

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 4.

## Professor Dr. Max Müller.

Am 3. Januar verstarb plötzlich Dr. Max Müller, Professor an der Herzogl. Technischen Hochschule in Braunschweig. Geboren daselbst am 4. März 1852, studirte er von 1868 bis 1870 in seiner Vaterstadt an dem damaligen Collegium Carolinum, der späteren technischen Hochschule, Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Er arbeitete damals im Laboratorium von Fr. Knapp. 1870 bis 1871 war er in Leipzig ein Schüler Herm. Kolbe's. 1871 wurde er in Braunschweig Assistent Rob. Otto's, 1872 bis 1874 arbeitete er im Bonner Universitätslaboratorium unter Aug. Kekulé und promovirte bald darauf in Göttingen. Von 1874 bis 1875 war er in Braunschweig Assistent Fr. Knapp's, musste diese Stelle aber schon nach Jahresfrist in Folge einer Erkrankung aufgeben. Nachdem seine Gesundheit durch Reisen wieder gekräftigt war, übernahm er die Leitung einer Cementfabrik in Dresden, 1878 diejenige der Charlottenburger Glashütte. Von 1879 bis 1883 war er in Braunschweig Inhaber eines Privatlaboratoriums für Glastechnik, und am 1. April trat er als Assistent Knapp's von Neuem in den Lehrkörper der Braunschweiger Hochschule ein, dem er dann bis zu seinem Tode, also 15 Jahre angehörte. Am 1. Januar 1889 wurde er zum ausserordentlichen Professor befördert, am 1. April 1892 zum ordentlichen Professor. Er hielt Vorlesungen über analytische Chemie, Metallurgie und Zuckerfabrikation. Auf das letztere Gebiet erstreckte sich seit 1890 seine Hauptthätigkeit; eine beträchtliche Anzahl der von ihm ausgebildeten Schüler sind in Zuckerfabriken des In- und Auslandes thätig und sehr geschätzt. — Neben seiner eigentlichen Berufsthätigkeit hat M. Müller sich mit besonderer Vorliebe der Photographie gewidmet. Er war ein offener Charakter und ein liebenswürdiger Mensch, dem es stets Freude machte, Andern gefällig zu sein.

R. M.

## Zur Schwefelkohlenstoffbestimmung.

Von

Dr. A. Goldberg.

Ausführliche und kritische Darlegungen der bisher üblichen Methoden der Schwefelkohlenstoffbestimmung verdanken wir Bieh-ringer<sup>1)</sup> sowie Schmitz-Dumont<sup>2)</sup>.

I. Im Folgenden sei zunächst eine andere derartige, höchst einfache, auf eine Umkehrung der bekannten Zinktitration hinauslaufende Bestimmungsmethode mitgetheilt.

Dieselbe basirt auf folgenden Umsetzungen:

1.  $\text{CS}_2 + 2 \text{NH}_3 = \text{CS} \frac{\text{SNH}_4}{\text{NH}_2}$ .
2.  $\text{CS} \frac{\text{SNH}_4}{\text{NH}_2} = \text{H}_2\text{S} + \text{CNS} \cdot \text{NH}_4$ .
3.  $\text{CS} \frac{\text{SNH}_4}{\text{NH}_2} + \text{Zn O} = \text{Zn S} + \text{H}_2\text{O} + \text{CNS} \cdot \text{NH}_4$ .
4.  $\text{H}_2\text{S} + \text{Zn O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Zn S}$ ,

welche sich — und zwar in verschiedenem Betrage — z. Th. nebeneinander, z. Th. nach einander abspielen. Nach 1 bis 4 ist die gebildete Menge Schwefelzink aber schliesslich äquivalent der in Reaction getretenen Menge Schwefelkohlenstoff, so dass die Umrechnung nach der einfachen Relation  $\text{Zn} \sim \text{CS}_2 \sim \text{H}_2\text{S}$  erfolgen kann.

Als Titrirflüssigkeiten dienen eine titrirt ammoniakalische Zinklösung<sup>3)</sup> und eine auf diese eingestellte Schwefelnatriumlösung.

Es gelingt, die Umsetzung genau den obigen Gleichungen entsprechend und unter Vermeidung von Nebenprozessen durchzuführen, wenn man die Einwirkung zwischen Schwefelkohlenstoff und dem alkoholischen Ammoniak entweder im Einschlussrohr unter Erwärmung in der Dampfkanone oder im angewärmten Wasserbade oder noch einfacher unter Erwärmung im Druckkölbchen mit Stopfensicherung vor sich gehen lässt. Zwei-stündiges Erwärmen auf etwa  $60^\circ$  genügt vollständig, Erwärmung auf etwa  $100^\circ$  (z. B.

<sup>1)</sup> Dingl. (1890) Bd. 276, 78; J. Gasbel. 1890, 341.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1897, 487, 510.

<sup>3)</sup> Ob die Zinklösung geringeren oder grösseren Überschuss an Ammoniak enthält, scheint ohne Belang zu sein, ebenso, sobald nicht nebenbei im Filtrat vom Schwefelzink gleichzeitig das Rhodan nach Volhard bestimmt werden soll, ob Chlorzink oder Zinksulfat zur Herstellung der ammoniakalischen Lösung benutzt wird. Zweckmässige Concentration 10 bis 15 g metallisches Zink pro l.

in der Dampfkanone bei flottgehendem Dampf) schadet nichts<sup>4).</sup>

Die Fläschchen beschicke man so, dass auf 1 g Schwefelkohlenstoff etwa 5 bis 6 cc wässriges Ammoniak von 0,910 spec. Gew. und etwa 25 cc absoluten Alkohols kommen, und stelle sie darauf verschlossen — zum Schutze bei etwaigem Zerspringen noch mit einer passenden Blechhülse umgeben — an einen geeigneten warmen Ort (z. B. Platte des Dampfbades oder dergl.).

Nach beendigter Umsetzung und nach völligem Erkalten (— die Farbe der Lösung muss eine gelbe sein —) spüle man den Flascheninhalt in ein Becherglas aus, verdünne mit Wasser auf das mehrfache Volumen, gebe ein gemessenes Volumen der titirten ammoniakalischen Zinklösung im Überschuss hinzu, erwärme unter fortgesetztem Umrühren bis zum Kochen und nehme den Zinküberschuss unter Anwendung von Nitroprussidnatrium als Indicator mit titirter Schwefelnatriumlösung zurück. Sobald für die Bestimmung mehr als 0,2 g Schwefelkohlenstoff zur Verwendung gelangt, ist es zweckmäßig, zunächst auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und die Titrirung im aliquoten Theile vorzunehmen.

Zu den im Nachstehenden angeführten Einzelversuchen diente direct vorher nach Obach<sup>5)</sup> gereinigter Schwefelkohlenstoff (— die angegebenen Gewichtsmengen in Kügelchen abgewogen, diese in geschlossenen Fläschchen durch Umschütteln zertrümmert —)

0,2178 g CS<sub>2</sub> brauchten 0,1861 g  
0,4723 - - - 0,4041 -  
0,4502 - - - 0,3843 -

(darnach also im Mittel 99,91 Proc. der angewandten Menge Schwefelkohlenstoff wieder gewonnen).

Bei Zimmertemperatur von 17 bis 18° wurden ferner mit demselben bei aräometrischer Bestimmung das spec. Gew. 1,271 ergebenden Schwefelkohlenstoff fünf Einzelbestimmungen A, B, C, D, E in Druckflaschen angesetzt zu je 5 cc Schwefelkohlenstoffes, 20 cc wässrigen Ammoniaks von 0,91 spec. Gew. und 100 cc absoluten Alkohols; bei D und E wurden ausserdem noch je 5 cc reines Benzol hinzugesetzt. Nach Verdünnung auf 500 cc brauchten je 20 cc (~ 0,2542 g CS<sub>2</sub>, ~ 0,2174 g Zn) dieser verdünnten Lösungen

A. 0,2190 g Zn; B. 0,2175 g Zn; C. 0,2181 g Zn;  
D. 0,2175 g Zn; E. 0,2181 g Zn.  
(Mittel 0,2180 g Zn ~ 0,2549 g CS<sub>2</sub>, ~ 100,27 Proc.)

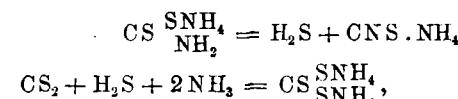
<sup>4)</sup> Mulder gibt an, dass man, um ein an trithiokohlensaurem Salz freies sulfocarbaminsaures Ammon zu erhalten, nicht unter 30° krystallisiren lassen dürfe. Ann. Chem. 168, 232.

<sup>5)</sup> Journ. pr. Ch. [2], 26, 282.

Es wurde oben bereits darauf hingewiesen, dass die Lösung im Druckfläschchen nach der Erwärmung eine gelbe Farbe hat. Ohne Erwärmung behält die Lösung dagegen die gleich von Anfang an sich einstellende rothgelbe Farbe. Die bei gewöhnlicher Temperatur (cet. par.) erhaltene rothgelbe Lösung gibt nach Verlauf einiger Stunden beim Verdünnen mit viel Wasser gleichfalls eine vollständige Lösung, erfordert aber bei der Titration mit der ammoniakalischen Zinklösung eine etwas geringere Menge Zink.

Anstatt 0,2174 g Zn (wie oben cf. A B C D E) wurden nur F) 0,2123 g; G) 0,2126 g; H) 0,2116 g; I) 0,2135 g; K) 0,2116 g; L) 0,2117 g Zn (Mittel 0,2122 g ~ 97,6 Proc. der theoretischen Menge) verbraucht.

Es hängt dies jedenfalls damit zusammen, dass bei gewöhnlicher Temperatur gleich von Anfang an neben geringen Mengen Rhodanammon unter Mitwirkung des bei der Bildung desselben frei gewordenen Schwefelwasserstoffs auch trithiokohlensaures (sog. sulfokohlensaures) Ammon (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> entsteht,



und dieses bei der Titration zunächst Zn CS<sub>3</sub> liefert, welches beim Kochen allmählich in Zn S und CS<sub>2</sub> zerlegt werden dürfte. Für diese bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Betrage verlaufende Nebenreaction besteht aber nicht mehr die oben angegebene ein-

Zn ~ 0,2175 g CS<sub>2</sub> ~ 99,86 Proc.  
- ~ 0,4725 - - ~ 100,05 -  
- ~ 0,4494 - - ~ 99,82 -

fache Relation Zn ~ H<sub>2</sub>S ~ CS<sub>2</sub>, sondern die Relation Zn ~ 2 H<sub>2</sub>S ~ 2 CS<sub>2</sub>. (Der obige Fehlbetrag von 2,4 Proc. am Zinkverbrauch weist dann darauf hin, dass bei gewöhnlicher Temperatur 4,8 Proc. des angewandten Schwefelkohlenstoffs je zur Hälfte in Rhodanammon sowie Ammonsulfocarbonat übergeführt worden sind.) Beim Erwärmen im Druckfläschchen dürfte das leicht dissociirbare Sulfocarbonat nach und nach vollständig zerstört werden unter Bildung von Rhodanammon und Schwefelwasserstoff bez. dithiocarbaminsaurem Ammon und Schwefelwasserstoff, und hängt damit auch jedenfalls die Veränderung der Farbe der Lösung beim Erwärmen im Druckkölbchen zusammen<sup>6).</sup>

Bringt man übrigens Schwefelkohlenstoff und alkoholisches Schwefelammon (anstatt Ammoniak) bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so erhält man gleichfalls eine rothe Lösung; beim Erhitzen derselben im Ein-

<sup>6)</sup> Vgl. Anm. 4.

schlussrohr in der Dampfkanone stellt sich wiederum die Gelbfärbung ein.

Es wurden ferner je 20 cc der Halbliterlösungen A bis K in Platin- oder Porzellanschalen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und darauf im Dampftrockenschrank und durch Stehenlassen im Exsiccator vollständig getrocknet. Dabei konnte keine genügende Übereinstimmung der einzelnen Trockenrückstandswerte erhalten werden, und zeigte es sich auch, dass dieselben etwas verschieden ausfallen, je nachdem schneller oder langsamer oder direct oder nach vorherigem Wasser- oder Ammoniakzusatz abgedampft wird. Als Mittelwerth für A bis E (im Druckkölbchen erwärmt) ergab sich 0,2066 g Trockenrückstand, für F bis K (ohne Erwärmung) dagegen 0,1696 g Trockenrückstand.

Diese Trockenrückstände bestanden nur aus Rhodanammon, und es ergaben auch die nach ihrer Wägung ausgeführten Rhodantitrationen darauf stimmende Zahlen. Da aber bei theoretischer Ausbeute an Rhodanammon je 0,2642 g desselben bei Anwendung von je 20 cc obiger Lösungen hätten erhalten werden müssen, so muss während des Eindampfens noch weitere Dissociation des in Lösung befindlich gewesenen dithiocarbaminsauren Ammons stattgefunden haben, ja es scheint sogar die Dissociation des dithiocarbaminsauren Ammons durch die Gegenwart des so überaus leicht dissociirbaren Trithiocarbonats noch weiter begünstigt zu werden.

Nimmt man die Erhitzung im Einschlusssrohr in der Dampfkanone bei flottgehendem Dampfe vor, so ist die Lösung meistens nur noch ganz schwach gefärbt; immerhin scheint auch bei dieser 100° jedenfalls sehr nahe kommenden Temperatur noch etwas dithiocarbaminsaures Salz als solches in der zunächst unter Druck befindlichen Lösung verbleiben zu können, denn es ergaben sowohl die wie oben ausgeführten Trockenrückstandsbestimmungen sowie auch die Rhodantitrationen nach Volhard nach vorhergehendem Verjagen des Schwefelammons u. s. w. immer noch zu geringe Werthe. Nur wenn cet. par. in das Einschlusssrohr von vornherein die zur Bindung des gesamten Schwefelwasserstoffs nötige Menge einer ammoniakalischen Lösung von chemisch reinem Zinksulfat hinzugegeben wird, liefert das Filtrat vom Schwefelzink nach gutem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser, starkem Verdünnen und darauf folgendem Ansäuern mit Salpetersäure bei der Titration nach Volhard die richtigen Rhodanwerthe. Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, dass bei

den verschiedenen neueren patentirten Verfahren der Darstellung von Rhodansalzen aus Schwefelkohlenstoff gerade auch diese Begünstigung der Rhodanbildung durch Bindung oder Aufzehrung des bei der Dissociation auftretenden und dieselbe dann weiter beeinflussenden Schwefelwasserstoffs ein wesentliches Moment bildet.

Ganz ähnlich wie zwischen alkoholischem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff verläuft die Reaction unter Anwendung wässrigen Ammoniaks; nur bedarf sie längerer Zeit. 5 cc Schwefelkohlenstoff und 30 cc wässriges Ammoniak von 0,91 spec. Gew. wurden im Druckkölbchen einige Tage auf der Platte des Dampfbades bis zum Verschwinden des Schwefelkohlenstoffs stehen gelassen und nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur auf 250 cc gebracht. 10 cc dieser Lösung erforderten 0,2176 g Zink (nach Theorie 0,2174 g Zink), also gefunden 100,09 Proc.

Ein Parallelversuch, bei welchem von vornherein nur noch 100 cc Wasser zugegeben worden waren, ergab das gleiche Resultat.

Ohne Erwärmung hatte die Flüssigkeit nach dem Verschwinden des Schwefelkohlenstoffs, welches für die oben angegebenen Mengen ohne Benutzung eines Schüttelapparates erst nach über einer Woche der Fall war, wieder eine rothe Farbe behalten, und es betrug der Zinkverbrauch bei der darauf folgenden Titration gleichfalls nur 97,0 bis 97,7 Proc. der theoretischen Menge.

Es wurden ferner je 5 cc Schwefelkohlenstoff mit 30 cc wässrigen Ammoniaks von 0,91 spec. Gew. im Einschlusssrohr zwei Stunden in der Dampfkanone erhitzt u. s. w. Der Zinkverbrauch bei der Titration betrug im Mittel der unter sich genügend übereinstimmenden Einzelwerthe 100,09 Proc. anstatt 100,00 Proc. Als aliquote Theile der verdünnten ammoniakalischen Lösungen eingedampft bez. nach Verjagung des Schwefelammons nach Volhard auf Rhodan titriert wurden, ergaben sich wieder im Vergleich zu den nach der Theorie zu erwartenden etwas zu niedrige Rhodanammonmengen.

Dagegen stellten sich wieder die richtigen von der Theorie geforderten Rhodanwerthe ein, sobald wie oben von vornherein eine genügende Menge einer ammoniakalischen Lösung von chemisch reinem Zinksulfat — 250 g  $ZnSO_4 + 7H_2O$  mit überschüssigen verdünnten Ammoniak gelöst und auf 1 l gebracht — zugesetzt wurde u. s. w. Bei verschiedenen Einzelbestimmungen ergaben sich hierbei 99,81; 99,96; 100,03; 99,86 Proc. an dem angewandten Schwefelkohlenstoff äquivalentem Rhodansalz (statt 100 Proc. nach Theorie).

Beim Erhitzen in der Ölbadkanone auf Temperaturen von  $150^{\circ}$  und darüber unter im Übrigen gleichen Verhältnissen findet aber bereits eine weitere durch Schwefelwasserstoffabspaltung und dementsprechend höheren Zinkverbrauch charakterisierte Zersetzung des Rhodanammons statt. Guanidin konnte in der Lösung durch Picrinsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, doch ist dieses ja auch in alkalischer Lösung sehr wenig beständig. Im Mittel einiger derartiger Bestimmungen (1 bis 2 Stunden auf  $150$  bis  $180^{\circ}$  erhitzt) betrug der Zinkverbrauch bei nachfolgender Titration etwa 113 Proc. anstatt der bei der quantitativen Ausbeute an Rhodanammon erforderlichen 100 Proc.

Zur Orientierung darüber, ob sich nach dem oben dargelegten Principe auch der Gehalt an Schwefelkohlenstoffdampf in Gasgemischen bestimmen lasse, wurde eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff in Dampfform durch drei Peligotrohre mittlerer Grösse geleitet, von denen das erste mit alkoholischem Ammoniak, das zweite mit wässrigem Ammoniak, das dritte mit Wasser beschickt war. Nach beendigtem Durchleiten wurde der vereinigte Röhreninhalt zunächst im Druckkölbchen vorbehandelt u. s. w. (Der Schwefelkohlenstoff war in beiderseitig in eine feine Spitze ausgezogenen geschlossenen kleinen Kugelrörchen, wie solche auch bei der Verbrennung sehr leicht flüchtiger Flüssigkeiten im Bajonetrohr Verwendung finden können, abgewogen werden. Darauf wurde das eine Ende derselben in die Zuleitungsrohre zum ersten Peligotrohr eingeführt, und nachdem ein stramm sitzender Gummischlauch über die Verbindungsstelle gezogen worden war, durch eine geeignete Bewegung die eingeführte Spitze abgebrochen und das Kugelrohr von aussen schwach erwärmt. Nach dem Verschwinden der Flüssigkeit wurde mit Hilfe eines am hinteren Peligotrohre angesetzten Aspirators nach Abbrechen der anderen feinen Spitze der Kugelröhre ein schwacher Luftstrom mehrere Minuten durch den Apparat gesaugt.) Bei den einzelnen Versuchen wurden 99,76; 99,81; 99,85 Proc. des angewandten Schwefelkohlenstoffs wieder gefunden. Es dürfte übrigens auch möglich sein, im trocknen Gasgemisch den Schwefelkohlenstoffgehalt neben dem Gehalt an Schwefelwasserstoff zu ermitteln, indem man zunächst durch Titration mit ammonikalischer titrirter Zinklösung die dem vorhandenen Schwefelkohlenstoff äquivalente Menge Schwefelwasserstoff plus freien Schwefelwasserstoff, im Filtrat vom Schwefelzink nach Auswaschen mit ammonikalischem Wasser und Wiederausfällen mit Salpetersäure nach Volhard

das vorhandene Rhodan bestimmt und darnach entsprechend umrechnet.

II. Zur Ermittelung des Schwefelkohlenstoffs im Benzolvorlauf — insbesondere für eine fortlaufende Controle — empfiehlt sich folgende höchst einfache technische Bestimmungsmethode.

In einem Langhalskolben (A), unten von Erlenmeyerform, bis zum Hals etwa 250 cc fassend, mit durch Gummibändchen fest haltbarem Glasstopfen, am 25 bis 35 cm langen Halse, auf eine Strecke von etwa 11 bis 12 cc Inhalt eine Zehntel- oder Halbzehntel-cubikcentimetereintheilung tragend (lichte Weite des Halses für erstere 12 bis 15, für letztere 10 bis 12 cm; geringere Weite als 10 cm ist wegen des dadurch erschwerten Aufsteigens der Benzine unzweckmässig) bringe man 10 cc Benzolvorlauf mit 25 cc wässrigem Ammoniak von 0,91 spec. Gew. und 40 bis 50 cc absolutem Alkohol zusammen und lasse etwa 3 Stunden mit aufgesetztem und durch das Gummibändchen festgehaltenem Stopfen stehen. (Ohne Festhalten durch das in geeigneter Weise angebrachte Gummibändchen kann der Stopfen, da nach einiger Zeit eine merkbare Erwärmung eintritt, herausgetrieben werden; nach zwei Stunden ist die Bindung des Schwefelkohlenstoffs noch nicht immer beendet.) Darauf hebe man die verbliebenen Kohlenwasserstoffe durch Zufügung einer geeigneten Kochsalzlösung in den Hals des Kolbens und lese die verbliebene Menge derselben (a) ab. Die Kochsalzlösung ist zweckmässig so herzustellen, dass man eine nahezu gesättigte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz mit etwas kohlensaurem Ammon versetzt, nach eventueller Ausfällung und Absetzenlassen filtrirt und darauf entsprechend verdünnt. Besonders zweckmässig ist in den meisten Fällen ein spec. Gew. der präparirten Kochsalzlösung von etwa 1,1; es lässt sich aber auch noch mit einer solchen von 1,2 spec. Gew. arbeiten, und ist eine derartige Concentration, wie unten gezeigt werden wird, u. a. bei den schwefelkohlenstoffreichen Producten erforderlich.

In einen zweiten Langhalskolben (B) gebe man zu 10 cc desselben Benzolvorlaufes nur 40 bis 50 cc Alkohol — die gleiche Menge wie in A und gar kein Ammoniak —, hebe mit derselben Kochsalzlösung in den Hals und lese wiederum die verbliebene Anzahl cc ab (b). (Die Differenz gegenüber der angewandten Menge bewegt sich nur in Zehntelcubikcentimetern.) Das wirkliche Volumen des zum Verschwinden gekommenen Schwefelkohlenstoffs ist dann gleich b — a. Aus diesem kann darauf unter Berücksich-

tigung des spezifischen Gewichtes des Vorlaufes wie des Schwefelkohlenstoffs (bei Versuchstemperatur) auf Gewichtsprocente umgerechnet werden<sup>6)</sup>.

Für das Heben schwefelkohlenstoffreicherer Benzolvorlaufsproducte (50 Proc. CS<sub>2</sub> und darüber) ist aber deswegen eine concentrirtere Salzlösung (etwa von 1,2 spec. Gew.) nötig, weil beim Heben mit verdünnteren Lösungen eine Entmischung einzutreten pflegt, indem der Schwefelkohlenstoff nach unten, die leichteren Benzine nach oben geben. Bei Anwendung der concentrirteren Lösung stellt sich allerdings meist auch Salzabscheidung ein, doch setzt sich das Salz sehr bald zu Boden, ohne die Ablesung weiter zu stören.

#### Beispiele.

1. Benzolvorlauf vom spec. Gew. 0,892 bei 15°: In 10 cc im Mittel mehrerer Bestimmungen 0,68 cc CS<sub>2</sub> = 0,68 . 1,271 = 0,86428 g CS<sub>2</sub> ~ 9,68 Proc. CS<sub>2</sub>. Nach Grete erhalten: 9,41 Proc. CS<sub>2</sub>.

2. Benzolvorlauf v. spec. Gew. 0,957 bei 15°: In 10 cc im Mittel mehrerer Bestimmungen 9,3 - 6,7 = 2,6 cc CS<sub>2</sub> = 2,6 . 1,271 = 0,33046 g CS<sub>2</sub> ~ 34,53 Proc. CS<sub>2</sub>. Nach Grete erhalten: 34,16 Proc. CS<sub>2</sub>, nach der Hydroxylaminmethode (cf. unten): 35,02 Proc. CS<sub>2</sub>.

3. Benzolvorlauf v. spec. Gew. 0,91 bei 15°: In 10 cc im Mittel mehrerer Bestimmungen 9,6 - 7,6 = 2,0 . 1,271 = 2,542 g CS<sub>2</sub> ~ 27,93 Proc. CS<sub>2</sub>. Nach Grete erhalten: 27,30 Proc. CS<sub>2</sub>. Nach Carius Gesamtschwefel: 24,04 Proc., dieser auf CS<sub>2</sub> umgerechnet ~ 28,55 Proc. CS<sub>2</sub>.

4. Mischung von 500 cc Benzol mit 500 cc chemisch reinem Schwefelkohlenstoff von 0,921 spec. Gew.: In je 10 cc erhalten 0,9 cc CS<sub>2</sub>; gefordert 0,909 cc CS<sub>2</sub>.

5. Mischung von 50 g chemisch reinem Schwefelkohlenstoff und 50 g Feinbenzol von 1,036 spec. Gew. bei 15°: In je 10 cc (nach Heben mit Kochsalzlösung von 1,2 spec. Gew.) erhalten 9,9 - 5,8 = 4,1 cc; im Mittel 4,1 cc CS<sub>2</sub> = 4,1 . 1,271 = 5,2111 g CS<sub>2</sub>. 10 cc ~ 10,3600 g Mischung verlangen 5,1800 g CS<sub>2</sub>; also gefunden 50,27 Proc. statt 50,00 Proc.

Mischung von 50 g chemisch reinem Schwefelkohlenstoff und 50 g leichtem Benzin 0,662; spec. Gew. der Mischung 0,871 bei 15°: In je 10 cc im Mittel einiger Bestimmungen erhalten 9,55 - 6,1 = 3,45 cc CS<sub>2</sub> ~ 3,45 . 1,271 = 4,38495 g CS<sub>2</sub>. 10 cc ~ 8,71 g Mischung verlangen 4,3550 g CS<sub>2</sub>, also gefunden 50,34 Proc. statt 50,00 Proc. CS<sub>2</sub>.

Es wurde auch versucht, den Schwefelkohlenstoff als Xanthogenat abzuscheiden

<sup>6)</sup> Die entscheidenden Versuche sind bereits vor etwa 8 Jahren beendet worden. Für gütige Überlassung der verschiedensten Benzolvorlaufsproducte bin ich Herrn Commerzienrath Theod. Peters-Chemnitz, Herrn Fabrikdirektor Freudenberg-Peters-Niederwiesa b. Chemnitz, sowie Herrn Betriebsleiter Römcke-Niederau b. Meissen zu besonderem Dank verpflichtet.

(auf 10 cc Vorlauf oder Mischung 10 cc absoluter Alkohol und 10 cc Natronlauge von 1,4 spec. Gew., etwa 5 g Ätnatron enthaltend) und den verbliebenen Rückstand nach Heben mit verdünnter Kochsalzlösung oder auch Wasser in den graduierten Hals des Langhalskolbens zu messen u. s. w. Doch war infolge starker Gerinnselbildung an den Trennungsschichten die Ablesung nicht nur ausserordentlich erschwert oder auch gar unmöglich, sondern es scheint auch die Xanthogenatlösung etwa wie Seifenlösungen oder auch manche Türkischrothölproducte gewisse Mengen Kohlenwasserstoffe in Lösung oder feinster Emulsion zurückbehalten zu können.

III. In einem Referate über eine Arbeit von C. A. Lobry de Bruyn<sup>7)</sup> über freies Hydroxylamin findet sich die Mittheilung: „Die Lösung des Hydroxylamins in Schwefelkohlenstoff färbt sich erst gelb und setzt nach einigen Tagen einen weissen Niederschlag ab; nach 10 Tagen hat sich Schwefelkristallisiert abgeschieden.“ Bei quantitativer Verfolgung dieser Reaction schien es zunächst, als ob sich auf dieselbe eine quantitative Bestimmungsmethode des Schwefelkohlenstoffs aufbauen liesse, indem sich gleich bei den ersten Versuchen auf ein Molekül Schwefelkohlenstoff fast genau ein Atom freigemachten Schwefels ergab. Doch ist es noch nicht gelungen, die Methode so zu gestalten, dass sie unter allen Verhältnissen als eine sichere bezeichnet werden kann.

Die besten Resultate werden erhalten, wenn man auf 1 g bis 1 cc Schwefelkohlenstoff etwa 3 g salzaures Hydroxylamin, 6 cc wässriges Ammoniak von 0,91 spec. Gew. und so viel Alkohol anwendet, dass sich der Schwefelkohlenstoff eben vollständig löst, die erste Reaction in einem mit einem guten Korke verschlossenen Erlenmeyerkolben vor sich gehen lässt — Erwärmung tritt nach einiger Zeit von selbst ein —, nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden mit etwa 150 bis 200 cc Wasser verdünnt, den Erlenmeyerkolben darauf mit einem Rückflusskühler verbindet und auf dem Drahtnetze oder auf einer Asbestpappe langsam bis zum Kochen und so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Der erhaltene Schwefel werde nach gutem Auswaschen und Trocknen bei 110° in einem bei derselben Temperatur vorher getrockneten und gewogenen Filter zur Wägung gebracht.

Je 1 cc Schwefelkohlenstoff ergab unter diesen Verhältnissen 0,5362; 0,5370; 0,5341; 0,5420; 0,5428; 0,5407 g Schwefel anstatt

<sup>7)</sup> Chem. Centralbl. 1891 2. Bd. S. 922. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 10, 101 bis 112.

0,5352 g (nach der Relation  $CS_2 \sim S$ ). Abweichungen von den angegebenen Verhältnissen, stärkeres und schwächeres Erhitzen vermögen das Resultat schon merklich zu ändern. Bei Erhöhung der Hydroxylaminsalzmenge, längerem Stehen in geschlossenem Kolben wird meist zu viel Schwefel erhalten (bis zu 2 Proc. zuviel) aus. Beim etwa zweistündigen Erhitzen in der Dampfkanone und Anwendung etwas grösserer Mengen Ammoniak und Hydroxylaminsalz, als oben angegeben wurde, fiel das Schwefelquantum bis über 6 Proc. zu hoch aus. Beim Erhitzen am Rückflusskühler ist es übrigens nie gelungen, das Entweichen von Schwefelwasserstoff ganz zu vermeiden; auch gab es stets im Kühler eine geringe Menge weissen, in viel Wasser wieder löslichen Sublates, welches sich schwefelfrei zeigte, und dürfte darum wohl anzunehmen sein, dass sich, da unter Umständen doch richtige Resultate geliefert werden, dann eben gewisse Fehler der Methode wiederum ausgleichen.

Im Filtrat vom Schwefel konnte übrigens nach der Kupferrhodanürmethode nie die volle dem angewandten Schwefelkohlenstoff äquivalente Rhodanmenge erhalten werden. Weiter möge erwähnt sein, dass auch ein Theil des Rhodans verloren geht, wenn Rhodanammonlösung in ammoniakalischer Lösung im Einschlussrohr mit Hydroxylaminsalz in der Dampfkanone erhitzt wird, ohne dass eine bemerkenswerthe Schwefelabscheidung eintritt.

Behandelt man Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zunächst im Druckfläschchen bei etwa 60° (wie unter I) und gibt man darauf erst die entsprechende Menge Hydroxylaminsalz hinzu, so erhält man bei nachfolgendem Erhitzen im Einschlussrohr bei etwa 100° gleichfalls nur eine ganz geringe Schwefelabscheidung.

Die durch Schwefelabscheidung charakterisierte Reaction mit Hydroxylaminsalz in ammoniakalischer Lösung kommt demnach in erster Linie dem Schwefelkohlenstoff und nicht seinen Zwischenproducten zum Rhodansalz hin zu.

Chemnitz, Technische Staatslehranstalten.

— — —

### Einfluss der Industrie auf das Flusswasser.

Von

Ferd. Fischer.

Eine der beachtenswerthesten Thatsachen des verflossenen Jahres auf industriellem Gebiete war die am 8. Juni erfolgte Einstellung des Kohlenbergwerks am Piesberg, welche

einem Capitalverlust von 2 062 090 M. entspricht. Der folgenschwere Entschluss wurde veranlasst durch ungünstige Wasserverhältnisse und einen in frivoler Weise hervorgerufenen Streik. Über die Abwasserverhältnisse machte Generaldirector Haarmann in der betr. Generalversammlung der Actionäre folgende Angaben (Courier No. 21368):

Der Streit mit den Wiesenbesitzern wurde am 15. Juni 1897 durch Vergleich erledigt und die Grubenwässer sollten mittels eines Kanals nach der Ems abgeführt werden; die Kohlenförderung war 1897 auf täglich 700 t gestiegen. Zwar hatten im Juli neue Wasserdurchbrüche das zu hebende Wasserquantum auf 37,2 cbm, durchschnittlich auf 35 cbm pro Minute gesteigert; wenn auch diese Wassermassen durch die vorhandenen Pumpen noch bewältigt werden konnten, so wurden doch, um die Wasserhaltung sicherzustellen, noch zwei neue unterirdische Maschinen in Bestellung gegeben; die Aufgabe der Verwaltung bestand darin, den Ausbau des Bergwerks zu vollenden und in Verbindung mit einer Kleinbahn einen Ableitungskanal nach der Ems zu bauen, der unterhalb Rheine einmünden sollte. Am 25. November 1897 erfolgte ein weiterer starker Durchbruch, die Menge der Grubenwässer stieg auf 47,7 cbm pro Minute mit einem Salzgehalt bis zu 46,3 g im Liter, welches Quantum schliesslich auf 45 cbm Wasser und 43 g Kochsalzgehalt zurückging. Eine weitere ungünstigere Gestaltung der Dinge trat im April 1898 ein durch den Ausbruch des Arbeiterausstandes.

Ferner im Jahresber. d. A. G. für 1897/98: „Mit dieser Wendung der Dinge ist der Bau eines Ableitungskanals für die Grubenwässer vom Piesberg zur Ems hinfällig geworden, und der Process mit den Wiesenbesitzern des Hasethals darf durch den schon im Vorjahr vereinbarten Vergleich als erledigt angesehen werden. Für die Osnabrücker Gegend ist das Erlöschen des Kohlenbergbaues am Piesberg in verschiedener Hinsicht von wirthschaftlich-unwillkommener Wirkung. Viele Arbeiter, welche die eigene Scholle nicht aufgeben konnten, haben sich in der Nachbarschaft niedriger gelohnte Arbeit suchen müssen, und die Bürgerschaft Osnabrücks und die gesammte Bevölkerung der Gegend sind gezwungen, für ihren Hausbrandbedarf beim Einkauf geringerwertiger Materials sehr viel höhere Preise anzulegen als für die altbewährte, in ihrer Güte kaum zu ersetzende Anthracitkohle des Piesberges.“

Da der Process somit erledigt ist, so mögen einige Angaben aus dem von mir Juni 1896 erstatteten Sachv.-Gutachten, soweit sie von allgemeinerem Interesse sind, mitgetheilt werden.

Das Steinkohlenwerk Piesberg ist schon vor d. J. 1300 von der Stadt Osnabrück betrieben, welche es am 22. Aug. 1889 an den Georgs-Marien-Bergwerk- und Hüttenverein verkaufte.

Nach Zeugenaussagen ist das Wasser schon