

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der
Universität Graz.

Die mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und Chlor oder Brom mittels Magnesiumaufschlusses. I*.

Von

W. Schöniger**.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Oktober 1953.)

Die bekannte *Vohlsche* Nachweisreaktion für Schwefel wurde erstmalig von *Bürger*¹ für eine quantitative mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und auch von Halogenen verwendet. In der Folgezeit hat dann *Zimmermann*² die Methode verbessert und eine schnell und exakt arbeitende mikroanalytische Schwefelbestimmung entwickelt, die auf dem *Bürgerschen* Aufschlußverfahren beruht, diesem anhaftende Fehlerquellen aber vermeidet. *Kainz* und Mitarbeiter^{3,4} befaßten sich mit der Eliminierung von Mängeln, die bei der Verwendung des Kaliumaufschlusses für die Halogenbestimmung auftreten, und gaben genaue Vorschriften für zuverlässige Mikro-Jod-, Brom- und Chlorbestimmungen an.

Es lag nahe zu versuchen, diese Verfahren, die entweder nur für die Schwefel- oder für die Halogenbestimmung verwendet werden können, zu vereinen, um mit einer Einwaage zunächst den Schwefelgehalt und anschließend die Menge des vorhandenen Halogens zu bestimmen. Für die Ausarbeitung der hier beschriebenen Methode war fernerhin der Umstand maßgebend, daß der Kaliumaufschluß nicht einfach ist und — wie im Rahmen der am hiesigen Institut durchgeführten mikroanalytischen Kurse immer wieder festzustellen war — nicht von jedem erlernt wird.

Unter den für ein ähnliches Aufschlußverfahren verwendbaren Metallen kommen neben den üblichen Alkalimetallen vor allem die Metalle der Erdalkaligruppe in Frage. Von diesen schien wiederum das Magnesium

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Adolf Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

** Derzeitige Anschrift: Mikroanalytisches Laboratorium der chem.-pharmazeut. Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

wegen der leichten Handhabung und wegen seiner Billigkeit das geeignetste. Erste Vorversuche bestätigten die gestellten Erwartungen und wiesen ferner darauf hin, daß es möglich sei, neben der Bestimmung des Schwefel- und Halogengehaltes auch den Gehalt an Stickstoff auf einfache Weise und mit derselben Einwaage zu erfassen.

Während die Ausarbeitung der mikroanalytischen Schwefel- und Halogenbestimmung einfach war, ist die Entwicklung einer auf diesem Prinzip beruhenden Stickstoffbestimmung wegen der Notwendigkeit, Luft beim Verarbeiten des Aufschlusses ganz auszuschließen, sowie wegen der verschiedenen Bindungsart des Stickstoffes schwierig und noch nicht abgeschlossen. In der Zwischenzeit wurde von russischen Analytikern eine Arbeit über die quantitative Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen mit Einwaagen von 0,1 bis 0,15 g veröffentlicht⁵, in der auf die Möglichkeit der Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Halogen nebeneinander mittels Magnesiumaufschlusses hingewiesen wird. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die gleichzeitige mikroanalytische Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen beschrieben.

Reagenzien.

Magnesiumpulver *Merck* p. a.

Für die Schwefelbestimmung:

Stickstoff aus Stahlflaschen oder

Kohlendioxyd aus einem Kippschen Apparat bzw. einem Dewarschen Gefäß⁶ als Treibgas.

Schwefelsäure p. a., konz., 1:3 verd.

Cadmiumacetatlösung, gepuffert. 50 g Cadmiumacetat krist., 400 g Natriumacetat krist., gelöst in 1000 ml Wasser.

Salzsäure konz., 1:1 verd.

Kaliumjodidlösung, 10%ig.

Natriumthiosulfatlösung, 0,02-n.

Kaliumjodatlösung, 0,02-n.

Stärkelösung, 1%ig, nach *Ballezo* und *Mondl*⁷ stabilisiert.

Natriumhydrogencarbonatlösung, halbgesättigt.

Silicone.

Für die Halogenbestimmung:

Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung, 40 g in 100 ml Wasser.

Salpetersäurehaltiges Wasser (1:200).

Seesand.

Silbernitratlösung, 0,01-n.

Ammoniumrhodanidlösung, 0,01-n.

Nitrobenzol p. a.

Apparatives.

Es werden die von *Zimmermann*⁵ angegebenen Aufschlußröhrchen aus Jenaer Geräteglas 20 mit einem Innendurchmesser von 6 mm, einer Länge von ungefähr 80 mm und 1 mm Wandstärke verwendet.

Destillationsapparat für die Schwefelbestimmung.

Das von *Zimmermann* genau beschriebene Gerät kann mit geringfügigen Abänderungen verwendet werden. An Stelle der Zersetzungseprovette aus Quarz werden, wenn nur der Schwefelgehalt zu bestimmen ist, die von *Bussmann*⁸ empfohlenen kleinen 25-ml-Erlenmeyerkölbchen verwendet. Bei anschließender Halogenbestimmung werden 100 ml fassende Erlenmeyerkölbchen benötigt. Der von *Zimmermann* beschriebene Reinigungsstrakt ist vereinfacht, es wird nur eine Frittenwaschflasche (gefüllt mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung) sowie das mit einem seitlichen Tubus zum Nachfüllen versehene Vorratsgefäß für die Zersetzungssäure (konz. Schwefelsäure, 1:3 verd.) verwendet. Der Trockenturm entfällt.

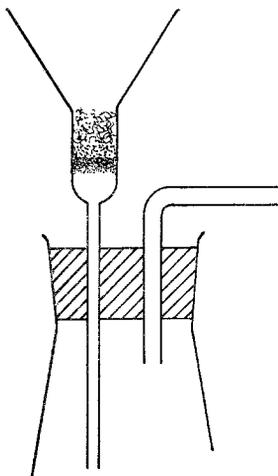


Abb. 1.

Absaugtrichter für die Halogenbestimmung (Abb. 1).

Auf die Fritte wird nach der von *Kainz* und *Resch*⁴ angegebenen Vorschrift zunächst Asbest, dann Seesand und anschließend ein Wattebausch aufgebracht. Vor dem Gebrauch wird mit Silbernitratlösung, anschließend mit heißer konz. Salpetersäure und dest. Wasser durchgewaschen. Als Auffang- und Titrationsgefäß dienen 100-ml-Erlenmeyerkölbchen.

Methodik.

3 bis 5 mg der zu analysierenden Substanz werden mittels eines langstieligen Wägestäbchens in das Aufschlußröhrchen eingewogen. Man überschichtet die Einwaage mit einer ungefähr 3 bis 4 mm hohen Magnesiumschicht und mischt gut durch. Für heftig reagierende Substanzen kann zur Reaktionsverzögerung etwas Magnesiumoxyd zugegeben werden. Das Durchmischen wird sehr erleichtert, wenn man das Röhrchen an einen etwas exzentrisch an der Welle eines schnelllaufenden Motors angebrachten Gummistopfen hält. Dann wird so viel Magnesiumpulver aufgeschichtet, bis eine Gesamthöhe von etwa 30 mm erreicht ist. Nun

wird das Röhrchen mit dem Gebläse am oberen Ende zu einer ungefähr 80 bis 100 mm langen Kapillare ausgezogen und diese einstweilen abgeschmolzen. Es empfiehlt sich nämlich, stets mehrere Aufschlüsse gleichzeitig aufzuarbeiten, da hiermit eine wesentliche Verkürzung der Gesamtarbeitszeit erreicht wird.

Die Kapillare wird unmittelbar vor Beginn des Aufschlusses geöffnet. Dann wird das Röhrchen unter stetem Hin- und Herdrehen an der Stelle, an der die Magnesiumschicht endet, über einer rauschenden Mikrobrennerflamme (größte Düse) zur Rotglut erhitzt. Dazu wird es an der Kapillare mit einer Neigung von 45° gehalten. Sobald das Magnesium zu glühen beginnt — mitunter kann ein direktes Verbrennen der obersten Schicht beobachtet werden —, wird unter fortwährendem Drehen langsam gegen die Substanz hin durchgeglüht. Es ist darauf zu achten, daß stets eine etwa 10 mm breite Zone glüht. Man mache es sich zur Gewohnheit, die Geschwindigkeit des Ausglühens so zu regulieren, daß der Aufschluß nach ungefähr 4 bis 5 Minuten beendet ist. Nachdem auch der Boden des Röhrchens völlig durchgeglüht ist, wird die Kapillare verschmolzen und das Röhrchen für die folgende Destillation beiseite gestellt.

Je nachdem, ob der Schwefel- oder Halogengehalt allein oder beides bestimmt werden soll, wird wie folgt vorgegangen:

a) *Bestimmung von Schwefel allein:*

Man verwendet ein kleines Zersetzungskölbchen. Die Kapillare des Aufschlußröhrchens wird abgebrochen, das Röhrchen an zwei Stellen mit dem Glasmesser angeritzt und mit einem glühenden Glastropfen das obere Drittel in der üblichen Weise abgesprengt. Verluste an Magnesiumpulver sind zu vermeiden. Die beiden unteren Drittel werden ebenfalls mit einem glühenden Glastropfen angesprengt, aber nicht zerbrochen. Man bringt beide Teile in das Zersetzungskölbchen und schüttelt etwas, wodurch die beiden unteren Teile auseinanderfallen. Auch durch Drücken mit einem Glasstäbchen kann dies erreicht werden. Nun wird das Kölbchen an den mit Silicone gefetteten Schliff des in der üblichen Weise gereinigten Destillationsapparates angesetzt und mit Federn gesichert. Die Absorptionsvorlage wird mit 10 ml gepufferter Cadmiumacetatlösung gefüllt und an das Einleitungsrohr gehängt, dessen oberer Schliff vorher mit dem Stopfen verschlossen wurde. Man leitet nun Treibgas (Stickstoff oder Kohlenstoffdioxyd) so durch die Apparatur, daß die in der Absorptionsvorlage aufsteigenden Blasen gerade noch zählbar sind. Nach 10 Minuten ist alle Luft aus der Apparatur verdrängt. Nun wird der Gasstrom abgestellt und *langsam* die Zersetzungssäure zgedrückt. Sobald die von der Umsetzung des Magnesiums mit der Schwefelsäure herrührende Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist, wird noch so viel Zersetzungssäure zugegeben, bis sämtliche Teile des Aufschluß-

röhrems damit bedeckt sind. Man stellt nun wieder den Gasstrom ein und bringt die Zersetzungssäure mit einem Mikrobrenner zum Sieden. Nach 15 Minuten ist die Destillation des Schwefelwasserstoffes beendet. Der Brenner wird weggezogen und das Einleitungsrohr der Absorptionsvorlage in der von *Zimmermann*⁵ beschriebenen Weise außen und nach Entfernen des Schliffstopfens auch innen sorgfältig mit dest. Wasser abgespült. Festhaftende Cadmiumsulfidteilchen werden später entfernt. Jetzt wird die Absorptionsvorlage auf das Schliffkölbchen aufgesetzt und das Cadmiumsulfid sorgfältig mit möglichst wenig Wasser in die im Kölbchen befindliche Kaliumjodat-Jodidlösung (zirka 8 ml + 2 ml) einfließen gelassen. Man füllt anschließend die Absorptionsvorlage bei geschlossenem Hahn bis zur Ansatzstelle der obersten Kugel, läßt aus der Mikrobürette noch etwa 1 ml Kaliumjodatlösung zufließen, setzt 5 Tropfen Kaliumjodidlösung zu und säuert mit 15 bis 20 Tropfen verd. Salzsäure an. Nun taucht man das Einleitungsrohr mehrmals in die gefüllte Absorptionsvorlage, um eventuell festhaftende Cadmiumsulfidteilchen zu entfernen. Dabei verbleibt die Vorlage am Titrationskölbchen. Man wäscht wiederum sorgfältig das Einleitungsrohr und läßt ins Kölbchen abfließen. Dann werden durch die Vorlage 20 ml verd. Salzsäure zugegeben, mit etwas Wasser nachgespült und die Absorptionsvorlage vom Kölbchen entfernt, wobei die Kapillare sorgfältig in das Kölbchen abgespült wird. Das nicht reduzierte Jod wird in der üblichen Weise mit 0,02-n Thiosulfatlösung titriert. Es ist empfehlenswert, außen am Kölbchen mit Glasstift eine Marke anzubringen und bis zu dieser vor der Titration mit Wasser aufzufüllen, um stets gleiche Konzentrationen an Säure und Jodid zu haben.

b) *Bestimmung von Halogen allein* (bei Abwesenheit von Schwefel):

Das Aufschlußröhrchen wird, wie oben beschrieben, in drei Teile geteilt und diese in ein 100-ml-Erlenmeyerkölbchen mit weitem Hals gegeben. Sodann werden 10 ml Wasser und 5 ml verd. Schwefelsäure zugegeben. Nachdem die erste stürmische Reaktion abgeklungen ist, wird kurz aufgeköcht. Es ist darauf zu achten, daß sämtliches Magnesium gelöst ist, ehe die Probe weiterverarbeitet wird, da sonst Überwerte auftreten (bedingt durch die Reduktion von Silbernitrat durch Magnesium). Man gibt 10 Tropfen Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung zu und läßt aus einer Mikrobürette 0,01-n Silbernitratlösung zufließen. Es wird kurz aufgeköcht und noch heiß unter Verwendung des Absaugtrichters filtriert. Man gießt zunächst sämtliche Flüssigkeit in den Trichter, bringt dann durch Kippen des Kölbchens die drei Teile des Aufschlußröhrchens ebenfalls in den Trichter, spült sie unter Anfassen mit einer Platinspitzenpinzette innen und außen mit salpetersäurehaltigem Wasser ab und spült schließlich auch das Kölbchen quantitativ aus. Für die folgende Titration wird das Filtrat abgekühlt, mit 2 ml Nitrobenzol versetzt und unter

kräftigem Rühren das überschüssige Silbernitrat mit 0,01-n Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. Der Leerwert des Indikators ist bei der Berechnung der Analyse zu berücksichtigen.

c) *Bestimmung von Halogen bei Anwesenheit von Schwefel, der nicht bestimmt werden soll:*

Man verfährt wie unter b) beschrieben, nur muß vor Zugabe der Silbernitratlösung sämtliches Sulfid verkocht oder nach der Vorschrift von Kainz und Resch¹⁰ mit Perhydrol zu Sulfat oxydiert werden.

d) *Bestimmung von Schwefel und Halogen:*

Der Aufschluß wird wie unter a) beschrieben behandelt, nur wird das 100-ml-Zersetzungskölbchen verwendet. Nach Beendigung der Schwefelbestimmung wird das Kölbchen vom Destillationsapparat abgenommen und der Inhalt nach b) weiterbehandelt.

Einige mit dem eben beschriebenen Verfahren erhaltene Werte sollen die Brauchbarkeit der Methode unter Beweis stellen.

Tabelle.

Substanz	Ber.	Gef.
	% Halogen	
Chloranil	57,68	57,79 57,81
Dinitrotrichlorbenzol	39,19	39,00 39,11
Bromnitrobenzol	39,58	39,67 39,71
Tribromphenol	72,48	72,35 72,39
o-Nitro-chlorbenzol-p-sulfonsaures Kalium	12,86	12,97 12,89
	% Schwefel	
Thioharnstoff	42,09	42,13 42,19
Dithizon	12,51	12,59 12,54
Sulfanilsaures Natrium	13,87	13,80 13,85
o-Nitro-chlorbenzol-p-sulfonsaures Kalium	11,62	11,57 11,60

Wie schon erwähnt, ist es möglich, im Anschluß an die Schwefel- und Halogenbestimmung unter Umständen auch noch den Stickstoffgehalt zu ermitteln. Dieses Verfahren befindet sich zur Zeit in Ausarbeitung und wird zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Mikroverfahren zur Bestimmung des Schwefel- und Halogengehaltes organischer Substanzen mittels Magnesiumaufschlusses mit einer Einwaage beschrieben. Hierzu wird die organische Substanz durch Verglühen mit Magnesiumpulver in einem Röhrchen aufgeschlossen. Anschließend wird der Schwefelgehalt nach dem von *Zimmermann* angegebenen Destillationsverfahren jodometrisch und der Gehalt an Chlor oder Brom nach der Vorschrift von *Kainz* und *Resch* argentometrisch nach *Volhard* ermittelt.

Auf die Möglichkeit, mit dem gleichen Aufschlußverfahren auch noch den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen, wird hingewiesen.

Summary.

A description is given of a microprocedure for determining the sulfur and halogen content of organic materials in which the sample is decomposed by means of magnesium. Only one sample is needed. The organic substance is decomposed by ignition with magnesium powder in a small tube. The sulfur content is then determined iodometrically by the *Zimmermann* distillation procedure, and the chlorine or bromine is measured argentometrically by the *Kainz* and *Resch* modification of the *Volhard* method.

The possibility is pointed out of likewise determining the nitrogen content by the decomposition procedure.

Résumé.

On décrit un microprocédé pour le dosage du soufre et des halogènes contenus dans les matières organiques au moyen de la mise en solution avec le magnésium et sur une seule prise d'essai. Pour cela, la substance organique est désagrégée par chauffage en petit tube avec la poudre de magnésium. A la fin, la teneur en soufre est évaluée d'après *Zimmermann* iodométriquement après distillation et la teneur en chlore ou en brome, d'après le mémoire de *Kainz* et *Resch* argentométriquement en suivant la méthode de *Volhard*.

On discute sur la possibilité de doser aussi la teneur en azote d'après le même procédé de minéralisation.

Literatur.

¹ *K. Bürger*, Chem. Fabrik **13**, 218 (1940); Angew. Chem. **54**, 497 (1941); Chemie **55**, 245 (1942); **57**, 25 (1944).

² *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950); **40**, 162 (1953).

³ *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950); **38**, 124 (1951).

⁴ *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1 (1952).

⁵ *P. N. Fedoseev* und *N. P. Ivašova*, Ž. anal. Chim. **7**, 112 (1952) [russ.]; ref. in Z. analyt. Chem. **138**, 284 (1953).

⁶ *W. Schöniger*, Mikrochem. **34**, 209 (1949).

⁷ *H. Ballczo* und *G. Mondl*, Mikrochem. **36/37**, 1002 (1951).

⁸ *G. Bussmann*, Helv. Chim. Acta **33**, 1566 (1950).