

in seinen verdünnten Lösungen und der damit verbundenen Erzeugung eines hochaktiven Tonerdegels beruht. Da neben der Abscheidung von Tonerdehydrat gleichzeitig noch freies Ätznatron entsteht, lassen sich mit den adsorbierenden Eigenschaften noch beachtenswerte Nebenwirkungen verbinden. Das Tonerdenatron ist eine weiße, schwerkristallisierende Masse von großer Löslichkeit in heißem und kaltem Wasser. Es kommt in Form von Bröckchen und auch gemahlen als feines Pulver zum Verkauf. Man unterscheidet a) zwischen einer nieder- und b) einer hochprozentigen Ware (38). Der hauptsächliche Unterschied liegt im verschiedenen Wassergehalt. Die Analysen beider Muster seien vergleichsweise wiedergegeben:

	a	b
% Al ₂ O ₃	35	50
% Na ₂ O	27	39
% Fe ₂ O ₃	0,003	0,006
wasserunlösliche Bestandteile unter 0,1		unter 0,1

Das Aluminat mit 35% Tonerde ist an der Luft lange Zeit haltbar. Es nimmt zwar Kohlensäure auf, aber bei dem geringen Gehalt der Luft an Kohlendioxyd fällt diese Beobachtung nicht ins Gewicht.

Das hochprozentige Aluminat dagegen ist etwas hygrokopisch. Da bei längerer Standzeit die Feuchtigkeitsaufnahme zu geringen Tonerdeabscheidungen führen kann, wird diese Ware meist in luftdicht verschlossenen Blechfässern geliefert. Der Preis für Tonerdenatron ist nicht hoch und richtet sich wie

bei der schwefelsauren Tonerde nach dem Gehalt an Tonerde. Bei beiden Produkten halten sich die Kosten auf derselben Höhe. Mit anderen Worten, die Einheit Tonerde kostet im Tonerdenatron genau soviel wie im Aluminiumsulfat. Die Verwendung von Tonerdenatron ist deshalb nicht teurer als die der schwefelsauren Tonerde. Man muß aber berücksichtigen, daß im Tonerdenatron außer der Tonerde gleichzeitig das wertvolle Ätznatron mitgeliefert wird, so daß sich Tonerdenatron sogar noch als preiswerter erweist als Aluminiumsulfat. Tonerdenatron ist bereits in weiten Kreisen der chemischen Industrie des In- und Auslandes auf Grund seiner wertvollen Eigenschaften bekanntgeworden. Da aber noch auf vielen Gebieten Versuche über seine Verwendbarkeit ausstehen, ist zu erwarten, daß sich der Kreis seiner Verbraucher mit der Zeit noch erweitern wird.

Schrifttum.

- (1) Arch. Wärnewirtsch. Dampfkessels. **4**, 89 [1939]. — (2) Wärme **55**, 602 [1932]. — (3) Ebenda **55**, 273 [1932]. — (4) Ind. Engng. Chem. **23**, 637 [1931]. — (5) Grunsundheitsw. **42**, 615 [1938]. — (6) Surveyor Munie, Country Engr. **1937**, 561. — (7) Gesundheitsw. **42**, 610 [1938]. — (8) J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 78 [1935]. — (9) Vom Wasser, Bd. 8, II, S. 30, 1934. — (10) Amer. Pat. 1788911. — (11) Ullmann, Bd. VI, 266 [1930]. — (12) D. R. P. 208530, 508524. — (13) Chem. and Ind. **56**, 1143 [1937]. — (14) Ind. Engng. Chem. **28**, 872 [1936]. — (15) Zellstoff u. Papier **18**, 543 [1938]. — (16) F. Arleder: 50 Jahre Papierleimung, 1939. — (17) Schwz. Pat. 185935. — (18) D. R. P. 654790. — (19) F. Kretz: Aktive Tonerde, 1938. — (20) Schwz. Pat. 185935. — (21) Brit. Pat. 368796. — (22) Diess Ztschr. **17**, 801 [1904]. — (23) D. R. P. 308364. — (24) Brit. Pat. 212065. — (25) D. R. P. 654790. — (26) Amer. Pat. 2053208. — (27) Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 149 [1925]. — (28) D. R. P. 534905. — (29) D. R. P. 436671. — (30) D. R. P. 374209. — (31) Amer. Pat. 2015593. — (32) D. R. P. 312220. — (33) D. R. P. 323193. — (34) D. R. P. 274209. — (35) Schwz. Pat. 185935. — (36) Amer. Pat. 2038208. — (37) D. R. P. 366050. — (38) Muster der Firma Gebr. Giulini Einge. 29. November 1939. [A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch Hydrierung

Von Dozent Dr. W. THEILACKER und Dr. W. SCHMID, Chemisches Institut der Universität Tübingen

Die Standardmethode zur quantitativen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen nach Carius ist wohl genau und zuverlässig, erfordert aber viel Zeit und ist deshalb sehr umständlich, weil die Bestimmung des Schwefels nur gravimetrisch erfolgen kann. Dies wirkt sich dann sehr nachteilig aus, wenn viele Bestimmungen innerhalb kurzer Zeit durchgeführt werden müssen. Es hat deshalb nicht an Vorschlägen gefehlt, die Carius-Bestimmung durch andere Methoden zu ersetzen, doch sind diese fast alle entweder nur beschränkt anwendbar oder doch nicht viel einfacher. Eine Ausnahme macht die Schwefelbestimmung durch Verbrennung nach W. Grote u. H. Krekeler¹⁾, die in den letzten Jahren durch A. Schöberl²⁾ und B. Wurzschmitt u. W. Zimmermann³⁾ vervollkommen wurde und als Makro-, Halbmikro- und Mikroverfahren anwendbar ist. Die Verbrennung gestaltet sich hier sehr einfach, die entstandene Schwefelsäure kann alkalimetrisch bzw. acidimetrisch bestimmt werden. Allerdings läßt sich die maßanalytische Bestimmung nur bei Abwesenheit von Stickstoff und Halogen durchführen, in allen anderen Fällen wird die entstandene Schwefelsäure am besten gravimetrisch ermittelt. Aber auch die maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure scheint vor allem bei hohem Schwefelgehalt etwas zu niedrige Werte zu liefern, wenn man nicht die Duranglasvorlage durch eine solche aus Quarz ersetzt⁴⁾. Da ohnehin für die Verbrennung ein besonders geformtes Quarzrohr notwendig ist, wird die Apparatur im letzteren Falle verhältnismäßig kostspielig.

Außer durch Oxydation läßt sich der Schwefelgehalt einer organischen Substanz auch durch katalytische Hydrierung ermitteln; der Schwefel wird in diesem Falle als Schwefelwasserstoff abgespalten und kann jodometrisch bestimmt werden.

Die erste Methode dieser Art stammt von H. ter Meulen⁵⁾; die Substanz wird in einem Quarzrohr im Wasserstoffstrom erhitzt,

als Katalysator dient auf Rotglut erhitzter Asbest, der entstandene Schwefelwasserstoff wird in 2 n-Natronlauge aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Da diese Methode so noch nicht allgemein brauchbar war, hat sie ter Meulen später⁶⁾ abgeändert; er verwendet nun als Katalysator 2 auf Rotglut erhitzte Platinspiralen und fängt den gebildeten Schwefelwasserstoff in einem U-Rohr auf, das mit Essigsaurer Zinkacetatlösung beschickt ist. Das entstandene Zinksulfid wird mit überschüssiger $n/10$ Jod-Lösung umgesetzt und der Überschuß an Jod mit $n/10$ Thiosulfat zurücktitriert. M. Masters⁷⁾ hat auf dieser Grundlage eine Mikromethode entwickelt, bei der als Katalysator auf Dunkelrotglut erhitzte Platinasbest benutzt und der Schwefelwasserstoff in einer alkalischen Suspension von Cadmiumhydroxyd aufgefangen wird. Das entstandene Cadmiumsulfid wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure zentrifugiert, gewaschen, erneut zentrifugiert und dann mit $n/100$ Jodlösung in stark salzsaurer Lösung umgesetzt; das überschüssige Jod wird mit $n/100$ Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen. Das Verfahren büßt jedoch durch das Zentrifugieren bereits an Einfachheit wesentlich ein.

Wir haben uns in letzter Zeit ebenfalls mit der ter Meulen'schen Methode befaßt und vor allem versucht, die Methode möglichst einfach, aber doch allgemein brauchbar zu gestalten.

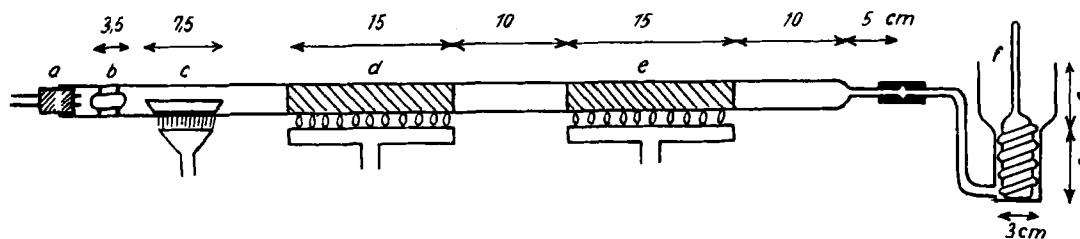
Im Gegensatz zu den Angaben von ter Meulen und von M. Masters ist es für viele Substanzen nicht notwendig, ein Quarzrohr zu verwenden, es genügt ein Supremaxrohr, das sich wohl im Lauf der Zeit etwas durchbiegt, aber 30 Bestimmungen ohne weiteres aushält. An Stelle von Platinspiralen benutzen wir auf Dunkelrotglut erhitzte platinisierte Quarzwölle⁸⁾, die sich für diese Zwecke sehr gut eignet und besser ist als platinierter Asbest. Bei einer Reihe von Substanzen, die Schwefel in einem Ringsystem enthalten (z. B. Thianthren), muß der Katalysator höher, auf Hellrotglut, erhitzt werden, in diesem Falle ist ein Quarzrohr unerlässlich. Das von ter Meulen angegebene Absorptionsgefäß genügt nach unseren Erfahrungen nicht, man erhält damit vielfach zu niedrige Werte, wir haben es deshalb durch eine besser wirkende Absorptionsvorrichtung ersetzt.

¹⁾ Diese Ztschr. **46**, 106 [1933].
²⁾ Ebenda **50**, 334 [1937].
³⁾ Z. analyt. Chem. **114**, 321 [1938].
⁴⁾ B. Wurzschmitt u. W. Zimmermann, ebenda **114**, 337 [1938].
⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 112 [1922]; Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique, 2. Ed., Paris 1932, S. 32.

⁶⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 121 [1934]; die Methode von B. Kubota u. S. Hanau (Bull. chem. Soc. Japan **3**, 168 [1928]), bei der die Hydrierung mit fein verteiltem Nickel durchgeführt wird und in dem so gebildeten Nickelsulfid der Schwefel bestimmt wird, soll hier nur erwähnt werden, da sie nicht einfach genug ist.

⁷⁾ Biochemical J. **33**, 1313 [1939].

⁸⁾ Zu beziehen durch W. C. Heraeus, Platin-Schnelze, Hanau; 1 g 1,50 RM.



Die von uns angewandte Apparatur (s. Abb.) besteht aus einem 75 cm langen Schnabelrohr aus Quarzglas (Supremaxglas) von 12–13 mm innerem Durchmesser, der Schnabel selbst besitzt einen inneren Durchmesser von 3 mm. a ist ein weicher Korkstopfen, b ein Supremaxglasrohr, das an beiden Enden abgeschmolzen und mit einem Kranz von je 4 Warzen versehen ist; diese Vorrichtung dient zur Verringerung des Rohrquerschnittes und Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit an dieser Stelle, um ein Zurückdestillieren bzw. -sublimieren der Substanz an den Kork zu verhindern. c ist ein ~ 7,5 cm langes Porzellanschiffchen, das zur Aufnahme der Analysensubstanz dient, d und e sind 15 cm lange Schichten von platinierter Quarzwolle. Das Absorptionsgefäß f wird mit Hilfe eines ~ 5 cm langen Gummischlauches an das Schnabelrohr so angesetzt, daß Rohr an Rohr stößt. Es besteht aus einem Mantel von der in der Abbildung angegebenen Form, in das ein geschlossener Schraubenkörper aus Glas⁹⁾, der zur Beschwerung mit Schrotkugeln gefüllt wird, eingepaßt ist. Der Schraubeneinsatz hat eine wesentliche Verbesserung der Absorptionswirkung zur Folge und kann zum Ausspielen des Reaktionsgefäßes leicht herausgenommen werden. Das Absorptionsgefäß wird mit Absorptionsflüssigkeit bis zur Erweiterung (~15 cm³) gefüllt, die Erweiterung im Mantel ist notwendig, um einen Verlust an Absorptionsflüssigkeit zu vermeiden, da die Hydrierungsprodukte mancher Substanzen Schaumbildung verursachen¹⁰⁾.

Die Schwefelbestimmung, die wir als Halbmikrobestimmung ausführen, geht folgendermaßen vorstatten:

Man wählt ~ 0,05 g Substanz (bei Substanzen mit hohem Schwefelgehalt genügen auch 0,02–0,03 g) in das Schiffchen c ein und füllt die Apparatur mit Wasserstoff, indem man bei a einen lebhaften Strom von Bombenwasserstoff einleitet, der der Reihe nach durch 3 Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung, schwach angesäuerte Silbernitratlösung und konz. Ammoniak¹¹⁾ hindurchgegangen ist. Dann drosselt man den Wasserstoffstrom auf 1–2 Blasen in der Sekunde, füllt in f 15 cm³ Zinkacetatlösung¹²⁾ ein, bringt die Katalysatorschichten d und e auf Hellrotglut (bei Verwendung eines Supremaxrohres nur auf Dunkelrotglut) und erhitzt dann das Rohr langsam von b nach c und nach Verdampfung bzw. Zersetzung der Substanz schließlich bis d. Die Hydrierung dauert 20–40 min; bei Substanzen, die leicht flüchtig oder schwer zersetzbare sind, muß vorsichtig und sehr langsam erhitzt werden¹³⁾. Dem Erhitzen der Substanz ist überhaupt besondere Sorgfalt zuzuwenden; geschieht es zu rasch, dann ist die Hydrierung unvollständig, es wird entweder nicht aller Schwefel abgespalten oder es gelangen ungesättigte Verbindungen, die Jod verbrauchen, in das Absorptionsgefäß¹⁴⁾. In beiden Fällen erhält man falsche Ergebnisse. Man erhitzt noch einmal das Rohr von b nach d, um die letzten Substanzreste zu erfassen und läßt dann im Wasserstoffstrom erkalten.

Das Absorptionsgefäß wird abgenommen, der Schraubeneinsatz herausgezogen und in eine abgemessene Menge (5–15 cm³ je nach Substanzmenge und Schwefelgehalt) mit Salzsäure angesäuerte $\frac{n}{10}$ -Jodlösung eingetaucht, nach öfterem Umschwenken der Lösung mit Wasser abgespült und wieder herausgenommen. Dann läßt man die Absorptionsflüssigkeit aus dem Mantelrohr durch das seitliche Ansatzrohr in die angesäuerte Jodlösung einfließen¹⁵⁾, gibt in das Mantelrohr noch 2 cm³ mit etwas Salzsäure angesäuerte $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, um das an den Glaswänden haftende Zinksulfid zu zersetzen, fügt diese Menge Jodlösung zu der anderen und spült noch 2–3 mal mit Wasser nach. Das nicht verbrauchte Jod wird in üblicher Weise mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert; da in

saurer Lösung nur die Reaktion $H_2S + 2J = 2HJ + S$ stattfindet¹⁶⁾, entsprechen 2 J einem S. — Weil sich häufig in den Katalysatorschichten und auch im Rohr selbst Kohle abscheidet, muß das Rohr nach Beendigung der Analyse stets zur Entfernung der Kohle in einem schwachen Luftstrom ausgeglüht werden.

Die Analysenergebnisse, die bei einer Reihe von Substanzen ganz verschiedener Verbindungstypen nach dieser Methode erhalten wurden, sind in allen Fällen zufriedenstellend (s. Tabelle) und zeigen, daß die maßanalytische Be-

S-Bestimmungen.

Substanz	Einwaage in g	n_{10} -Jodl. in cm ³	S gef. in %	S ber. in %
Thioharnstoff	0,0886 0,0444	10,10 11,69	41,94 42,20	42,13
Diphenylthioharnstoff	0,0595 0,0540 0,0540	5,24 4,78 4,67	14,12 14,19 13,87	14,05
Ditolylthioharnstoff	0,0513 0,0489 0,0498	4,05 3,87 3,90	12,65 12,68 12,55	12,51
Thiobenzamid	0,0549 0,0470 0,0532	8,00 6,80 7,60	23,36 23,19 23,50	23,38
Michlersches Thioketon	0,0534 0,0499 0,0541	3,80 3,45 3,74	11,41 11,08 11,09	11,28
Methionin ¹⁷⁾	0,0483	6,50	21,57	21,49
Sulfonal	0,0654 0,0481 0,0492	11,45 8,48 8,58	28,07 28,20 27,95	28,09
Sulfosalicylsäure + 2H ₂ O	0,0565 0,0538 0,0593 0,0525	4,45 4,25 4,61 4,16	12,62 12,66 12,46 12,70	12,62
Ammoniumbromcamphersulfonat	0,0530	3,26	9,86	9,77
Sulfanilsäure	0,0565 0,0479	6,45 5,50	18,30 18,41	18,52
Heillanthin	0,0532 0,0485	3,45 3,12	10,39 10,32	10,51
Benzolsulfamid	0,0536	6,85	20,48	20,40
Toluolsulfoglutaminsäure + 1C ₂ H ₅ OH ¹⁷⁾	0,0536 0,0505	3,07 2,86	9,18 9,08	9,23
Toluolsulfoglutaminsäure ¹⁷⁾	0,0485	3,21	10,61	10,65
Thiophen	0,0234 0,0365	5,57 8,70	38,15 38,21	38,13
Thianthren	0,0508 0,0500	9,35 9,24	29,50 29,62	29,66
Methylenblau	0,0503 0,0634	3,18 3,34	10,14 10,03	10,03
Schwefelhaltiges Mineralöl	0,0528 0,0782 0,0667	1,10 1,56 1,40	3,34 3,20 3,36 ¹⁸⁾	3,52; 3,56 (nach Carius)

stimmung des Schwefels auch bei stickstoff- und halogenhaltigen Substanzen möglich ist. Auch Verbindungen, die beim Erhitzen im Wasserstoffstrom stark kohlen (z. B. Sulfanilsäure, Mineralöle), lassen sich ohne Schwierigkeiten analysieren; die im Schiffchen zurückbleibende Kohle enthält keinen Schwefel, es ist deshalb nicht notwendig, solche Substanzen mit Platinschwarz zu vermischen¹⁹⁾. Ob die Methode sich auch für Mikrobestimmungen eignet, wurde von uns nicht geprüft.

Für die Gewährung eines Forschungsstipendiums ist Dr. W. Schmid der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

⁹⁾ Von der gleichen Größe wie bei den Kaliapparaten nach Friedrichs.

¹⁰⁾ Die vollständige Apparatur kann durch die Firma Edmund Bübler, Tübingen, bezogen werden.

¹¹⁾ Ein Zusatz von etwas Ammoniak bewirkt nach unseren Erfahrungen in manchen Fällen (z. B. bei Sulfosäuren) eine glattere Hydrierung.

¹²⁾ 20 g Zinkacetat, gelöst in einem Gemisch von 150 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig.

¹³⁾ Leicht flüchtige Substanzen wie Thiophen werden in einem Glaskiegelchen mit Capillare abgewogen, das Kiegelchen in das Schiffchen gelegt und das Ende der Capillare mit einer Schicht feinkörnigen Kieselgels bedeckt. Auf diese Weise wird die beim Erwärmen aus der Capillare austretende Flüssigkeit von dem Kieselgel aufgesaugt und vor einer allzu raschen Verdampfung bewahrt. Es ist in diesem Falle auch ratsam, zwischen c und d einen Reiter aus Asbestpappe anzubringen.

¹⁴⁾ Kontrollbestimmungen an schwefelfreien Substanzen zeigen aber, daß bei richtiger Ausführung der Analyse keine ungesättigten Verbindungen entstehen, die in diesem Falle erhaltenen scheinbaren S-Werte liegen innerhalb der Titrationsfehler (<0,1%).

¹⁵⁾ Nicht ungekehrt, da sonst von dem abgeschiedenen Schwefel Jod eingeschlossen wird und die Analysenwerte zu hoch liegen.

¹⁶⁾ I. M. Kolthoff: Die Maßanalyse, Berlin 1931, S. 420.

¹⁷⁾ Für die Überlassung von Methionin und Toluolsulfoglutaminsäure sind wir Prof. Dr. Knoop, Tübingen, zu Dank verpflichtet. Die aus einem Gemisch von Toluol und wenig Alkohol umkristallisierte Toluolsulfoglutaminsäure enthält 1 Mol Kristallalkohol (0,2384 g Subst. erlitten bei 22 stünd. Erhitzen auf 100° bei 15 mm einen Gewichtsverlust von 0,0390 g. Ber. C₁₀H₁₄O₃ 13,26%, gef. 13,84%).

¹⁸⁾ Zusatz von 0,05 g Platin-Katalysator aus Platinoxyd.

¹⁹⁾ H. ter Meulen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 123 [1934].