

624. Peter Klasen: Ueber die quantitative Bestimmung von Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen.

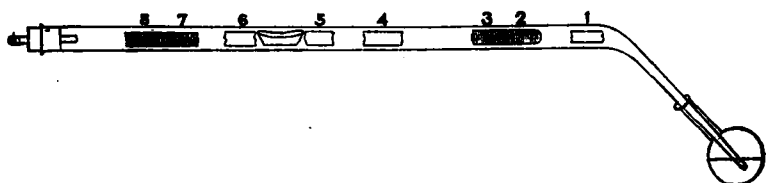
(Eingegangen am 10. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu wiederholten Malen habe ich Versuche gemacht, die Oxydation von organischen Substanzen mittelst Salpetersäure in offenen Röhren zu bewerkstelligen zum Zweck der quantitativen Bestimmung von Schwefel und den Haloiden. Immer war der dabei angewendete Apparat etwas complicirt. In folgender Weise habe ich diese Methode sehr vereinfacht.

Die zur Verbrennung der Substanz nöthige Salpetersäure wird in Rollen aus Platinnetz von 5 cm Länge und 1 cm Durchmesser, welche mit kleinen Stickereiglasperlen gefüllt sind ¹⁾, eingeschlossen. Die Säure wird von diesen Rollen wie von Löschpapier aufgesogen, sitzt darin sehr fest, wenn die Rollen eine horizontale Lage haben und entweicht daraus beinahe bei jeder Temperatur in Gasform und in sehr gleichmässigem Strom.

Man legt 4 Stück solcher mit Perlen gefüllten Rollen aus Platinnetz in ein Becherglas und giesst darauf etwas mehr rauchende Salpetersäure, als von den Rollen aufgesogen wird. Die überschüssige Säure wird in die Flasche zurückgegossen. Während der Füllung mit Säure stellt man das Becherglas schief, so dass die Rollen eine nahezu horizontale Lage haben. Etwa 8—10 ccm Säure wird davon aufgesogen.

Ein Verbrennungsrohr von der Länge des Ofens und etwa 15 mm innerem Durchmesser wird ausgezogen und der ausgezogene Theil so gebogen, dass er mit dem Rohr einen stumpfen Winkel bildet. Dieses Rohr wird nun beschickt, wie die Figur angiebt. Die



Rollen 2, 3 und 7, 8 sind mit Salpetersäure gefüllt, die übrigen nur mit Perlen. Die Rollen 5 und 6 unmittelbar vor und hinter dem Schiffchen sind nicht unbedingt nothwendig, machen aber die Verbrennung gleichmässiger und können kürzer sein als die übrigen. Die mit Säure gefüllten Rollen werden mittelst eines Glasstabes in das Rohr geschoben. Das Rohr wird mit einem Luftgasometer mit

¹⁾ Geissler in Bonn liefert solche Rollen zu 2.75 Mark pro Stück.

Waschflasche oder dem bei Verbrennungen benutzten Trockenapparat in Verbindung gesetzt.

Man steckt nun den ausgezogenen Theil des Rohres in einen kleinen Kolben, welcher als Vorlage dient und welcher mit Wasser oder wie bei Chlor- und Brombestimmungen mit einer Lösung von Silbernitrat bis zur Hälfte gefüllt ist. Die Mündung des Rohres muss unter das Wasser tauchen. Man erwärmt nun die Rollen 1 und 4 zum schwachen Glühen und zündet darauf ein Gasflämmchen an zwischen 1 und 2 und eins zwischen 6 und 7, etwa 1 cm von 2 und 7, so dass ein mässiger Strom von nitrosen Dämpfen anfängt. Zugleich lässt man einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Man schreitet nun zur Erhitzung der Substanz von 5 nach 6. Die Farbe des Rohres zwischen 3 und 4 dient dabei als Regulator. Wenn dieser Theil farblos wird, mässigt man die Erhitzung resp. verstärkt den Salpetersäurestrom. Die aus der Röhre tretenden Dämpfe müssen immer roth sein. Die Salpetersäure in den Rollen giebt etwa 2 Stunden einen passenden Strom von der Säure. Die Verbrennung kann aber gut in einer halben Stunde beendet sein. Zuletzt treibt man die in den Rollen rückständige Säure und die etwa gebildete Schwefelsäure in die Vorlage über. Nach dem Erkalten werden die Rollen in eine Schale ausgeschüttelt und zugleich mit dem Rohr mit Wasser ausgespült. Das Waschwasser wird mit dem Inhalt der Vorlage vereinigt. Durch Einlegen in den Trockenschrank oder auf Löschpapier werden die Rollen wieder getrocknet.

Bei Bestimmungen von Schwefel wird der Inhalt der Vorlage zugleich mit der Waschflüssigkeit am besten erst auf dem Wasserbade verdunstet, bis kein Geruch nach Säure wahrnehmbar ist, wonach die Schwefelsäure entweder mit Chlorbaryum gefällt oder mit Alkali titirt wird.

Bei Bestimmungen von Chlor und Brom werden diese Elemente von der salpetrigen Säure vollständig zu Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff reducirt, welche in der Vorlage sich mit dem Silbernitrat zu Chlor- und Bromsilber umsetzen. Die Erfahrung hat dabei gelehrt, dass auch bei einer offenen Vorlage keine Spur von den Haloiden entweicht.

Bei Verbrennung von jodhaltiger Substanz erhält man das Jod in freier Form und meistens im ausgezogenen Theil des Rohres abgesetzt. Es wird durch wässrige schweflige Säure oder schwefelsaures Alkali in Lösung gebracht und als Jodsilber ausgefällt.