

durch Ansaugen mit dem Munde hergestellt. Nachdem alles abgetropft ist, füllt man ihn nochmals mit Wasser, vielleicht noch ein drittes Mal, worauf er in der schon geschilderten Weise (mit Deckel und Kappe) auf die Platinunterlage übertragen und unter vorsichtigem Anwärmen bis zur dunklen Rotglut erhitzt wird.

Diese beiden letzteren Maßnahmen sind, wie ich schon in den letzten Monaten des Jahres 1910 in Innsbruck zuerst feststellte, unbedingt notwendig und zwar, weil die Entfernung des vom Baryumsulfatniederschlage mitgerissenen Baryumchlorids erst nach erfolgtem Glühen mühelos durch Waschen gelingt, und ferner darf, wie ich schon damals feststellen konnte, das Glühen des Tiegels niemals über offener Flamme, sondern immer nur über einer dickeren Platinunterlage erfolgen, weil die dünnen Wände des Tiegels im glühenden Zustande für die reduzierenden Gase auch der entleuchteten Bunsenflamme in so hohem Maße durchlässig sind, daß es dabei zur Reduktion von Baryumsulfat zu Baryumsulfid kommt, das beim Waschen in Lösung geht und dadurch einen Verlust verursacht.

Den geglühten Tiegel überträgt man in der schon früher geschilderten Weise zur Wage und bringt ihn nach abgelaufener Abkühlungszeit zur Wägung. Zur Kontrolle ist es empfehlenswert, den Tiegel nach erfolgter Wägung nochmals zu waschen, zu glühen und zu wägen. Erfahrungsgemäß bedingt dies bei reinem Baryumsulfat einen Gewichtsverlust von nur $0 \cdot 005$ mg, bei Verwendung von größeren Mengen Waschwasser höchstens $0,01$ mg. Es ist aus diesen Gründen überflüssig, die Wägung des Baryumsulfatienderschlages genauer auszuführen als auf $0,005$ mg.

Bestimmung des Schwefels durch Titration in stickstoff- und halogenfreien Substanzen.

Besonders einfach gestaltet sich die Schwefelbestimmung bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen und es ist nur zu bedauern, daß es bisher nicht möglich war, dieses Verfahren trotz mehrfacher Versuche so auszubauen, daß es auch bei halogen- und stickstoffhaltigen Körpern anwendbar wäre. Für die Durchführung des Verfahrens ist es wichtig, daß die Perhydrollösung neutral reagiert. Meine Erfahrungen gehen dahin, daß Mercksches Perhydrol, einer frischen Flasche entnommen, gegen

Methylrot als Indikator neutral reagiert. Nach mehreren Wochen und Monaten macht sich hingegen saure Reaktion geltend und daher hat man bei Ausführung der Schwefelbestimmung durch Titration die verdünnte Perhydrollösung (1 : 5), die in das Perlenrohr aufgesaugt werden soll, vor dem Aufsaugen in dem weiten Reagensglase mit einer Spur neutralen Indikators (siehe Seite 115) zu versehen und mit der entsprechenden Lauge tropfenweise bis auf „Kanariengelb“ als Neutralpunkt einzustellen.

Nach erfolgter Verbrennung spült man das Rohr in der ebenfalls schon geschilderten Weise durch zwei- oder dreimaliges Füllen des Raumes, in dem sich die Perlen befinden, mit reinem Wasser aus und sammelt in diesem Falle die Waschwässer in einem Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas, worauf sofort die Titration bis zur Erreichung des Neutralpunktes = „Kanariengelb“ mit der entsprechenden Lauge erfolgen kann. Bei der Titration hat man sowie bei allen Titrationen, die unter Verwendung von Methylrot als Indikator ausgeführt werden, zu beachten, daß dieser Indikator die Erscheinung der „Nachrötung“ zeigt. Man hat daher den Stand der Bürette erst dann abzulesen, wenn der erreichte kanariengelbe Farbenton auch noch nach zwei Minuten bestehen bleibt. Der Einfachheit wegen kann man sich bei der Ausführung der titrimetrischen Schwefelbestimmungen der bei der Mikro-Kjeldahlmethode ausführlich besprochenen $\frac{1}{70}$ n-NaOH-Lösung oder einer $\frac{1}{100}$ n-NaOH-Lösung bedienen.

Einige Analysenbeispiele.

a) Halogenbestimmungen.

Tribromphenol:

$$5,040 \text{ mg} : 8,545 \text{ mg AgBr} = 72,15\% \text{ Br.} \\ 72,27\% \text{ Br.}$$

Trichlordinitrobenzol:

$$6,558 \text{ mg} : 10,41 \text{ mg AgCl} = 39,27\% \text{ Cl.} \\ \text{Ber.: } 39,19\% \text{ Cl.}$$

2-Chloranthrachinon-5-Carbonsäure:

$$6,618 \text{ mg} : 3,34 \text{ mg AgCl} = 12,48\% \text{ Cl.} \\ \text{Ber.: } 12,38\% \text{ Cl.}$$

7-Chlor-1,9-Benzanthron:

$$7,739 \text{ mg} : 4,22 \text{ mg AgCl} = 13,49\% \text{ Cl.} \\ \text{Ber.: } 13,40\% \text{ Cl.}$$

b) Schwefelbestimmungen.

Gewichtsanalytisch:

Sulfonal:

$$6,185 \text{ mg} : 12,745 \text{ mg BaSO}_4 = 28,31\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 28,10\% \text{ S.}$$

Trional:

$$6,148 \text{ mg} : 11,925 \text{ mg BaSO}_4 = 26,65\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 26,48\% \text{ S.}$$

Sulfanilsäure:

$$5,680 \text{ mg} : 7,60 \text{ mg BaSO}_4 = 18,38\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 18,25\% \text{ S.}$$

Maßanalytisch:

Sulfonal:

$$5,103 \text{ mg} : 6,27 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 28,15\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 28,10\% \text{ S.}$$

Dithiohydrochinon ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$):

$$5,492 \text{ mg} : 10,83 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 45,16\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 45,11\% \text{ S.}$$

Methylmercapto-1-di-(acetylmercapto)-2-4-benzol

($\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SCH}_3 \cdot (\text{SCOCH}_3)_2$):

$$5,363 \text{ mg} : 8,28 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 35,36\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 35,33\% \text{ S.}$$

Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip von Carius.

Obwohl das früher besprochene Verfahren der Bestimmung dieser Elemente unbedingt den Vorzug verdient, so will ich hier nur der Vollständigkeit halber auch dieses Verfahrens gedenken. Das Abwägen der Substanz erfolgt in 1—1,5 mm weiten, 30 mm langen, beiderseits offenen Kapillaren. Die Wägung der leeren Kapillare sowohl wie die der mit Substanz besickten erfolgt in horizontaler Lage auf einem Aluminiumdrahtbänkchen. Durch Aufstoßen der leeren, gewogenen Kapillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelingt es, diese in einer Länge von 2—4 mm hineinzupressen. Wenn nötig, schiebt man mit einem streng in die Kapillare passenden Glasfaden nach, um für mehr Substanz Raum zu schaffen. Das gefüllte Ende der Kapillare wird vor der Wägung sorgfältig abgepinselt und abgewischt, damit