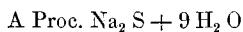


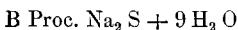
Stärkelösung wird nun der Überschuss des freigewordenen Schwefelwasserstoffs mit der Jodlösung zurücktitriert.

Multiplicirt man die Anzahl der verbrauchten cc Jodlösung mit 2, so berechnet sich das Resultat zu Procenten Schwefelnatrium. Es seien



gefunden; die Gesammtmenge des in dem Product vorhandenen Schwefelwasserstoffs ist demnach  $\frac{34}{240} A$  Proc.

Andererseits löst man 6 g des Productes in Wasser, versetzt mit überschüssiger Normal-Schwefelsäure, kocht den Schwefelwasserstoff weg und titriert mit Normal-Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator zurück. Die Differenz der cc Säure und Lauge mit 2 multiplicirt, ergibt wiederum Procente Schwefelnatrium. Dieselben entsprechen dem an Natrium gebundenen Schwefelwasserstoff. Es seien



gefunden; der an Natrium gebundene Schwefelwasserstoff beträgt demnach  $\frac{34}{240} B$  Proc.

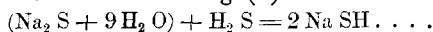
Nach den in der Einleitung gegebenen Darlegungen kann man ein Gemenge von Schwefelnatrium und Natriumsulphydrat auch auffassen als ein Gemenge von Schwefelnatrium und freiem Schwefelwasserstoff.

Nach Obigem beträgt die Gesammtmenge an Schwefelwasserstoff  $= \frac{34}{240} A$  Proc., der an Natrium gebundene Schwefelwasserstoff ist  $\frac{34}{240} B$  Proc. Im Sinne der obigen Auffassung beträgt demnach die Menge des freien Schwefelwasserstoffs

$$\frac{34}{240} (A - B) \text{ Proc. H}_2\text{S},$$

während die Menge des Schwefelnatriums  $= B$  Proc. ist.

Nach der Gleichung (1)



binden die  $\frac{34}{240} (A - B)$  Proc. Schwefelwasserstoff

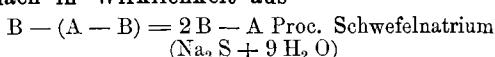
$$\frac{240}{34} \cdot \frac{34}{240} (A - B) = A - B \text{ Proc.}$$

Schwefelnatrium ( $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ ) zu

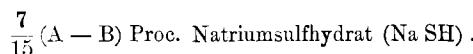
$$\frac{112}{34} \cdot \frac{34}{240} (A - B) = \frac{7}{15} (A - B) \text{ Proc.}$$

Natriumsulphydrat Na SH.

Das untersuchte Product besteht demnach in Wirklichkeit aus

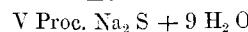


und



$\beta)$  Bestimmung von Schwefelnatrium neben Natronhydrat. Mittels Jodlösung bestimmt man wie unter  $\alpha)$  den Schwefelwasserstoff und berechnet das Resultat als Schwefelnatrium. Es seien U Proc.  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$  gefunden, der darin enthaltene Gehalt an Natronhydrat, gebunden an Schwefelwasserstoff, beträgt  $\frac{80}{240} U$  Proc.

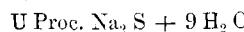
Durch Titration mit Säure und Lauge bestimmt man die Gesammtmenge an freiem und an Schwefelwasserstoff gebundenem Natronhydrat und berechnet gleichfalls auf Schwefelnatrium. Es seien



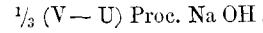
gefunden; der Gehalt an freiem und an gebundenem Natronhydrat ist dann  $\frac{80}{240} V$  Proc. Somit beträgt die Menge des freien Natronhydrats

$$\frac{80}{240} (V - U) = \frac{1}{3} (V - U).$$

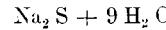
Die Zusammensetzung des untersuchten Productes ist also



und



Aus diesen Darlegungen ergibt sich die einfache Schlussfolgerung, dass Natriumsulphydrat vorhanden ist, wenn der mittels Jodlösung gefundene Gehalt, auf



berechnet, höher ist als der mit Säure und Lauge bestimmte. Im entgegengesetzten Falle enthält das untersuchte Produkt freies Alkali. Bei dieser Bestimmungsart ist auf das etwaige Vorhandensein von Polysulfiden Sulfiten, u. s. w. nicht Rücksicht genommen. Die Gegenwart derselben würde natürlich die Bestimmungen sehr compliciren. In den meisten Fällen jedoch kommen diese Verbindungen bei der Werthbestimmung von Schwefelnatrium nicht in Betracht.

### Bestimmung des Äthylen in Gasgemischen.

Von

Dr. P. Fritzsche.

Es ist bisher keine einfache und zuverlässige Methode bekannt, mit Hilfe deren man das Äthylen in Gasmischungen, welche neben Äthylen andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, quantitativ bestimmen könnte. Die Verbrennungsanalyse ist zu zeitraubend und liefert nur unter gewissen Voraussetzungen richtige Resultate. Durch

Behandlung mit rauchender Schwefelsäure werden sämmtliche schwere Kohlenwasserstoffe dem Gase entzogen; auch durch Behandlung mit Brom lässt sich nur die Summe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ermitteln. Ich habe mich nun bemüht, die bekannte Reaction



wonach sich Äthylen mit concentrirter Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure vereinigt, für eine quantitative Bestimmungsmethode des Äthylens zu verwerthen.

Da sich Äthylschwefelsäure bei der Destillation mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure spaltet, so lag die Möglichkeit vor, aus dem erhaltenen Alkohol das ursprünglich vorhandene Äthylen zu berechnen. Durch eine grössere Zahl von Versuchen habe ich mich zunächst überzeugt, dass beim anhaltenden Schütteln von Äthylen mit einem Überschuss von concentrirter Schwefelsäure und nachfolgender Destillation in der That eine der vorhandenen Äthylenmenge genau entsprechende Alkoholmenge gewonnen werden kann. Nebenreactionen treten hierbei nicht oder doch nur in sehr geringem Maasse ein. Handelt es sich um die Untersuchung von Gasen, welche sehr reich an Äthylen sind, so bietet diese Bestimmungsweise keine Schwierigkeiten. Man füllt das zu untersuchende Gas, nachdem es im Falle der Anwesenheit von Theer, Ammoniak und Schwefelwasserstoff von diesen Substanzen befreit ist, in ein beiderseits mit gut schliessenden Glashähnen versehenes Gasproberohr von 200 bis 300 cc Inhalt, bringt alsdann eine zum wirksamen Durchschütteln genügende Menge concentrirter Schwefelsäure in das Rohr, was sich durch starkes Abkühlen des Rohres leicht bewerkstelligen lässt, und setzt das Schütteln des Gases mit der Säure so lange fort, bis beim vorsichtigen Öffnen des einen Hahnes keine Luft mehr in das Rohr eintritt. Die aus dem Rohre entleerte Säure wird dann, mit dem Waschwasser vermischt, dessen Menge das doppelte Gewicht der Säure nicht übersteigen soll, der Destillation unterworfen, von dem Destillat  $\frac{2}{3}$  unter Zusatz einer geringen Menge Soda abdestillirt und durch Bestimmung des absoluten und des spec. Gewichtes der Flüssigkeit die erhaltene Alkoholmenge berechnet, unter Zugrundelegung der Mendelejeff'schen Zahlen. Man erhält die genauesten Resultate, wenn man den Alkoholgehalt der Flüssigkeit auf etwa 1 bis 2 Proc. bringt. Macht man den Alkohol wesentlich stärker, so können leicht beim Destilliren geringe Verluste infolge Verdunstung eintreten, während im entgegengesetzten Falle geringe Wägefehler von ganz erheblicher Bedeutung werden.

In den meisten Fällen handelt es sich indessen nicht um die Untersuchung sehr äthylenreicher Gase, sondern es wird öfter das Äthylen in Gasmischungen zu bestimmen nötig sein, in welchen es nur wenige Volumprocente ausmacht, wie den Leucht- oder Koksofengasen. Hier stellen sich der Anwendung der Methode Schwierigkeiten entgegen, welche ihr die Einfachheit und rasche Ausführbarkeit rauben. Um genaue Resultate zu erhalten, muss man mindestens 5 bis 6 cc Flüssigkeit zur Wägung bringen, welche bei einem Alkoholgehalt von 1 bis 2 Proc., also etwa 50 mg Alkohol abs. enthalten müssen; das Gas soll also mindestens 25 cc Äthylen von  $0^{\circ}$  und 760 mm B. enthalten. Beträgt der Äthylengehalt des zu untersuchenden Gases nur 0,5 Proc., so sind also wenigstens 5 l Gas zur Untersuchung nötig. Eine so grosse Gasmenge erfordert aber zum wirksamen Ausschütteln schon grosse Flüssigkeitsmengen, welche sich beim Verdünnen mit dem doppelten Gewichte Wasser noch wesentlich vermehren und bei der Destillation einen Alkohol von außerordentlich geringem Gehalte liefern, welcher nur durch sehr häufig wiederholte Destillationen schliesslich auf das gewünschte Volumen gebracht werden kann. Die Arbeit wird dann außerordentlich zeitraubend.

Anstatt das Gas mit Schwefelsäure zu schütteln, kann man die Absorption des Äthylen auch in der Weise bewirken, dass man nur soviel Säure in das mit Gas gefüllte Gefäß gibt, als nötig ist, um bei beständiger Bewegung die Wandungen immer mit Säure zu benetzen. Die Absorption wird freilich hierdurch wesentlich verlangsamt. Selbst wenn die Wandungen des Gefäßes während 20 Stunden beständig benetzt werden, ist die Absorption noch nicht beendet. Indessen auch dieser Nachteil wird ohne Belang, wenn man die Reaction durch Erhitzen beschleunigt. Nach Butlerow und Gorjainow<sup>1)</sup> wird Äthylen bei  $170^{\circ}$  vollständig von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Es liegt auf der Hand, dass man eine so hohe Temperatur im vorliegenden Falle nicht zur Anwendung bringen darf, da die Erfahrungen bei der Ätherbereitung zeigen, welchen Umfang die weitergehenden Zersetzungsschritte schon annehmen, wenn man Alkohol mit Schwefelsäure längere Zeit auf wenig über  $140^{\circ}$  liegende Temperatur erhitzt. Die Beschleunigung der Absorption ist aber schon bei  $100^{\circ}$  eine sehr beträcht-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 6, 196.

liche. Um mich zu überzeugen, ob es möglich ist, bei Temperaturen bis  $100^{\circ}$  das Äthylen quantitativ in Alkohol zu verwandeln, habe ich folgende Versuche angestellt.

Ein Gasproberohr von der aus beistehender Skizze ersichtlichen Form und Grösse wurde mit einem aus Äthylen und Luft bereiteten Gasgemisch gefüllt, unter Benutzung von chemisch reiner Schwefelsäure von 85 Proc. als Sperrflüssigkeit. Durch Abkühlung des zuvor auf den herrschenden Druck und Zimmertemperatur gebrachten Gasquantums kann man alsdann leicht durch ein zur Spitze ausgezogenes Trichterchen, welches mit Hülfe eines Gummischlauches an eine der beiden Capillaren angeschlossen wird, 10 cc concentrirte Schwefelsäure in das vertical eingespannte Rohr einfüllen. Die Erhitzung geschieht in einem für den Zweck hergerichteten, mit Deckel versehenen Wasserbade, welches gerade die Länge des Rohrkörpers

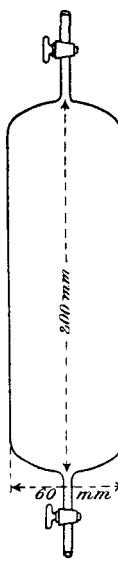


Fig. 139.

besitzt, und an den beiden gegenüberliegenden Seiten mit halbkreisförmigen Einschnitten für die capillaren Ansatzröhren versehen ist. Auf diese Weise sind die beiden Glashähne völlig vor Erwärmung geschützt und damit ist die Gefahr des Undichtwerdens umgangen. Das Rohr soll möglichst horizontal in dem Bade liegen, damit die Säure nicht nach einer Seite hinfliest. Sobald die Temperatur im Innern des Bades  $100^{\circ}$  erreicht hat, beginnt man das Rohr in eine drehende Bewegung zu versetzen, wozu man sich eines Wasser- oder Heissluft-Motors bedienen kann. Die Erhitzung wird bei den angegebenen Dimensionen des Rohres 2 Stunden unter beständigem Drehen fortgesetzt. Alsdann ist mit Sicherheit die letzte Spur Äthylen absorbiert. Das aus dem Wasserbade entfernte Rohr lässt man abkühlen, entleert den Inhalt in ein kleines Becherglas, indem man die Säure möglichst sorgfältig aus dem lothrecht ein-

gespannten Rohre ablaufen lässt. Das Ausspülen des Rohres wird zweimal mit je 10 cc destillirtem Wasser vorgenommen, indem man das Wasser durch die obere Capillare in das Rohr einfüllt und dann bei geschlossenen Hähnen die Wandungen gut abspült. Das Waschwasser wird in ein besonderes Gläschen abgelassen.

Säure und Waschwasser bringt man in ein kleines Destillirkölbchen oder eine Retorte und zwar zuerst die Säure, spült dann das Gläschen mit dem Waschwasser aus und giesst letzteres vorsichtig an den Wandungen des Destillirkölbchens auf die Säure, sodass zunächst keine Vermischung der beiden Flüssigkeiten eintritt. Beide Becherglässchen spült man dann nochmals mit etwa 5 cc Wasser nach und gibt dieselben zu der Säure. Nachdem das Kölbchen mit einem kleinen Kühler verbunden ist, wobei überall auf tadellose Dichtheit der Verbindungen geachtet werden muss, vermischt man durch Umschwenken die im Kölbchen befindliche Säure mit dem Wasser und beginnt die Destillation. Das Destillat fängt man in einem kleinen calibrirten Glaszyylinder von geringem Gewichte und höchstens 30 cc Inhalt auf. Man destilliert, bis das Destillat etwa 20 bis 22 cc beträgt. Das Destillat wird ein zweites Mal unter Zusatz einer geringen Menge Soda destillirt, wobei man nur  $\frac{2}{3}$  übertreibt, und nöthigenfalls noch ein drittes Mal. Absolutes und spec. Gewicht der Flüssigkeit wird bestimmt und hieraus der Alkoholgehalt berechnet. Es muss indessen bemerkt werden, dass völlig richtige Zahlen vorläufig nicht zu erwarten sind, da die durch Interpolation aus den Mendeleeff'schen Zahlen berechneten Werthe nicht ganz zutreffend sind. Es müsste dazu eine directe Bestimmung des specificischen Gewichtes von alkoholischen Flüssigkeiten, etwa von 0,3 Proc., 0,4 Proc., 0,5 Proc. . . . bis 3 Proc. vorgenommen werden. Dass sich aber schon mit dem zur Verfügung stehenden wissenschaftlichen Materiale bei sorgfältigem Arbeiten für die Praxis brauchbare Resultate gewinnen lassen, geht aus folgenden Versuchsdaten hervor.

Versuchs-No.	Temp.	B.	Angew. Menge der Gasmischung		Äthylengehalt der Mischg. best. durch $\text{SO}_3$	Angew. Menge Äthylen in mg	Entsprechende Menge Alkohol abs.	Gewicht des rohen Alkohols	Specificches Gewicht bei 15°	Proc.-Gehalt an Alkoh. abs.	Entsprechende Alkoholmenge in mg Alk. abs.	Gefunden in Proc. der be- rechnet. Menge
			mm	cc								
1	$24^{\circ}$	750	553,3	20,4	128,1	210,4	11,10	0,99660	1,84	204,2		97,05
2	$24^{\circ}$	752	553,3	20	125,6	206,3	13,40	0,99719	1,51	202,5		98,15
3	$22^{\circ}$	750	100 (+ 453,3 Luft)	20,5	23,3	38,2	7,04	0,99901	0,526	37,03		96,80
4	$22^{\circ}$	749	100 (+ 453,3 Luft)	20	22,8	37,5	7,59	0,99912	0,468	35,50		94,6
5	$22^{\circ}$	755	50 (+ 483,8 Luft)	19,8	11,4	18,7	6,04	0,99948	0,266	16,07		85,9

Um diese Bestimmungsweise des Äthylens auf Leuchtgas, Koksofengas oder dergl. anzuwenden, muss man ein entsprechend grösseres Versuchsrohr verwenden. Dasselbe soll etwa eine Länge des Rohrkörpers von 500 mm und einen Durchmesser von 110 bis 120 mm haben. Das Erhitzen des Rohres muss dann, weil hier das Verhältniss zwischen Oberfläche und Inhalt ein anderes ist, 4 Stunden unter beständigem Drehen fortgesetzt werden. zieht man ein längeres Rohr von geringerem Durchmesser vor, so erpart man Zeit für die Ausführung der Bestimmung. Zur Absorption genügen hier 20 cc concentrirter Schwefelsäure. Das zur Untersuchung gelangende Gas muss natürlich frei von Theer, Ammoniak und Schwefelwasserstoff sein. Da die Verdünnung der Säure mit dem doppelten Volumen Wasser völlig ausreichend ist, um bei der nachfolgenden Destillation der Bildung von Äther vorzubeugen, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, so verwendet man zum Auswaschen der Röhre nur etwa 30 cc Wasser, zum Nachspülen noch etwa 10 cc. Man erhält dann nach 4 bis 5 maliger Destillation eine zur Bestimmung des specifischen Gewichtes geeignete Flüssigkeit. Die Destillationen können, da es sich immer nur um geringe Flüssigkeitsmengen handelt, in höchstens  $1\frac{1}{2}$  Stunden beendet sein. Man kann natürlich mehrere Bestimmungen neben einander vornehmen, sodass die Arbeit verhältnismässig geringen Zeitaufwand erfordert.

Um das möglicherweise in grösserer Menge in dem zu untersuchenden Gase vorhandene Butylen zurückzuhalten, leitet man das Gas beim Füllen des Rohres durch eine Waschflasche, welche mit Schwefelsäure von etwa 70 Proc. Säurehydrat beschickt ist. Dieselbe hält das Butylen zurück, nimmt aber kein Äthylen auf. Das anwesende Propylen wird als Äthylen gefunden.

Ich will an dieser Stelle eine Reihe von Versuchen mit erwähnen, welche ich ange stellt habe, um die Bestimmung des Äthylens auf titrimetrischem Wege zu ermöglichen. Äthylschwefelsaurer Baryt zersetzt sich bekanntlich in concentrirter Lösung in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsauren Baryt. Aus je 1 Mol. des äthylschwefelsauren Baryts wird bei der Zersetzung  $\frac{1}{2}$  Mol. Schwefelsäure frei, welche man durch  $\frac{1}{10}$  N.-Alkali unter Zusatz von Methylorange titriren kann. Neutralisiert man eine freie Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure enthaltende Lösung mit kohlensaurem Baryt, füllt auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 cc), filtrirt und dampft einen bestimmten Theil der Lösung ein, so erhält man schliesslich eine geringe Salzmasse, welche sich beim  $\frac{1}{2}$ -stündigen

Erhitzen auf dem Wasserbade (am besten unter Zusatz von 1 cc  $\frac{1}{10}$  N.-Schwefelsäure) vollständig in schwefelsauren Baryt und freie Schwefelsäure zersetzt. Leider aber ist nicht der gesammte Alkohol, welchen man bei der Destillation des Gemisches von Schwefelsäure und Äthylschwefelsäure erhält, wie es bei der Behandlung von Äthylen mit Überschuss an Schwefelsäure entsteht, als Äthylschwefelsäure vorhanden. Selbst bei grossem Überschuss von Schwefelsäure besteht freier Alkohol neben Äthylschwefelsäure. Man muss daher annehmen, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Äthylen primär Alkohol entsteht, welcher erst secundär theilweise in Äthylschwefelsäure verwandelt wird. Ich habe im günstigsten Falle 74 Proc. des vorhandenen Alkohols in Form von Äthylschwefelsäure gewonnen. Dieser Zustand herrscht nicht nur, wenn man das Äthylen mit der Schwefelsäure erhitzte; auch ein auf kaltem Wege durch Absorption von Äthylen gewonnenes Äthylschwefelsäure-Schwefelsäuregemisch, welches bei der Destillation aus 100 Th. 14,8 Th. Alkohol abs. gab, enthielt nur 9,8 Th. Alkohol abs., welche mit Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure verbunden waren, also 66,2 Proc. der Gesamtmenge. Es ist fraglich, ob sich ein Mischungsverhältniss finden lässt, bei welchem die Gesamtmenge des vorhandenen Alkohols durch die Säure gebunden ist; jedenfalls ist dies bei Anwendung von 100 Mol. 95 proc. Schwefelsäure auf 1 Mol. Äthylen (oder Alkohol) noch nicht erreicht. A. Villiers<sup>2)</sup> erhielt bei Anwendung von 100 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Säure 98,4 Proc. Äthylschwefelsäure.

Auch andere Schwierigkeiten stellen sich der Ausführung entgegen, vor allem die Unreinheit der Barytsalze. Kohlensaurer Baryt sowie Ätzbaryst enthalten immer, auch wenn sie als „garantiert chemisch rein“ von den Fabriken verkauft werden, geringe Mengen von Chlormetallen. Da nun zur Neutralisation des Säuregemisches grosse Mengen der Salze nöthig sind, so kann schon  $\frac{1}{100}$  Proc. Chlor, weil es mit in die Lösung geht und dann durch die freiwerdende Schwefelsäure ausgetrieben wird, für das Versuchsergebniss verhängnissvoll werden.

Vielleicht gelingt es, unter anderen Versuchsbedingungen eine vollständige Bindung des entstehenden Alkohols herbeizuführen und die titrimetrische Bestimmung des Äthylens zu ermöglichen.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] 21, 72.