

ihrer Verbrennung nicht größer ist, als wenn man statt ihrer eine Steinkohle vom halben Schwefelgehalt verbrennt. Das ist nicht ohne Bedeutung. Wäre es anders, so würde, da der Schwefelgehalt der mitteldeutschen Braunkohlen mit meist 2,5 bis 3,0 % wesentlich höher als der der deutschen Steinkohlen mit meist 1,2 bis 1,8 % liegt, die zunehmende Verwendung dieser Braunkohlen und der aus ihnen erzeugten Briekets an Stelle der Steinkohlen in den industriellen Feuerungen die in die Atmosphäre übergehenden Mengen an Schwefeldioxyd mehr als verdoppeln, zumal der Unterschied im Heizwert beider Kohlenarten von der Braunkohle im Mittel etwa 50 % an Trockengewicht mehr anzuwenden nötigt als von der Steinkohle.

Noch weit günstiger ist in dieser Hinsicht der Grudekoks, da in ihm der Kalkgehalt der Kohle erhalten geblieben ist, während etwa 70 % des Schwefelgehaltes ausgetrieben wurden. Demgemäß fand sich beim Verbrennen der aus der Oberröblinger Kohle erhaltenen Kokse etwa 99 % ihres Schwefelgehalts in der Asche wieder. In der Tat kann man diesen Heizstoff, obgleich er 2,3 bis 2,6 % Schwefel, also weit mehr als eine normale Steinkohle, enthält, in offenen Herden in bewohnten Räumen verbrennen, ohne die geringste Belästigung durch freiwerdendes Schwefeldioxyd zu erfahren. Das ist natürlich nur bei einem geeigneten Kalkgehalt des Grudekoks möglich.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

1. Bei der Entgasung der Steinkohle erstreckt sich die unter Schwefelwasserstoffentwicklung eintretende Entschwefelung vor allem auf den Pyritschwefel, während der organisch gebundene Schwefel nur in untergeordnetem Maße daran teilnimmt. Damit werden die Beobachtungen, die gleichzeitig mit uns von Powell gemacht wurden, bestätigt.

2. Bei der Entschwefelung des Pyrits werden dessen primäre Zersetzungprodukte, $\text{FeS} + \text{S}$, wahrscheinlich durch zugleich aus der Kohle austretenden Wasserdampf und Wasserstoff, in Schwefelwasserstoff übergeführt; das Schwefeleisen verschwindet dabei erst vollständig, wenn die Temperatur auf wesentlich über 500° steigert wird.

3. Der von Powell oberhalb 500° gefundene Übergang von anorganisch gebundenem Schwefel in organisch gebundenen wird erörtert; es ist wahrscheinlich, daß er nur durch die Vermittlung des primär aus jenem entstandenen Schwefelwasserstoffs vor sich geht.

4. Bei der Untersuchung von einer böhmischen und zwei mitteldeutschen Braunkohlen und im Vergleich mit der Steinkohle ergab sich, daß mit zunehmendem geologischen Alter der Kohlen das Verhältnis ihres Gehalts an Pyritschwefel zum organisch gebundenen Schwefel ansteigt.

5. Bei der Entgasung der Braunkohle gehen weit größere Anteile ihres Schwefelgehalts in Schwefelwasserstoff über als bei der Steinkohle und zwar um so größere, je jünger die Braunkohle ist.

6. Das führt daher, daß bei der Entgasung der Braunkohle neben dem Pyritschwefel auch der organisch gebundene Schwefel in erheblichem Maße an der Abgabe von Schwefelwasserstoff beteiligt ist, und zwar um so stärker, je jünger die Braunkohle ist.

7. Die Schwelgase der Braunkohle sind daher, auch wenn die Kohle kaum Pyrit enthält, weit reicher an Schwefelwasserstoff als die Schwelgase der Steinkohle.

8. Da viele mitteldeutsche Kohlen verhältnismäßig reich an Kalk sind, entstehen bei ihrer Verschmelzung auch Sulfid und Polysulfide von Calcium auf Kosten organisch gebundenen Schwefels. Andererseits bindet der Kalk bei der Verbrennung solcher Kohlen einen Teil der ihrem Schwefelgehalt entsprechenden schwefligen Säuren; bei der Verbrennung des aus solchen Kohlen erhaltenen Schwellkoks kann sogar jede Entwicklung von Schwefeldioxyd vermieden werden.

[A. 76.]

Methoden zur Bestimmung der Dithionsäure auf maßanalytischem Wege¹⁾.

Von A. FISCHER und W. CLASSEN.

(Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen.)

Eingeg. am 4/3. 1922.

Die Dithionsäure hat unseres Wissens bisher keine nennenswerte technische Anwendung gefunden, wodurch es sich erklärt, daß ihre analytische Bestimmung wenig bearbeitet ist. Indessen kommen ihre Gegenwart und analytische Bestimmung in Frage bei der Untersuchung schwefelhaltiger Rückstände verschiedenster Art, bei der Verarbeitung der Sodarückstände auf Schwefel nach dem Chance-Claus-Prozeß und bei der Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure aus schwefelhaltigen Gasen beliebiger Herkunft. Auch den dithionsauren Salzen, die sich durch große Löslichkeit und relative Beständigkeit gegen hydrolytische Einflüsse auszeichnen, wird in neuerer Zeit seitens einiger Industriezweige ein größeres Interesse zugeschrieben. Die nachstehende maßanalytische Prüfung, welche die Vorstudie einer Untersuchung der Dithionsäure und ihrer Salze bildet, dürfte somit manchen in der Technik stehenden Chemikern willkommen sein.

¹⁾ Über den Inhalt dieser Arbeit hat der erste von uns auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart 1921 in der Fachgruppe I. analyt. Chemie vorgetragen. Vgl. Dissert. W. Classen, Aachen 1920.

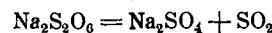
Die Methoden zur Bestimmung der Dithionsäure und ihrer Salze waren bisher durchweg gewichtsanalytischer Art. Oxydieren durch starke Oxydationsmittel — meist rauchende Salpetersäure — und Bestimmung des gebildeten Sulfates als Bariumsulfat bilden die Grundlage der Gewichtsanalyse. Eine maßanalytische Methode war von v. Klobukow²⁾ vorgeschlagen worden, die jedoch von Friedheim³⁾ verworfen wurde. Die von uns ausgearbeiteten Methoden laufen alle darauf hinaus, aus dem Dithionat Schwefeldioxyd abzuspalten und dessen Einfluß auf verschiedene Oxydationsmittel zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit prüften wir besonders die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine Lösung von Kaliumpermanganat, worüber sich in der Literatur⁴⁾ zwar eine Reihe von Angaben finden, die sich jedoch teilweise stark widersprechen. Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche benutzten wir Natriumdithionat, welches wir uns nach dem Verfahren von Gay-Lussac und Welter⁵⁾ darstellten.

Wir gelangten auf diesem Wege zu chemisch reinem Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dessen Schwefelgehalt sich zu 26,48 % S berechnet.

Analyse des Salzes.

0,3385 g Substanz gaben 0,6536 g BaSO_4 ,
0,3286 g Substanz gaben 0,6318 g BaSO_4 ,
ber. S: 26,48 %,
gef. S: 26,52, 26,45 %.

Zunächst studierten wir rein qualitativ das Verhalten von Natriumdithionat gegen verschiedene Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Brom, Salpetersäure u. a. Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß das Natriumdithionat in der Kälte von neutralen und alkalischen Oxydationsmitteln überhaupt nicht angegriffen wird und von sauren Oxydationsmitteln nur in ganz geringem Grade⁶⁾. Dagegen wird es in der Hitze von starken Säuren glatt in Schwefeldioxyd und Natriumsulfat entsprechend der Gleichung



gespalten und ist dann einer Oxydation des Schwefeldioxydes sehr zugänglich.

Da besonders Bromsalzsäure starke Oxydationskraft zeigte, lag der Versuch nahe, eine Titration-methode von Dithionat durch Oxydation mit Kaliumbromat entsprechend der Antimontitration zu versuchen. Diese Versuche mußten aber aufgegeben werden, weil es sich zeigte, daß die Titration bei 70–80° C ausgeführt werden muß, und hierbei stets Verluste an Schwefeldioxyd eintreten.

In weiteren Versuchen wurden dem Natriumdithionat saure Permanganat- und Bichromatlösungen im Überschuß zugegeben, um ein Entweichen von Schwefeldioxyd zu vermeiden, und der Überschuß dieser Oxydationsmittel wurde durch Resttitration bestimmt. Die erhaltenen Zahlen waren jedoch sehr schwankend, da die zur Spaltung des Dithionates benutzte Schwefelsäure bei der erforderlichen Konzentration eine Zersetzung von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat bewirkte.

Die nunmehr angestellten Versuche liefen alle darauf hinaus, in einem besonderen Gefäß die Lösung von Natriumdithionat durch Kochen mit starker Säure — Schwefelsäure oder chlorfreie Salzsäure — in Schwefeldioxyd und Natriumsulfat zu zerlegen, das entweichende Schwefeldioxyd in verschiedene Oxydationsmittel einzuleiten und auf diese Weise maßanalytisch zu bestimmen. Als Apparatur benutzten wir den bekannten Apparat, den Bunsen⁷⁾ zur Werthebestimmung von Braunstein und anderen Oxydationsmitteln auf jodometrischem Wege angegeben hat. Die Retorte enthielt die Lösung des dithionsauren Salzes mit starker Säure — Salz- oder Schwefelsäure — die Vorlage des betreffenden Oxydationsmittel. Durch Kochen der Lösung wurde das Dithionat in seine Komponenten gespalten und das entstehende Schwefeldioxyd zugleich mit Wasserdampf nach der mit fließendem Wasser oder Eis gekühlten Vorlage hinübergetrieben. Es sei hier bereits bemerkt, daß bei dieser Arbeitsweise der in der Retorte befindliche Sauerstoff der Luft einen geringen Teil des Schwefeldioxydes zu Schwefelsäure oxydiert, was wir durch die Analyse feststellen konnten.

Die nach der Destillation in der Retorte zurückbleibende Lösung dürfte entsprechend der Umsatzgleichung nur noch die Hälfte des im Natriumdithionat gebundenen Schwefels enthalten, da 1 Atom Schwefel des Moleküls als Schwefeldioxyd entweicht. In Wirklichkeit enthielt die Flüssigkeit einen ganz geringen Mehrbetrag an Sulfat, wie die Analyse zeigt.

²⁾ Ber. 18, 1461 [1885].

³⁾ Ber. 19, 1123 [1886].

⁴⁾ Pean de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. 55, 374; J. B. 383 [1858]. Buignet, J. Pharm. (3) 36, 122 [1859]; J. B. 660 [1859]. Fordos & Gélis, J. Pharm. (3) 36, 113 [1859]; J. B. 660 [1859]. Lunge & Smith, J. Soc. Chem. Ind. 1883, 466. Dymond & Hughes, Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 175, 42; C. B. 1897, 629. Milbauer, Ztschr. anal. Chem. 48, 17 [1909].

⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. 80, 229; Ann. chim. phys. 10, 312 [1819].

⁶⁾ Das gleiche trifft zu für die elektrolytische Oxydation. Vgl. Dissert. R. Schmid, Würzburg 1919.

⁷⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 86, 280 (1853); vgl. A. Classen, Quant. chem. Analyse, 7. Aufl., S. 187.

Analyse der rückständigen Lösung:

Je 1,0000 g Subst. ergaben im Destillationsrückstande bei vier verschiedenen Versuchen: 0,9728, 0,9795, 0,9817, 0,9790 g BaSO₄.

Na₂S₂O₆ · 2H₂O (S: ber. 26,48%) liefert bei der Zersetzung theoretisch 13,24% Sulfatschwefel. Gef. S: 13,36, 13,45, 13,48, 13,41%.

Nimmt man hingegen die Spaltung durch ausgekochte Salzsäure (1:1) in einer Kohlendioxydatmosphäre vor, so erhält man theoretische Werte.

Je 1,0000 g Subst. ergaben bei zwei Versuchen 0,9628 und 0,9652 g BaSO₄. Gef. S: 13,22, 13,24%.

Als Oxydationsmittel für die Vorlage brauchten wir für die ersten Versuche eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat bestimmter Konzentration, deren Gehalt nach der Einwirkung des Schwefeldioxyds mit Ferrosulfat titriert wurde. Bei diesen Versuchen konnten wir feststellen, daß die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Chromsäure in den seltensten Fällen nach der Gleichung: 2CrO₃ + 3SO₂ = Cr₂O₃ + 3SO₃ verläuft, doch nähert sie sich der Gleichung um so mehr, je kleiner die Menge Schwefeldioxyd im Vergleich zur angewandten Menge Chromsäure ist. — Günstiger verhält sich Kaliumpermanganat.

Benutzt man als maßanalytische Flüssigkeit eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat 1/2 n., so ist es möglich, kleine Einwagen von dithionsaurem Salz durch Oxydation des entwickelten Schwefeldioxyds auf Grund der Gleichung Mn₂O₇ + 5SO₂ = 2MnO + 5SO₃ zu titrieren.

Bei größeren Einwagen an Dithionat und somit größeren Mengen Schwefeldioxyd entfernen sich die Werte immer mehr von den theoretischen, indem sich neben dem Sulfat bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf angesäuerte Permanganatlösung noch Dithionat⁹⁾ zurückbildet, und zwar in wechselnder Menge.

Da über den Chemismus zwischen Kaliumpermanganat und Schwefeldioxyd häufig unzutreffende Ansichten angetroffen werden, so seien die Bedingungen für den theoretischen Verlauf der Reaktion nachstehend wiedergegeben, wie sie unsere Versuche bestätigten:

1. Die Menge Schwefeldioxyd muß sehr gering im Vergleich zur angewandten Permanganatmenge sein.

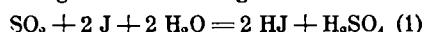
2. Die Permanganatlösung muß etwa 20 Vol.-% konz. Schwefelsäure enthalten.

3. Die Konzentration der Permanganatlösung muß mindestens 1/2 n. sein.

Eine maßanalytische Bestimmungsmethode, die allen Anforderungen an Genauigkeit entspricht, erhielten wir erst, als wir als Oxydationsflüssigkeit in der Vorlage eine Lösung von Jod in Jodkalium benutzten und die Zersetzung des Natriumdithionats in der Retorte mit ausgekochter Salzsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre vornahmen. Hierzu mußte die Apparatur ein wenig abgeändert werden, entsprechend nebenstehender Abbildung.

Die kleine Retorte des Bunsenapparates ersetzten wir durch einen Fraktionierkolben von 150 ccm Inhalt, dessen Kühlrohr am Ende zu einer Spitze von etwa 1 mm Durchmesser ausgezogen war. Die obere Öffnung des Kolbens wurde nach dem Einfüllen der Substanz mit einem einfach durchbohrten Korkstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens gesteckt wurde. Dieses stand mit einem Kippsschen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd in Verbindung. Das Kühlrohr des Fraktionierkolbens tauchte mit seiner Spitze in die früher erwähnte Vorlage, die mit

Das eingewogene Natriumdithionat wurde in den Kolben A gebracht und dann mit ausgekochter Salzsäure (1:1) übergossen. Alsdann wurde der Fraktionierkolben in die mit Jodlösung gefüllte Vorlage B eingehängt, mit dem Stopfen nebst Glasrohr verschlossen. Nach 5 Minuten langem Hindurchleiten von Kohlendioxydgas wurde der Kolben mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Bei weiterem Durchleiten von Kohlendioxyd verließ die Entwicklung von Schwefeldioxyd so schnell, daß es von der Jodlösung unvollständig absorbiert werden kann. Nach 3–5 Minuten langem Sieden wurde die Gasflamme entfernt, gleichzeitig der Hahn des Kühlschiffers geöffnet und noch etwa 5 Minuten lang ein kräftiger Kohlendioxydstrom hindurchgeleitet. Alsdann wurde ohne Unterbrechung des Kohlendioxydstromes der Kolben aus der Vorlage herausgehoben, an seinem Kühlrohr mit destilliertem Wasser abgespritzt und der Inhalt der Vorlage mit 1/10 n-Thiosulfatlösung sofort titriert. Das gleiche Volumen Jodlösung wurde gleichzeitig aus der Flasche entnommen und in unverändertem Zustande mit Natriumthiosulfat titriert. Aus der Differenz beider Titrationen wurde der Gehalt an Schwefeldioxyd oder Dithionat berechnet. Die Berechnung erfolgt nach den folgenden Gleichungen:



und



Hier nach entsprechen]

$$2 \cdot 126,92 \text{ Jod} \quad 160,22 \text{ g S}_2\text{O}_6$$

Eine Lösung von Natriumthiosulfat, deren Titer gegen Jod a g beträgt, entspricht somit

$$\frac{160,22}{2 \cdot 126,92} \text{ a} \quad \text{g S}_2\text{O}_6 \text{ pro 1 ccm}$$

Verbraucht man zur Titration von 50 ccm Jodlösung Q ccm Thiosulfatlösung und nach Reaktion mit dem Schwefeldioxyd des Natrium-dithionates Q' ccm, so beträgt die Menge an S₂O₆, die in der Einwage des Salzes enthalten ist:

$$\frac{160,22}{2 \cdot 126,92} (\text{Q} - \text{Q}') \text{ g S}_2\text{O}_6$$

Nachstehende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{-Lösung entspricht } & 0,01102 \text{ g J.} \\ 1 \text{ ccm } & " " " 0,006955 \text{ g S}_2\text{O}_6. \end{aligned}$$

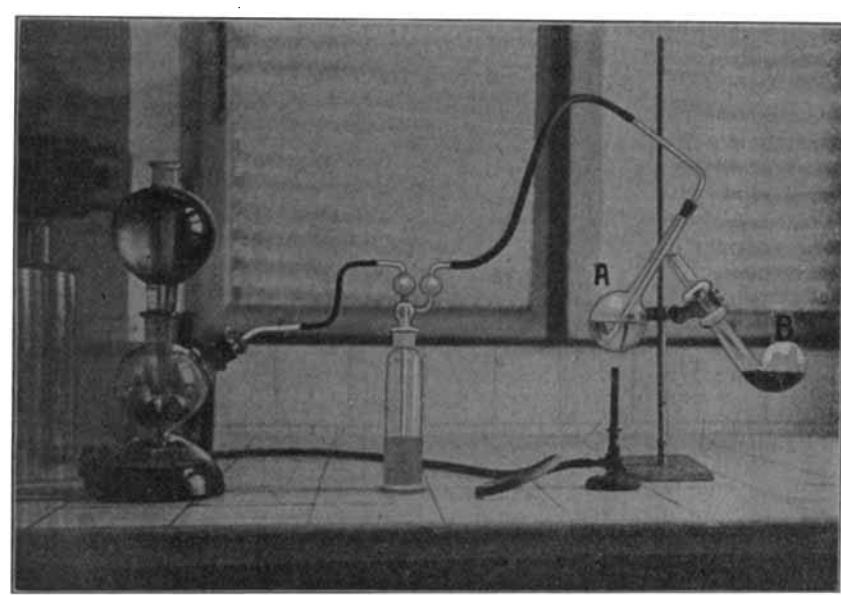
Nr.	Q	Q'	Q - Q'	angewandt Na ₂ S ₂ O ₆ · 2H ₂ O	% S ₂ O ₆ gef.	% S ₂ O ₆ ber.
1.	97,90	51,05	46,85	0,4930	66,24	
2.	48,95*	19,90	29,05	0,3056	66,13	
3.	"	18,40	30,55	0,3210	66,19	
4.	"	21,55	24,00	0,2890	65,95	
5.	"	16,05	31,90	0,3364	66,11	
6.	"	15,50	33,45	0,3524	66,02	
7.	"	21,00	27,95	0,2939	66,14	
8.	"	8,00	40,95	0,4320	65,94	
					66,09	66,12
*) Mittel aus 4 Bestimmungen					Mittelwert	

Der Mittelwert von acht Versuchen liegt um 0,03% unter dem aus der Gewichtsanalyse berechneten Wert für S₂O₆ und die größte Abweichung vom berechneten Wert beträgt – 0,18% nach unten und + 0,12% nach oben. Die Mehrzahl der titrimetrisch gefundenen Zahlen unterscheidet sich von der theoretischen Zahl nur um wenige 1/100 %. Diese Fehler sind im Ablesen der Meßgeräte begründet.

Zum Schlusse möchten wir noch einen kleinen Hinweis darauf geben, wie es wohl möglich sein kann, die in vorliegender Arbeit beschriebene maßanalytische Methode auch dann anzuwenden, wenn es sich um ein Gemisch von Dithionsäure mit anderen Säuren des Schwefels handelt, insbesondere dann, wenn die Dithionsäure als beständiges Alkalosalz vorliegt. Die meisten anderen Säuren des Schwefels, außer Schwefelsäure, die überhaupt nicht stört, lassen sich bereits in der Kälte durch Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegen, während das Natriumdithionat hierbei keine schnellverlaufende Änderung erfährt. Sie lassen sich auch meist in alkalischer Lösung durch Oxydationsmittel, wie etwas Wasserstoffsuperoxyd, zu Sulfat oxydieren, während auch hier das Dithionat, wie eingangs erwähnt, vollkommen beständig ist. Einige Vorversuche zeigten, daß es möglich ist, auf Grund dieser Beobachtungen ein Trennungsverfahren zu gründen⁹⁾.

[A. 65.]

⁹⁾ Hierüber wird der erstere von uns später berichtet.



einem gemessenen Volumen Jodlösung gefüllt war und durch Eiswasser gekühlt werden konnte. Die Ausführung des Versuchs geschah folgende Weise:

⁸⁾ Vgl. F. 3note 4 S. 198 und J. Meyer, Ber. 34, 3606 [1902].