

den Lösung des ganzen Problems führten. Das neue Verfahren ist kurz folgendes: In ein normales Glasrohr wird ein Formkern von gewünschter Gestalt hineingebracht. Das Rohr wird an beiden Enden verschlossen und evakuiert. Alsdann wird das Glasrohr von außen her, beispielsweise mittels einer fortschreitenden peripherisch angeordneten Wärmequelle, erhitzt. Hierbei wird das Glas plastisch und durch den äußeren Luftdruck auf den Kern niedergepreßt. Nach dem Erkalten läßt sich der Formkern aus dem nunmehr fertigen Glaskörper auf einfache Art herausziehen und ist ohne weiteres wieder gebrauchsfertig. Der nach dem neuen Verfahren im Prinzip einfache Vorgang<sup>2)</sup> der Herstellung der Präzisionsglasrohre konnte auf Grund einer sorgfältigen Durcharbeitung des ganzen Verfahrens auch zu einem praktisch einfachen ausgebildet werden, so daß nunmehr das Problem in eleganter Weise gelöst ist.

Auf Grund eingehender Befassung mit dem Küpperschen Verfahren in dem oben genannten Institut sowie eigener Herstellung der verschiedenartigsten Glasrohre, z. B. zylindrischer, konischer und auch skaliertes Rohre, kann ich das neue Verfahren einschließlich der danach hergestellten Fabrikate in der heute gebrauchsfertig vorliegenden Form als vollkommen bezeichnen.

Die hohe Bedeutung des Verfahrens liegt neben seiner großen Präzision auch in seiner allgemeinen Anwendungsfähigkeit, da es nunmehr in einfacher Weise möglich wird, Rohre jeder Art von genauen Innendimensionen herzustellen, also z. B. Rohre von kreisförmigem, ovalem, drei-, vier-, fünf-, sechs- usw. eckigem, kurz von beliebigem Querschnitt, ferner z. B. zylindrische und konische Rohre, also auch solche von beliebigem Längsschnitt. Als wesentliches Moment muß hervorgehoben werden, daß nicht nur das Innere eines Einzelrohres genau dimensioniert ist, sondern daß beliebig viele, unter sich genau gleiche, d. h. innen übereinstimmende Rohre hergestellt werden können. Der große Wert eines solchen Verfahrens gegen die bisherigen Methoden des Eichens oder Ausschleifens eines jeden Rohres für sich ist hierdurch direkt gegeben. Einerseits werden daher die Grenzen der Herstellung von Rohren mit genauen Innendimensionen bedeutend erweitert, andererseits werden die unvermeidlichen, zeitraubenden, dabei stets mit größeren oder geringeren Fehlern behafteten Methoden des Eichens oder Schleifens durch ein automatisch sich vollziehendes Verfahren ersetzt.

Zunächst wird hierbei die Arbeit des Eichens auf ein Mindestmaß herabgesetzt oder gänzlich erspart, da man nur ein einziges Rohr dem Volumen nach im Ganzen zu bestimmen braucht. Da diese Rohre der Gesamtlänge nach genau zylindrisch sind, so brauchen die Zwischenstufen nicht mehr geeicht zu werden, sie ergeben sich von selbst. Die auf diese Weise einmal festgelegten Daten kann man dann auf beliebig viele entsprechende Rohre übertragen, z. B. mittels einer Druckskala.

Mit welcher Genauigkeit die einzelnen Rohre übereinstimmen, geht aus dem Befund einer fachmännischen Prüfung hervor. Zu diesem Zwecke wurden aus einer Anzahl zylindrischer Rohre Büretten hergestellt und diese unabhängig voneinander genauest geeicht. Hierbei ergab sich, daß die Abstände aller entsprechenden Marken genau gleich waren sowohl für das einzelne Rohr wie auch für die verschiedenen Rohre untereinander. Die äußerst minimalen Unterschiede lagen so weit unterhalb der zulässigen Fehlergrenze, daß sich die Durchmesser der verschiedenen Rohre bis zur dritten Dezimale genau ergaben, oder, mit anderen Worten, die Durchmesser der verschiedenen Rohre waren bis auf tausendstel Millimeter einander gleich.

Die genaue Eichung der einzelnen Rohre führte also zu den gleichen Werten, die man durch einfache Übertragung der Marken des ersten Rohres auf alle übrigen erhalten hätte. Zu einem gleichfalls genau übereinstimmenden Ergebnis führten auch Titrationsversuche, welche mit solchen Büretten angestellt wurden. Die den verschiedensten Stellen der Büretten entnommenen entsprechenden Mengen Lauge erforderten die genau gleichen Mengen Säure zur Neutralisation. Die hohe Präzision solcher Rohre ist im Wesen dieses Verfahrens begründet.

Es sei hier noch auf eine andere Erscheinung hingewiesen, welche auch rein äußerlich die Genauigkeit und Übereinstimmung der inneren Abmessungen solcher Rohre erkennen läßt. Diese besteht darin, daß ein eng anschließender zylindrischer Kolben in einem nach dem neuen Verfahren hergestellten Rohre sich von einem zum anderen Ende desselben gleichmäßig bewegt. Läßt man den Kolben innerhalb des Rohres sinken oder fallen und verschließt schnell die

obere Öffnung desselben, so federt der Kolben auf dem elastischen Luftkissen hin und her. Die gleiche Erscheinung zeigt sich dann bei allen übrigen Rohren mit demselben Kaliber. Die hier für zylindrische Rohre angegebenen Genauigkeitsverhältnisse gelten auch für alle übrigen Formen der nach dem neuen Verfahren hergestellten Rohre. Schaut man beispielsweise durch ein vierkantiges Rohr hindurch, so erblickt man vier scharfkantig gegeneinanderstehende glatte, ebene Flächen, welche genau den Eindruck geschliffener Fazetten machen.

Sehr wichtig für das Küppersche Verfahren ist ferner die Tatsache, daß sich solche Rohre, Zylinder usw. direkt mit Skalen, Zahlen, Worten usw. versehen lassen, so daß diese als Fertigfabrikate gebrauchsfertig skaliert zum Vorschein gelangen. Solche Skalen erscheinen dann wie eingätzt und entsprechen ihrem Äußeren nach der feinsten Handarbeit.

Was ferner die Arbeit des Ausschleifens von Rohren anbetrifft, so kommt diese bei dem neuen Verfahren naturgemäß ganz in Wegfall, so daß die Erzeugnisse sowohl nach Mannigfaltigkeit wie auch nach Formgleichheit den bisher durch Ausschleifen herstellbaren Rohren vollkommen überlegen sind. Für manche Zwecke ist es erforderlich, die nach dem Schleifen matt erscheinenden Rohre zu polieren, um sie wieder durchsichtig zu machen. Auch dieser Nachbearbeitung bedarf es nach dem neuen Verfahren nicht, da die fertigen Gegenstände von vornherein normal durchsichtig sind. Zudem ist auch die Formgebung eine absolut sichere, im Gegensatz zu den Zufälligkeiten, die beim Ausschleifen von Glas auftreten können (Bruch usw.).

In Zusammenfassung dieser Darlegungen kommt man zu dem Ergebnis, daß erst durch das vorliegende neue Verfahren die Glastechnik befähigt wird:

1. Glasrohre herzustellen, die bei dem verschiedenartigsten Quer- und Längsschnitt die exaktesten Abmessungen des Rohrinneeren besitzen; solche Glasrohre sind infolge der genauen Dimensionierung inhaltlich vollkommen gleich und übereinstimmend.

2. Glasrohre und Meßgefäße schon bei ihrer Herstellung mit geeichten Skalen zu versehen, so daß diese Glasartikel direkt fertig geeicht zum Vorschein gelangen.

Das Anwendungsgebiet, für welches dieses Verfahren in Betracht kommt, ist bekanntlich ein überaus bedeutendes. Man denke nur an die verschiedenen Verwendungszwecke für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe, z. B. Büretten, Meßzylinder, gasanalytische Apparate aller Art, Kolbenzylinder, Wassermotoren, ferner medizinische Artikel wie Spritzen, Tropfflaschen usw.

Auf Grund dieser Tatsachen und der hohen Bedeutung und Vielseitigkeit der nach dem neuen Verfahren herstellbaren Glasprodukte dürfte sich das Küppersche Präzisionsverfahren ohne Zweifel in die Glastechnik in weitestem Maße einführen und auch noch andere bisher nicht bestehende neue Verwendungsmöglichkeiten und Anwendungsgebiete schaffen.

Aachen, im September 1916.

[A. 140.]

## Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Wasser.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

Sehr kleine Mengen Schwefelwasserstoff lassen sich im Wasser annähernd durch Farbenvergleich ermitteln<sup>1)</sup>. Ist Schwefelwasserstoff etwas reichlicher zugegen, so kann die genaue Bestimmung auf folgende Weise ausgeführt werden.

Man treibt den gelösten Schwefelwasserstoff durch im Wasser selbst entwickeltes Kohlendioxyd aus und leitet das Schwefelwasserstoff mit sich führende Kohlendioxyd durch Bromwasser; die Bestimmung wird dann maßanalytisch beendet.

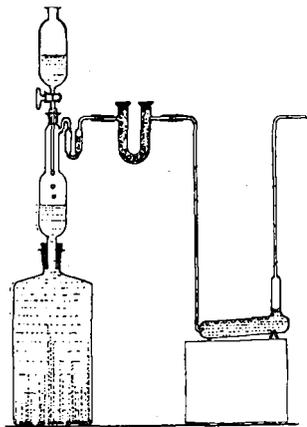
Die Versuchsanordnung ist die folgende<sup>2)</sup>: Man sammelt das Untersuchungswasser in einer ausgemessenen Glasstöpselflasche von etwa 500 ccm, die 10–20 g grobkörnigen, mit verdünnter Salzsäure angeätzten Marmor enthält. Beim Wassersammeln achte man besonders darauf, daß das anfänglich in die Flasche gelangte, durch Berührung mit der Luft veränderte Wasser vollständig verdrängt wird. Der Marmor muß daraufhin geprüft werden, ob er mit verdünnter Salzsäure vollkommen schwefelwasserstofffreies Kohlendioxyd entwickelt. Die gut verschlossene, ganz volle Flasche

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 52, 641 [1913]; Angew. Chem. 26, II, 706 [1913].

<sup>2)</sup> Vgl. Z. anal. Chem. 42, 740 [1903].

<sup>2)</sup> Genauere Angaben über das Verfahren, das auch wissenschaftlich von hohem Interesse ist, können wegen des Kriegszustandes vorläufig nicht gemacht werden.

wird nach Hause gebracht, geöffnet, dann sofort der aus der Zeichnung ersichtliche Aufsatz eingepaßt und auch die übrigen Teile der Vorrichtung angeschlossen. Die 50 ccm fassende Trichterröhre wird mit 18%iger Salzsäure gefüllt. Die kleine U-Röhre enthält Watte, um allenfalls mitgerissene Flüssigkeitstropfen zurückzuhalten. Im Waschgefäß befinden sich etwa 50 ccm frisches, säurefreies Bromwasser. Man läßt aus der Trichterröhre die Hälfte der Säure einfließen; nach einer Stunde wird ein Viertel, nach einer weiteren Stunde das letzte Viertel Säure eingelassen. Nachdem die Kohlendioxidentwicklung etwa 3 Stunden im Gange war, wird der Versuch abgebrochen.



Früher hatte ich vorgeschlagen (a. a. O.), die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. Die Menge des zur Wägung gelangenden Bariumsulfats ist aber zumeist so gering, daß die Bestimmung keine genaue ist. Wie neuere Versuche (s. w. u.) zeigten, läßt sich dagegen die Bestimmung auf maßanalytischem Wege genau ausführen. Durch das freie Brom wird nämlich der Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert:



so daß man auf die Menge des Schwefelwasserstoffs auf zweierlei Weise folgern kann:

1. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wird auf dem Dampfbad vollständig eingedampft, wobei sowohl der Überschuß des Broms, als auch die Bromwasserstoffsäure sich verflüchtigen. Es bleibt also nur die gebildete Schwefelsäure zurück, welche dann maßanalytisch bestimmt wird.

Das Eindampfen der aus dem Waschgefäße entleerten schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit wird zweckmäßig in einem großen Porzellantiegel vorgenommen. Nach dem Erkalten gibt man in den Tiegel 2–3 ccm Wasser und 1 Tropfen Methylorangelösung, den tropfenweise so viel  $\frac{1}{100}$ -n. Boraxlösung, bis der Farbumschlag erfolgt. Die Endreaktion ist auch bei Verwendung von  $\frac{1}{100}$ -n. Lösung scharf, da die Menge der Flüssigkeit nur einige Kubikzentimeter beträgt; 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge = 0,1705 mg (0,1109 ccm)  $\text{H}_2\text{S}$ .

2. Es kann auch so verfahren werden, daß man durch Kochen nur das überschüssige Brom vertreibt und dann beide Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HBr}$ ) gemeinsam titriert.

Man gießt die Flüssigkeit aus dem Waschgefäß und das Spülwasser in einen Kjeldahlkolben von 100 ccm, fügt eine kleine Messerspitze grobes Bimssteinpulver hinzu, erhitzt über freier Flamme und hält die Flüssigkeit 10 Minuten lang in heftigem Sieden. In die erkaltete Flüssigkeit werden 1–2 Tropfen Methylorangelösung gegeben; dann wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Boraxlösung<sup>3)</sup> titriert; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge = 0,341 mg (0,2218 ccm)  $\text{H}_2\text{S}$ .

Um beide Verfahren auf ihre Genauigkeit hin zu prüfen, wurde frisches Bromwasser mit Schwefelwasserstoffwasser (je 1 l mit 10 ccm) versetzt. Zuerst gelangte die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch zur Bestimmung. Je 500 ccm der Flüssigkeit wurden auf etwa 20 ccm eingengt und heiß mit Bariumchlorid gefällt. Im Mittel aus 4 Versuchen betrug das gewogene  $\text{BaSO}_4$  78,7 mg = 1,50 mg  $\text{H}_2\text{S}$ .

<sup>3)</sup> Die am leichtesten darstellbare genaue Meßflüssigkeit für starke Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) ist  $\frac{1}{10}$ -n. Boraxlösung. Man löst 19,11 g reinen, nicht verwitterten gew. Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) in 500 ccm warmen Wasser und verdünnt die erkaltete Lösung auf 1000 ccm. Als Endanzeiger kann Methylorange- oder Kongorotlösung genommen werden; der Farbumschlag ist scharf.

Von dem schwefelsäurehaltigen Bromwasser wurden dann gemessene Mengen eingedampft und die Bestimmung mit dem an erster Stelle beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die Versuchsergebnisse waren diese:

Schwefelsäurehaltiges Bromwasser.	Verbrauchte $\frac{1}{100}$ n. Boraxl.	$\text{H}_2\text{S}$ maßanalyt.	$\text{H}_2\text{S}$ gew.-analyt.
50,0 ccm	6,54 ccm	1,115 mg	1,150 mg
50,0 „	6,60 „	1,125 „	1,150 „
50,0 „	6,80 „	1,159 „	1,150 „
25,0 „	3,35 „	0,571 „	0,575 „
25,0 „	3,42 „	0,583 „	0,575 „
25,0 „	3,41 „	0,581 „	0,575 „
10,0 „	1,30 „	0,222 „	0,230 „
10,0 „	1,31 „	0,223 „	0,230 „
10,0 „	1,37 „	0,234 „	0,230 „

Andererseits wurden gemessene Mengen des schwefelsäurehaltigen Bromwassers, nach dem Verdünnen auf etwa 100 ccm, ausgekocht, dann die Bestimmung nach dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren vorgenommen. Die Messungen ergaben:

Schwefelsäurehaltiges Bromwasser.	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ n. Boraxl.	$\text{H}_2\text{S}$ maßanalyt.	$\text{H}_2\text{S}$ gw.-analyt.
50 ccm	3,38 ccm	1,153 m	1,150 mg
50 „	3,40 „	1,160 „	1,150 „
50 „	3,42 „	1,166 „	1,150 „
25 „	1,70 „	0,580 „	0,575 „
25 „	1,71 „	0,583 „	0,575 „
25 „	1,72 „	0,587 „	0,575 „
10 „	0,67 „	0,229 „	0,230 „
10 „	0,67 „	0,229 „	0,230 „
10 „	0,67 „	0,229 „	0,230 „

Die Genauigkeit der in Vorschlag gebrachten Verfahren ist also vollauf genügend; das zweite Verfahren ist das genauere.

Wünscht man das an zweiter Stelle beschriebene Verfahren zur Gehaltsbestimmung des Schwefelwasserstoffwassers zu benutzen, so gibt man in einen langhalsigen Kolben 100 ccm frisches Bromwasser, fügt 500 ccm von dem zu prüfenden Schwefelwasserstoffwasser hinzu, wartet, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, und vertreibt den Überschuß des Broms in beschriebener Weise. Man bringt die erkaltete Flüssigkeit auf genau 100 ccm, entnimmt 20 ccm und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Boraxlösung.

Bei dieser Gelegenheit soll noch ein anderes Verfahren, welches zur Gehaltsbestimmung des Schwefelwasserstoffwassers geeignet ist, auch hier kurz beschrieben werden<sup>4)</sup>:

Man gibt in einen 250 ccm fassenden Meßkolben mit Glasstöpsel 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung und 1 g reinstes Natriumhydroxyd, bestimmt das Gesamtgewicht, läßt unter Umschwenken einige Kubikzentimeter vom Schwefelwasserstoffwasser einfließen, und wägt wieder. Nach einer Stunde wird mit Schwefelsäure angesäuert, nachher Kaliumjodid hinzugefügt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zurückgemessen; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung = 0,4263 mg  $\text{H}_2\text{S}$ . Dieses Verfahren benutzte Verfasser, um die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffgases (und die des Kohlenoxysulfids) in Wasser bei verschiedenen Wärmegraden zu bestimmen. Vgl.: Landolt-Börnstein-Roth: Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl., S. 599 und 601.

Es möge nur bemerkt werden, daß es wesentlich ist, die Permanganatlösung im gehörigen Überschuß zu nehmen; ist die Flüssigkeit nach dem Einfließen des Schwefelwasserstoffwassers rein grün geworden, so muß noch Permanganatlösung hinzugefügt, oder der Versuch mit weniger Schwefelwasserstoffwasser wiederholt werden.

Zusammenfassung. Es wurden zwei acidimetrische Verfahren angegeben, die zur Bestimmung des im Wasser (Abwasser) gelösten Schwefelwasserstoffs geeignet sind; ferner konnte ein Verfahren mit Verwendung von alkalischer Permanganatlösung erwähnt werden, welches sich zur Gehaltsbestimmung des Schwefelwasserstoffwassers empfiehlt. [A. 139.]

<sup>4)</sup> Vgl. Math. es Terntud. Ert. 25, 86 [1907.]