

Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle nimmt man das Auspülen des Perlenrohres mit Wasser vor, fügt zum Schaleninhalt in der Kälte etwas verdünnte Lauge bis zur neutralen Reaktion (Phenolphthalein) und stellt die neutrale Lösung für 10 bis 20 Minuten auf das Wasserbad, um das eventuell vorhandene Sulfid restlos zu Sulfat zu oxydieren. Nach dem Erhitzen verdünnt man die eingeeengte Lösung, fügt etwas Salzsäure zu und fällt dann die Schwefelsäure durch Zufügen von 2 Kriställchen Bariumchlorid. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und beläßt sie auf dem Wasserbade bis die Abscheidung des Bariumsulfates beendet ist. Die nun folgende Filtration des erkalten Schaleninhaltes, desgleichen Glühen, Waschen und Wägen, ist gleich wie bei der Mikro-Carius-Bestimmung (s. S. 105).

Maßanalytische Bestimmung des Schwefels.

Methode nach F. Pregl für stickstoff- und halogenfreie Substanzen.

Die maßanalytische Schwefelbestimmung bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen ist einfach. Die Verbrennung der Substanz erfolgt im Perlenrohr wie bei der gravimetrischen Methode beschrieben. Die Waschflüssigkeiten werden in einem Erlenmeyerkölbchen gesammelt und direkt (ohne Aufkochen) mit $n/50$ oder $n/100$ Lauge titriert. Methylrot als Indikator. Das vorgelegte Wasserstoffsperoxyd wird vor dem Aufsaugen in das Perlenrohr mit etwas Methylrot versetzt und auf kanariengelben Farbton titriert.

Die Methode gibt im allgemeinen gute Resultate, obwohl der Kohlensäuregehalt des Wassers nicht berücksichtigt wird. Sicherer arbeitet man nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Methode, bei welcher die Titration in heißer Lösung durchgeführt wird.

Methode von A. Friedrich und O. Watzlaweck für Substanzen die gleichzeitig Stickstoff, Chlor oder Brom enthalten.¹⁾

Prinzip der Methode: Die organische Substanz wird im Perlenrohr verbrannt und die Verbrennungsgase in verdünntem

¹⁾ l. c.

Perhydrol aufgefangen. Die Absorptionsflüssigkeit und Waschwässer werden in einer Quarzschale gesammelt, mit n/50 Lauge (Phenolphthalein als Indikator) in der Kälte bis zur deutlichen Rotfärbung titriert. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade, bei welchem eventuell vorhandenes Sulfit zu Sulfat oxydiert wird, fügt man dem Schaleninhalte so viel n/50 Schwefelsäure zu als bei der Neutralisation Lauge verbraucht wurde und dampft die Lösung am Wasserbade ein. Die flüchtigen Säuren werden unter Bildung von Natriumsulfat aus ihren Salzen verdrängt, während die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure (Natriumsulfat) mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure Bisulfat bildet. Der Verbrauch an Lauge bei der Titration des Bisulfates entspricht direkt der Menge ursprünglich vorhandener Schwefelsäure.

Bei Analysen bromhaltiger Substanzen oder solcher, in welchen Halogen und Stickstoff im großen Überschuß vorhanden sind, kann es vorkommen, daß bei der Bisulfattitration noch Reste flüchtiger Säuren verbleiben, welche mit zur Titration gelangen. Zu ihrer quantitativen Bestimmung dient die Kontrolltitration.

Die Prüfung wird so ausgeführt, daß man zum neutralen Schaleninhalt neuerlich so viel Schwefelsäure zufließen läßt, als dem Gesamtalkaligehalt des Schaleninhaltes (Neutralisation und Bisulfattitration) äquivalent ist. Beim Eindampfen wird der gesamte Salzurückstand zu Bisulfat. War keine flüchtige Säure vorhanden, so wird die zugefügte Schwefelsäure quantitativ zurücktitriert. Wurde flüchtige Säure verdrängt, so fehlt die entsprechende Menge Schwefelsäure bei der Titration; die Differenz wird vom Ergebnis der Bisulfattitration abgerechnet.

Die Durchführung der Bestimmung.

Die Durchführung der Verbrennung im Perlenrohr erfolgt gleich wie bei der gravimetrischen Bestimmung; das Ausspülen des Perlenrohres nach der auf S. 93 gegebenen Vorschrift.

Der Rohrinhalt und die Waschwässer werden in einer Quarzschale gesammelt.

Als Quarzschale kommt lediglich eine durchsichtige, geblasene Quarzschale, sogenannte „Bergkristallschale“ von 8 cm Durchmesser in Betracht. Alle anderen Fabrikate aus dünnem Quarz (innen verblasen) können zu Fehlresultaten führen.

Die Titrationen.

Neutralisation. Die vereinigten Waschwässer versetzt man mit einem Tröpfchen alkoholischer Phenolphthaleinlösung und läßt

unter Umrühren mit einem kurzen Glasstabe so viel $n/50$ Lauge zufließen, bis deutliche Rotfärbung auftritt. Dann stellt man die Schale auf das Wasserbad, wobei man den Wasserbadring so wählt, daß die Schale bis auf einen fingerbreiten Rand einsinkt und der Flüssigkeitsspiegel in der Schale tiefer liegt als die Wasserbadringe. Man notiert den Verbrauch an $n/50$ Lauge, füllt die Bürette sofort wieder auf und hat inzwischen Zeit, die nächste Bestimmung vorzubereiten.

Bisulfattitration. Nach 20 bis 30 Minuten ist der Schaleninhalt weitgehendst eingeeengt und man läßt nun die dem Laugenverbrauch äquivalente Menge $n/50$ Schwefelsäure zufließen. Sollte man den Zeitpunkt übersehen haben und ist der Schaleninhalt bereits ganz eingetrocknet, so bedingt dies keinen Fehler. Die durchmischte Lösung stellt man wieder auf das Wasserbad und läßt zur Trockene eindampfen. Sobald dies erreicht ist, spritzt man den oberen Rand des Salzurückstandes im Kreise ab (dünner Wasserstrahl um wenig Flüssigkeit zu brauchen) und läßt wieder eindampfen. Die eingedampfte Salzkruste spritzt man zum zweitenmal vom oberen Rand aus kurz ab und beläßt den Rückstand, nachdem er wieder aufgetrocknet ist, 45 Minuten auf dem siedenden Wasserbade. Auch hier ist es belanglos, wenn man den Zeitpunkt übersieht und die Schale länger erhitzt wird. *Das vorangehend erwähnte zweimalige Abspritzen des Schaleninhaltes ist von großer Wichtigkeit, denn es begünstigt das Abdampfen der flüchtigen Säuren und bewirkt die richtige Verteilung der Komponenten.*

Nach Ablauf von mindestens 45 Minuten nimmt man den Rückstand mit wenig Wasser auf, fügt etwas Methylrot zu und titriert die heiße Lösung bis zum Auftreten des ersten gelben Farbtones. Dann stellt man die Schale für einige Minuten wieder auf das Wasserbad zurück und titriert schließlich auf kanariengelbem Farbton.

Kontrolltitration.

Anwendung. Im allgemeinen ist die Kontrolltitration nicht erforderlich. Gelangt eine Substanz erstmalig zur Analyse, so muß die Kontrolle zur Sicherheit angewendet werden. Erweist sie sich als überflüssig, kann sie bei späteren Analysen entfallen. Ergibt sich jedoch eine Korrektur, so muß sie beibehalten werden. Bei dieser Korrektur durch die Kontrolltitration handelt es sich in der Regel um wenige Zehntelprozente des Schwefelwertes.

Ausführung. Man addiert den Verbrauch an Lauge bei der Neutralisation und Bisulfattitration und läßt die dieser Summe äquivalente Menge $n/50$ Schwefelsäure zufließen. Dann dampft

man ein, spritzt den Schaleninhalt wie vor der Bisulfattitration zweimal ab und beläßt den Rückstand wieder 45 Minuten auf dem Wasserbade. Ergibt sich beim Zurücktitrieren des Bisulfates eine Differenz zwischen zugefügter Schwefelsäure und dem Verbrauch an Lauge, so muß diese vom Ergebnis der Bisulfattitration abgezogen werden.

Über Normallösungen und Titration siehe S. 175.

Die Fehlergrenze der Methode ist $\pm 0,2\%$. *Substanzen, die jodhaltig sind, können nach dieser Methode nicht analysiert werden, da die Gegenwart von Jod zu niedere Schwefelwerte bedingt.* Die Ausführung der Schwefelbestimmung erfordert 3 bis 4 Stunden, für den Experimentator ergibt sich jedoch nur eine Arbeitszeit von durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Berechnung der Analyse.

Wurde keine Kontrolltitration ausgeführt oder ergab diese keinen Verlust an Säure, so kann der Verbrauch an $n/50$ Lauge bei der Bisulfattitration für die Berechnung des Schwefelwertes direkt verwendet werden. Wurde jedoch bei der Kontrolltitration ein Verlust an Säure nachgewiesen, so wird dieser Betrag vom Ergebnis der Bisulfattitration in Abzug gebracht.

$\log. \% S' = \log. \text{Faktor} (= 50596) + \log. (\text{ccm } n/50 \text{ Lauge}) +$
 $+ (1 - \log. \text{Einwaage}).$

Die quantitative Bestimmung des Phosphors.

Methode von H. Lieb.¹⁾

Die Mikro-Phosphorbestimmung wurde nach dem Vorbild der Methode von Lorenz²⁾ geschaffen.

Prinzip: Die organische Substanz wird entweder durch Schmelzen mit einem Soda-Salpetergemisch oder durch Kochen mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure-Salpetersäure zerstört; der Phosphor wird dabei gleichzeitig zu Phosphorsäure oxydiert. In den erhaltenen Lösungen wird die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und als solches zur Wägung gebracht.

¹⁾ H. Lieb, F. Pregl, l. c., S. 167. — H. Lieb und O. Wintersteiner, Mikrochemie II, 78 (1924).

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 51, 161 (1912).