

Über die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Mengen organischer Substanzen

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1912.)

Die vor einigen Jahren veröffentlichte¹ Methode der Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Mengen organischer Substanzen lieferte zwar annehmbare Resultate, war aber mit heiklen Operationen verknüpft und weiters auch darum nicht allgemein anwendbar, weil die zu untersuchende Substanz schon vor dem Zuschmelzen des Einschmelzröhrchens mit der Salpetersäure in Berührung kam. Ferner war auch die Schwefelsäure keine besonders geeignete Heizflüssigkeit, da sie bekanntlich bei zirka 300° zu rauchen beginnt und bei eventuellen Explosionen sehr unangenehm werden konnte.

Aus diesen Gründen habe ich Versuche gemacht, die ursprüngliche Methode zu verbessern und namentlich auch mein neues Filtrationsverfahren mit den mit Platinschwamm als Filtermaterial beschickten Platinfilterschälchen² zur Anwendung zu bringen.

Herstellung der Mikrobomben.

Die Bombenröhrchen werden aus schwer schmelzbarem Einschmelzglas gefertigt. Der Außendurchmesser beträgt zirka

¹ Monatshefte XXX, 1909, p. 753.

² Monatshefte XXXII, 1911, p. 1115 bis 1139.

8 *mm*, die Wandstärke $\frac{3}{4}$ bis 1 *mm*. Eine unten ganz schwach ausgebauchte Eprouvette aus genanntem Glas, beiläufig 9 *cm* lang, erhält in geringem Abstand vom Boden noch eine mäßige kugelförmige Ausbauchung (Fig. 1).

Die Beschickung dieser Röhrrchen gestaltet sich folgendermaßen: Die Substanz wird in einem kleinen Platinschälchen

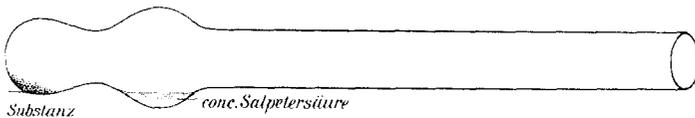


Fig. 1 (nat. Gr.).

mit angeschweißtem Stiel,¹ das mit einem gewöhnlichen Platinschälchen auf der Mikrowage austariert wurde, auf die Wage gebracht und der Zeigerausschlag notiert. Nachdem man die beiden Schälchen von der Wage abgehoben hat, wird das kleine Löffelschälchen, in dem sich die Substanz befindet, mit einer Schieberpinzette von nachstehender Gestalt (Fig. 2) angefaßt und vorsichtig in das horizontal eingespannte Röhrrchen

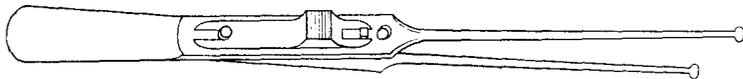


Fig. 2 ($\frac{2}{3}$ der nat. Gr.).

eingeführt. Ist man bis ans Ende des letzteren gelangt, so wird durch eine einfache Drehung die Substanz herausgeschüttet, das Schälchen vorsichtig herausgezogen, ins Wägeschälchen gelegt und auf der Mikrowage zurückgewogen. Hierauf wird mittels eines zweiten Löffelschälchens und der oben beschriebenen Pinzette ein kleiner Überschuß Silbernitrat, beziehungsweise Chlorbarium² zur eingewogenen Substanz gebracht; diese Operation kann natürlich auch der erstgenannten vorangehen. Sodann werden mittels einer langen Hakenpipette

¹ Der Durchmesser dieses Schälchens beträgt etwa 3 *mm*, die Höhe 1 bis 2 *mm*; es wird auf die bekannte Weise (l. c.) durch Eindrücken eines entsprechend großen Platinscheibchens von zirka 0.05 *mm* Dicke in eine Gummipatte hergestellt. Die Länge des angeschweißten Drahtes von 0.1 *mm* Dicke und breitgeklopftem Ende ist ungefähr 3 *cm*.

² Privatmitteilung Prof. Pregl.

zwei Tropfen konzentrierte Salpetersäure in die kugelförmige Ausbauchung des noch immer in horizontaler Lage befindlichen Röhrchens einfließen gelassen und die Pipette sorgsam, ohne an die Wandungen anzukommen, wieder herausgezogen. Endlich wird das Röhrchen, ohne es aus seiner Lage zu bringen, mittels eines Sterngebläses¹ auf eine Länge von zirka 7 cm abgeschmolzen. Die Spitze braucht hierbei weder besonders fein noch länger als etwa $\frac{1}{2}$ cm zu sein. Jetzt erst wird durch Senkrechtstellung die Salpetersäure zur Substanz fließen gelassen und die »Mikrobombe« in die Heizvorrichtung gebracht.

Erhitzung der Mikrobomben.

Die Erhitzung der fertigen Einschmelzröhrchen geschieht in aufrechter Stellung, und zwar in einem Kupferblock von

zirka 10 cm Höhe und etwa 30 bis 40 cm² Querschnitt. Die Form des Blockes kann zylindrisch oder prismatisch sein. Der Block besitzt mehrere, z. B. vier Längsbohrungen, die symmetrisch angeordnet sind (Fig. 3). Der Durchmesser der Bohrungen beträgt beiläufig 16 mm, ihre Tiefe 8 bis 9 cm. Die Bombenröhrchen müssen bequem hineinpassen und dürfen nicht oben herausragen. In eine der Bohrungen kommt ein Thermometer, in die übrigen

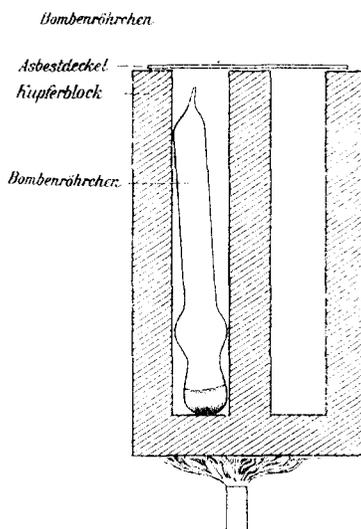


Fig. 3 ($\frac{2}{3}$ de nat. Gr.).

die zu untersuchenden Proben. Der Boden der Bohrungen wird mit etwas Asbestwolle bedeckt. Sind alle Proben eingebracht, so werden die Mündungen mit einer Asbestscheibe zugedeckt. Hierauf wird mit der Erhitzung begonnen. Der »Bombenblock«

¹ Emich, Zeitschrift für chemische Apparatenkunde, I. Jahrgang, Nr. 1, p. 17, 1905; Verlag Mückenberger, Berlin.

wird entweder an zwei seitlich eingeschraubten starken Haken frei hängend erhitzt oder man stellt ihn auf einen eisernen Dreifuß, der sich über einem kräftigen Bunsenbrenner befindet.

Vor einer etwaigen Explosion schützt man sich durch Vorstellung einer dicken Glasscheibe. Das Anwärmen geschieht langsam, ungefähr so, daß in $\frac{3}{4}$ Stunden 300° erreicht werden: bei dieser oder einer um 10 bis 20° höheren Temperatur erhitzt man die Bombenröhrchen 1 bis 3 Stunden, je nach der Zersetzbarkeit der betreffenden Substanz. Sodann wird der Ofen der Abkühlung überlassen. Bei sehr leicht zersetzbaren Substanzen, z. B. Schwefelharnstoff braucht die Temperatur nicht so hoch zu sein, auch ist die Zersetzung in viel kürzerer Zeit beendet.

Weiterbehandlung der Bomben; Filtrieren.

Hat sich der Bombenblock abgekühlt, so nimmt man die Röhrchen vorsichtig heraus. Man benützt dazu die bereits erwähnte Pinzette über deren beide Enden man je einen dünnen Schlauch zieht. Das Röhrchen wird nun in ein Stativ aufrecht eingespannt und hinter eine Glasscheibe gestellt. Man erwärmt zunächst mittels eines Bunsenbrenners vorsichtig den obersten Teil bis die Salpetersäure herunterdestilliert ist, sodann läßt man die heiße Flamme die Spitze umspülen, die rasch durch den Überdruck der eingeschlossenen Gase aufgeblasen wird. Die aufgeblasene Stelle wird durch kurzes Erhitzen etwas eingeschmolzen, damit keine feinen Glassplitter in die Röhre gelangen. Nun wird der untere Teil des Röhrchens beiläufig in der Mitte der Ausbauchung, in welche während der Beschickung die Salpetersäure kam, abgesprengt; man bewerkstelligt dies, indem man zunächst mittels eines Diamanten auf dem Röhrchen einen kreisförmigen Ritz anbringt, diese Stelle dann an einer feinen Stichflamme etwas erwärmt und hernach unter beständigem Drehen in einem dünnen Wasserstrahl abkühlt; man erhält auf diese Art nach einigen Versuchen einen längeren oder kürzeren Sprung an der gewünschten Stelle, den man mittels Sprengkohle ganz herum führt, worauf sich der obere Teil glatt abheben läßt. Bei all diesen Operationen ist zu achten,

daß das Röhrchen nicht sehr aus der Vertikalstellung kommt, damit nicht Flüssigkeit und Niederschlag in die Ausbauchung gelangen. An dem abgesprengten unteren Teil derselben wird durch eine kleine Stichflamme und Anwendung eines dicken Platindrahtes oder dergleichen ein kleiner Schnabel angebracht (Fig. 4).

Der abgehobene zweite Röhrenteil wird mehrmals mit einigen Tropfen gut ausgespült und die Flüssigkeit jedesmal an einem Glasstäbchen ins Schälchen fließen gelassen.

A. Bestimmung des Schwefels.

Da es sich nicht so sehr darum handeln konnte, die Anwendbarkeit der Methode auf verschiedene Substanzen zu studieren, als vielmehr ihre Durchführbarkeit mit kleinen Stoffmengen überhaupt darzutun, habe ich mich vorläufig auf die Bestimmung in einer einzigen Substanz, dem Schwefelharnstoff, beschränkt. Um möglichst unbefangen zu arbeiten, wurde die genannte Verbindung mit einer mir zunächst unbekanntem Menge Rohrzucker gemischt. Ähnliches gilt für die später zu beschreibenden Halogenbestimmungen.

Die für die Analysen verwendete Substanzmenge betrug 1 bis 4 mg .¹ Nach vor sich gegangener Zersetzung und Ausführung der oben beschriebenen Operationen wird der Inhalt des Schnabelschälchens mehrmals mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird in 3 bis 4 Tropfen salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und mittels eines dünnen Glasstabes aufs Platinschwammfilterschälchen gebracht; man bedient sich hierbei mit Vorteil einer kleinen Spritzflasche mit nach aufwärts gebogener kapillarer Spritzröhre, indem man das nach abwärts über das Filterschälchen gehaltene Gefäß ausspritzt und die am Schnabel sich sammelnde Flüssigkeit entweder frei oder

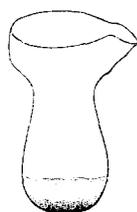


Fig. 4
(nat. Gr.).

¹ Die Empfindlichkeit der benutzten Nernst'schen Mikrowage war 0,0512 mg pro Teilstrich der 100teiligen Skala. Selbstverständlich kann auch eine Kuhlmann'sche Wage benützt werden.

an einem Glasstab abtropfen läßt. Es gelingt so, den Niederschlag in kürzester Zeit quantitativ auf's Filter zu bringen. Nach dem Auswaschen mit 4 bis 6 Tropfen heißen Wassers wird der Niederschlag nach kurzem Trocknen ganz schwach geglüht¹ und noch heiß rasch in einen Exsikkator gestellt. Nach einer viertel oder halben Minute hat sich das Schälchen abgekühlt und kann gewogen werden.

Die Resultate dieser Schwefel- als auch der noch zu beschreibenden Halogenbestimmungen sind im Schlusse tabellarisch zusammengestellt.

B. Bestimmung der Halogene.

Die Beschickungsweise der Röhrchen ist bereits im allgemeinen Teil behandelt worden. Die untersuchten Substanzen waren Chlorbenzoe- und Brombenzoesäure, gemischt mit dem Verfasser vorerst ebenfalls unbekanntem Mengen Harnstoffs.

Die Erhitzungsdauer beträgt 2 bis 3 Stunden. Nach dem Aufblasenlassen, Absprennen usw. wird die Flüssigkeit am Wasserbad auf 1 bis 2 Tropfen eingeengt, mit einigen Tropfen destillierten Wassers verdünnt und das Halogensilber in der oben angegebenen Weise aufs Filter gebracht. Wie besondere Versuche gezeigt haben, ist es von Nachteil, den Gefäßinhalt am Wasserbad bis zur Trocknis abzdampfen und dann den Rückstand erst mit salpetersäurehaltigem Wasseraufzunehmen; man erhält hierbei stets etwas zu hohe Resultate. Nach dem Waschen des Niederschlages mit einigen Tropfen Wasser wird derselbe, da eine oberflächliche Reduktion nicht zu vermeiden ist, vor dem Trocknen ungefähr eine Minute in eine Chlor-, beziehungsweise Bromatmosphäre gehängt. Nach dem Trocknen bei zirka 130° erscheint der Niederschlag rein weiß, beziehungsweise gelblich. Blinde Versuche haben ergeben, daß dabei das Platin nicht merklich angegriffen wird. Unterläßt man das Halogenisieren des Niederschlages, so erhält man etwas zu niedrige Resultate.

¹ Das Glühen geschieht auf einem Platinblech. Vergl. Monatshefte XXXII, 1911, p. 1129 oben.

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägungsform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozenten		Fehler
				gefunden	berechnet	
	Schwefelharnstoff-Zuckergemisch	Ba SO ₄	S		12·5	
1.	91·12	83·80	11·50	12·6		+ 0·1
2.	69·23	61·34	8·42	12·2		- 0·3
3.	55·43	51·22	7·04	12·7		+ 0·2
4.	46·99	43·08	5·92	12·6		+ 0·1
5.	64·80	61·65	8·46	13·0		+ 0·5
6.	26·90	24·05	3·31	12·3		- 0·2
7.	22·05	19·82	2·70	12·3		- 0·2
8.	55·37	50·45	6·92	12·5		-
9.	51·03	48·65	6·48	12·7		+ 0·2
10.	64·61	60·24	8·27	12·8		+ 0·3
			Mittel	12·6		+ 0·1
	Chlorbenzoesäure Harnstoffgemisch	Ag Cl	Cl		18·3	
11.	63·50	46·44	11·43	18·0		- 0·3
12.	50·00	36·00	8·90	17·8		- 0·5
13.	47·91	34·30	8·48	17·7		- 0·6
14.	56·09	40·58	10·04	17·9		- 0·4
15.	72·29	52·34	12·94	17·9		- 0·4
16.	90·61	65·25	16·13	17·8		- 0·5
17.	57·32	41·40	10·24	17·9		- 0·4
18.	42·05	30·65	7·57	18·0		- 0·3
19.	40·73	29·48	7·29	17·9		- 0·4
20.	75·22	54·02	13·39	17·8		- 0·5
			Mittel	17·9		- 0·4
	Brombenzoesäure-Harnstoffgemisch	Ag Br.	Br		35·2	
21.	89·48	73·98	31·48	35·2		-
22.	92·46	76·58	32·58	35·3		+ 0·1
23.	94·19	77·85	33·23	35·3		+ 0·1
24.	66·08	53·24	23·26	35·2		-
25.	48·75	40·32	17·16	35·2		-
26.	59·66	49·50	21·06	35·3		+ 0·1
27.	63·48	52·36	22·28	35·1		- 0·1
28.	70·68	58·79	25·02	35·4		+ 0·2
29.	46·59	38·56	16·40	35·2		-
30.	84·91	70·24	29·89	35·2		-
			Mittel	35·2		-

Schluß.

Aus der nachstehenden Tabelle¹ ist ersichtlich, daß die Genauigkeit der Analysenresultate, welche mittels der eben beschriebenen Methode erhalten werden, derjenigen, welche man nach der gewöhnlichen Cariusmethode erreicht, durchaus nicht erheblich nachsteht. Die Vorteile der ersteren sind im wesentlichen folgende:

1. Geringer Substanzverbrauch. Es genügen 1 bis 3 *mg* der Substanz zur Ausführung einer Schwefel- oder Halogenbestimmung.

2. Geringer Zeitaufwand. Um zum Beispiel drei Bombenröhrchen zu beschicken und zuzuschmelzen, braucht man höchstens eine Stunde. Die Zersetzung ist nach dreistündigem Erhitzen meistens beendet. Zum Öffnen der Bomben, Filtrieren, Trocknen und Wägen der Niederschläge genügt eine Stunde, so daß die eigentliche Arbeitszeit für die drei Bestimmungen zwei Stunden ausmacht.

3. Geringere Gefährlichkeit. Die Erhitzung der Verbrennungsröhrchen kann, wenn die oben angegebenen Bedingungen eingehalten werden, ohne weiteres am Arbeitstisch vorgenommen werden.

4. Geringere Kosten. Es ist selbstverständlich, daß bei der Anwendung der oben angegebenen Verbrennungsröhrchen, der Preis derselben kaum mehr in Betracht kommt.²

¹ Die in den ersten drei Kolonnen angegebenen Gewichte sind in Teilstrichen der Mikrowage ausgedrückt; ein Teilstrich ist also = 0·0512 *mg*. Über die Anführung der zweiten Dezimale vgl. meine oben zitierte Mitteilung über das Platinschwammfilterschälchen.

² So stellt sich der Preis eines solchen Röhrchens, der Meter zu 75 Heller, gerechnet, auf zirka 6 Heller, also beiläufig auf ein Zwanzigstel des Preises einer Cariusröhre.
