

jede kleinste etwa vorhandene Spur von Arsen unfehlbar mit gefällt werden wird. Anders liegt die Sache, wenn es sich um den Nachweis minimalster Mengen von Arsen z. B. in einer im übrigen reinen Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs handelt; da wird man aus dem Ausbleiben einer Trübung den sicheren Schluss auf die Abwesenheit von Arsen nicht ziehen dürfen.

Ich darf endlich wohl in Hinblick auf die beregten Thatsachen die Vermuthung aussprechen, dass Spuren von Arsen auch aus einer im übrigen reinen Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff nicht abscheidbar sein werden, dass sie sich wohl aber werden fällen lassen durch Zusatz einer grösseren Menge arseniger Säure oder einer anderen fällbaren Substanz.

Die Frage nach der Beschaffung einer den höchsten Anforderungen genügenden arsenfreien Schwefelsäure dürfte namentlich diejenigen Chemiker interessiren, die, wie die französischen, mit concentrirter Schwefelsäure »zerstören«; für uns, die wir bei forensischen Untersuchungen dies Reagens nur in untergeordneten Mengen zur Anwendung bringen, hat die Frage wesentlich nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

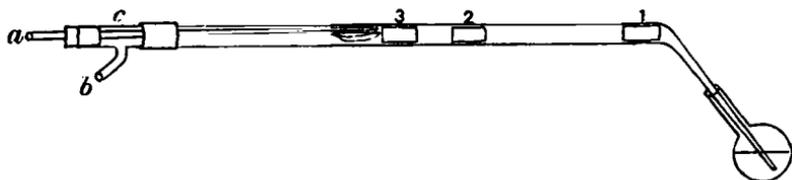
398. Peter Klason: Ueber die Bestimmung von Schwefel und Haloïden in organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe schon früher eine Methode zu obengenanntem Zwecke publicirt (Zeitschr. f. anal. Chemie XXII, 177). Die hier angegebene ist eine Vereinfachung derselben.

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. Das andere Ende des Rohres wird durch eine Ligatur mit einem kurzen Rohre (c) verbunden, welches mit einem angeschmolzenen Seitenrohr (b) versehen ist, wie die Figur anzeigt. Es kann natürlich auch anstatt dieses Rohres ein Stopfen mit zwei Löchern angewendet werden. In das Rohr werden nun drei Platinrollen eingeschoben, welche an der Figur mit 1, 2, 3, bezeichnet sind. Die Rollen sind jede etwa 5 cm lang und aus lose zusammengerolltem Platinnetz oder dünnem Platin-

blech angefertigt. Unmittelbar nach der dritten Rolle kommt das Schiffchen mit der Substanz. Ein Glasrohr (*a*) von etwa 4 mm äusserem Durchmesser aus schwer schmelzbarem bömischem Glase wird nun durch einen Kork hereingesetzt und so weit eingeschoben, dass es über das Schiffchen bis an die Platinrolle ragt. Wenn nöthig wird es am Ende etwas ausgezogen, so dass es bequem über das Schiffchen gehen kann.



Die Verbrennung wird nun in folgender Weise bewerkstelligt. Nachdem die erste Platinrolle zum Glühen erhitzt ist, wird ein Sauerstoffstrom, welcher zuerst rauchende Salpetersäure passiert hat, durch das Rohr *a* geleitet und zugleich Luft durch das Seitenrohr *b*. Hierbei füllt sich der Theil des Rohres, welcher vor dem Schiffchen ist, mit nitroehaltigem Sauerstoff. Der Theil des Rohres, welcher über dem Schiffchen und hinter demselben ist, bleibt dagegen nur mit Luft gefüllt. Die Stärke des Sauerstoffstroms sei bedeutend grösser als die des Luftstroms.

Die Verbrennung wird nun in gewöhnlicher Weise geleitet, so dass erst die zweite und dann die dritte Platinrolle, welche einen Abstand von etwa 5 cm von einander haben, erhitzt werden, und nachher allmählich die Substanz. Der vor dem Schiffchen liegende Theil der Röhre soll dabei immer mit braunrothen Dämpfen gefüllt bleiben. Dieses ist eine sichere Garantie für die Vollständigkeit der Oxydation.

Nach vollendeter Verbrennung wird schliesslich Sauerstoff durch das Seitenrohr *b* und Luft durch *a* geleitet, so dass alle etwa noch vorhandene Kohle verbrennt. Zugleich wird der Theil des Rohres zwischen der ersten und zweiten Platinrolle auch erhitzt, so dass die gebildete Schwefelsäure in den ausgezogenen Theil des Rohres und in die Vorlage übergeht und die möglicherweise vorhandenen, nicht vollständig oxydirten Körper bei der ersten Platinrolle vollständig verbrennen.

Wenn nicht Salpetersäure von der nöthigen Stärke vorhanden ist, stellt man sich die Säure leicht in folgender Weise dar. Gewöhnliche rauchende Salpetersäure wird durch Luftdurchleitung erst gänzlich

von Chlor befreit (dieses natürlich nur, wenn die Säure zur Haloïdbestimmung gebraucht werden soll). Man leitet nun in die Säure Nitrose-Dämpfe, aus Salpetersäure und arseniger Säure bereitet. In dieser Weise kann die Salpetersäure von beliebiger Stärke dargestellt werden bis zu völliger Sättigung mit Nitrose-Dämpfen. Bei Benutzung wird eine Waschflasche mit aufgeschliffenem Aufsatz etwa zur Hälfte damit gefüllt und mit dem Rohr *a* durch eine Ligatur von grauem Gummi verbunden in der Weise, dass die Röhren dicht aneinander eingeschoben werden. So wird die Ligatur sehr wenig angegriffen. Ist die Säure stark rauchend, so kann sie mehrmals benutzt werden, ohne dass die Flasche dabei erwärmt werden muss. Bei schwächerer Säure setzt man die Flasche zweckmässig in ein Becherglas mit warmem Wasser.

Bei Bestimmung von Schwefel und Jod dient als Vorlage ein kleiner Kolben von etwa 100 ccm, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Die Mündung des ausgezogenen Theils des Rohres muss unter das Wasser tauchen. Nach Beendigung der Verbrennung öffnet man dann die Ligatur, zieht das Schiffchen, wenn nöthig, heraus und spült das Rohr mit Wasser aus. Diese Waschflüssigkeit wird mit dem Inhalt der Säure vereinigt und auf dem Wasserbade verdunstet, bis kein Säuregeruch wahrzunehmen ist. Die gebildete Schwefelsäure wird nun mit Chlorbaryum gefällt. Sie ist auch so rein, dass sie mit Alkalien titrirt werden kann, wie ich loc. cit. angegeben habe. Bei metallhaltigen Substanzen hat man nach der Verbrennung in dem Schiffchen gewöhnlich ein Gemisch von Sulfat mit einer Spur Sulfid und Carbonat. Man bringt dann das Schiffchen in die Vorlage, erwärmt etwas, um das Sulfid zu oxydiren, und verfährt dann, wie früher angegeben.

Bei Verbrennung von jodhaltiger Substanz erhält man das Jod natürlich in freier Form und zum grössten Theil im ausgezogenen Theil des Rohres abgesetzt. Es wird durch wässrige, schweflige Säure oder schwefligsaures Alkali in Lösung gebracht. Der Inhalt des Kolbens wird mit einem Alkali beinahe neutralisirt und aus dem ganzen das Jod mit Silbernitrat ausgefällt.

Bei Bestimmung von Chlor und Brom muss natürlich die Vorlage mittelst eines Korkes luftdicht mit den Kolben verbunden werden und zugleich ein Abzugsrohr besitzen (man verwendet zweckmässig einen gewöhnlichen Fractionskolben von etwa 150 ccm). Dieser wird mit Wasser und der nöthigen Menge Silbernitrat versetzt. Das Abzugsrohr wird mit einem Winkelrohr verbunden, welches lose bis an den Boden eines Kolben von etwa 1 L eingesteckt ist. Der Kolben enthält etwas Ammoniak. Die Erfahrung hat gezeigt, dass nur Spuren von Haloïd in das Ammoniak übergehn. Hat man den Kolben mit einer bekannten Menge Silbernitrat versetzt, so können natürlich die

Haloïde auch titirt werden. Der Inhalt der beiden Kolben wird zu diesem Zweck mit Ammoniak neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockniss verdunstet, wobei die salpetrige Säure beseitigt wird, und darauf der Rest des Silbernitrats mit Rhodanammonium nach Volhard gemessen.

Bei Verbrennung von Körpern, welche wenig von Salpetersäure angegriffen werden, kann der Apparat vereinfacht werden. Es ist dann nicht nöthig, sowohl Luft wie Sauerstoff zu verwenden, sondern man leitet einfach mit Nitrose-Dämpfen beladenen Sauerstoff durch das ganze Rohr, verfährt im übrigen, wie erwähnt ist.

Bei Verbrennung von leicht flüchtigen Substanzen setzt man zweckmässig ein Schiffchen mit rauchender Salpetersäure zwischen die erste und zweite Platinrolle. Man kann sich natürlich auch immer nur mit einem Gasstrom (entweder Sauerstoff oder Luft) begnügen, wenn man ein Schiffchen mit rauchender Salpetersäure zwischen die erste und zweite Platinrolle einsetzt, was aber im ganzen weniger bequem ist.

Da nitroshaltiger Sauerstoff sehr kräftig oxydirt, kann die Verbrennung in kürzerer Zeit beendet werden als eine Elementaranalyse.

Es mag schliesslich erwähnt werden, dass, wiewohl die nun angegebene Methode allgemein anwendbar ist und nicht mehr Zeit oder Kosten erfordert, als die von Carius angegebene, da dass Rohr zu wiederholten Malen benutzt werden kann, dieselbe doch nicht beanspruchen kann, die von Carius zu ersetzen. Man wird sie vielmehr nur dann brauchen, wenn die Menge von Schwefel oder Haloïden nur gering ist, so dass grössere Mengen zur Analyse gebraucht werden, oder wenn man befürchtet, dass bei dem Verfahren nach Carius nicht ganz vollständige Oxydation einträte, oder wenn man aus einem anderen Grunde nicht mit zugeschmolzenen Röhren bei hohen Temperaturen arbeiten will.

Lund, im Juni 1886.