

Über die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Verbindungen

Von

Erich Gebäuer-Fülnegg und Eduard Petertil

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1927)

Im hiesigen Laboratorium wurden Arbeiten über aromatische Sulfosäuren und deren Derivate in weitgehendem Maße ausgeführt, in deren Verlauf es sich herausgestellt hatte, daß die Schwefel- und Halogenbestimmung derselben nach Carius nicht immer einwandfrei verlief. Eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung dieser Elemente schien daher wünschenswert. Nach der Asbóth'schen Methode¹ war es bisher nur möglich, den Schwefel in organischen Substanzen zu bestimmen, eine Methode, die den Vorteil der Raschheit und Sicherheit hatte.

Zweck vorliegender Arbeit war es, diese Methode derart zu modifizieren, daß eine Bestimmung des Chlors neben Schwefel ermöglicht wurde. Hierzu mußte zunächst von einem Bromzusatz abgesehen werden, welcher sich, wie zahlreiche Analysen bewiesen, bei den untersuchten Körperklassen tatsächlich als überflüssig erwies, da sich kein Nickelsulfid gebildet hatte.² Es waren sogar dennoch alle ohne Bromzusatz gefundenen Schwefelwerte um 0·3 bis 0·7% zu hoch.

Die Ursache dieses Fehlers wurde zunächst im Schwefelgehalt der Leuchtgasflamme gesucht.³ Blinde Versuche zeigten jedoch, daß der positive Befund stets fast der gleiche blieb, einerlei ob das ohne Substanz in Anwendung gebrachte Oxydationsgemisch kurze Zeit (10 Minuten) oder wesentlich längere Zeit (1½ Stunden) bis zum Schmelzen erhitzt wurde.

Bei einer qualitativen Untersuchung des bei diesen Versuchen erhaltenen, geglühten Niederschlages stellte es sich jedoch heraus, daß dieser neben geringen Mengen Bariumsulfat im wesentlichen aus Kieselsäure bestand. Diese Beobachtung, welche mit den seinerzeit von Hinterskirch⁴ gemachten Versuchen in Einklang steht, ist wohl so zu deuten, daß beim Auflösen der Schmelze in

¹ Chem. Zeitg., 19, 2040 (1895).

² Zeitschr., anal., 46, 245 (1907).

³ Zeitschr., anal., 46, 243 (1907).

Monatshefte für Chemie, 13, 286 (1892).

Ber., 25, 2200 (1892).

⁴ Zeitschr., anal., 46, 245 (1907).

verhältnismäßig wenig Wasser der Alkaligehalt so groß ist, daß Glasgefäße und Porzellanlasuren angegriffen werden.

Bei weiteren blinden Versuchen wurde die Kieselsäure nach Hinterskirch vor der Fällung der SO_4 -Ionen durch Bariumchlorid abgeschieden, worauf nur ganz geringe Mengen Bariumsulfat gefunden werden konnten, welche ihr Entstehen dem Schwefelgehalt des Leuchtgases verdanken dürften. Diese Niederschlagsmengen sind jedoch so gering, daß sie beim Wiener Leuchtgas außer acht gelassen werden können.

Will man also nach Asbóth's Methode genauere Schwefelwerte erhalten, so muß tatsächlich das von Hinterskirch angegebene Abrauchen mit Salzsäure eingehalten werden. Um diese etwas langwierige Operation zu umgehen, wurde der Versuch gemacht, den Silikatgehalt des Bariumsulfats, welches sich bei der Analyse in einem Platintiegel befand, durch Abrauchen mit Flußsäure zu entfernen; der Versuch gelang jedoch nicht, da sich statt des erwarteten Siliziumfluorids das Bariumsalz der Siliziumfluorwasserstoffsäure gebildet haben dürfte. In Übereinstimmung mit dieser Annahme wurde eine entsprechende Gewichtszunahme beim Abrauchen mit Flußsäure beobachtet.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Halogen neben Schwefel (hauptsächlich in Sulfochloriden) wurde genau so wie bei der Schwefelbestimmung verfahren, nur wurde zum Ansäuern der alkalischen Lösung der Schmelze halogenfreie Salpetersäure an Stelle von Salzsäure verwendet. Im Filtrat des wie oben beschrieben ausgefallten Sulfates wurde das Chlor mit Silbernitrat abgeschieden.

Trotzdem den in Pringsheim's Publikationen¹ erwähnten Halogensäuren, welche durch zu kräftige Oxydation entstehen, nur äußerst selten begegnet wurde, wurde dennoch in manchen Fällen vor der Halogensilberfällung die saure Lösung sicherheits halber mit einigen Kubikzentimetern gesättigter Natriumsulfatlösung versetzt und bis zum gänzlichen Verschwinden des Schwefeldioxydgeruches gekocht, um so dieselben, wenn nötig, zu reduzieren.

Auch zur Bestimmung von Halogen allein in organischen Verbindungen konnte diese Methode in einer Reihe von Fällen vorteilhaft angewendet werden, was deshalb von Interesse sein dürfte, weil die Natriumperoxydmethode nach Pringsheim viel komplizierter ist und sich dementsprechend nicht sehr eingebürgert hat.²

Angeregt durch die Arbeiten von Konek, Zöhls und Pringsheim³ wurde weiterhin noch die Ausarbeitung einer

¹ Ber., 36, 4244 (1903); 38, 2459 (1905); 41, 4267, 4270 (1908).
Zeitschr., anal., 44, 317 (1905).

² Zeitschr., anal., 50, 716 (1911).

³ Zeitschr. für angewendete Chemie, 16, 516 (1903); 17, 771, 1093 (1904).

Methode zur quantitativen Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen mittels Natriumsuperoxyd versucht. Dies gelang jedoch nicht, da die Oxydation des Stickstoffs zu Salpetersäure nur in Ausnahmefällen quantitativ verlief. Weitgehende Variationen der Versuchsbedingungen änderten nichts an diesem Resultat.

Versuchsteil.

a) Bestimmung des Schwefels allein.

Abänderung der Methode nach Asbóth.

Je nach dem vermutlichen Schwefelgehalt werden 0.15 bis 0.2 g Substanz eingewogen und in einem ungefähr 17 cm langen und 2.7 cm weiten Wägeröhrchen mit 8 g kalzinierter Soda und 5 g Natriumperoxyd gut durchgemischt. Den Inhalt des Röhrchens füllt man hierauf in einen geräumigen Nickeltiegel,¹ spült es noch zweimal mit je 1 g Soda nach und befreit es vorsichtshalber mittels einer Federfahne von den letzten Substanzspuren.

Der so gefüllte Tiegel wird zunächst in einem Trockenschrank, dann ober einem kräftigen Bunsenbrenner auf einem Asbestdrahtnetz (320 bis 360°) und schließlich über vorsichtig gesteigerter offener Flamme erhitzt, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist; die Gasflamme wird nun abgedreht und der Tiegel, sobald er nicht mehr glüht, in eine mit destilliertem Wasser gefüllte Berliner Porzellanschale von ungefähr 22 cm Durchmesser gestellt.

Durch das Eintragen des noch heißen Tiegels in kaltes Wasser wird letzterer zwar rascher abgenützt als sonst, dafür wird aber ein relativ rasches Auflösen des Tiegelinhaltes erzielt, was Warunis² nur bei Verwendung von Ätzkali an Stelle von Soda gelang. Ferner wird auf diese Weise die Bildung kolloidalen Nickeloxys vermieden.

Tiegeldeckel und Tiegel werden nach erfolgter Auslaugung gut abgespült, die Lösung selber wird durch ein Blaubandfilter in ein Jenaer Becherglas von 800 bis 1000 cm³ Inhalt filtriert. Hierauf säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, was man, ohne durch die heftige Kohlensäureentwicklung einen Substanzverlust befürchten zu müssen, am besten dadurch erzielt, daß man das Becherglas mit einem durchlochtem Uhrglas bedeckt, in dessen Öffnung man einen kleinen Trichter einführt. Durch diesen Trichter kann man ruhig auch größere Mengen Salzsäure auf einmat zufügen. Das Ende der Kohlensäureentwicklung kann durch vorsichtiges Erwärmen des so bedeckten Becherglases auf dem Wasserbad herbeigeführt werden.

¹ Am besten bedient man sich eines Tiegels von 80 cm³ Inhalt.

² Chem. Zeitg., 35, 906 (1911); 34, 1285 (1910).

Zur Entfernung der Kieselsäure kann man nun die angesäuerte Lösung der Schmelze zur Trockene eindampfen, mit Salzsäure abrauchen, mit Wasser aufnehmen und die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrieren.

Rascher, doch etwas weniger genau, gelangt man zum Ziel, wenn man nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung der Schmelze die sofort abgeschiedene Kieselsäure abfiltriert und nun bei allen übrigen Operationen das Volumen der Lösung — und damit auch ihre Konzentration — möglichst konstant hält, um nicht bei weiterem Eindampfen der Lösung neue Mengen Kieselsäure zur Ausscheidung zu bringen. Die bei dieser Vereinfachung noch verbleibenden Fehler betragen 0·2 bis 0·4% und sind wohl darauf zurückzuführen, daß beim Ausfällen der Schwefelsäure noch kleine Mengen der in Lösung befindlichen Kieselsäure okkludiert werden.

Im Filtrat der Kieselsäure, welches auf ungefähr 500 cm^3 aufgefüllt wird, fällt man die Schwefelsäure in gewohnter Weise bei Siedehitze mit Bariumchloridlösung.

b) Gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Chlor.

Der Aufschluß sowie die Kieselsäureabscheidung wird, wie unter a), vorgenommen, nur wird die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure an Stelle von Salzsäure angesäuert. Die Schwefelsäure wird nun aus stark verdünnter Lösung (500 cm^3) mit wenig Bariumnitratlösung gefällt und die Chlorwasserstoffsäure wird, wie üblich, mit Silbernitrat bestimmt.

Sicherheitshalber kann man vor der Ausfällung des Halogensilberniederschlags die Lösung mit 5 cm^3 einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit oder -bisulfit versetzen. Hierauf wird die Lösung bis zur gänzlichen Vertreibung des Schwefeldioxyds aufgeköcht, mit etwa 3 cm^3 konzentrierter Salpetersäure versetzt und die Chlorwasserstoffsäure auf die übliche Art mit Silbernitrat ausgefällt.

Analysen.

Die folgend angegebenen Schwefelanalysen wurden nach Asbóth's Vorschrift, jedoch ohne Bromzusatz und ohne Kieselsäureausscheidung vorgenommen. Die höheren Schwefelwerte sind, wie im theoretischen Teil erörtert und wie durch blinde Versuche nachgewiesen wurde, auf das Mitausfallen der Kieselsäure zurückzuführen.

a) *m*-Kresoldisulfochlorid.

0·1752 g Substanz gaben 0·2714 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_6O_3Cl_2S_2$: S 21·02%;

gef.: S 21·28%.

b) Resorzindisulfochlorid.

0·2049 g Substanz gaben 0·3163 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_4O_6Cl_2S_2$: S 20·88%;

gef.: S 21·20%.

c) Sulfanilsäure.

0·2952 g Substanz gaben 0·4113 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₇O₃NS: S 18·52⁰/₁₀;

gef.: S 19·14⁰/₁₀.

Tabelle I.

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
21·02	21·28	+ 0·26
20·88	21·20	+ 0·32
18·52	19·14	+ 0·62

Die nachfolgenden Analysen wurden nach der unter a) angegebenen Vorschrift ausgeführt, also unter Abscheidung der Kieselsäure.

a) Benzolsulfamid.

0·1996 g Substanz gaben 0·2971 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₇O₂NS: S 20·40⁰/₁₀;

gef.: S 20·44⁰/₁₀.

b) alpha-Naphtholtrisulfochlorid.

0·2418 g Substanz gaben 0·3872 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₅O₇Cl₃S₃: S 21·88⁰/₁₀;

gef.: S 21·99⁰/₁₀.

c) Sulfanilsäure.

0·3220 g Substanz gaben 0·4358 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₇O₃NS: S 18·52⁰/₁₀;

gef.: S 18·59⁰/₁₀.

d) Sulfobenzid.

0·1521 g Substanz gaben 0·1641 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₁₀O₂S: S 14·69⁰/₁₀;

gef.: S 14·82⁰/₁₀.

e) m-Methylphenylen-o-sulfonylid-p, p'-disulfochlorid.

0·4214 g Substanz gaben 0·7336 g BaSO₄.

Ber. für C₁₄H₁₀O₁₀Cl₂S₄: S 23·88⁰/₁₀;

gef.: S 23·91⁰/₁₀.

Tabelle II.

Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
20·40	20·44	+ 0·04
21·88	21·99	+ 0·11
18·52	18·59	+ 0·07
14·69	14·82	+ 0·13
23·88	23·91	+ 0·03

Bei Analysen, bei welchen mehr Wert auf rasche Durchführung als auf große Präzision gelegt wurde, sah man von einer

gänzlichen Ausscheidung der Kieselsäure ab und arbeitete in stark verdünnten Lösungen von annähernd konstantem Volumen.

Als Beispiel hiefür sei folgende Analyse angeführt:

alpha-Naphtholdisulfanilid.

0·1638 g Substanz gaben 0·1714 g BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₈O₅N₂S₂: S 14·11⁰/₀;

gef.: S 14·37⁰/₀.

Bei den folgend wiedergegebenen Analysen *a*) und *b*) von Sulfochloriden wurde die Kieselsäure vor den Fällungen abgeschieden, dann Schwefel und schließlich Halogen bestimmt. Die Analysen *c*) und *d*) wurden ohne Kieselsäureabscheidung durchgeführt, und zwar erst Halogen und dann Schwefelsäure ausgefällt.

a) **alpha-Naphtholdisulfochlorid.**

0·1362 g Substanz gaben 0·1875 g BaSO₄; 0·1152 g AgCl.

Ber. für C₁₀H₆O₅S₂Cl₂: S 18·80⁰/₀; Cl 20·79⁰/₀;

gef.: S 18·91⁰/₀; Cl 20·92⁰/₀.

b) **alpha-Naphtholtrisulfochlorid.**

0·2018 g Substanz gaben 0·3236 g BaSO₄; 0·1964 g AgCl.

Ber. für C₁₀H₅O₇S₃Cl₃: S 21·88⁰/₀; Cl 24·20⁰/₀.

gef.: S 22·02⁰/₀; Cl 24·08⁰/₀.

c) **alpha-Naphtholdisulfochlorid.**

0·1681 g Substanz gaben 0·2283 g BaSO₄; 0·1425 g AgCl.

Ber. für C₁₀H₆O₅S₂Cl₂: S 18·80⁰/₀; Cl 20·79⁰/₀;

gef.: S 18·65⁰/₀; Cl 20·97⁰/₀.

d) **alpha-Naphtholtrisulfochlorid.**

0·1453 g Substanz gaben 0·2301 g BaSO₄; 0·1433 g AgCl.

Ber. für C₁₀H₅O₇S₃Cl₃: S 21·88⁰/₀; Cl 24·20⁰/₀;

gef.: S 21·75⁰/₀; Cl 24·40⁰/₀.

Tabelle III.

	Substanz: Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
<i>a</i>)	{ S.....18·80 Cl.....20·79	18·91 20·92	+ 0·11 + 0·13
<i>b</i>)	{ S.....21·88 Cl.....24·20	22·02 24·08	+ 0·14 - 0·12
<i>c</i>)	{ S.....18·80 Cl.....20·79	18·65 20·97	- 0·15 + 0·18
<i>d</i>)	{ S.....21·88 Cl.....24·20	21·75 24·40	- 0·13 + 0·20

Die nächsten zwei Analysen zeigen, daß auch die Halogenbestimmung allein gut brauchbare Werte liefert.

Acet-*p*-chloraniid.

0·1565 *g* Substanz gaben 0·1336 *g* AgCl.

0·1869 *g* » » » 0·1593 *g* AgCl.

Ber. für C_8H_8ONCl : Cl 20·91%;

gef.: Cl 21·12, 21·09%.

Zusammenfassung.

Durch Abänderungen der Asbóth'schen Vorschriften unter Berücksichtigung anderer diesbezüglicher, bereits bekannter Arbeiten konnte eine Methode ausgearbeitet werden, welche es gestattet, in organischen Substanzen — hauptsächlich in Sulfochloriden — in einer einzigen Analyse Chlor neben Schwefel rasch und zuverlässig auf einfachem Wege zu bestimmen.
