

gut daran, bei hohen Molybdängehalten sich, wenn möglich, mit einer Einwage von 0,5 g zu begnügen.

ad 11. Bei Ferrovanadium hat man nur mit der Gefahr des Überkriechens des geschmolzenen Rückstandes, doch mit keiner Flüchtigkeit desselben zu rechnen. Man verfahren also wie bei Ferromolybdän angegeben, kann aber das Magnesiumoxyd durch Tonerde oder sonst eine aufsaugende Substanz ersetzen.

ad 12. Ferrotitan kann ohne Zusatz verbrannt werden.

ad 13—15. Ferrochrom wird in Porzellanrohren immer unter Zusatz von Bleiverbindungen, Wismutoxyd oder Kupferoxyd verbrannt. Die beiden erstgenannten Mittel mußten wegen ihrer Flüchtigkeit und der damit verbundenen schädlichen Wirkung auf den Platinapparat von vornherein ausgeschaltet werden, und einige Versuche mit Kupferoxyd zeigten, daß auch dieses, bei der im Apparat herrschenden Temperatur, merklich flüchtig ist, weshalb ich von dessen weiterer Verwendung auch Abstand nahm. Nach mannigfaltigen vergeblichen Versuchen¹³⁾ gelang es mir dann, das Ferrochrom glatt zu verbrennen, indem ich es mit dem gleichen Gewicht von Bariumchromat (selbst hergestellt) und dem doppelten Gewicht von feinen Stahlspänen bekannten Kohlenstoffgehalten innig (!) mischte. Zwar kann man wegen des beschränkten Fassungsraumes des dickwandigen normalen Schiffchens bei dieser beträchtlichen Menge von Zusatzmaterialien nicht gut über eine Einwage von 0,4 g Ferrochrom hinausgehen, doch ist auch dabei die Genauigkeit eine genügende. Übrigens kann man in diesem Falle ohne Gefahr des Durchschmelzens dünnwandigere, mithin etwas größere Schiffchen nehmen, die dann eine Einwage von 0,5 g zulassen. Man heize hier 2 Minuten lang auf und sauge bei 0,25 g Einwage 3,5—4, bei 0,4 g Einwage 4,5—5 Minuten über. Es ist angezeigt, Ferrochromverbrennungen in dem Apparate dann vorzunehmen, wenn das feuerfeste Gewölbe von einer vorhergehenden Verbrennung (oder blinden Aufheizung) schon erwärmt ist.

Falls man sich mit der dabei erreichbaren verminderten Genauigkeit bescheiden will, kann man das Quecksilber durch Wasser, viel besser aber durch eine Lösung von 30 g Kochsalz in 100 ccm Wasser ersetzen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Dampftension dieser Lösung um 15% geringer ist, als die jeweilige Tension des Wasserdampfes.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auch andere Ausführungsformen der Apparatur möglich und auch in Aussicht genommen sind. Verfahren und Apparat sind in mehreren Kulturstaaten zum Patent angemeldet. [A. 67.]

Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freiem Schwefeldioxyd.

Von WALTHER FELD.

(Eingeg. 14./4. 1918.)

Die zunehmende Bedeutung meines Thionatverfahrens (Angew. Chem. 25, 705 [1912]) für die Reinigung von Kohlengasen, von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und die Gewinnung von Ammoniumsulfat daraus ohne Verwendung von Schwefelsäure, macht es wünschenswert, genauen Einblick in die diesem Verfahren zugrunde liegenden Reaktionen zu gewinnen. Dazu gehört vor allen Dingen die genaue Kenntnis der Geschwindigkeit des Verlaufs der in Betracht kommenden Reaktionen. Während die von mir beschriebenen Analysenmethoden (Chem. Industr. 1898, 372ff.; J. f. Gasbel. 1903, 561ff.; Angew. Chem. 24, 290ff. u. 1161ff. [1911]) zur Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeit von H_2S , NH_3 und $(NH_4)_2S$ auf Polythionat (S_3O_6 und S_4O_6) sehr genaue Resultate geben, bot die genaue Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von SO_2 auf Thiosulfat unerwartete Schwierigkeiten.

Nach der in Angew. Chem. 24, 290 (1911) beschriebenen

¹³⁾ Blair, „Stahl und Eisen“ 1909, 800, gibt zwar an, daß Ferrochrom, gemischt mit nur dem gleichen Gewicht Stahl vollständig verbrennt, doch war ich nicht imstande, auf diese Art richtige Resultate zu erzielen.

Analysenmethode wird eine Lösung, welche SO_2 neben S_2O_3 und S_4O_6 enthält, wie folgt analysiert.

S_2O_3 und freies SO_2 werden durch Titration mit Jod bestimmt. Die dabei aus dem SO_2 entstehende frei Säure wird durch Ätznatron titriert. Die Hälfte des Verbrauchs an Ätznatron ergibt die für SO_2 verbrauchte Jodmenge. Diese von der Gesamtjodmenge abgezogen, ergibt als Rest das für S_2O_3 verbrauchte Jod. Beim Kochen der Lösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid entsteht aus S_2O_3 und S_4O_6 ebenfalls freie Säure. Nach Abzug der dem SO_2 und dem S_2O_3 entsprechenden freien Säure bleibt die dem Gehalt von S_4O_6 entsprechende Menge an freier Säure.

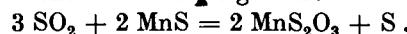
Dieses Verfahren gibt genaue und übereinstimmende Zahlen, wenn die Menge des zu bestimmenden freien SO_2 sehr gering ist. Wenn man indessen Lösungen mit ausgesprochen saurer SO_2 -Reaktion mit $HgCl_2$ kocht, so entweicht ein großer Teil des SO_2 , ehe die Oxydation beendet ist.

Es mußte deshalb ein Mittel gefunden werden, um freies SO_2 derart zu binden, daß dessen vollständige Überführung in Schwefelsäure durch Quecksilberchlorid möglich wird.

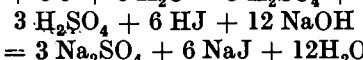
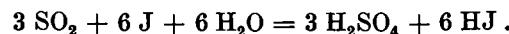
Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich folgendes einfache und äußerst genaue Verfahren.

Aus meinen Arbeiten über das Metallthionatverfahren (Angew. Chem. 24, 97ff. [1911]) war mir bekannt, daß Mangan-, Eisen- und Zinksulfid durch SO_2 gelöst und teils in Thiosulfat, teils in Polythionat übergeführt werden. Zinksulfid schied für den vorliegenden Fall aus, wegen zu geringer Reaktionsfähigkeit. Auch Eisensulfid erwies sich als reaktionsträge. Dagegen ist Mangansulfid vorzüglich geeignet, um SO_2 und zwar nur in Form von S_2O_3 schnell und vollständig zu binden.

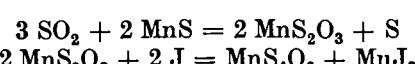
Der Reaktionsverlauf ist folgender:



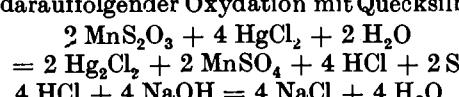
Bei kräftigem Umschütteln einer Lösung von SO_2 mit MnS tritt die Reaktion in der Kälte sofort und vollständig ein. Der Sicherheit halber läßt man unter häufigem Umschütteln etwa $1/2$ Stunde stehen. Während SO_2 mit Jod und Ätznatron nach folgenden Reaktionen titrimetrisch bestimmt wird:



geschieht dessen Bestimmung nach Bindung durch MnS wie folgt:



und nach darauffolgender Oxydation mit Quecksilberchlorid:

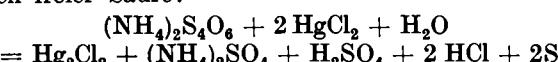


D. h. nach Bindung des SO_2 als S_2O_3 wird nur $1/3$ der vorher für freies SO_2 nötigen Jodmenge gebraucht, und bei Behandlung mit $HgCl_2$ entsteht nur $1/3$ derjenigen freien Säure, welche bei direkter Oxydation mit Jod entsteht.

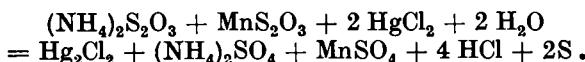
Um die Ausführung nicht zu komplizieren, muß man mit überschüssigem Mangansulfid arbeiten. Dabei wirkt ein Teil des überschüssigen MnS auf S_4O_6 wie folgt ein:



Dieser Umstand hat aber keinen Einfluß auf das Endergebnis, denn die aus 1 Mol. S_4O_6 entstehenden 2 Mol. S_2O_3 geben bei der Oxydation mit Quecksilberchlorid gleiche Mengen freier Säure:



und



Demnach ist der Analysengang für ein Gemisch aus SO_2 , S_2O_3 und S_4O_6 folgender:

$SO_2 + S_2O_3$ werden zunächst durch Jod titriert. Die entstandene freie Säure wird nach Zusatz von Chlorammonium, mit Ätznatron und Methylorange zurücktitriert. Die Hälfte des verbrauchten Ätznatrons ergibt die für SO_2 ver-

brauchte Jodmenge. Der Jodrest entspricht dem Gehalt an S_2O_3 .

Ein besonderer Teil der Lösung wird nun in der Kälte mit überschüssigem aufgeschlämmten Mangansulfid unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang behandelt und dann auf ein bestimmtes Maß aufgefüllt. Man filtriert durch ein trocknes Filter und versetzt eine abgemessene Menge mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung, kocht, versetzt mit Ammoniumchlorid und titriert die entstandene freie Säure mit Ätznatron und Methylorange nach der in Angew. Chem. 25., 1161 (1912) gegebenen Vorschrift. Man zieht die dem SO_2 und S_2O_3 entsprechende Menge freie Säure von der Gesamtmenge ab, der Rest entspricht dem Gehalt an S_4O_6 .

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man zweckmäßig eine etwa $\frac{1}{2}$ Mol. MnS-Aufschämmung, welche etwas überschüssiges Mangansulfat gelöst enthält.

Bei ihrer Herstellung muß vorsichtig verfahren werden, sie hält sich dann monatelang derart unverändert, daß sie keine Nebenreaktionen gibt. Man verfährt vorteilhaft wie folgt:

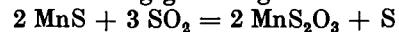
600 ccm einer annähernd 1 Mol. $MnSO_4$ -Lösung werden auf etwa 60° erwärmt und mit H_2S behandelt, um höhere Oxydationsstufen zu reduzieren. Sobald die Lösung keine sichtbare Änderung mehr erleidet, setzt man einige Tropfen KOH zu, fährt mit der Behandlung mit H_2S noch einige Minuten fort und filtriert. Die klare warme Lösung muß bei erneuter Behandlung mit H_2S klar bleiben. Zu der Lösung setzt man unter fortwährendem kräftigen Durchleiten von H_2S und Erwärmen auf etwa 60° etwa 56 g Ätzkali in konz. Lösung tropfenweise zu. D. h. man verwendet nur so viel Kalilauge, daß etwa 80–85% des Mangansulfats als MnS gefällt werden. Letzteres fällt lebhaft rot gefärbt aus. (Bei fehlerhafter Arbeit hat das Sulfid eine rotgräue Farbe.) Man unterbricht nun das Zuleiten von H_2S und erwärmt unter Umrühren so lange im Wasserbad auf 80° bis kein Geruch nach H_2S mehr wahrnehmbar ist. Hierbei kann man über die Oberfläche der Lösung einen Wasserstoffstrom leiten. Die über dem Niederschlag stehende klare Lösung darf keine Reaktion mit Jodlösung geben. Man füllt nun mit ausgekochtem Wasser auf 1 l auf.

Ammoniak darf nicht zur Bereitung des MnS-Niederschlags verwendet werden, da Ammoniumsalze in Lösung Mangansulfid beim Erwärmen quantitativer zersetzen, unter Entweichen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und Rückbildung von Mangansalz. Auch Ätznatron eignet sich nicht zur Herstellung der Aufschämmung von Mangansulfid, da die Lösung in diesem Falle, wenn auch schwach, alkalisch reagiert.

Eine solche etwa $\frac{1}{2}$ Mol. MnS-Aufschämmung in $\frac{1}{20}$ Mol. $MnSO_4$ -Lösung hat sich 7 Monate fast unverändert gehalten.

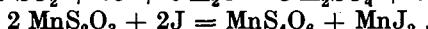
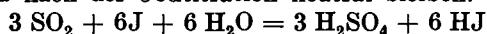
Nachstehend werden einige von Dr. J. Prochazka auf meine Veranlassung ausgeführten Beleganalysen mitgeteilt.

Wenn die Umsetzungsgleichung

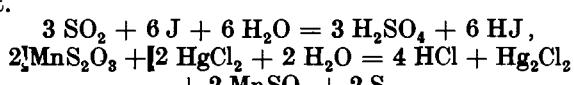


quantitativ verläuft, so müssen, wie oben schon gesagt ist, folgende Verhältnisse eintreten:

1. Die mit MnS behandelte SO_2 -Lösung darf nur $\frac{1}{3}$ derjenigen Menge Jod verbrauchen, als vor dieser Behandlung und muß nach der Jodtitration neutral bleiben.



2. Die mit MnS behandelte SO_2 -Lösung darf beim Kochen mit Quecksilberchlorid nur $\frac{1}{3}$ derjenigen Menge freie Säure geben, welche bei der direkten Jodtitration entsteht.



Bei allen Versuchen wurden 10 ccm einer frisch bereiteten SO_2 -Lösung verdünnt und dann der Analyse unterworfen. Die SO_2 -Lösung wurde bei der Jodtitration stets in die Jodlösung eingetropft und der Überschuß an Jod zurücktitriert. Die Behandlung mit MnS erfolgte stets in der Kälte.

a) SO_2 -Bestimmung allein:

	$\frac{1}{10}\text{-n.}$ Jod ccm	$\frac{1}{5}\text{-n.}$ $NaOH$ nach Jod ccm	$\frac{1}{5}\text{-n.}$ $NaOH$ nach $HgCl_2$ ccm	Mol.-Verh.
1) SO_2 -Lösung allein . . .	{ 14,84 14,79	{ 14,99 14,94	—	{ 0,750 mol. SO_2
SO_2 -Lösung — 20 Min. mit MnS behandelt . . .	4,85 4,90	neutr. "	{ 5,13 5,13	{ 0,500 mol. S_2O_3
SO_2 Lösung — 4 Std. mit MnS behandelt . . .	5,0 5,0	"	{ 5,10 5,10	{ 0,505 mol. S_2O_3 $3SO_2 : 2S_2O_3$
2) SO_2 -Lösung allein . . .	{ 15,53 15,58	{ — 15,6	—	{ 0,776 mol. SO_2
SO_2 -Lösung — etwa 12 Std. mit MnS behandelt	5,04 5,0	neutr. "	{ 5,23 5,28	{ 0,514 mol. S_2O_3 $3SO_2 : 2S_2O_3$
3) SO_2 -Lösung allein . . .	15,43	15,5	—	0,774 mol. SO_2
SO_2 -Lösung — 20 Min. mit MnS behandelt . . .	5,0	—	5,2	0,510 mol. S_2O_3 $3SO_2 : 2S_2O_3$
4) SO_2 -Lösung allein . . .	{ 9,45 9,35	{ 9,52 9,52	—	{ 0,472 mol. SO_2
SO_2 -Lösung — ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt	3,43	—	3,17	0,320 mol. S_2O_3 $3SO_2 : 2S_2O_3$
5) SO_2 -Lösung allein . . .	9,5	9,5	—	0,475 mol. SO_2
SO_2 -Lösung — ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt	3,12	—	3,2	0,320 mol. S_2O_3 $3SO_2 : 2S_2O_3$
6) SO_2 -Lösung allein . . .	11,5	—	—	
SO_2 -Lösung ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt, welches 7 Monat alt war	3,95			

Wie man sieht, entsprechen mit Ausnahme der Versuche unter 4 alle Versuche ziemlich genau der Umsetzungsgleichung.

Die Bestimmungen der nach Behandlung mit MnS durch Quecksilberchlorid entstandenen freien Säure gibt fast durchweg genauere Resultate als die der MnS-Behandlung folgende Jodtitration.

b) MnS gegen SO_2 -Lösung bei Gegenwart von S_2O_3 :

SO_4 mit Thiosulfat gemischt	$\frac{1}{10}\text{-n.}$ Jod ccm	$\frac{1}{5}\text{-n.}$ $NaOH$ nach Jod ccm	$\frac{1}{5}\text{-n.}$ $NaOH$ nach $HgCl_2$ ccm	Mol.-Verh.
1) $(NH_4)_2S_2O_3$ -Lösung allein	9,84	—	9,81	0,982 mol. S_2O_3
SO_2 -Lösung allein	15,58	15,6	—	0,779
Beide Lösungen zu gleichen Teilen gemischt und ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt	15,09	—	{ 15,09 15,04	{ 1,506 mol. S_2O_3 (statt 1,501)
2) $Na_2S_2O_3$ -Lösung allein	9,55	—	9,51	0,953 mol. S_2O_3
SO_2 -Lösung allein	15,58	15,6	—	—
Beide Lösungen mit obiger SO_2 -Lösung zu gleichen Teilen gemischt und $\frac{1}{2}$ Std. mit MnS behandelt	14,78	—	14,80	1,479 mol. S_2O_3 (statt 1,472)

Auch hier sind die Resultate durchaus befriedigend

c) MnS gegen S_4O_6 -Lösung bei Gegenwart von S_2O_3 , ohne SO_2 :

	1/10-N. Jod ccm	1/10-N. NaOH nach Jod ccm	1/10-N. NaOH nach $HgCl_2$ ccm	Mol.-Verh.
1) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	18,75	—	27,90	1,875 mol. S_2O_3 0,458 " S_4O_6
2) Die gleiche Polythionat- Lösung mit MnS ca. 1/2 Std. behandelt . . .	23,36 23,46	—	27,40 27,40	2,340 " S_2O_3 0,200 " S_4O_6
3) Die gleiche Polythionat- Lösung mit MnS — 21 Std. behandelt . . .	26,93 26,83	—	27,92 27,36	2,688 " S_2O_3 0,023 " S_4O_6

Die Versuche 2 und 3 geben Aufschluß über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen MnS und $(NH_4)_2S_4O_6$. Nach 1/2 Stunde waren etwa 56%, nach 21 Stunden etwa 95% des Polythionats durch MnS zu Thiosulfat reduziert. Die Menge der nach MnS-Behandlung durch Kochen mit Quecksilberchlorid entstandenen freien Säure ist etwa 2% niedriger als bei der direkten Behandlung des Thionatgemisches mit Quecksilberchlorid.

d) MnS gegen SO_2 bei Gegenwart von S_2O_3 und S_4O_6 :

	1/10-N. Jod ccm	1/10-N. NaOH nach Jod ccm	1/10-N. NaOH nach $HgCl_2$ ccm	Mol.-Verh.
1) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	18,75	—	27,90	{ 1,875 mol. S_2O_3 0,458 " S_4O_6
SO_2 -Lösung allein . . .	15,48	—	—	
10 ccm der Polythionat- Lösung mit 10 ccm der SO_2 -Lösung gemischt und ca. 1/2 Std. mit MnS behandelt . . .	28,7 28,8	—	33,1 33,0	statt 33,00
2) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	9,70 9,75 9,80	—	14,39 — 14,39	0,975 mol. S_2O_3 — 0,232 " S_4O_6
Die gleiche Polythionat- lösung mit MnS — 1/2 Std. behandelt . . .	12,0	—	14,19	—
SO_2 -Lösung allein . . .	9,44	—	—	—
Die gleiche Polythionat- lösung mit gleichem Teil der SO_2 -Lösung gemischt und ca. 1/2 Std. mit MnS behandelt	15,57	—	17,56	statt 17,54
3) Ammoniumpolythionat u. Thiosulfat allein . . .	9,75	—	14,49	{ 0,975 mol. S_2O_3 0,237 " S_4O_6
Die gleiche Thionat- lösung mit MnS ca. 1/2 Stunde behandelt . . .	12,49 12,54	—	14,29 14,31	—
SO_2 -Lösung allein . . .	9,50	—	—	—
Die gleiche Thionat- lösung mit gleichem Teil der SO_2 -Lösung gemischt und ca. 1/2 Std. mit MnS behandelt	15,33	—	17,70	statt 17,66

Auch diese Versuche zeigen die Genauigkeit der Methode. Bei Versuch D 1 ist die Säurezahl der Polythionatlösung nach $HgCl_2$ -Behandlung Die Säurezahl der SO_2 -Lösung nach Behandlung mit MnS und Kochen mit $HgCl_2$ muß sein 15,48 : 3

Zusammen demnach 27,90 ccm NaOH 5,1 " 33,00 ccm NaOH

Der Versuch ergibt 33,1 und 33 ccm im Mittel 33,05 ccm NaOH

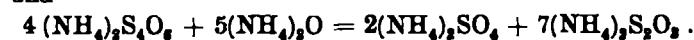
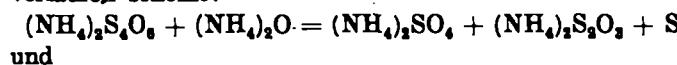
Bei Versuch D 2 ist die Säurezahl der Polythionatlösung nach $HgCl_2$ -Behandlung die der SO_2 -Lösung soll sein 9,44 : 3 14,39 ccm NaOH 3,15 " 17,54 ccm NaOH

Zusammen 17,56 " 17,56 "

Die Jodzahlen sind bei den letzten Analysen mit angeführt, um zu zeigen, daß die Veränderung der Jodzahl durch Einwirkung von MnS auf S_4O_6 auf die Säurezahl nach Behandlung mit $HgCl_2$ keinen Einfluß hat. Alle Versuche zeigen, daß die Methode sehr genaue Resultate gibt.

Mit Hilfe dieser Methode wurde die Geschwindigkeit der Einwirkung von SO_2 auf S_2O_3 , ferner die Geschwindigkeit des Zerfalls von S_4O_6 in SO_4 , SO_3 und S_2 ermittelt.

Ferner hat sie Aufschluß gebracht über den Verlauf der Reaktionen zwischen Polythionat einerseits und Schwefelwasserstoff, Sulfiden und Alkalien andererseits. Als besonders bemerkenswert erwies sich dabei die Einwirkung von Ammoniak auf Polythionate, welche je nach den Versuchsbedingungen zwischen folgenden beiden Grenzen zu verlaufen scheint:



Der Vf. behält sich die Veröffentlichung der Versuchsergebnisse vor.

Bei der Bedeutung, welche die Thionate für die Technik zu gewinnen scheinen, wäre es erwünscht, wenn die hier erwähnten Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeiten auch von anderer Seite wiederholt und erweitert würden. Dies gilt auch bezüglich der Einwirkung von MnS auf S_2O_3 , welche auch Rückschlüsse auf die Einwirkung von H_2S auf S_4O_6 zulassen dürfte.

Alle Versuche in dieser Richtung dienen der endgültigen Lösung des Problems der nassen Schwefelwasserstoffreinigung.

Zur Kontrolle der Kesselwasserreinigung.

Von C. BLACHER.

(Eingeg. 25.8. 1918.)

In einem mit gleicher Überschrift versehenen Aufsatz (Angew. Chem. 26, I, 140—143 [1913]) führt G. Weißberger aus, daß meine Tropfmethode an Einfachheit und Schnelligkeit nichts zu wünschen übrig lasse, rügt jedoch die Mängel der Tropfflaschen und verlangt eine größere Genauigkeit der Analyse als um 0,5° deutsch. Gerade die Einfachheit und Schnelligkeit der Tropfmethode, besonders im Hinblick darauf, daß andere maßanalytische Schnellmethoden auch kaum einen kleineren Fehler vermeiden lassen, als etwa 0,25° deutsch, haben mich bewogen, die Tropfmethode weiter auszustalten. Von mir sind jetzt Tropfflaschen konstruiert worden, die so beschaffen sind, daß ein Abtropfen vom Flaschenhalse ausgeschlossen ist, und viel sicherer eine konstante Tropfengröße einzuhalten gestatten¹). Darüber soll nächstens in dieser Zeitschrift genauer berichtet werden. Bei stationären Kesseln hilft auch die genauste Untersuchung des gereinigten Wassers ohne Kontrolle des Kesselwassers wenig. Bei Lokomotiven mögen die Verhältnisse anders liegen. [A. 76.]

¹) Sie sind bereits in den von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf hergestellten Wasserprüfer meines Systems eingestellt.