

Beide Körper zeichnen sich durch ihre Hygroskopicität aus, so dass sie erst bei 130—135<sup>0</sup> vollständig wasserfrei zu erhalten waren; beide liefern auch charakteristische Brom- und Nitroderivate mit deren Untersuchung ich bis zur Stunde noch nicht zum Abschluss gelangt bin. Bemerken will ich noch, dass die Farbstoffe auch entstehen, wenn man als wasserentziehendes Agens Glycerin oder Phosphorpentoxyd anstatt Schwefelsäure anwendet.

Dresden, Analyt.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

### 298. C. Fahlberg und M. W. Iles: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefel.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]  
(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Schwefel mit einem Alkali geschmolzen, so entsteht nach älteren Angaben <sup>1)</sup> nur die Verbindung des Schwefelmetalls, während nach neueren Angaben <sup>2)</sup> bei dieser Reaction unterschwefligsaures Salz und Schwefelalkali gebildet wird.

Unsere Erfahrungen, die wir im hiesigen Laboratorium sammelten, zeigten, dass wenn ein Ueberschuss an Alkali zugegen, das hinreichend geschmolzen wurde, der Schwefel sich vollständig in schwefligsaures Salz und nicht in unterschwefligsaures Salz und Schwefelalkali umsetzt. War der Ueberschuss an Alkali grösser als die Bildung des schwefligsauren Salzes erforderte, so wurde ein Gemisch von schwefligsaurem und schwefelsaurem Salz beobachtet.

Niedere Oxydationsstufen des Schwefels und Schwefelalkali konnten aus dem Grunde nicht anwesend gewesen sein, da die Schmelze nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure weder Schwefel nach längerem Stehen ausschied, noch Schwefelwasserstoff ausgab.

Aus dieser interessanten Thatsache durften wir schliessen, unter Anwendung eines das schwefligsaure Salz vollständig oxydirenden Mittels schwefelsaures Salz als Endreaction zu erhalten, was sich auch bei Anwendung von Brom in der That bestätigte. Es wurde hierzu Brom gewählt, weil es Chlor gegenüber viele Vorzüge besitzt: es ist leicht im flüssigen Zustande käuflich zu beziehen, seine wässrige Auflösung enthält annähernd 3 pCt. Brom, während Chlor erst Apparate zu seiner

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahres-Ber. Jahrg. 5, S. 94; Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie Bd. I, S. 502.

<sup>2)</sup> O. Döpping, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 174; F. Kessler, daselbst Bd. LXVIII, S. 231; C. F. Capaun, Journ. f. pract. Chem. Bd. XXI, S. 310; H. Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 95; H. Fleck, Jahres-Ber. d. Chem. Jahrg. 1862, S. 664; Deutsche Industrie-Zeitung 1862, No. 42; Dingl. pol. Journ. CLXVI, S. 353; Graham-Otto's Lehrbuch der Chem. Bd. I, S. 587.

Herstellung erfordert und da es als Gas in die Flüssigkeit tritt, lange Zeit eingeleitet zu werden braucht, ehe es die Arbeit für die äquivalente Menge von Brom verrichtet; ferner werden die bromsauren Salze leicht schon in verdünnten Lösungen durch Salzsäure in freies Brom und freien Sauerstoff zersetzt, was bei den chlorsauren Salzen durch Salzsäure erst unter Verdampfung zur Trockne geschehen würde.

Die meisten der bisher bekannten Vorschläge, um Schwefel quantitativ zu bestimmen, gründeten sich darauf, den Schwefel mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen zu oxydiren, was durch Schmelzung geschah — eine Operation, die sehr heftig auf den Schwefel wirkt und dann Gelegenheit zu Verlusten giebt. Auch wird bei Anwendung von salpetersauren Salzen aus bekannten Gründen ein zu hohes Resultat erzielt. Die Methode von Beudant, Daguin und Rivot <sup>1)</sup> wird aus dem Grunde nicht angewendet, weil sie den Schwefel vor der Behandlung mit Chlor nicht in schweflige Säure oxydirt — es entstehen Schwefelalkali und unterschwefligsaures Salz, die nach Zusatz von Brom oder Chlor in Schwefel und schwefelsaures Salz zerfallen, wobei ersterer der Oxydation sich entzieht. Andere Vorschläge, die in neuerer Zeit aufkamen und worüber die Meinungen der Neuheit wegen noch getheilt sein werden, erforderten zu complicirte Apparate, sie für den allgemeinen Gebrauch zugänglich zu machen. Der Mangel an Einfachheit schützt in der Regel nur selten die Operation vor Verlusten — macht folglich die beste Methode in der Hand des geübten Chemikers ungenau und unsicher.

Wir haben aus diesem Grunde uns eingehend mit der noch offenen Frage beschäftigt und versucht, die Eingangs angeführte Reaction unserer Bestimmungsweise zu Grunde zu legen. Organische Schwefelverbindungen wurden zunächst in der Weise behandelt, dass eine Menge von 0.1—0.5 Gr. mit 25—50 Gr. reinem Aetzkali in einem Silbertiegel geschmolzen wurden, bis jede Gasentwicklung aufhörte und die Schmelze in ruhigen Fluss gerieth; nach dem Erkalten löste sich die Masse (ohne Zurücklassung von Kohle oder Theilen von organischen, unzersetzt gebliebenen Verbindungen) in Wasser zu einer farblosen Lösung, die hierauf mit 75—100 Cc. Bromwasser versetzt wurde. Die Lösung blieb klar und durchsichtig — ein Zeichen, dass weder unterschwefligsaures Salz noch Schwefelkali zugegen war. Chlorwasserstoffsäure wurde jetzt bis zur sauren Reaction zugesetzt, wobei freies Brom und freier Sauerstoff auftreten, die durch Erhitzen ausgetrieben wurden, bis die Flüssigkeit farblos erschien. Die gebildete Schwefelsäure wurde mittelst Chlorbarium gefällt.

Nachdem diese Reaction bei einer Anzahl von organischen Verbindungen sich glatt, ohne Verlust an Schwefel und zu unserer Zu-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 37, p. 835; Journ. f. pract. Chem. 61, S. 135.

friedenheit vollzog, wobei es gleichzeitig sich herausstellte, in welcher Form der Schwefel zugegen, versuchten wir freien Schwefel und Schwefelmetalle nach derselben Methode zu oxydiren.

Die Schmelze von Schwefel oder Schwefelmetall mit Kali lieferte immer ohne Verlust schwefligsaures Salz, welches durch Brom und Chlorwasserstoffsäure oxydirt, in Schwefelsäure übergeführt und durch Chlorbarium schliesslich quantitativ gefällt und bestimmt werden konnte. In Fällen, wo Metalloxyde nach der Schmelzung sich unlöslich abscheiden sollten, hat man diese abzufiltriren, bevor Brom und Chlorwasserstoffsäure zur Oxydation zugesetzt werden. Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzink u. s. w. liefern alle eine lösliche Schmelze, wohingegen bei Schwefeleisen und Schwefelkupfer, Eisen und Kupfer in Form von Oxyden zurückbleiben, während nach der Oxydation die volle Menge der Schwefelsäure aus der Lösung gefällt werden kann.

Wir finden, dass selbst in Silicaten, die Schwefelkies enthielten, diese Methode genaue Schwefelbestimmungen gab. Man hat in allen Fällen nur darauf zu achten, dass die Schmelzung nach Vorschrift ausgeführt wird und dass auf 0.1 Gr. Schwefel in der gegebenen Substanz nicht unter 25 Gr. Aetzkali zur Anwendung kommt.

Die Schmelzung ist beendet, sobald die Schmelze ins ruhige Fliessen kommt (was in 15—20 Minuten erreicht werden kann) oder bis sich Dämpfe von Alkali in den oberen Theilen des Silbertiegels zu verdichten anfangen. Der Silbertiegel soll nach dem Gebrauch eine reine Oberfläche zeigen; nur in Fällen, wo nicht genügend Alkali angewendet ist oder nicht hinreichend geschmolzen wurde, bekommt die Oberfläche ein dunkles Aussehen. In solchen Fällen kann man sich durch Zusatz von Alkali und wiederholtes Schmelzen helfen. Sollte nach Zusatz von Brom und Chlorwasserstoffsäure die Lösung sich durch ausgeschiedenen Schwefel trüben, so ist jedesmal nicht genügend Aetzkali zur Anwendung gekommen.

Wäre in einer flüchtigen Schwefelverbindung der Schwefel zu bestimmen, so ist dieser vor der Schmelzung erst in zugeschmolzenen Röhren bei 120° C. an Aetzkali zu binden, was sehr leicht in Kugelhörchen geschehen kann. Ist die flüchtige Schwefelverbindung auf diese Weise an concentrirte Kalilauge gebunden, so wird der Röhreninhalt vorsichtig entleert, das Wasser zunächst durch gelindes Erwärmen vertrieben und hierauf geschmolzen. Im Uebrigen verfährt man genau so, wie bei den nicht flüchtigen Schwefelverbindungen angegeben. Wir haben eine Anzahl von Bestimmungen nach dieser Weise ausgeführt, wovon wir einige hier als Beleganalysen anführen wollen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Schwefelbestimmungen 1, 2, 3, 4 stammen aus den Amiden und Säuren, die kürzlich eingehend von Iles und Remsen (diese Berichte) besprochen sind.

- 1) Parasulfamintoluylsäure von der Formel  
 $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$ .
- a. 0.2847 Gr. Substanz gaben 0.3082 Gr.  $BaSO_4 = 14.86$  pCt. S.  
b. 0.2310 - - - 0.2520 - - = 14.98 - S.  
Die Formel verlangt 14.88 pCt. S.
- 2) Saures Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure von der Formel  
 $C_6H_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot COOH \cdot COOK + 2H_2O$ .
- 0.340 Gr. Substanz gaben 0.2427 Gr.  $BaSO_4 = 9.78$  pCt. S.  
Die Formel verlangt 10.00 pCt. S.
- 3) Xylolsulfamid von der Formel  
 $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2$ .
- 0.265 Gr. Substanz gaben 0.3325 Gr.  $BaSO_4 = 17.22$  pCt. S.  
Die Formel verlangt 17.30 pCt. S.
- 4) Xylolsulfamid von der Formel  
 $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2$  (isomer mit 3).
- 0.209 Gr. Substanz gaben 0.2625 Gr.  $BaSO_4 = 17.24$  pCt. S.  
Die Formel verlangt 17.30 pCt. S.
- 5) Neutrales Kaliumsalz von Sulfonitrobenzoësäure (wasserfrei)  
dargestellt von E. Hart.
- 0.3122 Gr. Substanz gaben 0.2125 Gr.  $BaSO_4 = 9.35$  pCt. S.  
Die Formel  $C_6H_3 \cdot SO_2OK \cdot COOK \cdot NO_2$  verlangt 9.45 pCt. S.
- 6) Horn von einem Hornspatel.
- 0.2719 Gr. Substanz gaben 0.0797 Gr.  $BaSO_4 = 4.02$  pCt. S.
- 7) Zinkblende.
- a. 1.3207 Gr. Substanz gaben 3.094 Gr.  $BaSO_4 = 32.17$  pCt. S.  
b. 0.3447 - - - 0.812 - - = 32.35 - S.  
Die Analyse von derselben Blende, ausgeführt von Hrn. P. H. Broun gab bei der Oxydation mit Salpetersäure = 32.14 pCt. S.
- 8) Commercieller Schwefel.
- a. 0.1547 Gr. Substanz gaben 1.1044 Gr.  $BaSO_4 = 98.04$  pCt. S.  
b. 0.1466 - - - 1.0494 - - = 98.31 - S.
- 9) Künstlich dargestelltes „Schwefeleisen“ für Laboratorium-Zwecke.
- a. 0.322 Gr. Substanz gaben 0.6561 Gr.  $BaSO_4 = 27.91$  pCt. S.  
b. 0.4382 - - - 0.8861 - - = 27.76 - S.
- 10) Neue Knochenkohle.
- a. 3.046 Gr. Substanz gaben 0.0633 Gr.  $BaSO_4 = 0.284$  pCt. S.  
b. 2.990 - - - 0.0608 - - = 0.279 - S.  
Diese Bestimmung wurde von Hrn. John H. Tucker ausgeführt.  
Baltimore, 30. April 1878.