

nute, betrug, regelt bei dem lungenautomatischen Gerät die Lunge des Arbeitenden selbst die Zufuhr.

Bemerken möchte ich noch, daß man von der Nasenatmung ganz abgekommen ist und auch bei dem neuen Gerät mit Helm die Nase durch eine Klemme abschützt, während die Zu- und Abfuhr der Atemluft durch ein Mundstück erfolgt. Der Grund für diese Abänderung ist der verhältnismäßig große schädliche Raum in der Gesichtsmaske, die eine Anreicherung an Kohlensäure in solchem Maße zur Folge haben kann, daß der Träger Schaden erleidet.

Bei dem Gastaucher der Inhabad-Gesellschaft dient der Atmungssack nicht mehr als solcher, sondern lediglich als Ausgleicher für die Atemstöße. Er steht daher nicht mehr mit dem Atmungsstromkreis, sondern mit der Außenluft in Verbindung und konnte ganz in das Innere des Gerätes eingebaut und so vor jeder Beschädigung geschützt werden. Eine automatische Dosierung des Sauerstoffs findet nicht statt.

Ich wäre damit am Ende meiner Ausführungen angelangt. Im Rahmen eines Vortrages konnte ich Ihnen natürlich nur in großen Zügen und Umrissen und in Ausschnitten die Giftgefahren der chemischen Industrie und ihre Verhütung schildern. Es ist ein großes, hochinteressantes Gebiet, das wir im Fluge durchstreift haben, und das in gleicher Weise den Gewerbehygieniker, den Arzt und den Chemiker zu weiterer Arbeit und Forschung reizen muß. Sollten Ihnen durch meine Ausführungen Anregung zum Tieferschürfen gegeben worden sein, wäre der Zweck und das Ziel meines Referates erreicht.

[A. 235.]

## Die Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und  
Dipl.-Ing. EDMUND FUCHS.

Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule  
Breslau.

(Eingeg. 13.11. 1924.)

Schwefelchlorür wird in der Technik in großen Mengen hergestellt, Hauptabnehmer ist in Friedenszeiten die Kautschukfabrikation, die das Erzeugnis zur Vulkanisation verbraucht. Im Kriege wurden auch große Mengen zur Herstellung des sogenannten Senfgases verwendet. Nach dem Kriege stockte der Absatz dieses Erzeugnisses so, daß die Frage akut wurde, ob es nicht wirtschaftlich sein könne, aus dem vorhandenen Schwefelchlorür den Schwefel wiederzugewinnen. Die Schwefelausscheidung aus dem Schwefelchlorür kann durch Behandlung mit Wasser geschehen, und zwar geht die Zersetzung nach den Angaben der Lehrbücher in folgender Weise vor sich:



Führt man diese Reaktion aus, so merkt man sehr bald, daß der Ablauf der Reaktion zunächst kein vollständiger ist, und daß in Wirklichkeit die Umsetzung viel komplizierter ist als die obengenannte Formel angibt.

Wir haben diese Verhältnisse etwas näher untersucht.

Schwefelchlorür ist ein dunkelgelbes, an der Luft rauchendes, die Augen reizendes Öl; es löst in der Hitze sowohl Schwefel als auch Chlor in größerer Menge auf. Es besteht theoretisch aus: 47,50 % Schwefel, 52,50 % Chlor. Das von uns verwandte Produkt hatte 47,81 % Schwefel und 52,12 % Chlor. (Nach zweimonatigem Stehen 50,05 % Schwefel und 49,75 % Chlor.)

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Etwa 0,3 g Substanz wurden in einem Glaskügelchen eingeschmolzen,

dieses wurde in eine 300 ccm fassende Stöpselflasche gegeben, welche 15 ccm rauchende Salpetersäure und etwas Silbernitrat enthielt, und durch Schütteln das Kügelchen zertrümmert. Dann wurde auf dem Wasserbade erwärmt, das Chlorsilber und die Glassplitter abfiltriert, aus dem Filtrat die Salpetersäure vertrieben und die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Das Chlorsilber wurde in Ammoniak gelöst und aus dem Filtrat mit Salpetersäure wieder ausgefällt.

Um einen Einblick in die Umsetzung des Schwefelchlorürs mit Wasser zu bekommen, wurde eine gewogene Menge Schwefelchlorür mit Wasser durch Schütteln zersetzt, und zwar wurde eine etwa ein Liter fassende Flasche, die mit einem Steigrohr versehen war, mit der Substanz und einer bestimmten Wassermenge beschickt und bei Zimmertemperatur auf einer Schüttelmaschine eine gewisse Zeit geschüttelt. Dann wurde 1 ccm zur Probe herausgenommen, mit Wasser stark verdünnt, etwas Salpetersäure hinzugegeben, um die schweflige Säure und eventuell entstandene Polythionate zu zerstören, und die entstandene Salzsäure mit  $\frac{1}{10}$  Silbernitrat titriert. Nach oben stehender Gleichung bilden sich nämlich für 3 Atome Schwefel 4 Mol Salzsäure und 1 Mol schweflige Säure, letztere entweicht jedoch größtenteils. Man kann also durch Titration der Salzsäure den Grad der Zersetzung bestimmen.

In dieser Weise wurden mehrere Versuchsreihen mit verschiedenen Wassermengen durchgeführt, deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengefaßt sind. Die Tabelle gibt auch den Grad der Zersetzung des Schwefelchlorürs bei verschieden langer Versuchsdauer an.

Tabelle 1.

Zeit	Zersetzungsgrad von 1 Gewichtsteil $\text{S}_2\text{Cl}_2$ mit der					
	6-fachen Wasser- menge	3-fachen Wasser- menge	2-fachen Wasser- menge	1,5-fachen Wasser- menge	1-fachen Wasser- menge	0,5-fachen Wasser- menge
$\frac{1}{4}$ Std.	84,4%	83,8%	76,1%	—	63,3%	—
$\frac{1}{2}$ " "	84,3%	83,7%	75,0%	70,3%	66,5%	37,3%
$\frac{3}{4}$ "	84,6%	—	—	—	—	—
1 "	85,0%	81,8%	74,8%	—	66,8%	38,4%
$1\frac{1}{2}$ "	85,0%	—	—	70,9%	—	—
2 "	85,2%	—	74,7%	—	66,9%	38,7%
3 "	—	81,5%	74,8%	—	66,9%	38,8%
6 "	85,45%	—	—	—	66,8%	38,85%
8 "	85,6%	81,5%	—	—	66,8%	38,85%
16 "	—	—	—	—	—	38,85%
20 "	—	—	—	—	—	38,84%

Die zweite Spalte der Tabelle zeigt, daß bei Verwendung der sechsfachen Wassermenge die Umsetzung in der ersten Viertelstunde schon 84,4 % beträgt, daß sie aber auch nach acht Stunden nicht viel besser ist und nur 85,6 % erreicht. Bei andern Reihen geht die Umsetzung sogar mit der Dauer scheinbar ein wenig zurück; dieser Rückgang ist jedoch auf das Entweichen kleiner Mengen von Salzsäure zurückzuführen.

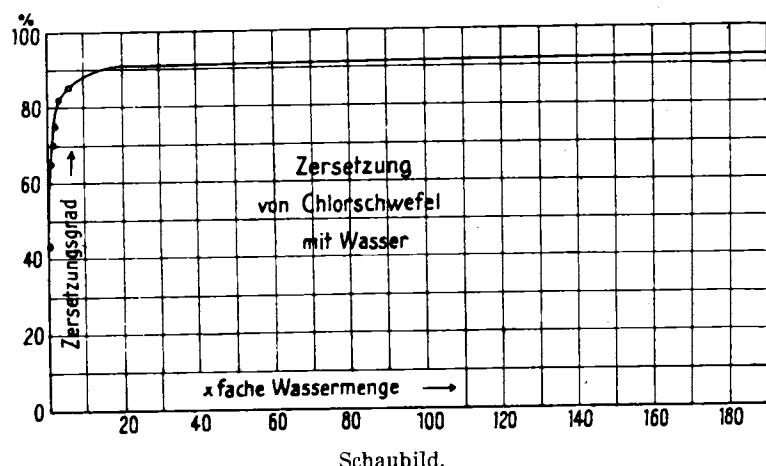
Wie sich aus der Tabelle weiter ergibt, nimmt die Zersetzung mit abnehmender Wassermenge ab. Auffällig ist der starke Abfall, d. h. die geringe Umsetzung in der letzten Spalte bei Verwendung von nur  $\frac{1}{2}$  Gewichtsteil Wasser. Da bei dieser Versuchsreihe ein stärkeres Entweichen von Salzsäure beobachtet wurde, so muß notwendigerweise die Titration der Lösung einen zu geringen Umsetzungsgrad ergeben haben. Das Entweichen von Salzsäure findet darin seine Erklärung, daß die geringe verwendete Wassermenge nicht mehr ganz imstande ist, die bei der Reaktion entstehende Salzsäure aufzunehmen, da ja 1 g Wasser bei  $15^\circ$  nur 0,43 g löst. Wir haben dann bei einem siebenstündigen Versuche die entweichende Salzsäure aufgefangen und zu der der Lösung hinzugefügt, damit steigt der aus der Salzsäure berechnete Zersetzunggrad von 39 auf 43,5; der Salzsäuregehalt der Lösung würde somit 46,45 % betragen haben; da aber eine so hohe Konzentration nicht möglich ist, so mußten etwa 3,5 % Salzsäuregas entweichen.

Aus der Tabelle läßt sich weiter entnehmen, daß jedenfalls mit größeren Wassermengen als 6 : 1 noch bessere Umsetzungsverhältnisse zu erzielen sein müßten. Es wurden deshalb einige weitere Versuche angestellt, bei denen verschiedene Schwefelchlorürmengen mit 1 Liter Wasser zersetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Gewichtsteil S <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	Gewichtsteil H <sub>2</sub> O	Umsetzung %
1	250	93,9
1	300	93,75
1	500	92,35
1	625	93,68

Die Gesamtergebnisse der beiden Tabellen sind in Tabelle 3 zugleich mit den Salzsäurekonzentrationen ein-



getragen. Ebenso zeigt das Schaubild in graphischer Darstellung die Zersetzung des Schwefelchlorürs in Abhängigkeit von der Wassermenge.

Tabelle 3.

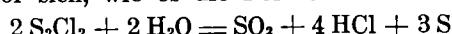
Gewichtsteil S <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	Gewichtsteil H <sub>2</sub> O	Umsetzung %	Stärke der gebildeten Salzsäure in %
1	625	93,68	0,074
1	500	92,35	0,092
1	300	93,75	1,554
1	250	93,90	1,82
1	6	85,0	7,41
1	3	82,5	14,2
1	2	75,0	19,4
1	1,5	70,6	25,1
1	1	64,8	32,2
1	0,5	43,5	46,45 bzw. 43,0

Es entsteht nun die Frage, warum ist auch mit noch so großen Wassermengen die Zersetzung nicht über 94 % hinauszubringen? Der erste Gedanke ist natürlich der, daß es sich um die Einstellung eines Gleichgewichts handelt. Bis zu gewissem Grade trifft das jedenfalls auch zu. Die entstehende Salzsäure wirkt der völligen Zersetzung im Schwefelchlorür entgegen. Das beweist folgender Versuch: Es wurde genau wie vorher das Schwefelchlorür im Verhältnis 1 : 6 zersetzt, aber nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer etwa doppelt normalen Salzsäure. Diese von vornherein vorhandene Salzsäure drückte die Umsetzung sofort etwas herunter. Es wurden nach einer halben Stunde 67,1 %, nach sieben Stunden 67,8 % zersetzt, während derselbe Versuch mit reinem Wasser 85 % Umsetzung geliefert hatte.

Es treten nebenher aber auch andere Störungen auf. Zunächst war aufgefallen, daß die abgeschiedenen Schwefelteilchen oft knollig zusammengebaut waren; die

Kugeln waren außen hellgelb wie Schwefel, innen aber dunkelgelb. Der abgeschiedene Schwefel umhüllt also Schwefelchlorürteilchen und schützt sie vor weiterem Angriff. Außerdem aber löst auch das Schwefelchlorür Schwefel auf, und dieser schwefelhaltige Chlorschwefel verhält sich dann gegen Wasser etwas anders wie reines S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Zum Beweis wurde Chlorschwefel mit etwas Schwefel vermischt und dann ebenfalls im Verhältnis 1 : 6 mit Wasser zersetzt. In fünf Stunden konnten von der angewandten Menge nur 78,3 % zur Zersetzung gebracht werden, während der Versuch mit reinem Schwefelchlorür und Wasser 85 % ergeben hatte.

Weiter wurde beobachtet, daß bei der Zersetzung mit Wasser immer kleine Mengen Schwefelwasserstoff auftreten und nur eine verhältnismäßig geringe Bildung von schwefriger Säure stattfindet. Durch die Reaktion der beiden Gase aufeinander würde dann die Bildung von Polythionsäuren gegeben sein. Die Zersetzung von Schwefelchlorür geht in Wirklichkeit also sicher nicht so einfach vor sich, wie es die Formel

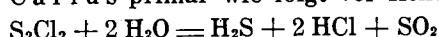


verlangt. Diese Verhältnisse wurden weiter verfolgt.

Carius<sup>1)</sup> hat sich schon 1858 mit diesen Dingen beschäftigt. Er hat allerdings in erster Linie sein Augenmerk auf die Einwirkung von organischen Stoffen auf Schwefelchlorür gelenkt. Nach seiner Meinung reagiert z. B. Alkohol mit Schwefelchlorür wie folgt:



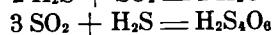
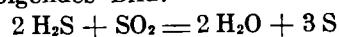
Das entstandene Chlorthionyl wirkt dabei sofort auf das Merkaptan, eventuell auch auf neuen Alkohol, es entstehen Salzsäure, schweflige Säure, Schwefel, Äthylsulfit, Chloräthyl und vielleicht auch äthylschweflige Säure. Nimmt man nun an, daß dem Alkohol (seiner Konstitution nach) das Wasser, dem Merkaptan der Schwefelwasserstoff entspricht, so müßte sich bei der Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser neben Salzsäure und schwefriger Säure auch Schwefelwasserstoff bilden; Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff können aber nicht nebeneinander bestehen, sie reagieren miteinander unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Thionsäuren; dabei wird der Schwefelwasserstoff verbraucht und man kann ihn nicht mehr vollständig nachweisen. Die Umsetzung von Schwefelchlorür mit Wasser geht also nach Carius primär wie folgt vor sich:



Gegen diese Ansicht von Carius wandte sich vor allen Dingen Debuss<sup>2)</sup>. Er nahm an, daß kolloidaler Schwefel mit schwefriger Säure Polythionsäuren bilde.

Bei unseren Versuchen wurde ebenfalls stets das Auftreten von Schwefelwasserstoff beobachtet, und seine Menge wurde durch Auffangen in Cadmiumlösung und Überführung in Schwefelkupfer oder Kupferoxyd bestimmt. Ebenso bildeten sich Polythionsäuren. Auch nach unserer Ansicht bildet sich ganz wie Carius angegeben, zuerst primär Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Salzsäure, und dann reagieren Schwefelwasserstoff und schweflige Säure aufeinander unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Polythionsäuren.

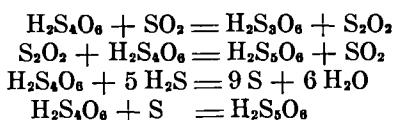
Debus macht sich von der Entstehung der Polythionsäuren folgendes Bild:



auf die so entstandene Tetrathionsäure wirkt sowohl Schwefeldioxyd wie Schwefelwasserstoff ein.

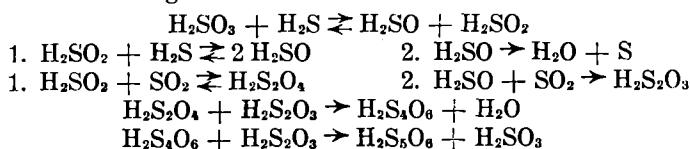
<sup>1)</sup> Ann. Chim. 106, 825 [1858].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. 244, 76 [1888].

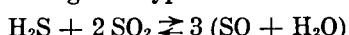


Auch aus kolloidalem Schwefel und Schwefeldioxyd soll die hypothetische Verbindung  $\text{S}_2\text{O}_2$  entstehen, die sich dann zu Pentathionsäure kondensiert.

Nach Heinze<sup>3)</sup> verläuft die Bildung der Polythionsäure wie folgt:



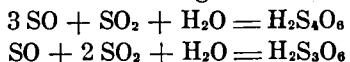
Nach Riesenfeld und Feld<sup>4)</sup> entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd als Zwischenverbindung das hypothetische Schwefelmonoxyd:



dieses polymerisiert sich in saurer Lösung nach:



Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefeldioxyd bildet die Zwischenverbindung Tetra- und Trithionsäure:



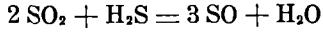
Durch Schwefelwasserstoff wird die Zwischenverbindung zu Schwefel reduziert:



Raschig<sup>5)</sup> nimmt ebenfalls an, daß bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure zuerst das labile Schwefelmonoxyd entsteht:



und daß sich 5 Moleküle von diesem zu einem Mol Pentathionsäure zusammenschließen. Nach Raschigs Ansicht besteht aber eine Umsetzung



nicht. Auch baut sich nur die Pentathionsäure direkt aus SO auf, nicht aber die Tri- und Tetrathionsäure; diese sind Zersetzungprodukte der Pentathionsäure.

Über welche Zwischenstufen die Polythionsäuren nun wirklich entstehen, soll uns hier nicht beschäftigen, Tatsache ist jedoch, daß auch sie in unserem Falle auftreten. Wir haben nun versucht, genauer zu bestimmen, in welcher Form der Schwefel sich bei der Zersetzung von Schwefelchlorür ausscheidet und in gelöster Form wiederfindet. Bei der Bestimmung der verschiedenen Polythionsäuren nebeneinander haben wir uns in der Hauptsache an die Untersuchungen von Riesenfeld und Feld gehalten, auf die hier nur verwiesen werden kann<sup>6)</sup>. Der Gang der Untersuchung war etwa folgender: Eine kleine in ein Glaskügelchen eingeschmolzene Menge Schwefelchlorür wurde in eine mit 800—900 ccm Wasser beschickte 2-Liter-Flasche gegeben, das Kügelchen zertrümmert, die verschlossene Flasche eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt, der Schwefelwasserstoff über der Lösung durch Cadmiumacetat geleitet und bestimmt. Dann wurde der Flascheninhalt filtriert. Der auf dem Filter zurückbleibende, mit etwas unzersetztem Schwefelchlorür vermischt Schwefel wurde dann bei

<sup>3)</sup> J. prakt. Ch. 99, 109 [1919].

<sup>4)</sup> Z. anorg. Ch. 119, 225 [1921].

<sup>5)</sup> Schwefel- und Stickstoff-Studien. 1924, S. 284.

<sup>6)</sup> In dem nach Abschluß dieser Arbeit erschienenen Buche von Raschig: Schwefel- und Stickstoff-Studien 1924, hat der genannte Autor noch eine andere Methode der Bestimmung der drei Polythionsäuren angegeben (S. 292).

Siedehitze längere Zeit zur Zersetzung der Chlorschwefelreste mit Wasser behandelt, auf 100 ccm aufgefüllt, der entstandene Chlorwasserstoff und die Schwefelsäure bestimmt und der Hauptmenge im Filtrat 1 hinzugerechnet. Der in Lösung befindliche kolloidale Schwefel konnte durch Zugabe von größeren Mengen Chlorkalium in einigen Stunden völlig ausgeflockt und bestimmt werden. Es konnte so die Menge des abgeschiedenen Schwefels, des kolloidalen Schwefels, des Schwefels im Schwefelwasserstoff und die Summe des Polythionatschwefels leicht festgelegt werden. Die Gesamtsumme des Schwefels wurde bis auf 99,7—99,9 % wiedergefunden. Nun blieb nur noch übrig, die Art und Menge der verschiedenen Polythionsäuren nebeneinander zu bestimmen. Hierzu wurde in verschiedenen Proben festgestellt:

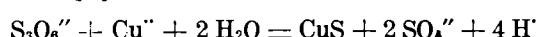
1. Die Acidität mit  $1/10\text{-n. NaOH}$ .
2. Die freie Schwefelsäure.
3. Die Schwefelsäure, welche die schweflige Säure liefert hat (durch Titration mit Jod in saurer Lösung).
4. Die Salzsäure der nicht ausgeflockten Lösung.

Zieht man von der Gesamtacidität die der Schwefelsäure, der schwefligen Säure und der Salzsäure entsprechenden Mengen ab, so bleibt ein Rest, der dem Säuregehalte der verschiedenen Polythionsäuren entspricht. Qualitativ war von Polythionsäuren die Anwesenheit von Tri-, Tetra- und Pentathionsäure festgestellt. Die Bestimmung der einzelnen Anteile dieser drei Polythionsäuren machte aber einige Schwierigkeiten. Die Bestimmung der Trithionsäure mit Kupfersulfat nach Riesenfeld und Feld in saurer Lösung erwies sich als unbrauchbar; in neutraler Lösung waren die Ergebnisse besser, aber auch noch sehr schwankend. Kurtenacker und Fritsch<sup>7)</sup>, ebenso Förster und Hornig<sup>8)</sup> hatten schon festgestellt, daß die Methode von Riesenfeld und Feld nur in reinen Trithionatlösungen richtige Werte gibt, in Gegenwart anderer Polythionate aber versagt, da diese auch beim Kochen von Kupfersulfat angegriffen werden. Für die nachstehenden Berechnungen sind einige unter sich stimmende Werte für die Trithionsäure ausgewählt worden, die auch in die Gleichungen gut passen.

Zur Bestimmung der Polythionsäuren waren folgende Einzelbestimmungen auszuführen:

1. Die Polythionsäuren sind nach Hertlein starke zweibasische Säuren, man kann sie also mit Alkali und Methyldioxytitrieren. Der Alkaliverbrauch ergibt die Gesamtsäure der Polythionsäuren.

2. Die Trithionsäure bestimmt man, indem man eine abgenessene Menge der Lösung neutralisiert, mit überschüssigem Kupfersulfat versetzt und längere Zeit im Sieden erhält. Das abgeschiedene Schwefelkupfer wird abfiltriert (und das Filtrat nochmals erhitzt, ob es sich noch trübt) und als Kupferoxyd zur Wägung gebracht.  $1 \text{CuS} = 1 \text{S}_3\text{O}_6''$ .



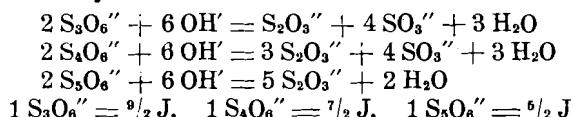
3. Der Gesamtschwefel wird in alkalischer Lösung durch Oxydation der Polythionsäuren mit Brom bestimmt.

4. Die Polythionate bestimmt man dadurch, daß man die Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt, zehn Minuten kocht und nach dem Abkühlen in eine angesäuerte überschüssige  $1/10\text{-n. Jodlösung}$  fließen läßt, deren Überschuß mit Thiosulfat zurückgenommen wird.

<sup>7)</sup> Z. anorg. Ch. 121, 335 [1922].

<sup>8)</sup> Z. anorg. Ch. 125, 102 [1922].

Durch Kochen mit überschüssigem Alkali gehen nämlich die Polythionate in Thiosulfat und Sulfit über.



Die Bestimmungen 1—4 geben nun vier Werte zur Be- stimmung der drei Polythionsäuren.

Das gesuchte  $\text{S}_3\text{O}_6$  =  $x$ ; gef. Menge CuS nach (2) =  $a$   
 $\text{S}_4\text{O}_6$  =  $y$ ; gef. Menge NaOH nach (1) =  $b/2$   
 $\text{S}_5\text{O}_6$  =  $z$ ; verbr. Menge J nach (4) =  $c$   
 gef. Menge  $\text{BaSO}_4$  nach (3) =  $d$

Es ist nun  $x = a$ ,

$$\begin{aligned} x + y + z &= b/2, \\ \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z &= c, \\ 3x + 4y + 5z &= d. \end{aligned}$$

Durch Kombination von je drei dieser vier Gleichungen kann man die Menge der drei Polythionsäuren nebeneinander ermitteln.

Es ergaben sich nun z. B. für 1,5993 g  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nach (1) für die Aciditätsbestimmung 44,25 ccm  $1/10\text{-NaOH}$ , (2) für das Trithionat 0,0320 g  $\text{CuO}$ , (3) für den Gesamtschwefel 1,9518 g  $\text{BaSO}_4$ , (4) für die Polythionate 62,26 ccm  $1/10\text{-J}$ .

Von diesen Zahlen sind aber noch abzuziehen: von (1) die für die freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbrauchte NaOH, bleibt 37,62 ccm  $1/10\text{-NaOH}$ , (3) der der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  entsprechende S, bleibt 1,8752 g  $\text{BaSO}_4$ , (4) die für die  $\text{H}_2\text{SO}_3$  verbrauchten ccm  $1/10\text{-J}$ , bleibt 60,70 ccm  $1/10\text{-J}$ .

Danach ergeben sich nun für die drei Polythionsäuren folgende Werte:

$$\begin{aligned} x &= 0,4026 \text{ Millimol.} \\ x + y + z &= 1,881 \text{ Millimol.} \\ \frac{1}{2}x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z &= 6,07 \text{ Millimol.} \\ 3x + 4y + 5z &= 8,033 \text{ Millimol.} \end{aligned}$$

Danach ist

$$\begin{aligned} x &= 0,4026 \text{ Millimol} = 0,0782 \text{ g Trithionsäure,} \\ y &= 0,5668 \text{ Millimol} = 0,1282 \text{ g Tetrathionsäure,} \\ z &= 0,9116 \text{ Millimol} = 0,2355 \text{ g Pentathionsäure.} \end{aligned}$$

Das Gesamtergebnis der Schwefelverteilung eines mit Wasser völlig zersetzen Schwefelchlorürs ist dann folgendes: In 1,5993 g Schwefelchlorür sind vorhanden 0,8003 g S. Es wurden nach der Zersetzung wiedergefunden als:

Abgeschiedener Schwefel . . . . .	0,2384 g	= 29,80 %
Kolloidaler Schwefel . . . . .	0,2811 g	= 35,14 %
Schwefel in der Trithionsäure . . . .	0,0387 g	= 4,84 %
Schwefel in der Tetrathionsäure . . .	0,0727 g	= 9,09 %
Schwefel in der Pentathionsäure . . .	0,1461 g	= 18,26 %
Schwefel in der vorh. $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . .	0,0080 g	= 1,00 %
Schwefel in der vorh. $\text{H}_2\text{SO}_3$ . . . .	0,0025 g	= 0,31 %
Schwefel im Schwefelwasserstoff . . .	0,0046 g	= 0,57 %
	0,7921 g	= 99,01 %

Aus dieser Feststellung der wirklich eintretenden Umsetzung bei der Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser ergibt sich, daß auch bei sehr großen Wassermengen (etwa 650 : 1) doch nur etwa 30 % des vorhandenen Schwefels als abfiltrierbarer Schwefel erhalten werden, daß aber noch weitere 35 % in kolloidaler Form vorhanden sind, die leicht durch Zusatz eines Neutral- salzes ausgeflockt werden können. Damit sind aber doch nur direkt 65 % des Schwefels wiedergewinnbar.

Die Menge der bei der Zersetzung entstehenden Salzsäure gibt zwar, wenn mehr Wasser wie 1 : 1 verwandt wird, den Grad der Zersetzung des Schwefel-

chlorürs an, Zersetzung ist aber hier nicht gleichbedeutend mit Menge des gewinnbaren Schwefels, da sich noch etwa 32 % des Schwefels in Form von Polythionsäuren in Lösung befinden. Wie die anfangs angegebenen Versuche mit wechselnden Wassermengen zeigen, wird erst von ungefähr der 4—6 fachen Wassermenge ab die Zersetzung einigermaßen erheblich. Mit weniger Wasser fällt die Ausbeute an gewinnbarem Schwefel noch wesentlich schlechter aus.

[A. 249.]

### Mikroacetylbestimmung.

Von KARL FREUDENBERG und EMIL WEBER.

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.  
 (Eingeg. am 9./11. 1924.)

Bei Acetylderivaten empfindlicher Zucker, Gerbstoffe und ähnlicher Substanzen, die sowohl mit wässrigen Säuren als auch mit Alkalien flüchtige Säuren bilden können, ist die gewöhnliche Acetylbestimmung mit Schwierigkeiten verknüpft. Dem mußten z. B. E. Fischer und M. Bergmann<sup>1)</sup> bei ihren Untersuchungen acetylierter Tannine Rechnung tragen. Diese Schwierigkeiten treten, wie es scheint, weniger stark bei einem Verfahren der Acetylbestimmung auf, das unlängst K. Freudenberg und M. Harder<sup>2)</sup> angegeben haben. Dabei wird die Acetylverbindung in alkoholischer Lösung mit Toluolsulfosäure gekocht, der entstandene Essigäther abdestilliert und nach der Verseifung titriert.

Wir haben diese Bestimmung nun mehr für die Mikroanalyse ausgearbeitet. Nach Abschluß der Versuche haben Fr. Kögell und Y. Y. Postowsky<sup>3)</sup> gleichfalls ein Verfahren zur Mikroacetylbestimmung mitgeteilt, das sich vor dem unsrigen durch die größere Einfachheit der Apparatur auszeichnet. Da aber die Mikroanalyse gewöhnlich von einzelnen geschulten Analytikern aufgeführt wird, und zwar zumeist in Serienversuchen, so fällt die einmalige kostspieligere Anschaffung weniger ins Gewicht als die Kürze der einzelnen Bestimmung; in dieser Hinsicht dürfte unser Verfahren dem der genannten Autoren überlegen sein. Über den Anwendungsbereich der beiden Verfahren wird sich erst später ein Urteil bilden lassen.

Die verwendete Mikroapparatur ist in Fig. 1 skizziert. Bei der Konstruktion war die Vermeidung toten Raumes maßgebend. Die Kolben  $K_1$  nimmt die Substanz zusammen mit der Toluolsulfosäure auf. Der durch ein mit Watte vollgepréßtes Röhrchen  $W$  verschlossene Tropfrichter  $T$  enthält den absoluten Alkohol. Dieser muß von sauren Bestandteilen und Estern gereinigt werden. Man kocht ihn 4 Stunden mit Ätzkalk am Rückflußküller und destilliert darauf ab. Das erste und letzte Viertel des Destillats werden verworfen, und nur die mittlere Fraktion verwendet.

<sup>1)</sup> B. 51, 1760 [1918].

<sup>2)</sup> A. 433, 230 [1923]. In der Zwischenzeit hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei der Makrobestimmung den Kolben  $b$  (S. 232) mit Eis zu kühlen, solange noch Essigäther übergeht. Durch Verlängerung des schräg abwärts gerichteten Glasrohres werden die beiden Kolben weiter auseinandergerückt.

<sup>3)</sup> A. 440, 34 [1924].

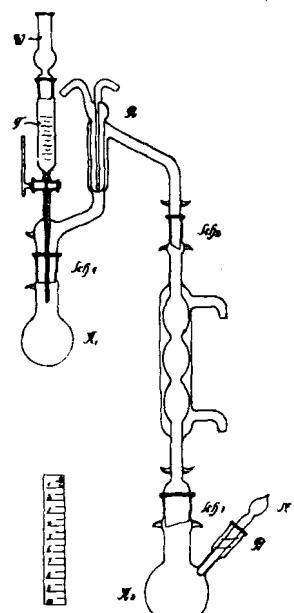


Fig. 1.