster* und *Thiel*¹²⁾ kann man das Bariumsulfat auch in der ammoniakalischen Lösung zu dem Eisen(III)-oxyhydrat-Niederschlag hinzufällen und anschließend letzteren sowie etwa gebildetes $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch Behandeln mit Salzsäure lösen.

Eine Schwierigkeit liegt darin, daß bei einigen kupfer-haltigen Pyritsorten und bei sämtlichen Zinkblenden während des Aufschlusses freier Schwefel abgeschieden wird, der sich nur äußerst schwer weiter zum Sulfat-Ion oxydieren läßt. Obwohl in der Literatur¹³⁾ einige Kunstgriffe angegeben sind, mit denen es u. U. gelingt, diesen Schwefel wieder zu lösen, bereitet in der Regel gerade bei Zinkblenden die Schwefel-Abscheidung derartige Schwierigkeiten, daß der Aufschluß nach *Lunge* häufig undurchführbar und nur eine Gesamtschwefelbestimmung in oxydierender Schmelze mit Na_2O_2 möglich ist^{14), 15)}. Erwähnenswert ist außerdem das von *Hawley*¹⁶⁾ für Kupfer- und Zinksulfid-haltige Erze angegebene Aufschlußverfahren, bei dem die Probe mit einer wässrigen Lösung von Natriumchlorat und einigen Tropfen einer Brom-Eisessig-Lösung versetzt wird. Die Weiterverarbeitung geschieht mit einer an Kaliumchlorat gesättigten Salpetersäure.

Es erschien daher wünschenswert, ein einfaches und rasches Analysenverfahren für sulfidisch gebundenen Schwefel in Zinkblenden auszuarbeiten. Maßgebend mußte sein, möglichst wenig fremde Ionen während des Analysenganges in die Lösung hineinzubringen, um zusätzliche Fehler bei der nachfolgenden Bariumsulfat-Fällung zu vermeiden, bzw. um die Zeit zu sparen, diese Fremd-Ionen vor der Fällung durch Abrauchen (Salpetersäure!) oder andere Operationen wieder zu entfernen¹⁷⁾.

Schon orientierende Vorversuche ergaben, daß durch Übergießen von Zinkblenden mit Perhydrol oder noch höherprozentigem Wasserstoffperoxyd neunzig Prozent des sulfidisch gebundenen Schwefels glatt zu Sulfat oxydiert werden, während bei Pyriten etwas weniger (etwa 75%) aufgeschlossen werden. Es zeigte sich dabei jedoch auch gleich, daß nach einer gewissen Anlaufzeit der Reaktion, die von der Konzentration des eingesetzten Wasserstoffperoxyds abhängt und sich zwischen einigen Minuten bei 70 proz. Lösungen und mehreren Stunden bei etwa 10 proz. H_2O_2 bewegt, die Umsetzung durch steigende Selbstwärmung und Sauerstoff-Entwicklung so heftig wird,

dab sie nur noch schwer quantitativ geleitet werden kann. Diese Selbstzersetzung kann aber durch gelegentliches Kühlen des Aufschlußgefäßes in Wasser von Zimmertemperatur in mäßigen Grenzen gehalten werden. Eine Probe von etwa 0,25 g Zinkblende wird so mit 30 cm³ Perhydrol, das 10 cm³-weise alle 3 h zugegeben wird, durch abwechselndes Reagierenlassen bei Zimmertemperatur und Kühlen mit Wasser, sobald die Reaktion heftig zu werden droht, innerhalb von 8 bis 10 h quantitativ aufgeschlossen. Dabei scheiden sich etwa 20 bis 25 mg Schwefel ab, die in graubrauen Flocken auf der Lösung schwimmen. Kühl man das Reaktionsgefäß ständig mit Eiswasser, so findet kaum eine Umsetzung statt. Eine verkürzte Aufschlußzeit läßt sich durch konzentriertere H_2O_2 -Lösungen nicht erreichen, da dann öfter gekühlt werden muß, wodurch die Aufschlußreaktion häufiger unterbunden wird.

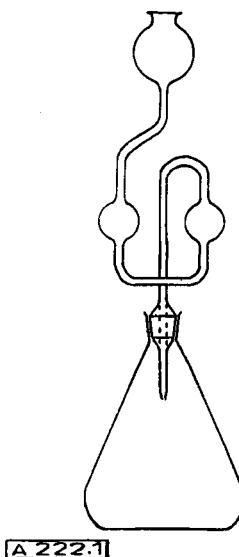
Es wurden nun systematisch die Umsetzungsbedingungen variiert, um in kürzerer Zeit möglichst einfach aufzuschließen zu können. Zunächst wurde der Einfluß des pH-Wertes untersucht. Da die Abscheidung von elementarem Schwefel beim Aufschluß unerwünscht ist, lag es nahe, alkalische Lösung zu verwenden. Bei ammoniakalischen oder natronalkalischen Perhydrol-Lösungen, die selbst keine Sauerstoff-Entwicklung zeigen, tritt jedoch sofort eine sehr stürmische Zersetzung ein, die auch durch Kühlen mit Eiswasser nicht eingedämmt werden kann. Dabei wird der sulfidische Schwefel nur zum kleinen Teil aufgeschlossen. In anfangs neutralem Medium, das durch die Bildung der Schwefelsäure im Verlauf der Reaktion allmählich sauer wird, verläuft die Umsetzung unter geringer Schwefel-Abscheidung gut kontrollierbar, jedoch viel zu langsam. In salzsaurer Lösung geht der Aufschluß – wie zu erwarten – fast ohne Wärmeentwicklung vor sich, da die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds mit fallendem pH abnimmt. Erst nach 10 bis 20 min – bei den einzelnen Blenden verschieden – ist es erforderlich, vorübergehend zu kühlen. Der Aufschluß ist quantitativ, wird jedoch von einer dicken, flockigen Schwefel-Abscheidung begleitet, die das Arbeiten in salzsaurer Lösung ungeeignet erscheinen läßt. Zur Kontrolle, daß sich während der Umsetzung keine schwefel-haltigen Gase verflüchtigen, wurde bei einigen Versuchen auf das Reaktionsgefäß ein Aufsatz mit ammoniakalischer 5 proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung gesetzt (Bild 1). In keinem Fall konnten in der Absorptionsflüssigkeit bei Zugabe von Bariumchlorid Sulfat-Ionen nachgewiesen werden.

Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird technisch durch geeignete Stabilisatoren unterbunden, mit denen auch stark konzentrierte Lösungen längere Zeit haltbar gemacht werden können¹⁸⁾. Es lag nahe, derartige Substanzen den Aufschlußlösungen zuzusetzen, um die Zersetzung so weit wie möglich auszuschalten. Es war zu erwarten, daß eine Stabilisierung wesentlich schwieriger sein würde, da kolloide Metalle, Metallhydroxyde und Schwermetall-Ionen, welche die Zersetzung katalysieren, in reichem Maße darin enthalten sind. Am erfolgversprechendsten erschien eine Stabilisierung durch Säuren.

Beim Übergießen einer Zinkblendedecke mit einer Mischung von 10 cm³ Perhydrol und 2 cm³ 86 proz. Phosphorsäure ist keinerlei Zersetzung zu beobachten. Die Lösung braucht nicht gekühlt zu werden. Der Aufschluß ist sofort unter geringer Schwefel-Abscheidung quantitativ. Da jedoch Phosphat-Ionen die nachfolgende Bariumsulfat-Fällung in noch stärkerem Maße stören als Nitrat-Ionen und ihre Entfernung vor der Fällung gewisse Schwierigkeiten bereitet, kommt Phosphorsäure kaum in Betracht.

Es wurde gefunden, daß ein geringer Zusatz von Eisessig die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds herabsetzt

- ⁷⁾ A. Reitlinger, J. russ. phys.-chem. Ges. 34, 457 [1902].
⁸⁾ F. Feigl u. R. Schorr, Z. analyt. Chem. 63, 10 [1923].
⁹⁾ M. Goehring, ebenda 123, 399 [1942].
¹⁰⁾ G. Lunge, Z. analyt. Chem. 19, 419 [1881]; G. Lunge u. R. Stierlein, diese Ztschr. 18, 1921 [1905].
¹¹⁾ E. Hintz u. H. Weber, Z. analyt. Chem. 45, 31 [1906]; Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 8. Aufl. II, 1 S. 468 ff.; H. Blitz u. W. Blitz, Ausführung quantitativer Analysen 5. Aufl., S. 308.
¹²⁾ F. W. Küster u. H. Thiel, Z. anorg. Chem. 19, 97 [1899].
¹³⁾ E. Birk, diese Ztschr. 41, 751 [1928]; E. Wilke-Dörfel u. E. A. Wolff, Z. anorg. Chem. 185, 333 [1930]; K. K. Järvinen, Z. analyt. Chem. 63, 377 [1923]; 72, 98 [1927]; N. L. Knight, Chemist Anal. 19, Nr. 4, 21 [1930]; Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 8. Aufl. II, 1, S. 510.
¹⁴⁾ S. Vorschrift für Schwefel-Bestimmung in Zinkblenden, H. Blitz u. W. Blitz, Ausführung quantitativer Analysen 5. Aufl., S. 315, 317.
¹⁵⁾ Das von G. Lunge u. R. Stierlein, diese Ztschr. 18, 1923 [1905] für Zinkblenden angegebene Verfahren, die Substanz zunächst unter Kühlung mit rauchender Salpetersäure allein zu behandeln und erst nach Beendigung der ersten heftigen Reaktion konz. Salzsäure zuzutropfen, führt nach unserer Erfahrung auch häufig zur Abscheidung von elementarem Schwefel. Außerdem haben K. K. Järvinen, Z. analyt. Chem. 63, 377 [1923]; 72, 98 [1927] und H. C. Moore, Z. analyt. Chem. 66, 112 [1917] festgestellt, daß beim Auflösen in Salpetersäure mit den nitrosen Gasen Schwefel-Verbindungen entweichen.
¹⁶⁾ F. G. Hawley, Engng. Mining. J. 106, 385 [1918].
¹⁷⁾ Über die Fehlermöglichkeiten der Bariumsulfat-Fällung bei Gegenwart fremder Ionen siehe Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. 11, 1, S. 473.



A 222.1
Reaktionsgefäß für Wasserstoffperoxydaufschlüsse

und wenige cm³ einer gesättigten Weinsäure- oder Oxalsäure-Lösung dieselbe sogar vollständig unterbinden. Da Oxalsäure beim Kochen mit Wasserstoffperoxyd quantitativ zerstört wird, kann sie leicht wieder entfernt werden und bringt keine Fehler in die Sulfat-Bestimmung. Sie wird daher bei den meisten der im folgenden beschriebenen Versuche mit Erfolg als Stabilisator verwendet. Da der Aufschluß bei Gegenwart von Säuren stets von einer mehr oder weniger großen Schwefel-Abscheidung begleitet ist, wurde auch die Stabilisierung in neutraler Lösung mit Harnstoff versucht. Es ist jedoch keine Verzögerung der Zersetzung feststellbar. In alkalischer Lösung wird eine wirksame Stabilisierung mit gesättigter Ammonoxalat-Lösung erreicht. Jedoch ist der Aufschluß erst nach 24stündigem Stehen quantitativ und ist ebenso von einer – wenn auch geringen – Schwefel-Abscheidung begleitet.

Die besten Aufschlußbedingungen liegen demnach beim Arbeiten in saurer Lösung bei Gegenwart von Oxalsäure. Da es unmöglich ist, die Umsetzung so zu leiten, daß sich kein elementarer Schwefel abscheidet, wurde versucht, durch Zusatz kleiner Mengen sehr aggressiver Agenzen diesen Schwefel zum Sulfat-Ion weiter zu oxydieren.

Die besten Ergebnisse wurden mit elementarem Brom¹⁹⁾ erzielt, von dem einige Tropfen der Aufschlußlösung etwa 5 min nach Übergießen der Substanz mit dem Perhydrol-Oxalsäuregemisch zugefügt werden. Die Mischung bleibt dann unter gelegentlichem Umschütteln einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Schwefel-Klümchen sich mit einer Brom-Hülle umgeben und teils am Boden, teils an der Oberfläche der Lösung herumschwimmen. Nach 15–20 min ist die Oxydation quantitativ. Durch gelindes Erwärmen wird dann der Überschuß von Brom und Wasserstoffperoxyd verkocht, wobei gleichzeitig die Oxalsäure zerstört wird. Dadurch kann bei größerem Wasserstoffperoxyd-Überschuß an dieser Stelle noch eine Zersetzungreaktion eintreten, die aber durch Kühlen mit Wasser von Zimmertemperatur sofort leicht zu unterbinden ist. Das Brom darf nicht zu rasch verdampft werden, weil sonst u. U. Verluste durch Verflüchtigen von Bromschwefel auftreten. Bei einer Reihe von Versuchen wurde das Aufschlußgefäß wieder mit dem in Bild 1 gezeigten Sicherheitsrohr verschlossen, das mit 5proz. ammoniakalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung gefüllt ist. In der Absorptionsflüssigkeit kann kein Bariumsulfat nachgewiesen werden, wenn die Verdampfung in 15 min bei gelindem Erwärmen so durchgeführt wird, daß etwa alle 2 sek eine Gasblase durch die Absorptionsflüssigkeit gedrückt wird. Vertreibt man das Brom wesentlich rascher (2–3 Blasen pro sek und schneller), so entstehen Verluste bis zu 0,3% S, das ist bei Zinkblenden etwa 1% des Sulfidschwefel-Wertes. Für den weniger Geübten ist es daher ratsam, auf alle Fälle unter Verwendung des Sicherheitsaufsatzes zu arbeiten²⁰⁾. Sollten sich nach dem Vertreiben des Broms noch Schwefelklümchen in der Lösung befinden, was äußerst selten vorkommt und stets dadurch vermieden werden kann, daß man die Lösung während der Umsetzung nicht zu warm werden läßt, so können dieselben durch erneute Zugabe von Brom und 1/4 stündiges Stehen meist noch oxydiert werden. Andernfalls ist der Aufschluß zweckmäßig mit einer neuen Substanzprobe zu wiederholen.

Es ist nicht erforderlich, das überschüssige Wasserstoffperoxyd und Brom quantitativ aus der Lösung zu entfernen, da durch Blindversuche festgestellt wurde, daß geringe Mengen dieser Stoffe ebenso wie unzerstörte Reste von Oxalsäure die Bariumsulfat-Fällung nicht stören. Die Weiterverarbeitung der Aufschlußlösung wird dann so vorgenommen, daß zunächst verdünnt und von der Gangart abfiltriert wird. Darauf wird in Anlehnung an das von Küster und Thiel²¹⁾ für Pyritanalysen ausgearbeitete Verfahren mit Ammoniak-Lösung versetzt, wobei in diesem Fall der Überschuß an Fällungsmittel so groß sein muß, daß alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. In der

ammoniakalischen Lösung wird dann in der Siedehitze tropfenweise mit 10proz. Bariumchlorid-Lösung gefällt und anschließend das Eisen(III)-oxydhydrat durch Zugabe von Salzsäure gelöst. Statt der tropfenweisen Zugabe kann man die Bariumchlorid-Lösung auch in dünnem Strahl aus einer Pipette zufließen lassen, wenn man die Ammonsalzkonzentration der Lösung durch Zugabe von einigen cm³ konz. Salzsäure vor der Ammoniakfällung erhöht. Nach Abkühlen und Abgießen der überstehenden klaren Flüssigkeit wird der Niederschlag mehrmals nach der Küster-Thielschen Vorschrift mit stark salzsäurehaltigem Wasser digeriert, um etwaige Einschlüsse von Eisen(III)-oxydhydrat und Bariumhydroxyd zu entfernen. Die gleiche Wirkung kann durch Anwendung einer höheren Salzsäurekonzentration beim Auflösen des Hydroxyd-Niederschlags erreicht werden. Eine Verschlechterung der Filtrierbarkeit der Niederschläge durch die Fällung in ammoniakalischer Lösung wurde nicht beobachtet²²⁾.

Arbeitsvorschrift: Etwa 0,25 g Zinkblende werden in einen 300 cm³ fassenden Erlenmeyer-Kolben eingewogen. Die trockene Substanz übergiebt man mit einer Mischung von 15 cm³ Perhydrol und 2 cm³ einer gesättigten Oxalsäure-Lösung und setzt danach rasch das Sicherheitsrohr auf, das mit 5proz. ammoniakalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung gefüllt ist. Anschließend überläßt man den Aufschluß 5 min sich selbst und fügt dann einige Tropfen Brom zu, mit dem die Lösung 20–25 min unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen wird. Darauf erwärmt man leicht auf dem Drahtnetz und vertreibt innerhalb von 15 min das Brom und die Hauptmenge des Wasserstoffperoxyds. Die Lösung wird mit 50 cm³ siedendem Wasser verdünnt und vom Löserückstand abfiltriert. Nachgewaschen wird zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser. Der Inhalt des Sicherheitsrohres wird nun mit der Aufschlußlösung vereinigt. Dann gibt man 5 cm³ konz. Salzsäure und anschließend in der Wärme 15 cm³ 15proz. Ammoniak-Lösung zu, verdünnt auf 350 cm³ und erhitzt zum Sieden. Darauf wird mit 50 cm³ siedendheißen 10proz. Bariumchlorid-Lösung gefällt, die in dünnem Strahl aus einer Pipette zufließt, und schließlich mit 14 cm³ konz. Salzsäure angesäuert. Nach dem Abkühlen dekantiert man die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit durch einen Berliner Filtertiegel A I, röhrt den Niederschlag mit 100 cm³ siedendheißen Wasser gut durch, läßt absitzen und dekantiert die Flüssigkeit wieder ab. Diese Operation wird zweimal wiederholt und der Niederschlag erst dann mit 50–70 cm³ Wasser in den Filtertiegel gespült. Da Trocknen und Glühen des Bariumsulfates geschieht in der üblichen Weise.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der nach diesem Verfahren bei verschiedenen Zinkblenden erhaltenen Schwefelwerte. Die angegebenen Zahlen sind jeweils das Mittel aus zwei Parallelbestimmungen. Die Testwerte wurden nach dem Verfahren von Hawley¹⁶⁾ ermittelt.

Nr. der Blende	g Einwaage	g BaSO ₄	% Schwefel	Testwert
1	0,2720	0,4781	24,14	24,25
1	0,2558	0,4507	24,20	24,25
2	0,2396	0,5415	31,04	31,00
2	0,2489	0,5618	31,00	31,00
3	0,2860	0,6663	32,00	32,00
3	0,2641	0,6157	32,02	32,00
4	0,2484	0,5320	29,41	29,30
4	0,2531	0,5390	29,27	29,30
4	0,2729	0,5821	29,30	29,30
4	0,2885	0,6159	29,32	29,30

Tabelle 1

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Genauigkeit der Methode durchaus zufriedenstellend und derjenigen des für Pyritanalysen ausgearbeiteten Lungeschen Verfahrens gleichwertig ist. Gegenüber allen anderen Bestimmungsmethoden für Schwefel in Zinkblenden hat der Wasserstoffperoxyd-Aufschluß den Vorteil, daß vier Parallelgänge von einem einigermaßen Geübten schon in 3 1/2 h bearbeitet werden können, während sonst bei nassen Aufschlüssen allein das Abrauchen der meist verwendeten Salpetersäure mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Die Dauer der Analyse kann noch weiter um etwa 1/2 h verkürzt werden, wenn die Aufschlußlösung nach der Fällung zum schnelleren Abkühlen kalt gestellt wird.

Neben dieser Arbeitsvorschrift wurde noch ein etwas anderes Aufschlußverfahren mit Wasserstoffperoxyd ohne Oxalsäure ausgearbeitet, bei welchem sofort nach Übergießen der Substanz mit 15 cm³ Perhydrol 1 cm³ einer Brom-Eisessiglösung (2:1) zugefügt wird. Die Weiterverarbeitung der Lösung geschieht auf die oben beschriebene Weise. Da Eisessig weniger stabilisiert,

¹⁹⁾ Das Brom ist auf Gehalt an Sulfat-Ionen zu prüfen; gegebenenfalls muß es durch Destillation gereinigt werden.

²⁰⁾ Das ist auch deshalb empfehlenswert, um evtl. Verluste durch Entweichen von Schwefelwasserstoff beim Übergießen der Substanzprobe mit dem Wasserstoffperoxyd-Oxalsäuregemisch zu vermeiden. Wir konnten nämlich bei einer der von uns untersuchten Blenden eine deutliche wenn auch ganz geringe Schwefelwasserstoff-Entwicklung beobachten

²¹⁾ F. W. Küster u. A. Thiel, Z. anorg. Chem. 19, 100 [1899].

²²⁾ Vgl. dagegen G. Ortner, Z. analyt. Chem. 106, 28 [1936].

muß aber das Reaktionsgefäß während des Aufschlusses (15–20 min) gelegentlich gekühlt werden, weshalb das „Oxalsäure“-Verfahren noch etwas leichter durchführbar ist. Es werden auch so sehr brauchbare Ergebnisse erhalten, die den oben angegebenen völlig gleichwertig sind.

Bei sinngemäßer Abänderung der Versuchsbedingungen wird das beschriebene Wasserstoffperoxyd-Aufschlußverfahren auch für die Schwefel-Bestimmung in anderen sulfidischen Erzen mit Erfolg angewendet werden können. Gegenüber den bisherigen Methoden dürfte es dabei gleichfalls den Vorzug der wesentlich rascheren Durchführbarkeit besitzen.

B. Schwefel-Bestimmung in einigen organischen Substanzen

Wir versuchten, die verhältnismäßig umständliche *Carius-Methode*²³⁾ durch ein entsprechendes, rascher durchführbares Analysenverfahren zu ersetzen. Die Verhältnisse für eine Oxydation mit Wasserstoffperoxyd liegen insofern noch wesentlich günstiger als bei den sulfidischen Erzen, da Schwierigkeiten infolge katalytischer Zersetzung an Schwermetall-Ionen nicht auftreten können. Zusatz von Stabilisatoren ist also nicht erforderlich.

Vorversuche zeigten, daß die Behandlung schwefel-haltiger organischer Substanzen mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung und in neutralem Medium, das durch die Bildung von Schwefelsäure im Verlauf der Reaktion allmählich sauer wird, nicht zur quantitativen Oxydation des Schwefels führt. Diese wird allein in alkalischer Lösung erreicht, wobei der Überschuß an Alkali so groß sein muß, daß sich die Umsetzung bis zuletzt im alkalischen Gebiet abspielen kann.

Arbeitsvorschrift: 0,1–0,25 g Substanz werden in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 10 cm³ Perhydrol übergossen. Dann löst man einige Plättchen Ätznatron in der Flüssigkeit auf und läßt anschließend etwa 20 min auf dem Wasserbad stehen. Darauf wird auf 300 cm³ aufgefüllt, mit wenig konz. Salzsäure angesäuert und in der Hitze tropfenweise mit 10proz. Bariumchlorid-Lösung gefällt.

Tabelle 2 zeigt die auf diese Weise bestimmten Schwefelwerte von Allylthioharnstoff und Thioharnstoff, die bezüglich ihrer Genauigkeit den nach der *Cariusschen Methode* erhältlichen vollkommen gleichwertig sind.

Substanz	Einwaage	g BaSO ₄	% S	theor.
Allylthioharnstoff	0,2411	0,4831	27,52	27,61
"	0,2432	0,4888	27,61	27,61
Thioharnstoff	0,2649	0,8135	42,18	42,12
"	0,2712	0,8311	42,09	42,12

Tabelle 2

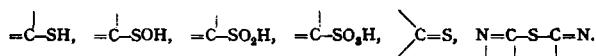
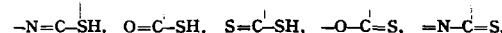
Löst sich die zu analysierende Substanz nicht in Wasser, so wird die Probe am besten im festen Zustand mit dem Wasserstoffperoxyd übergossen. Einige Male ließen wir bei wasserunlöslichen Verbindungen das Oxydationsmittel auch auf ätherische Lösungen derselben einwirken. Jedoch ist in diesem Fall beim Abdampfen des Äthers vor der Bariumsulfat-Fällung wegen etwaiger Peroxydbildung Vorsicht geboten. Besser noch eignet sich Dioxan als Lösungsmittel, das mit dem Wasserstoffperoxyd keine Peroxyde bildet.

Die Aufschlußdauer bis zur quantitativen Oxydation alles in einer Substanz vorliegenden organisch gebundenen Schwefels ist bei den einzelnen Verbindungen sehr verschieden. Sie liegt zwischen wenigen Minuten bei den leicht oxydierbaren Stoffen

²³⁾ Vgl. *Gattermann-Wieland*: Die Praxis des organischen Chemikers 32. Aufl., S. 74.

und einigen Stunden bei den schwerer angreifbaren Substanzen. Die Umsetzungsdauer kann in jedem Fall durch nachträglichen Zusatz von einigen cm³ hochprozentigen (90–100proz.) Wasserstoffperoxyds herabgesetzt werden. Ist von vornherein bekannt, daß es sich um eine schwerer aufschließbare Verbindung handelt (z. B. alle Substanzen mit aromatisch gebundenem Schwefel), so benutzt man zweckmäßig sofort 10 cm³ hochprozentiges Wasserstoffperoxyd statt Perhydrol. In diesem Fall ist es ratsam, ein Gefäß mit Eiswasser in der Nähe bereit zu halten, da die Reaktion gelegentlich nach längerer Anlaufzeit plötzlich verhältnismäßig stürmisch einsetzt. Durch rechtzeitiges Kühlen kann sie jedoch stets quantitativ geleitet werden.

1934 bis 1941 hat schon *R. Kitamura*²⁴⁾ eine größere Arbeitsreihe mit umfangreichen systematischen Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf organische Schwefel-Verbindungen veröffentlicht, die jedoch verhältnismäßig unbekannt geblieben ist. Er verfolgte vor allem präparative Zwecke, entwickelte aber auch eine quantitative Bestimmungsmethode für Schwefel. Bei dem von ihm angegebenen „Standardverfahren“ wird die Oxydation der Substanz in 0,01 molarer wäßriger oder alkoholischer Lösung mit 0,1 molarer Wasserstoffperoxyd-Lösung vorgenommen. Der Reaktionsmischung wird soviel Ätznatron zugegeben, daß auf 1 Mol Schwefel 4 Mole Alkali kommen, da *Kitamura* in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen feststellte, daß die Oxydation des organisch gebundenen Schwefels zum Sulfat-Ion nur in alkalischer Lösung quantitativ verläuft. Zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure gibt er neben dem üblichen gravimetrischen Verfahren ein gewichtsanalytisches und ein maßanalytisches Mikroverfahren an. Ganz allgemein läßt sich nach *Kitamura* derjenige Schwefel organischer Verbindungen quantitativ oxydieren, der an ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom gebunden ist, das eine Doppelbindung trägt, z. B.:



Ausnahmen bilden C=C-S- und =C=S, die sich nach *Kitamura* ebenso wie Thiophene und primäre Mercaptane nicht entschwefeln lassen.

Die Angaben von *Kitamura* beziehen sich jedoch in der Hauptsache auf Umsetzungen mit sehr verdünnten (etwa 0,3–3proz.) Wasserstoffperoxyd-Lösungen (vgl. das Standardverfahren). Nur in einigen Fällen, bei denen die Reaktion sehr langsam verlief, setzte er auch ein konzentrierteres Produkt ein, über dessen Gehalt an aktivem Sauerstoff er keine Angaben macht; vermutlich handelte es sich aber um eine etwa 30proz. Lösung. Bei Anwendung von 60–100proz. Wasserstoffperoxyd konnten wir in einigen orientierenden Versuchen auch den als nicht angreifbar beschriebenen Schwefel des Thiophens sowie denjenigen primärer Mercaptane größtenteils in Schwefelsäure überführen. Diese Versuche mit hochprozentigem Wasserstoffperoxyd sollen zu gegebener Zeit fortgesetzt werden. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse erscheint es durchaus möglich, auch für ausgesprochen schwer angreifbare organische Substanzen ein quantitatives Schwefel-Bestimmungsverfahren mit Wasserstoffperoxyd auszuarbeiten.

Eingeg. am 10. August, 1949.

[A 222]

²⁴⁾ *R. Kitamura* u. Mitarb., J. pharmac. Soc. Japan 54, 1, 11 [1934]; 55, 72 [1935]; 57, 29, 51, 54, 58, 142, 209, 253 [1937]; 58, 8, 86, 161, 238, 243, 246, 251 [1938]; 59, 33, 61, 72, 73 [1939]; 61, 17, 39 [1941].