

zweckmässig abgekühlt wurde. Die ausgeschiedenen rothen Krystalle wurden in den Röhren selbst mit Aether gewaschen, dann bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom getrocknet und gewogen.

Von Interesse dürfte noch die Mittheilung der Versuche sein, durch welche auf meine Veranlassung der Assistent am pharmaceutischen Institut, Dr. Gissmann, und Stud. pharm. Hofmann im Jahre 1876 unter Benutzung desselben Apparats den Schwefelgehalt in den verschiedenen Stadien der Darstellung und Reinigung des Leuchtgases bestimmten. Die betreffenden Versuche wurden in der städtischen Gasanstalt an demselben Tage und unmittelbar hinter einander, also mit demselben Leuchtgas, angestellt. In 1000 l Gas waren enthalten unmittelbar an der Retorte 0,600 g Schwefel, vor den Scrubbern 0,540 g, hinter denselben 0,464 g, hinter den Condensatoren 0,440 g und im gereinigten Gase, welches frei von Schwefelwasserstoff war, 0,276 g Schwefel.

Breslau, im Januar 1883.

---

## Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern.

Von

**Peter Claësson.**

Die vielen Methoden, welche in der letzten Zeit für den oben genannten Zweck vorgeschlagen worden sind, zeigen, dass die Frage noch keine genügende Lösung gefunden hat. Es gibt auch keine Methode zur Bestimmung des Schwefels, welche sich in Bezug auf allgemeine Anwendbarkeit, Genauigkeit der Resultate und Einfachheit der Ausführung z. B. mit der Elementaranalyse vergleichen lässt.

Liebig's Methode hat im ganzen eine ziemlich beschränkte Anwendbarkeit und die Kolbe'sche hat den Fehler, dass die Oxydation oftmals so heftig wird, dass leicht eine Explosion eintritt. Demzufolge erwarb sich die Methode von Carius bald einen wohlverdienten Beifall. Wenn man nun auch von der dann und wann eintretenden Zerschmetterung der Röhren absieht, so hat doch die Methode den Fehler, dass man keine Controle für die vollständige Oxydation der Substanz hat. Man ist deshalb meistens genöthigt, nachher noch eine Verarbeitung nach Liebig's Methode auszuführen.

Es sind daher in den letzten Jahren mehrere Methoden bekannt geworden, nach welchen die Substanz in einem Sauerstoffstrom verbrannt wird und die Verbrennungsproducte in Kalk oder in Bromwasser aufgenommen werden. In vielen Fällen kann ein solches Verfahren leicht zum Ziele führen, nicht aber immer. Im Allgemeinen ist es mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, eine Substanz in einem Strom von Sauerstoff durch die dunkle Verbrennung vollständig zu oxydiren, sei es nun, dass das Rohr leer oder mit Asbest oder einem anderen indifferenten Körper gefüllt ist. Hierzu kommt noch die Möglichkeit von Explosionen, welche oftmals gewaltsam sein können, und wenn auch der Fall nicht eintritt, so erfolgt doch beinahe immer eine Ueberdestillation von unvollständig verbrannter Substanz.

Mehrere meiner Versuche haben auch die Unbrauchbarkeit der Verbrennung im Sauerstoffstrom ohne Anwesenheit irgend einer anderen oxydierend wirkenden Substanz gezeigt. In seiner trefflichen Arbeit über die Elementaranalyse sagt auch F. Kopfer,\*) dass es unmöglich ist, sogar Zucker in einem Sauerstoffstrom vollständig zu verbrennen, auch wenn das Rohr mit Asbest gefüllt wäre.

H. Weidel und M. v. Schmidt\*\*) haben daher das Rohr mit Platinschwamm oder platinirtem Asbest gefüllt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass hierdurch die Methode ganz wesentlich verbessert worden ist. Der auf dem Platin condensirte Sauerstoff wirkt viel energischer und dient auch als Vorrath für den Fall, dass die Zufuhr des Sauerstoffs während der Verbrennung einmal nicht genügend ist. Kopfer sagt aber, dass die Verbrennung immer sehr langsam und gleichmässig geleitet werden muss, wenn sie vollständig sein soll. Ebenso liegt es auf der Hand, dass, wenn gasförmige Producte verbrannt werden sollen, das Gemenge leicht explosiv wird, und wenn auch das Platin die Wirkung vermindert, kann es sie doch nicht ganz aufheben.

Es fehlt auch nicht an Versuchen, die alten Methoden zu verbessern. So haben C. Fahlberg und M. W. Ilés\*\*\*) den Vorschlag gemacht, die Substanz nur mit Kali zu schmelzen.

Wenn auch die Methode in gewissen Fällen möglicherweise einen Vortheil vor der Liebig'schen hat, so ist sie doch keineswegs von

---

\*) Diese Zeitschrift **17**, 1.

\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1131.

\*\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1187. — Diese Zeitschr. **17**, 497.

einer allgemeinen Anwendbarkeit. Der Vortheil liegt eben darin, dass die heftige und von Feuererscheinung begleitete Oxydation vermieden wird. Sie entbehrt aber einer vollständigen Garantie, dass während der Erhitzung kein Theil der Substanz oder ihrer Zersetzungsproducte unverbrannt entweicht. Sie hat auch andere Nachtheile, namentlich, dass in die Schmelze immer etwas Silber eingeht, wodurch eine Filtration nothwendig wird, ebenso dass Verluste durch Spritzen so sehr leicht eintreten.

Wenn es sich aber um andere Verbindungen als Sulfonsäuren handelt, so ist die Methode ganz unbrauchbar. Wird z. B. Rhodanbenzin auch mit grosser Vorsichtigkeit mit Kali geschmolzen, so erkennt man sogleich an dem üblen Geruch, dass die Verbrennung eine sehr unvollständige ist. Ja sogar Schwefel selbst, welchen die Verfasser nach ihrer Methode analysirt haben, kann nicht ohne Verlust mit Kali geschmolzen werden. Mehrere Versuche haben mir dies gezeigt. Sobald der Schwefel mit dem schmelzenden Kali in Berührung kommt, entsteht eine lebhaft Reaction, wobei immer etwas von dem Schwefel verflüchtigt wird, was man gleich an dem Geruch und der Schwarzfärbung der Seiten der Silberschale sieht. Der Schwefelgehalt, welchen Fahlberg und Iles in Schwefelsorten des Handels gefunden haben, nämlich 98,04 und 98,30 %, ist offenbar zu gering. In sicilianischem Stangenschwefel wenigstens betragen die Verunreinigungen nach meinen Analysen höchstens  $\frac{2}{10}$  %. Substanzen, deren Zersetzungspunkt niedriger liegt, als der Schmelzpunkt des Kalis — etwa  $120^{\circ}$  — sind auch nach dieser Methode unmöglich zu analysiren. Die Verfasser schlagen freilich vor, erst durch Erhitzung mit Kalilauge in zugeschmolzenem Rohr die Substanz mit dem Kali zu binden. Dass es aber unmöglich wäre, in dieser Weise z. B. Sulphydrate, Sulfide, Schwefelkohlenstoff und ähnliche Verbindungen zu analysiren, liegt auf der Hand. Einige können wohl mit dem Alkali gebunden werden, aber immer ist die Verbindung so lose, dass Wasser und Kohlensäure eine partielle Zersetzung verursachen, wodurch Verlust an Schwefel herbeigeführt werden muss.

Die Methode, von welcher hier gesprochen werden soll, gründet sich auf die vollständige Oxydation der Substanzen in einem aus Sauerstoff und Stickoxyd gemischten Strom, somit eigentlich in Untersalpetersäuregas. Der Apparat wird in folgender Weise hergerichtet.

Das eine Ende eines Verbrennungsrohres, welches etwas länger ist als der Verbrennungssofen, wird zu einem etwa 20 cm langen und  $\frac{1}{2}$  cm

dicken Rohre ausgezogen. Das ausgezogene Rohr biegt man im stumpfen Winkel. Zugleich werden vier Rollen aus Platindrahtnetz angefertigt, jede etwa 7 *cm* lang. Das Stickoxydgas wird aus Kupfer und gewöhnlicher roher Salpetersäure in einem Kipp'schen Apparat entwickelt. Das Gasableitungsrohr mit Hahn wird am besten eingeschliffen. Ein Gummipfropf kann auch angewendet werden. Er muss dann aber vor jedem Gebrauch in geschmolzenes Paraffin eingetaucht und unmittelbar nachher in den Apparat eingesetzt werden. Stickoxydgas wird in einem solchen Apparat eben so ruhig und regelmässig entwickelt, wie Kohlensäure oder Wasserstoffgas. Nach jedem Gebrauch wird die Säure aus dem Apparat entleert. Das Kupfer wird nämlich, auch wenn der Apparat geschlossen ist, von den Dämpfen der Säure etwas angegriffen. Der Apparat wird entweder durch einen in das untere Gefäss eingeschliffenen Hahn oder in derselben Weise wie das Wasser aus einer Spritzflasche durch einen kleinen Kautschukblasebalg entleert. Dieselbe Säure kann in einem solchen Apparat 8—10 mal benutzt werden. Sowohl das Stickoxydgas wie der Sauerstoff müssen erst durch Waschflaschen mit Wasser passiren. Wenn der Gummischlauch, welcher den Stickoxydapparat mit der Waschflasche verbindet, vor dem Gebrauche wohl angefeuchtet ist, wird er nur wenig angegriffen.

Das Rohr wird nun in folgender Weise beschickt. Nächst der Biegung kommt eine Platinrolle. Demnächst und etwa 10 *cm* davon ein Schiffchen mit rauchender Salpetersäure. Das Schiffchen wird am besten in folgender Weise gefüllt: es wird zur Hälfte in das Rohr eingesteckt, dann mittelst eines pipettenförmigen Rohres mit der Säure gefüllt und nachher eingeschoben. Etwa 10 *cm* von dem Schiffchen kommt noch eine Platinrolle und etwa 5 *cm* davon die dritte Rolle. Unmittelbar hinter diese kommt das Schiffchen mit der Substanz und dann die letzte Platinrolle. Das gabelförmige Zuleitungsrohr wird schliesslich durch einen Kork mit dem Rohr und durch Gummiröhren mit den Waschflaschen verbunden. Das ausgezogene und gebogene Rohr wird in einen kleinen Kolben von etwa 100 *cc* Inhalt eingesteckt. Der Kolben dient als Vorlage und wird mit so viel Wasser gefüllt, dass die Rohröffnung von dem Wasser geschlossen wird. Das Schiffchen mit Salpetersäure wird im Anfange der Verbrennung, wenn nöthig, vor allzu starker Verdunstung geschützt. Man lässt nun einen mässigen Strom von etwa gleichen Mengen Sauerstoff und Stickoxyd durch das Rohr strömen. Der Inhalt des Rohres wird dadurch bald roth. Die Platin-

rollen vor und hinter dem Schiffchen mit Salpetersäure werden gleichzeitig zum gelinden Glühen erhitzt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, wird die Rolle vor der Substanz auch zum Rothglühen erhitzt. Hierauf ist besonders Gewicht zu legen, wenn leicht flüchtige Substanzen wie Sulphydrate oder Sulfide verbrannt werden, weil die primären Oxydationsproducte sehr geneigt sind, sich zurückzuziehen. Die Verbrennung wird nun ganz in derselben Weise eingeleitet und ausgeführt wie bei einer Elementaranalyse, das heisst, man schreitet langsam rückwärts. Die Färbung des Rohres zwischen den beiden Schiffchen dient dabei als Indicator. Wird eine solche nicht wahrgenommen, so ist es ein Zeichen, dass aller disponible Sauerstoff verbraucht oder nahezu verbraucht wird, und die Verbrennung muss verlangsamt werden. Die Salpetersäure in dem Schiffchen dient dabei als Reserve. Die heissen Gase, welche darüber gehen, führen immer genug Sauerstoffverbindungen mit sich, um etwa unverbrannte Partien bei der letzten Rolle vollständig zu verbrennen. Wenn die Gase bei dem Ausgange aus dem Rohre in der Biegung während der ganzen Verbrennung immer roth waren, ist man sicher, dass die Verbrennung vollständig war.

Leicht flüchtige Verbindungen werden in kleine Kugeln eingeschlossen und, wenn sie sehr flüchtig sind, werden zwei Schiffchen mit Salpetersäure dicht hinter einander verwendet. Wenn die Verbrennung langsam genug geleitet wird, treten keine Feuererscheinungen auf, aber die Verbrennung kann auch ohne Gefahr sehr beschleunigt werden. Die Feuererscheinungen sind nämlich von keinen Explosionen begleitet, nur eine schwach leuchtende Flamme zieht langsam zwischen der Platinrolle und dem Schiffchen hin und zündet die Substanz an. Wenn dies geschieht, werden die Gasleitungshähne nur einen Augenblick zuge dreht und die Flamme erlischt sogleich. Bei den aromatischen, namentlich den Naphtalinverbindungen, kann es vorkommen, dass die Substanz erst nitriert wird und dann wie Zunder verbrennt. Auch in diesem Falle geht keine unverbrannte Substanz durch die letzte Platinrolle, wenn sich nur genügend Salpetersäure in dem Schiffchen vorfindet. Es gilt daher als allgemeine Regel, dass, je geschwinder die Verbrennung vor sich geht, desto mehr Salpetersäure gebraucht wird und umgekehrt. Wenn alles in dem Schiffchen verbrannt ist, schreitet man mit der Erhitzung vorwärts, bis sowohl die Salpetersäure wie die gebildete Schwefelsäure in die Vorlage überdestillirt sind. Hierbei ist zu bemerken, dass sich, wenn auch sehr selten, in der Nähe des Salpeter-

säure-Schiffchens dunkle Tropfen absetzen. Diese enthalten Nitroverbindungen der Schwefelsäure, die beim Erhitzen Stickoxyd entwickeln. Enthält daher das Rohr überschüssigen Sauerstoff, so tritt eine Condensation ein, die unfehlbar ein heftiges Zurücksteigen des Wassers in der Vorlage zur Folge hat. Zeigen sich daher solche Tropfen, so lässt man am Anfange des Ueberdestillirens der Salpetersäure nur Stickoxyd übergehen. In jedem Falle leitet man zuletzt nur Sauerstoff durch, bis das Innere des Rohres farblos wird, erlöscht die Flamme, so leitet man noch eine kurze Zeit Sauerstoff durch, trennt dann die eine Waschflasche von dem Rohr und lässt völlig erkalten. Der Inhalt der Vorlage wird in eine Porzellanschale entleert, Rohr und Vorlage werden mit Wasser gewaschen, bis sich keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt, das Ganze wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Rohr wäscht man am besten in folgender Weise. Nachdem die Vorlage weggenommen ist, wird das ausgezogene Ende des Rohres erst mit Wasser abgespült und dann ein Ausflussrohr mit Quetschhahn in ähnlicher Weise wie auf Büretten aufgesetzt. Die Platinrollen werden nun ausgeschüttelt, etwas Wasser in das Rohr gelassen und durch den Quetschhahn wieder in die Schale entleert, was einigemal wiederholt wird, bis das Rohr schwefelsäurefrei ist.

Wenn die zu analysirende Substanz kein Metall enthält, und somit alle gebildete Schwefelsäure in die Vorlage kommt, kann man die zeitraubende Fällung der Schwefelsäure ganz umgehen und die Säure durch Titration bestimmen. Das Resultat ist fast so genau wie die Fällungsanalyse und weicht nicht mehr als  $\frac{1}{10}$  höchstens  $\frac{2}{10}$  von diesem ab. Ich titriere sie durch etwa halbnormales Alkali, welches aus Kali bereitet mit etwas Barythydrat versetzt und nachher klar filtrirt worden ist. Das Alkali wird hierdurch ganz kohlensäurefrei und die Endreaction sehr scharf.

Um die Säure für die Titration vorzubereiten, wird sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, nachher 2—3 mal hinter einander mit etwas Salzsäure versetzt und wieder verdunstet, zuletzt bis man keinen sauren Geruch wahrnehmen kann, dann mit Wasser verdünnt und mit dem Alkali titirt.

Folgende Versuche zeigen, dass bei dem Verdampfen der Säure kein Verlust an Schwefelsäure entsteht:

1) 100 cc einer verdünnten Schwefelsäure wurden mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden erhalten  $1,2534\text{ g BaSO}_4 = 0,5272\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

2) 100 cc derselben Säure wurden erst mit 20 cc rauchender Salpetersäure versetzt, nachher auf dem Wasserbade verdunstet, zuletzt dreimal mit Salzsäure. Es wurden erhalten  $1,2598\text{ g BaSO}_4$ . 20 cc der Salpetersäure gaben nach besonderem Versuche  $4\text{ mg BaSO}_4$ ; somit wurden eigentlich  $1,2558\text{ g BaSO}_4 = 0,5282\text{ g H}_2\text{SO}_4$  erhalten.

3) 100 cc derselben Säure wurden wie in 2) behandelt, nur wurde die Verdunstung mit Salzsäure unterlassen. Es wurden erhalten  $1,2581 - 0,004 = 1,2541\text{ g BaSO}_4 = 0,5275\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

4) 50 cc einer anderen verdünnten Schwefelsäure gaben bei der Titration mit Alkali  $1,517\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

5) 50 cc in derselben Weise behandelt gaben  $1,518\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

6) 50 cc wurden erst mit rauchender Salpetersäure und nachher mit Salzsäure verdunstet. Bei der Titration wurden erhalten  $1,515\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

7) 50 cc wurden in derselben Weise behandelt, nur wurde der Zusatz von Salzsäure unterlassen. Es wurden erhalten  $1,519\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

8) 50 cc wurden erst ohne Zusatz von Säure, nachher mit Salzsäure verdunstet. Es wurden erhalten  $1,519\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

9) 50 cc wurden mit rauchender Salpetersäure versetzt, zur Trockne verdunstet und nachher 18 Stunden auf stark siedendem Wasserbade, zuletzt nach Zusatz von Salzsäure, erhitzt. Es wurden erhalten  $1,508\text{ g H}_2\text{SO}_4$ .

Ich habe in den letzten zwei Jahren zahlreiche Schwefelbestimmungen nach dieser Methode ausgeführt und dieselbe hat sich dabei gut bewährt. Folgende Beleganalysen mögen schliesslich hier Platz finden.

1) Stangenschwefel:

$0,1912\text{ g}$  gaben  $1,3943\text{ g BaSO}_4 = 0,1914\text{ g S} = 100,10\%$ .

2) Naphtalinsulfonsaures Kali,  $2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ :

$0,6422\text{ g}$  gaben  $0,578\text{ g BaSO}_4$ ; berechnet  $12,54\%$  Schwefel; erhalten  $12,36\%$ .

3) Toluoldisulfonsaures Kali,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ :

$0,9381\text{ g}$  gaben  $1,261\text{ g BaSO}_4$ ; berechnet  $18,49\%$  Schwefel; erhalten  $18,46\%$ .

4) Schwefelkohlenstoff:

$0,4211\text{ g}$  gaben  $2,5745\text{ g BaSO}_4$ ; berechnet  $84,21\%$  Schwefel; erhalten  $83,96\%$ .

5) Aethylsulfid:

0,544 g gaben 1,417 g  $\text{BaSO}_4$ ; berechnet 35,55 % Schwefel;  
erhalten 35,77 %.

Bei der Fällung der Säure mit Chlorbaryum erhält man somit ein sehr genaues Resultat und bei der Titration der Säure ein Resultat, welches nicht über  $\frac{1}{10}$  cc halbnormaler Säure von diesem abweicht.

---

## Ueber Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff.

Von

**Emil Berglund.**

Es ist hinreichend bekannt, wie verschieden die Ansichten über die Anwendbarkeit der oben genannten Scheidungsmethode gewesen sind. Meist stimmte man wohl der Meinung von Fresenius bei, nämlich dass eine vollständige Trennung von Kupfer und Zink nur durch wiederholtes Fälln mit Schwefelwasserstoff zu erreichen wäre. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man auf dem von Fresenius angegebenen Wege ein vollkommen genügendes Resultat erreichen kann; ein wiederholtes Ausfällen ist jedoch zeitraubend und kann auch die Schärfe der Resultate eben nicht erhöhen. Eine Vereinfachung der Methode könnte daher wohl wünschenswerth erscheinen. — Mit Analysirung von Messing und Bronze beschäftigt, nahm ich Veranlassung, die Methode eingehender zu prüfen. Die meinen Versuchen zu Grunde liegende Gedankenfolge war einfach folgende: Der Gehalt an Zink in dem beim ersten Fälln erhaltenen Schwefelkupfer könnte allerdings auf einer Neigung des Zinks beruhen, sich auch in saurer Lösung zusammen mit dem Kupfer niederzuschlagen, aber andererseits auch eine Folge des Auswaschens mit Schwefelwasserstoffwasser sein. In letzterem Falle würde man unmittelbar ein zinkfreies Schwefelkupfer erhalten, sobald man dem Waschwasser eine passende Menge Salzsäure zufügte. Zufällig erfuhr ich erst, nachdem ich meine Versuche in dieser Richtung fast abgeschlossen hatte, dass dieser Gegenstand schon früher von demselben Gesichtspunkt aus von G. Larsen \*) bearbeitet worden war. Ein kurzer Bericht meiner Beobachtungen dürfte aber dennoch nicht ganz ohne Interesse sein, weil

---

\*) Diese Zeitschrift 17, 312.