

denen die Lichtbrechung der Schmelzen nach oben oder unten über den Bereich der Koflerschen Glaspulverskala hinausreicht, können durch geringe Zumischung quantitativ ermittelt werden. Weiter lassen sich durch geeignete Zumischung solche Stoffe quantitativ bestimmen, deren flüssige Phasen nicht ineinander löslich sind. Schließlich können in Verbindung mit dem Mischverfahren Drei- und Mehrstoffsysteme erfaßt werden, bei denen ein oder mehrere Stoffe nach anderen physikalischen oder chemischen Methoden zuvor bestimmt werden.

#### Literatur.

1. L. Kofler und M. Baumeister, diese Ztschrft. **124**, 385 (1942).
2. L. Kofler, Arch. der Pharm. (im Druck).
3. L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beihefte zur Ztschrft. des Vereins Deutscher Chemiker, Nr. 46 (1942).
4. Spezialitäten-Kommission des internationalen Apothekerbundes, Untersuchungsmethoden für Arzneispezialitäten, 2. Aufl. (1938).

---

## Über konduktometrische Schwefelbestimmungen im Anschluß an die Verbrennung nach Grote und Krekeler.

Von

Günther Scholz.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

[Eingegangen am 21. Januar 1944.]

### I. Einleitung.

Unter den Methoden zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen<sup>1)</sup> und zur Bestimmung des abröstbaren Schwefels in Schwefelkiesen<sup>2)</sup> nimmt die Verbrennungsmethode nach W. Grote und H. Krekeler<sup>3)</sup> einen bevorzugten Platz ein. Ihre Vorzüge liegen in dem geringen Zeitaufwand für die Verbrennung selbst, in der auch für ungeübte Kräfte leichten Erlernbarkeit und in der Möglichkeit, nach einem einzigen Verbrennungsgang Schwefel und Halogen quantitativ erfassen zu können.

Zur Orientierung sei im folgenden die Methode kurz beschrieben<sup>4)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Eine kritische Zusammenstellung älterer Verfahren zur Schwefel- und Halogenbestimmung in organischen Substanzen und der Methode nach Grote und Krekeler findet sich bei B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, diese Ztschrft. **114**, 321 (1938). — <sup>2)</sup> B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, a. a. O., S. 335 ff. — <sup>3)</sup> Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 463 (1934). — <sup>4)</sup> Weitere Einzelheiten der Verbrennungstechnik, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, finden sich bei W. Grote und H. Krekeler, a. a. O., B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, a. a. O. und A. Schöberl, Angew. Chem. **50**, 334 (1937); vgl. diese Ztschrft. **114**, 341 (1938).

In ein Quarzrohr sind eine durchlochte Klarquarzplatte und zwei Quarzfilterplatten eingeschmolzen. Der Raum zwischen den beiden Quarzfilterplatten wird auf helle Rotglut erhitzt. An das Quarzrohr schließt mittels Schiffs die Vorlage aus Quarz oder Duranglas an. Sie ist durch eine Filterplatte in zwei Räume geteilt, deren unterer eine Füllung von Quarz- bzw. Duranglasperlen enthält. Die Substanz, in einem Schiffchen, wird mit kleiner Flamme erhitzt, zugleich wird ein Luft- oder Sauerstoffstrom durch die Apparatur gesaugt. Dabei ist die Vorlage mit etwa 100 *ccm* Flüssigkeit (etwa 3%ige Wasserstoffperoxydlösung für Verbrennungen auf Schwefel allein, etwa 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, die etwa 0,1 n an Natronlauge ist, für Verbrennungen auf Schwefel und Halogen), etwa hälftig verteilt auf die beiden Vorlageräume, beschickt. Die bei der Verbrennung sich bildenden Nebel werden im ersten Raum der Vorlage befeuchtet, aggregieren dann in der Fritte und werden in der Flüssigkeit des zweiten Raumes der Vorlage quantitativ absorbiert. Alles entstandene Schwefeldioxyd wird zu Schwefeltrioxyd oxydiert. Nach der Verbrennung wird die Vorlage geleert, ausgespült und die Flüssigkeit auf ein gemessenes Volumen, meist 200 *ccm*, aufgefüllt. In gemessenen Anteilen dieser Lösung muß nun die Schwefel- und gegebenenfalls auch die Halogenbestimmung durchgeführt werden. Verwendet man als Vorlageflüssigkeit ein gemessenes Volumen absolut carbonatfreier Lauge bekannten Titors, so kann man auch noch unter Berücksichtigung der anderweitig bestimmten Schwefel- und Halogenwasserstoffsäure durch Titration des Carbonats den Kohlenstoffgehalt der Substanz feststellen.

Verbrennungen in der Apparatur nach Grote und Krekeler sind bei uns in großem Umfange durchgeführt worden, zum Teil auf Schwefel allein, zum Teil auf Schwefel und Chlor. Ließen sich somit die Verbrennungen ohne viel Zeitaufwand und Übung erledigen, so war es doch für uns störend, daß die anschließende quantitative Bestimmung des Schwefels noch verhältnismäßig zeitraubend und mühevoll war, im Gegensatz zu den Halogenbestimmungen, die potentiometrisch durchgeführt wurden und nur kurze Zeit beanspruchten. Wir waren daher seit langem bemüht, ein schnell durchzuführendes, dabei aber recht genaues und allgemein anwendbares Verfahren zur Schwefelbestimmung in der Vorlageflüssigkeit zu finden.

Allen bisher vorgeschlagenen Verfahren haften gewisse Mängel an. Die einfachste Bestimmung, nämlich die acidimetrische Titration der gebildeten Schwefelsäure, ist bei Gegenwart von Halogen nur als Differenzmethode durchführbar, indem das Halogen potentiometrisch und die Gesamtsäure acidimetrisch titriert werden. Darunter leidet natürlich die Genauigkeit. Außerdem ist dieses Verfahren an die Verwendung einer Vorlage aus Quarz mit Quarzperlenfüllung gebunden, da Duranglas leicht Kieselsäure abgibt. Bei anderen Methoden zur Sulfatbestimmung in der

Vorlage, wie etwa bei der Bariumchromatmethode, stört das vorhandene Wasserstoffperoxyd. Das Rhodizonatverfahren<sup>1)</sup> versagte auch; dem Grunde wurde weiter nicht nachgegangen. Die recht genaue gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure erfordert besonders bei kleinen Konzentrationen viel Zeit und Übung. Auch bei anfänglichen Versuchen, die Schwefelbestimmung in der Vorlageflüssigkeit durch konduktometrische Fällungtitration mit Bariumsalzen<sup>2)</sup> unter Alkoholzusatz bei Zimmertemperatur durchzuführen, ergaben sich gewisse Schwierigkeiten. An platinieren Platinelektroden zersetzt sich das Wasserstoffperoxyd der Lösung und verursacht Polarisation, die sich durch Schwankungen des Galvanometerausfalls bemerkbar macht. Die Polarisation konnte zwar durch Verwendung eines sogenannten Umlaufgefäßes mit hoher Widerstandskapazität, wobei blanke Elektroden benutzt werden können, unterdrückt werden. Aber die Resultate so durchgeführter Titrationen ließen an Genauigkeit noch recht viel zu wünschen übrig, da die Titrationen in sehr verdünnter Lösung durchgeführt werden mußten, wobei trotz des Gehaltes der Lösungen an Alkohol die Löslichkeit des Bariumsulfats noch zu stark ins Gewicht fiel. Es soll jedoch im folgenden gezeigt werden, daß sich alle diese Schwierigkeiten mit nur recht geringem Aufwand überwinden lassen und daß so auf der Basis der konduktometrischen Sulfatfällungtitration mit Bariumsalz eine recht genaue und allgemein anwendbare Schwefelbestimmungsmethode in der Vorlageflüssigkeit resultiert.

## II. Apparatives.

Die im folgenden näher beschriebenen Titrationen wurden in siedender Lösung durchgeführt. Die Beschreibung einer geeigneten Apparatur findet sich bei G. Jander und O. Pfundt<sup>3)</sup>. In einem Rundkolben wird Wasser durch einen elektrischen Tauchsieder zum Sieden gebracht. Der Wasserdampf umspült das Leitfähigkeitsgefäß und wird in einem Rückflußkühler wieder kondensiert. Das Kondenswasser fließt wieder in den Siedekolben zurück. Durch einen Schliffstopfen am Boden läßt sich das Leitfähigkeitsgefäß entleeren und ausspülen, ohne daß die Apparatur auseinander genommen werden muß. Zur Vermeidung eines zu hohen Aufbaues empfiehlt sich die Benutzung einer Druckbürette, bei der die Flüssigkeit durch einen Gummiball in das Gefäß gedrückt wird. Die Auslaufspitze der Bürette ist capillar ausgezogen und taucht zweckmäßigerweise in die Lösung ein. Das von uns verwendete Leitfähigkeitsgefäß hatte eine Widerstandskapazität von  $0,51 \text{ cm}^{-1}$  und ein Fassungsvermögen von etwa  $50 \text{ ccm}$ . Die Bürette faßte  $5 \text{ ccm}$ .

<sup>1)</sup> R. Strebinger und L. v. Zombory, diese Ztschrft. 79, 1 (1930).

— <sup>2)</sup> G. Jander und O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen. Die chemische Analyse XXVI, 2. Aufl., S. 40 ff. (1934). — <sup>3)</sup> a. a. O., S. 37.

Für die Leitfähigkeitstitrationsen wurde eine Motor-Generator-Synchrongleichrichter-Apparatur benutzt<sup>1)</sup>. Ein kleiner Wechselstrom-generator ist direkt mit einem Motor gekuppelt und liefert einen Strom von 300 Hertz und etwa 14 Volt Spannung. Durch eine Potentiometer-schaltung wurden zur Messung etwa 2 Volt abgegriffen und an die Meßschaltung (nach dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke) angelegt. Die Messungen der Leitfähigkeit wurden visuell nach der Ausschlagsmethode durchgeführt. Dazu wird der das Galvanometer durchfließende Strom durch einen auf der Welle des Generators sitzenden und synchron mit diesem umlaufenden Gleichrichter gleichgerichtet. Als Meßinstrument wurde ein Milliamperemeter der Firma Siemens & Halske mit verschiedenen Meßbereichen verwendet. Allgemein war eine Empfindlichkeit von 0,3 mAmp./100 Skalenteile völlig ausreichend. Der die Meßanordnung durchfließende Strom wurde immer nur zur Ablesung des Galvanometerausschlags eingeschaltet.

### III. Vorbemerkungen und Vorversuche.

Die konduktometrische Bestimmung des Sulfat-Ions durch Fällung mit Barium-Ion in der Siedehitze ist bereits mehrfach beschrieben worden<sup>2)</sup>.

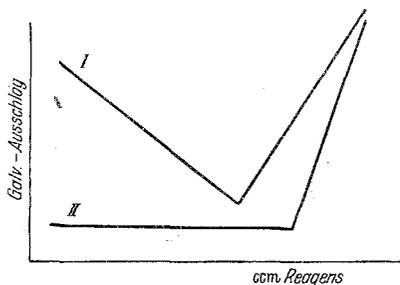


Abb. 5.

Kurvenformen (schematisch) bei Sulfattitrationsen [mit Bariumacetat (I) und Bariumchlorid (II)].

Durchlegen der Geraden durch die Folge der Meßpunkte und bei der Fixierung des Äquivalenzpunktes. Diese Unsicherheit tritt bei Verwendung von Bariumchlorid nicht auf.

Die Störungen, die das in der Titrationslösung vorhandene Wasserstoffperoxyd infolge Zersetzung an den Elektroden verursacht, können leicht durch Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, etwa an einem platinisierten Platinblech, vor der Titration behoben werden.

<sup>1)</sup> O. Pfundt, Chem. Fabrik 2, 184 (1929). — G. Jander und O. Pfundt, Ztschrift. f. Elektrochem. 35, 207 (1929); vgl. diese Ztschrift. 85, 277—278 (1931). — <sup>2)</sup> G. Jander, O. Pfundt und H. Schorstein, Ztschrift. f. angew. Chem. 43, 507 (1930); vgl. diese Ztschrift. 85, 278 (1931). — G. Jander und K. F. Jahr, Ztschrift. f. angew. Chem. 44, 977 (1931); vgl. diese Ztschrift. 97, 142 (1934).

Weitaus größere Schwierigkeiten erwuchsen zunächst aus dem Fremdelektrolytgehalt der zu titrierenden Lösungen. Die auszuarbeitende Methode sollte ja allgemein anwendbar sein, mußte sich also auch bei Verbrennungen auf Schwefel und Halogen anwenden lassen. In diesem Falle wird ja die Vorlage mit etwa 100 *ccm* etwa 0,1 n-Natronlauge, die etwa 3% Wasserstoffperoxyd enthält, gefüllt. Nach der Verbrennung wird die Vorlageflüssigkeit meist auf 200 *ccm* aufgefüllt, ist also dann etwa 0,05 n an Natrium-Ion. Die Sulfatbestimmung muß nun in neutraler oder essigsaurer Lösung vorgenommen werden. Es wurde zunächst versucht, in der Siedehitze Sulfattitrationen in etwa 0,05 n-Natriumacetatlösungen durchzuführen. Dabei traten regelmäßig trotz sorgfältigster Platinierung der Elektroden so starke Polarisationserscheinungen auf, daß keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Auch die Benutzung eines Umlaufgefäßes mit der hohen Widerstandskapazität von  $14,2 \text{ cm}^{-1}$  brachte keine Abhilfe<sup>1)</sup>. Es wurde darauf unternommen, die Laugenkonzentration in der Vorlage so weit zu verringern, daß sie gerade gut ausreichte, um die Verbrennungsprodukte ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_3$ ) bei normalen Einwägen und normalen Cl- und S-Gehalten zu neutralisieren. Nach Neutralisation des Überschusses an Natronlauge mit Essigsäure ließen sich dann zwar die Sulfattitrationen anstandslos durchführen, aber die erhaltenen Chlorwerte fielen bei Probeverbrennungen stets etwas zu niedrig aus.

Diese zwei sich widersprechenden Bedingungen, hohe Basenkonzentration in der Vorlage und geringer Fremdelektrolytgehalt in der Titrationslösung, wurden nun dadurch miteinander in Einklang gebracht, daß die Lauge in der Vorlageflüssigkeit durch Ammoniak ersetzt wurde, dessen Überschuß dann durch Erhitzen auf dem Wasserbad vertrieben wird; und wenn man das Vertreiben des Ammoniaküberschusses in einer (zweckmäßigerweise mattierten) Platinschale vornimmt, zersetzt sich gleichzeitig das Wasserstoffperoxyd. Ammoniumsulfat ist ja bei 100° nicht merklich flüchtig, so daß auf diese Weise keine Schwefelverluste auf-

---

<sup>1)</sup> Es sei in diesem Zusammenhang auf eine recht interessante Beobachtung hingewiesen. Wenn das Umlaufgefäß mit Wasserdampf umspült wird, so entwickeln sich an den platinieren Elektroden kleine Gasbläschen, die sich in den gebogenen Schenkeln zu größeren Gasblasen vereinigen, damit den Widerstand des Gefäßes vergrößern und eine Änderung des Galvanometerausschlags hervorrufen. Ist die Gasblase groß genug geworden, dann entweicht sie aus dem Gefäß und die Galvanometernadel kehrt in ihre ursprüngliche Stellung zurück. Diese Erscheinung verschwindet vollkommen, wenn statt Wasser Propanol (Siedepkt. 97°) als Siedeflüssigkeit verwendet wird. Man kann beim Umspülen eines normalen Leitfähigkeitsgefäßes mit Wasserdampf auch Gasentwicklung an den Elektroden beobachten, diese verursacht aber keine Störungen, da die Blasen klein bleiben und sehr schnell aus der Lösung verschwinden.

treten können, während Ammoniumcarbonat bei 100° entweicht. Es wird also in der Titrationslösung ein minimaler Fremdelektrolytgehalt erzielt. Schließlich stört das Ammoniak auch nicht bei der Durchführung der potentiometrischen Halogentitration. Ammoniumsulfatlösungen, die noch Wasserstoffperoxyd und überschüssiges Ammoniak enthielten, wurden so behandelt und titriert, und es ergaben sich durchaus zufriedenstellende Sulfatwerte. Nun genügt zwar zur Verbrennung auf Schwefel allein eine neutrale 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, wir haben aber auch in diesem Fall bereits die Vorlageflüssigkeit ammoniakalisch gemacht, da sonst vor dem Zerstören des Wasserstoffperoxyds Ammoniak zugegeben werden muß. Dies ist aus folgenden Gründen nötig: 1. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds beim Erhitzen in der Platinschale geht bei Gegenwart von Ammoniak leichter vonstatten. 2. Die Säure muß neutralisiert werden, weil die Titration in neutralem Medium durchgeführt werden muß. 3. Wie wir feststellen mußten, ist reine Schwefelsäure bei der geringen nach der Verbrennung vorhandenen Konzentration bei 100° merklich flüchtig. Macht man nun bei Verbrennungen auch auf Schwefel allein die Vorlageflüssigkeit ammoniakalisch, so braucht für alle vorkommenden Fälle nur eine Arbeitsvorschrift beachtet zu werden.

Es ist nun noch zu überlegen, inwieweit sich die Löslichkeit des Bariumsulfats durch ein größeres Übergangsgebiet in den Titrationskurven störend bemerkbar machen kann. Die Vorlageflüssigkeit, die nach der Verbrennung den gesamten Schwefel als Ammoniumsulfat enthält, hat ja nach dem Entleeren und Ausspülen der Vorlage allgemein ein Volumen von 200 *ccm*. Nun sind in 200 *ccm* Wasser bei 100° C 0,8 *mg* Bariumsulfat löslich. Enthält die zu verbrennende Substanz 20% Schwefel und nimmt man eine Einwage von 50 *mg* an, so resultieren daraus 10 *mg* Schwefel bzw. 72 *mg* Bariumsulfat. Die Löslichkeit des Niederschlags beträgt also nur etwa 1% der Gesamtmenge und fällt nicht ins Gewicht. Man muß dies bei Bemessung der Einwage berücksichtigen und darauf achten, daß die Schwefelkonzentration auch bei der Titration erhalten bleibt und nicht beim Einbringen der Lösung in das Leitfähigkeitsgefäß zu stark vermindert wird. Probetitrationen von Natriumsulfatlösungen entsprechender Konzentration ergaben auch durchaus befriedigende Ergebnisse.

#### IV. Beleganalysen und Arbeitsvorschrift.

Die Genauigkeit und Brauchbarkeit unseres Verfahrens soll nun durch eine Reihe von Beleganalysen dargetan werden. Zunächst wurden Verbrennungen von Sulfonal bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen in der Vorlage durchgeführt. Im übrigen enthielt die Vorlageflüssigkeit 3% Wasserstoffperoxyd. Die zur Titration benutzte BaCl<sub>2</sub>-Lösung war konduktometrisch gegen eine (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bekannten Gehaltes eingestellt. Die Resultate dieser Testbestimmungen gibt Tabelle I wieder.

Tabelle I.

Testverbrennungen von Sulfonal (28,07 % S);  
Vorlage: 3%iges Wasserstoffperoxyd. Ammoniakkonzentration wechselnd.

Versuch Nr.	NH <sub>3</sub> - Konzentration in der Vorlage	Einwage <i>mg</i>	Verbraucht 0,1 m- BaCl <sub>2</sub> -Lösung <i>ccm</i>	Schwefel %
24	5,0 m	71,3	6,17	27,8
25	2,5 m	78,9	6,88	28,0
26	1,0 m	72,8	6,37	28,1
27	0,5 m	66,9	5,87	28,1
53	0,0 m	77,1	6,75	28,1

Die Tabelle lehrt, daß die Ammoniakkonzentration in der Vorlage von 0 bis etwa 3 Mol/l schwanken darf. Ein höherer Gehalt an Ammoniak gibt zu kleine Schwefelwerte. Für die folgenden Beleganalysen wurde daher die Vorlage stets 1 molar an Ammoniak gemacht. Beleganalysen wurden nun zunächst an einigen sogenannten Trithionen<sup>1)</sup>, die Herr Prof. Lüttringhaus freundlicherweise zur Verfügung stellte und deren Zusammensetzung dem Analysierenden unbekannt war, durchgeführt. Die erhaltenen Schwefelwerte stimmen, wie Tabelle II (S. 18) zeigt, gut mit der Berechnung überein. Ein Halogengehalt stört, wie die Tabelle weiter zeigt, bei der Schwefelbestimmung nicht, ebensowenig Quecksilber. Bei allen diesen Verbrennungen war die Vorlageflüssigkeit etwa 1 molar an Ammoniak und enthielt 3% Wasserstoffperoxyd. Bestimmungen des abröstbaren Schwefels in Kiesen konnten mangels eines geeigneten elektrischen Ofens leider nicht durchgeführt werden. Es besteht aber kein Zweifel, daß die Methode auch hierfür geeignet ist.

Es muß schließlich noch gezeigt werden, daß die Zusammensetzung der Vorlageflüssigkeit auch geeignet ist, in der zu analysierenden Substanz etwa vorhandenes Halogen quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von organischen Substanzen, die sowohl Chlor als auch Chlor und Schwefel enthalten, verbrannt. Auch in allen diesen Fällen war die 3%ige Wasserstoffperoxydlösung in der Vorlage etwa 1 molar an Ammoniak. Die Ergebnisse zeigt Tabelle III (S. 18). Die Chlorbestimmung wurde, wie schon erwähnt, potentiometrisch mit 0,1 m-Silbernitratlösung durchgeführt.

Die im vorhergehenden entwickelte Methode, deren Brauchbarkeit durch die mitgeteilten Beleganalysen dargetan ist, soll nun kurz in einer Arbeitsvorschrift zusammengefaßt werden.

<sup>1)</sup> Näheres über diese Stoffe siehe bei B. Böttcher und A. Lüttringhaus, Ann. der Chem. (im Druck).

Tabelle II.

Beleganalysen zur Schwefelbestimmung.

Die Vorlageflüssigkeit ist etwa 1 molar an  $\text{NH}_3$  und enthält etwa 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Ver- such Nr.	Substanz	Ein- wage	Verbraucht 0,1 m- $\text{BaCl}_2$ -Lösg. <i>ccm</i>	Schwefel		Formel
				be- stimmt %	be- rechnet %	
30	Isopren-Trithion	32,4	5,99	59,3	59,32	$\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_3$
32	Anethol-Trithion	60,0	7,52	40,1	40,04	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_3$
49	Methylstyrol- Trithion . . . .	62,9	9,03	45,9	45,77	$\text{C}_9\text{H}_6\text{S}_3$
20a	Methylstilben- Trithion . . . .	45,9	4,80	33,5	33,58	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{S}_3$
19a	Isopren-Trithion- Oxim . . . . .	42,4	5,25	39,75	39,76	$\text{C}_5\text{H}_7\text{ONS}_2$
31	p-Trioxypyphenyl- sulfoniumchlorid	118,4	3,44	9,31	9,24	
28	3-Brom-5-sulfo-2- aminobenzoessäure	118,2	3,985	10,81	10,81	
29a	Dithiosulfinden + $\text{HgCl}_2$ . . .	95,9	6,22	20,8	21,10	$\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3 \cdot \text{HgCl}_2$

Tabelle III.

Beleganalysen zur Chlorbestimmung.

Die Vorlageflüssigkeit ist etwa 1 molar an Ammoniak und enthält etwa 3% Wasserstoffperoxyd.

Versuch Nr.	Substanz	Einwage <i>mg</i>	Verbraucht 0,1 m- $\text{AgNO}_3$ - Lösung <i>ccm</i>	Chlor	
				be- stimmt %	be- rechnet %
31	p-Trioxypyphenyl- sulfoniumchlorid .	118,4	3,35	10,05	10,2
41	„	110,2	3,21	10,3	10,2
37	p-Chlorbenzoessäure	76,4	4,89	22,75	22,66
38	„	70,5	4,51	22,7	22,66
42	Chloralhydrat . . .	79,6	14,45	64,5	64,3
45	p-Chloracetophenon	45,6	2,95	23,0	22,95

### Arbeitsvorschrift zur Verbrennung organischer Substanzen auf Schwefel und Chlor.

Die Einwage beträgt je nach dem Schwefelgehalt etwa 50—100 mg. Die Vorlage der Makroapparatur nach Grote und Krekeler wird mit etwa 100 ccm etwa 1 m-Ammoniak, das etwa 3% Wasserstoffperoxyd

enthält, beschickt. Nach beendeter Verbrennung wird die Vorlage geleert und ausgespült und die Flüssigkeit auf 200 *ccm* aufgefüllt. Von diesem Volumen wird ein gemessener Anteil<sup>1)</sup> in eine Platinschale pipettiert und auf dem Wasserbad, zunächst mit einem Uhrglas bedeckt, bis die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds beendet ist, erhitzt und dann offen zur Trockne eingedampft. Sodann wird der Schaleninhalt quantitativ in das Leitfähigkeitsgefäß gespült und in der Siedehitze konduktometrisch mit einer gegen eine Ammoniumsulfatlösung bekannten Gehaltes konduktometrisch eingestellten 0,1 m-Bariumchloridlösung titriert. Nach je 1 Min. wird der Galvanometerausschlag abgelesen und eine neue Reagensmenge hinzugegeben. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes, d. h. wenn die Leitfähigkeit zuzunehmen beginnt, wird nur je  $\frac{1}{2}$  Min. bis zur Ablesung und Reagenszugabe gewartet. Der Äquivalenzpunkt wird schließlich in der bekannten Weise graphisch ermittelt.

Zu einer etwa erforderlichen Chlorbestimmung werden je nach Chlorgehalt 20—50 *ccm* der Vorlageflüssigkeit in ein 150 *ccm* fassendes Becherglas pipettiert und mit Alkohol und Wasser auf etwa 100 *ccm* so aufgefüllt, daß die Lösung etwa 50% Alkohol enthält. Dann werden 5 *ccm* halbkonz. Schwefelsäure hinzugefügt und mit einer 0,1 m-Silbernitratlösung bekannten Gehaltes potentiometrisch titriert.

#### V. Zeitbedarf der gesamten Analyse.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Verbrennungsverfahren nach Grote und Krekeler den großen Vorteil bietet, daß auch ungeübte Kräfte die Verbrennung schnell und sicher durchführen können. Auch das mitgeteilte Verfahren der konduktometrischen Schwefelbestimmung im Anschluß an die Verbrennung erfordert keine besonders geübte Kraft, bringt aber außer der recht großen Genauigkeit den Vorteil einer kurzen Dauer der gesamten Analyse neben allgemeiner Anwendbarkeit. Der Zeitbedarf der gesamten Analyse setzt sich etwa folgendermaßen zusammen: Die Verbrennung selbst dauert mit Ausspülen der Vorlage etwa 30 Min. Das Abdampfen von 50 *ccm* Lösung in der Platinschale ist in etwa 60 Min. erledigt. Wenn dann der Rückstand aus der Platinschale mit heißem Wasser in das Leitfähigkeitsgefäß gespült wird und die Siedevorrichtung rechtzeitig in Gang gebracht worden ist, so kann spätestens nach weiteren 5 Min. mit der Titration begonnen werden, die selbst nur etwa 10 Min. benötigt. Insgesamt dauert die Schwefelbestimmung also etwas über  $1\frac{1}{2}$  Stdn., erfordert jedoch nur etwa 45 Min. an Arbeitszeit, da das Abdampfen keiner Beaufsichtigung bedarf. Während des Eindampfens können die etwa erforderliche Chlorbestimmung, die Einwaage

<sup>1)</sup> Diese Menge ist so zu bemessen, daß bei einem Fassungsvermögen des Leitfähigkeitsgefäßes von 50 *ccm* mindestens ein Verbrauch von 1 *ccm* 0,1 m-BaCl<sub>2</sub>-Lösung resultiert.

für eine neue Analyse sowie Auswertungen vorhergehender Analysen vorgenommen werden. Bei Serienanalysen braucht also kein Leerlauf zu entstehen.

#### VI. Zusammenfassung und Schluß.

Die Verbrennung organischer Substanzen in der Grote-Krekeler-Apparatur gestattet es, in einem Verbrennungsgang Schwefel und Chlor quantitativ zu erfassen. Da jedoch die Schwefelbestimmung im Anschluß an die Verbrennung bei Analysen von halogenhaltigen Substanzen bei größerer Genauigkeit bisher nur gravimetrisch geschehen konnte und daher recht zeitraubend war, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um hierfür die konduktometrische Fällungstitrations mit Bariumchlorid nutzbar zu machen. Dies gelang durch Ersatz der Natronlauge in der Vorlageflüssigkeit durch Ammoniak und anschließendes Vertreiben des Ammoniaküberschusses unter gleichzeitiger Zerstörung des Wasserstoffperoxyds. Durch zahlreiche Beleganalysen konnte dargetan werden, daß die Genauigkeit des Verfahrens nichts zu wünschen übrig läßt. Als besonderer Vorteil muß dabei gelten, daß alle auszuführenden Manipulationen keine besondere experimentelle Geschicklichkeit erfordern, daher auch von ungeübten Kräften nach kurzer Einarbeitung leicht auszuführen sind, und daß der Zeitbedarf der gesamten Analyse recht gering ist, was besonders für Serienanalysen ins Gewicht fällt.

Dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Greifswald, Herrn Prof. Dr. G. Jänder, danke ich für sein wohlwollendes Interesse an der Arbeit und für zahlreiche Diskussionen. Für unermüdlige Hilfe bei der Durchführung der zahlreichen Verbrennungen und Titrations bin ich Fräulein M. Blücher Dank schuldig.

*Greifswald, Januar 1944.*

---

## Zur Bestimmung des Calciums als Molybdat.

Von

A. Ievinš und V. Grinšteins, Riga.

[Eingegangen am 20. April 1943.]

In der gravimetrischen Analyse wurde das Calciummolybdat zuerst von E. F. Smith und R. H. Bradbury<sup>1)</sup> zur Molybdänbestimmung verwendet, indem es aus Molybdatlösungen mit Calciumchlorid gefällt wurde. Zur Verminderung der Löslichkeit des Niederschlages mußte bei der Fällung Alkohol hinzugefügt werden.

---

<sup>1)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. 24, 2930 (1891); vgl. diese Ztschrft. 73, 452 (1928).