

Sonderabdruck aus Heft 1—6, 1956, der

MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung: M. K. Zacherl, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung
der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen

Von

W. Schöniger¹

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 7. April 1955)

In einer vorhergehenden Veröffentlichung¹ wurde über eine einfache und genaue mikroanalytische Halogenbestimmung berichtet. Diese Methode hat sich unterdessen in der täglichen Praxis bewährt. Über notwendige Verbesserungen, sowie über die Bestimmung von Schwefel nach dem gleichen Verfahren soll im folgenden berichtet werden.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die zu untersuchende Substanz wird in einem Stück aschefreiem Filterpapier in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt, die Verbrennungsprodukte absorbiert und der Gehalt des zu bestimmenden Elementes maßanalytisch erfaßt. Die Bestimmung von Chlor und Brom auf acidimetrischem Wege nach *Vieböck*², sowie die Bestimmung des Jods nach *Leipert*³ wurde bereits ausführlich beschrieben.

Schon bei der Ausarbeitung dieser Vorschriften konnte festgestellt werden, daß es möglich ist, auch den Schwefelgehalt acidimetrisch zu bestimmen, sofern in der zu analysierenden Substanz nur C, H, O und S enthalten sind. Ebenso ist die Bestimmung von Schwefel neben gleichzeitig vorhandenem Halogen möglich⁴, sofern in der Verbindung kein Stickstoff anwesend ist. Für eine allgemein anwendbare Schwefelbestimmung mußte aber ein anderes Bestimmungsverfahren gesucht werden. Als weitaus einfachste und dennoch genaueste Methode erwies sich die komplexometrische Bestimmung⁵. Zu diesem Zweck wird das nach der Absorption der Verbrennungsprodukte vorhandene Sulfat im Verbrennungskolben nach dem Ansäuern mit einer Bariumchloridlösung bekann-

Für die Schwefelbestimmung ist die Sulfatfärbung nach FRITZ und YAMAMURA, *Analyt. Chemistry* **27**, 1461 (55) besser, da der Endpunkt sehr leicht erkennbar ist.

ten Gehaltes im Überschuß gefällt und dieser Überschuß mit einer Komplexon-III-Maßlösung bestimmt.

Im folgenden werden nun die genauen Arbeitsvorschriften für diese Schwefelbestimmung, sowie einige Abänderungen bzw. Ergänzungen mitgeteilt.

Reagenzien:

a) für die Brombestimmung nach *Kolthoff*^{6, 7}.

Pufferlösung: 20 g Natriumdihydrogenphosphat werden in 100 ml dest. Wasser gelöst.

Natriumchloridlösung: 300 g NaCl p. a., gelöst in 1000 ml dest. Wasser.

Hypochloritlösung: In eine ca. 1,1-n Natriumhydroxydlösung wird soviel Chlor eingeleitet, daß die Lösung ca. 1-n an Chlor ist (durch Wägung kontrollieren).

Natriumformiatlösung, ca. 50%ig.

Schwefelsäure, ungefähr 6-n.

Natriumthiosulfatlösung, 0,02-n.

Stärkelösung, 1%ig, stabilisiert nach *Ballezo* und *Mondl*⁸.

b) für die Fluorbestimmung nach *Brunisholz* und *Michod*⁹.

Salzsäure, 0,01-n.

Natriumhydroxydlösung, 0,01-n.

Bromthymolblau, 1%ig, wäßrig.

Murexidlösung: ca. 0,5 g Murexid werden in ungefähr 50 ml dest. Wasser gelöst. Der Indikator ist in Lösung nicht beständig und muß täglich frisch bereitet werden.

Cer(III)chloridlösung, 0,01-n: 1,24 g $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p. a.) werden in 1000 ml dest. Wasser gelöst*.

Methylalkohol, p. a.

c) für die komplexometrische Schwefelbestimmung⁵.

Natriumhydroxydlösung, ca. 1-n.

Salzsäure, ca. 1-n.

Wasserstoffperoxyd, 30%ig, p. a.

Äthylalkohol, purissimum.

Ammoniak, konz., p. a.

Bariumchloridlösung, 0,01-m: 2,4431 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 1000 ml bidest. Wasser gelöst.

Komplexon-III-lösung, 0,01-m: 3,722 g des Dinatriumsalzes der Äthylen-diamintetraessigsäure werden in 1000 ml bidest. Wasser gelöst.

* Bestimmung des Faktors: 25 ml der Lösung werden mit einigen Kristallen Oxalsäure versetzt. Das entstandene Ceroxalat wird auf einem aschefreien Filter quantitativ gesammelt und nach dem Waschen und Trocknen in einem Pt-Tiegel zu CeO_2 verglüht.

Metallphthalein-Indikator: 0,18 g Kresolphthalein-bis-methyliminodiessigsäure und 0,02 g Naphtholgrün (Farbstofftabellen Schultz Nr. 5) werden mit einigen Tropfen conc. Ammoniak versetzt und mit bidest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Die Lösung ist nur einige Wochen haltbar.

Apparatives

Der in der I. Mitteilung (dort Abb. 1) gezeigte Erlenmeyerkolben hat sich bewährt. Da jedoch festgestellt wurde, daß die Platindrähte nach relativ kurzer Zeit spröde wurden und brachen, werden jetzt kleine Platinnetzstückchen (siehe Abb. 1) verwendet. Die Drahtstärke beträgt 0,5 bis 0,8 mm.

Methodik

Die Einwaage erfolgt in der bereits beschriebenen Weise. Das eingerollte Filterpapier wird so in das Platinnetz geklemmt, daß der „Zündstreifen“ frei nach unten herausragt. Je nach der durchzuführenden Bestimmung muß als Absorptionsmittel entweder Natronlauge oder dest. Wasser verwendet werden. Im einzelnen wird folgendermaßen vorgegangen:



Abb. 1.
Natürl.
Größe

a) Die Bestimmung von *Chlor* und *Jod* erfolgt in der bereits beschriebenen Weise.

b) Die Bestimmung von Brom:

Die acidimetrische Bestimmung des Broms nach dem Verfahren von *Vieböck* hat den Nachteil, daß der Umrechnungsfaktor sehr ungünstig ist (1 ml 0,01-n NaOH entspricht 0,7992 mg Br). *Kainz*⁷ verwendet nun nach dem Kaliumaufschluß zur Br-Bestimmung die Methode von *Kolthoff*⁶. Bei Überprüfung dieser Vorschrift zeigte sich ihre Brauchbarkeit auch für unseren Aufschluß.

Man gibt als Absorptionslösung in den Verbrennungskolben: 5 ml Pufferlösung, 20 ml Kochsalzlösung und 10 ml Hypochloritlösung. Nach der Verbrennung wird zur rascheren Absorption öfters geschüttelt, schließlich der Schliffstopfen unter gleichzeitigem quantitativem Abspülen entfernt und der Kolbeninhalt gerade zum Sieden erhitzt. Zur Zerstörung des überschüssigen Hypochlorits werden 5 ml Natriumformiatlösung zugegeben und nochmals kurz aufgeköcht. Mittels eines Handgebläses wird allenfalls entstandenes Chlor aus dem Kolben entfernt. Man kühlt den Kolben unter fließendem Wasser ab, versetzt mit 20 ml 6-n Schwefelsäure, gibt ca. 0,2 g Kaliumjodid zu, füllt auf 100 ml mit dest. Wasser auf (Marke am Kölbchen!) und titriert in der üblichen Weise mit 0,02-n Natriumthiosulfatlösung.

1 ml 0,02-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0,2664 mg Br.

Da festgestellt wurde, daß auch analysenreines Natriumchlorid feststellbare Bromid- bzw. Jodidmengen enthalten kann, muß für jeden neuen

Reagenzienansatz ein Blindwert in der eben beschriebenen Weise ermittelt werden.

c) Die Bestimmung von Fluor*:

Von den verschiedenen Verfahren für die maßanalytische Bestimmung des Fluors erwies sich die Methode von *Brunisholz* und *Michod*⁹ als die brauchbarste.

Zur Absorption der Verbrennungsprodukte werden in den Kolben einige ml dest. Wasser gegeben. Nach dem Entfernen des Schliffstopfens säuert man die Lösung mit ca. 5 ml 0,01-n Salzsäure an, kocht zur Entfernung des Kohlendioxids kurz auf, neutralisiert mit 0,01-n Natronlauge gegen Bromthymolblau als Indikator und gibt nach dem Umschlag auf grün gerade soviel Säure zu, daß die Lösung gelb bleibt (pH 5 bis 6). Ein Überschuß an Säure ist zu vermeiden. Jetzt wird die Lösung mit der gleichen Menge Methylalkohol versetzt und 5 Tropfen Murexidlösung zugegeben. Man titriert mit 0,01-n Cer(III)chloridlösung, bis der Indikator von violett auf orange umschlägt.

1 ml 0,01-n CeCl_3 entspricht 0,1900 mg F.

Der Indikatorfehler ist gesondert zu bestimmen und in der üblichen Weise vor der Berechnung abzuziehen. Nach *Brunisholz* und *Michod* stören gleichzeitig vorhandenes Carbonat, Sulfat und Phosphat.

d) Die Bestimmung von Schwefel:

Sofern es sich um stickstofffreie Verbindungen handelt, kann man in dest. Wasser, dem 3 bis 5 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt werden, absorbieren und die entstandene Schwefelsäure direkt mit 0,01-n Natronlauge bestimmen. Ist neben Schwefel auch Chlor oder Brom vorhanden, so kann man nach *Milton* und *Waters* wie folgt vorgehen. Es wird ebenfalls in dest. Wasser mit 30%igem Perhydrol absorbiert und zunächst die Gesamtacidität (d. h. Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäure) bestimmt. Anschließend wird, wie bereits in der vorherigen Mitteilung beschrieben, mit neutraler Quecksilberoxycyanidlösung versetzt und das Halogen-Ion bestimmt. Ist in der Substanz jedoch auch Stickstoff vorhanden, so muß wie folgt vorgegangen werden.

Die Verbrennungsprodukte werden in 5 ml 1-n Natronlauge, die mit 3 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt wurden, absorbiert. Man läßt zur vollständigen Absorption 10 bis 15 Minuten stehen, entfernt dann den Schliffstopfen und kocht einige Minuten zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds. Jetzt säuert man mit 7 ml 1-n Salzsäure an, kocht nochmals kurz auf, um jegliches Kohlendioxyd zu entfernen und versetzt mittels einer geeichten Pipette mit 10 ml 0,01-m Bariumchlorid-

* Diese Methode wurde auf Vorschlag von Herrn *P. Graf* für unser Schnellverfahren eingeführt und erprobt. Es sei ihm auch an dieser Stelle der Dank hiefür zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 1

mg Substanz	% gefunden	% berechnet
<i>Brombestimmung:</i>		
Bromural:		
4,575	35,64	35,82
3,210	35,77	
3,375	35,60	
2,845	35,86	
Tribromphenol:		
9,619	72,27	72,48
3,190	72,60	
4,985	72,78	
$C_{19}H_{19}O_2N_2Br$:		
5,167	20,57	20,64
10,680	20,85	
<i>Fluorbestimmung:</i>		
m-Trifluor-methylbenzoesäure:		
7,002	29,90	29,98
14,680	30,08	
Trifluoracetyl-cyklohexamin:		
8,132	28,93	29,23
9,170	29,27	
1,3-Diimino-2,4-perfluorcyklohexan:		
13,325	56,62	56,30
<i>Schwefelbestimmung:</i>		
Thioharnstoff:		
3,760	42,09	42,09
4,344	42,05	
3,629	42,28	
Dimercapto-thiodiazol (technisch rein):		
4,023	63,11	64,02
3,705	63,07	
Sulfanilsäure:		
5,315	18,36	18,56
7,265	18,38	
5,669	18,30	
Sulfonal:		
3,588	28,00	28,09
4,858	28,02	
5,600	28,20	

lösung. Zur Einleitung der Fällung werden einige ml Alkohol zugegeben und der Kolbeninhalt 30 Minuten am Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit wird unter fließendem Wasser abgekühlt, 10 ml 0,01-m Komplexon-III-lösung zugegeben (geeichte Pipette), mit 6 bis 7 ml konz. Ammoniak alkalisch gemacht (pH soll nicht wesentlich unter 11 liegen) und nach Zugabe von 0,3 ml Metallphthalein-Indikator die Lösung mit Alkohol aufs Doppelte verdünnt. (Gesamtvolumen ca. 80 bis 100 ml.) Man titriert mit 0,01-m Bariumchloridlösung bis der Indikator von schwach grün auf grau bzw. hellblau umschlägt.

1 ml 0,01-m $BaCl_2$ entspricht 0,3206 mg S.

Die Einwaage ist so zu wählen, daß höchstens 2,2 mg S zu bestimmen sind, da sonst der verwendete Überschuß an Bariumchloridlösung für eine quantitative Fällung zu gering ist. Bei der Auswertung des Ergebnisses ist eigentlich mit der Differenz zwischen insgesamt zugegebener Bariumchloridlösung und Komplexon-III-lösung zu rechnen. Da jedoch von beiden vor der eigentlichen Titration je 10 ml zur Lösung zugegeben werden, kann direkt mit dem an der Burette abgelesenen Verbrauch gerechnet werden. Auf größte Reinheit der verwendeten Geräte und des destillierten Wassers ist zu achten (vgl. ^{10, 11}).

Einige Analysenwerte sollen die Zuverlässigkeit der Fluor-, Brom- und Schwefelbestimmung unter Beweis stellen (Tabelle 1).

Zusammenfassung

Es wird eine Verbrennungsmethode beschrieben, um auf einfachste Weise in kurzer Zeit den Halogen- bzw. Schwefelgehalt organischer Verbindungen bestimmen zu können. Bei geringstem apparativem Aufwand können mit den empfohlenen maßanalytischen Verfahren genaue Analysenwerte erhalten werden, die innerhalb der üblichen Fehlergrenze von $\pm 0,3\%$ liegen.

Summary

A description is given of a combustion method, which accomplishes in most simple fashion and in a short time the determination of the sulfur or halogen content of organic compounds. Little apparatus is required, and by following the recommended titrimetric procedures accurate analytical results are obtained, which lie within the usual limits of error: $\pm 0.3\%$.

Résumé

On décrit une méthode de combustion qui permet de déterminer la teneur en halogène ou en soufre de combinaisons organiques de la façon la plus simple et dans un temps très court. Avec un appareillage réduit au minimum, et par l'emploi des techniques titrimétriques recommandées, il est possible d'obtenir des résultats analytiques dont les erreurs sont en deçà des limites habituelles de $\pm 0,3\%$.

Diskussion

H. A. *Dirscherl* (Darmstadt): Ich bin über die Einfachheit der Methode erstaunt, doch möchte ich noch fragen, wie es mit der Anwendung auf flüssige Proben steht.

H. W. *Schöniger*: Wir haben Flüssigkeiten, deren Kp. bei 100° und darunter liegt, in einer kleinen Kapillare, die in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen war, eingewogen und diese in dem Papier unmittelbar vor der Zündung zerdrückt und in den Kolben eingeführt. Das hat sich noch bewährt. Aber bei einem Kp. unter 50° geht das nicht mehr. — Andererseits möchte ich darauf hinweisen, daß sich das Verfahren auch im Halbmikromaßstab mit Einwaagen von 20 bis 40 mg anwenden läßt. Man muß dann einen 500-ml-Kolben verwenden, um genügend Sauerstoff zur Verfügung zu haben.

H. A. *Dirscherl*: Dazu möchte ich bemerken, daß wir die Methode kurz nach der Veröffentlichung in unserem Laboratorium im Halbmikromaßstab eingeführt haben. Wir führen die Titrations potentiometrisch durch und haben ausgezeichnete Erfahrungen gesammelt. Auch bei hoch halogenierten Substanzen, wie z. B. Hexachlorcyklohexan, kann man die Bestimmung mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,3\%$ durchführen.

H. H. *Gubser* (Basel): Die Methode löst vor allem das Problem der Bestimmung von Chlor neben Brom direkt ideal. Man kann die Brombestimmung jodometrisch vornehmen und das Gesamthalogen auf irgendeine andere Art bestimmen.

H. G. *Beck* (Bern): Die Methode ist nur für gewisse Körperklassen anwendbar; denn man beobachtet ab und zu Ausscheidung von Kohlenstoff, d. h. nicht vollständige Verbrennung. — Haben Sie auch sehr hoch halogenierte Substanzen erfaßt?

H. W. *Schöniger*: Die höchsthalogenierte Substanz, die uns als Test zur Verfügung stand, war Chloramin. Sie ließ sich ohne weiteres analysieren. — Wenn die Flamme bei der Verbrennung die kalte Glaswand berührt, so scheidet sich dort Ruß ab. Wir haben aber bisher nie die Erfahrung gemacht, daß hierdurch eine Beeinträchtigung der quantitativen Ergebnisse eintritt. Dennoch wird man tunlichst zu vermeiden trachten, daß die Flamme an die kalte Glaswand kommt, und vor allem für genügend Sauerstoff sorgen müssen. — Wie stark halogenhaltig sind Ihre Verbindungen?

H. G. *Beck*: Ich habe u. a. auch Hexachlorcyklohexan versucht, um die Methode zu prüfen, und dabei zu niedrige Werte erhalten.

H. A. *Dirscherl*: Mehrkernige aromatische Verbindungen neigen natürlich zu starker Rußentwicklung. Wir konnten aber keinen nachteiligen Einfluß auf die Resultate feststellen. Auch das Naphthylsulfurylchlorid, das mit ziemlicher Rußentwicklung abbrennt, liefert exakte Halogenwerte. Scheinbar gehen die Halogenkohlenstoffbindungen auch dann auseinander, wenn sich Kohlenstoff abscheidet.

Literatur

- ¹ W. *Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 123.
- ² F. *Vieböck*, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 496 (1932).
- ³ T. *Leipert*, Biochem. Z. 261, 436 (1933).
- ⁴ R. F. *Milton* and W. A. *Waters*, Methods of Quantitative Organic Micro-Analysis. London: E. Arnold. 1949. S. 88.
- ⁵ G. *Anderegg*, H. *Flaschka*, R. *Sallmann* und G. *Schwarzenbach*, Helv. Chim. Acta 37, 113 (1954).

- ⁶ M. Kollhoff, *Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.* **9**, 75 (1937).
- ⁷ G. Kainz, *Mikrochem.* **38**, 124 (1951).
- ⁸ H. Balczó und G. Mondl, *Mikrochem.* **36/37**, 1002 (1951).
- ⁹ G. Brunisholz und J. Michod, *Helv. Chim. Acta* **37**, 598 (1954).
- ¹⁰ G. Schwarzenbach, *Die chemische Analyse. Bd. 45: Die komplexometrische Titration.* Stuttgart: F. Enke. 1955.
- ¹¹ H. Flaschka, *Fortschr. chem. Forsch.*, **3**, 253 (1955).