

Analytische Untersuchungen.

Die quantitative Bestimmung von Schwefel und Halogenen in verbrennlichen Stoffen.

Von Dr. WOLFGANG GROTE und Dr. HEINZ KREKELER,

Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

(Eingeg. 4. November 1932.)

Das Prinzip der rückschlagsicheren Verbrennung von Brennstoffen im Quarzrohr mit eingeschmolzener Quarzfritte zwecks analytischer Bestimmung des Schwefelgehaltes hat zuerst *W. Grote* im Oktober des Jahres 1929 angewendet, angeregt durch eine Arbeit von *P. Prausnitz* über die Verwendung derartiger Fritten zur Verhinderung des Zurückschlagens entflammter Gasluftgemische¹⁾. Unter Verwendung einer einfachen Vorlage mit Glasfilter oder auch Kugelfüllung schien es möglich, die Methode, die bereits erhebliche Vorteile gegenüber früher gebräuchlichen Schwefelbestimmungsverfahren in Ölen und Teeren besaß, alsbald zu veröffentlichen. Bevor dies jedoch geschah, folgten wir der Aufforderung eines Mitgliedes des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (D. V. M.), Berlin, Unterausschuß 48 B 3 — Schwefel und Korrosion —, und stellten diesem die Methode zur Verfügung²⁾. Das mit eingeschmolzener Quarzfritte versehene Quarzrohr ist seither in einer Reihe von Laboratorien versuchsweise

geren Schwefelgehalten der Verlust durch Nichtabsorption des gebildeten Schwefeltrioxyds eine merkliche Rolle spielt. Mit einem einfachen elektrostatischen Apparat, dessen Verwendung weiter unten beschrieben wird, kann man leicht das in Nebelform verlorengehende Schwefeltrioxyd nachweisen.

In unserem Laboratorium war schon früher eine Abhilfe für diese Verluste vorgeschlagen worden: *K. Fischer* und *W. Heß*³⁾ benutzten Schottische Glasfiltertiegel, um aus dem Gasstrom hinter ihren Absorptionsvorlagen das Schwefeltrioxyd abzufangen. Indessen ist das Arbeiten mit zwei Filtertiegeln und dazugehörigen Trichtern nicht bequem. Erst durch zahlreiche Versuche gelangten wir zu einer völlig handlichen und zuverlässigen Vorlage. Bei der Schottischen Waschflasche mit Glasfilter waren nämlich die Verluste an Schwefeltrioxyd noch immer beträchtlich, weil offenbar der Feuchtigkeitsgehalt der Verbrennungsgase nicht groß genug war, um die SO_3 -Teilchen durch Wasseranlagerung zu vergrößern und dadurch im Filter leichter aggregierbar zu machen⁴⁾. Es genügte auch nicht kräftiges Befeuchten der Verbrennungsgase durch

Waschen mit Wasser vor dem Auftreffen auf die Filterplatte. Es war vielmehr schließlich noch der Kunstgriff erforderlich, in den Schenkel oberhalb der Filterplatte Glaskugeln zu füllen, und zwar über die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit hinaus, um so eine Fortführung zerstäubter Flüssigkeit mit dem Gasstrom zu verhindern.

Mit dieser Apparatur kann man den Schwefelgehalt aller verbrennlichen festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen quantitativ bestimmen. Durch entsprechende Abänderung der Absorptionsflüssigkeit ist es weiterhin möglich, auch die Halogene zu absorbieren und ihre Menge festzustellen. Da die Methode einfach und zuverlässig ist, halten wir sie nicht nur auf dem Gebiete der Analyse von Brennstoffen für einen wesentlichen Fortschritt, sondern empfehlen sie auch allgemein an Stelle der langwierigen und nicht ungefährlichen Carius-Methode.

Die Apparatur besteht aus einem mit Gas auf eine Strecke von etwa 80 mm beheizten Quarzrohr und einer angeschliffenen Absorptionsvorlage⁵⁾. Das Quarzrohr (500 mm Länge, 17 mm lichte Weite) ist etwa in der Mitte mit drei eingeschmolzenen Einsätzen versehen, einer durchbohrten Klarquarzplatte (a) und zwei Quarzfilterplatten (b) und (c) (Abb. 1). Die Klarquarzplatte (a) dient dazu, die brennbaren Dämpfe

⁵⁾ Erdöl u. Teer 5, 83 [1929].

⁶⁾ Vgl. hierzu auch die Arbeiten von *H. Remy* (Ztschr. angew. Chem. 39, 147 [1926]), *H. Gille* (ebenda 39, 401 [1926]) und *E. Schmidt* (ebenda 39, 732 [1926]).

⁷⁾ Die Schliffverbindung hat sich als notwendig erwiesen. In Anlehnung an das Schwefelbestimmungsverfahren *Heslingas* (Chem. Weekblad 22, 98 [1925]) verwendeten wir früher an dieser Stelle Asbestkorken. Durch sie entstanden aber Fehler, da sie bei der Verbrennung entstehendes Wasser und mit diesem Schwefeldioxyd aufnehmen. Überdies war es stets recht schwierig, die unelastischen Asbestkorken dicht einzupassen.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 1066 [1928].

²⁾ Vgl. auch die „Mitteilung“ des Ausschusses 9 — Schmiermittel — im D. V. M., worin gebeten wurde, neue Prüfungsverfahren für Mineralöle dem Ausschuß vor der Veröffentlichung zur kostenlosen Überprüfung zu übergeben. Erdöl u. Teer 6, 593 [1930].

³⁾ Braunkohlenarchiv (Verlag Wilhelm Knapp), Heft 31, 44 (erschienen 17. Januar 1931).

⁴⁾ Revue Pétrolifère Nr. 485, 892 [1932].

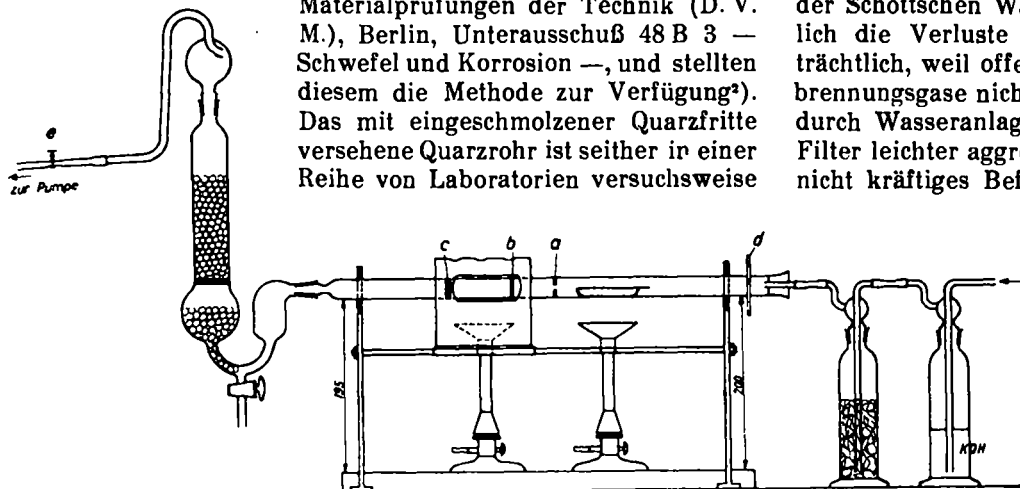


Abb. 1.

in Benutzung genommen worden, wobei es sich für den gedachten Zweck ausgezeichnet bewährt hat. Auf Grund dieser vom D. V. M. veranlaßten Arbeiten veröffentlichten dann *F. Seidenschnur* und *A. Jäppelt* im Einvernehmen mit uns eine Abwandlung der Methode (loses Porzellanfilter statt der Quarzfritte) sowie einen Vorschlag für die Schwefelbestimmung in Benzin⁶⁾. Vor kurzem hat schließlich noch *J. Givaudon* in einem Aufsatz „Le dosage du soufre dans les pétroles“⁷⁾ unser Quarzrohr („l'appareil de Grote“) mit einfacher Vorlage und seine Anwendung beschrieben.

Wir zögerten mit der Veröffentlichung, weil wir feststellten, es genüge nicht, eine zuverlässige und schnelle Verbrennung unserer Öle zu erzielen, sondern es müsse auch eine einwandfreie Absorption sämtlicher Schwefelverbrennungsprodukte gewährleistet werden. Das aber war mit den einfachen, bisher üblichen Absorptionsapparaten nicht möglich, weil auch schon bei gerin-

mit der Luft gut zu mischen sowie ein etwaiges Weiterlaufen flüssigen, noch nicht verdampften Materials zur ersten Filterplatte (b) hin zu vermeiden. Letztere soll ein Zurückschlagen der sich hinter ihr entzündenden Flamme verhindern. Filterplatte (c) hält den bei unvorsichtigem Verbrennen infolge Sauerstoffmangels etwa vorübergehend gebildeten Ruß zurück. Das Quarzrohr ist in einem einfachen Gestell mit ganz geringem Gefälle in Richtung des Luftstromes gelagert. Das Gestell trägt außerdem verschiebbar auf zwei Schienen ein mit Asbest ausgekleidetes Gehäuse, innerhalb dessen die Beheizung des Quarzrohres zwischen den Filterplatten (b) und (c) erfolgt⁹⁾.

Die Absorptionsvorlage enthält eine dicke, feinporige Glasfilterplatte und darunter eine kugelförmige Erweiterung, die z. T. mit Glaskugeln gefüllt ist. Der Raum über der Filterplatte ist zu etwa zwei Dritteln ebenfalls mit Kugeln gefüllt. Die in die Vorlage hineinzugebende Absorptionsflüssigkeit wird etwa hälftig auf diese beiden Räume verteilt. Im unteren Raum findet die Hydratisierung des in den Verbrennungsgasen enthaltenen Schwefeltrioxyds statt. Dieses wird alsdann in der Filterplatte aggregiert. In der über dieser stehenden Flüssigkeit erfolgt endlich die Absorption der letzten Reste von sauren Bestandteilen, wobei die Kugelfüllung, die noch über den Flüssigkeitsspiegel hinausreicht, ein Mitführen vernebelter Flüssigkeitsteilchen mit dem Gasstrom verhindert. — An die Absorptionsvorlage wird mittels weichen Vakuumschlauches angeschlossen, mit deren Hilfe Luft bzw. ein Gemisch von Sauerstoff und Luft bzw. das zu verbrennende Gas und Luft durch die ganze Apparatur gesaugt wird. Klemmschraube (e) dient zur Regulierung des Verbrennungsluftstroms bei gleichmäßig weiterlaufender Luftpumpe. Bei Verwendung einer Wasserstralpumpe ist Zwischenschaltung einer Wulffschen Flasche und — zwischen dieser und der Pumpe — eines kleinen Glasrückschlagventils erforderlich, um Zurücklaufen von Wasser beim Drosseln des Verbrennungsluftstroms zu verhindern.

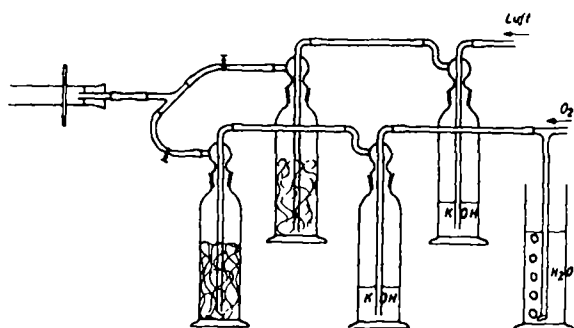


Abb. 2.

Die in das Verbrennungsrohr einzuführende Verbrennungsluft passiert eine Waschflasche mit Kalilauge und eine trockene, mit Glaswolle gefüllte Waschflasche. Bei Analyse schwer verbrennlicher Substanzen, wie z. B. Koks, empfiehlt es sich, dem Luftstrom Sauerstoff beizumischen. (Vgl. Abb. 2.) Mit Hilfe der zwei in die beiden Gasströme eingeschalteten Klemmschrauben ist es leicht, den einen Strom zugunsten des anderen zu drosseln. Es sei davor gewarnt, normal verbrennliche Stoffe mit Sauerstoff oder mit sauerstoffreicher Luft zu verbrennen, da hierbei durch Bildung von Peroxyden und Selbstentzündung der Substanzen Verpuffungen eintreten können.

Bestimmung des Schwefels.

Die Absorptionsvorlage wird mit 50 cm³ 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt, wobei diese je etwa zur Hälfte in den rechten und den linken Schenkel der Vorlage gefüllt wird.

Die Menge des zu untersuchenden Stoffes wird so bemessen, daß bei einem Schwefel-

gehalt von 1 bis mehreren Prozenten 60 bis 100 mg, bei Zehntelprozenten 1 bis 2 g und bei noch kleineren Schwefelgehalten 3 bis 5 g eingewogen werden. Bei Verwendung sehr kleiner Substanzmengen mit hohem Schwefelgehalt gibt man in das Schiffchen nach Beendigung der Einwägung etwa 1 cm³ einer schwefelfreien Substanz, z. B. Paraffinum liquidum, hinein. Die Verbrennung wird dadurch bequemer gestaltet. Es ist dabei natürlich darauf zu achten, daß die Siedepunkte des zu untersuchenden Stoffes und der Beimischung nicht zu weit auseinander liegen.

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen wird nach *Grewe*⁹⁾ der in ein Porzellanschiffchen eingewogene feingepulverte Brennstoff mit der gleichen Gewichtsmenge an Aluminiumgrieß oder Aluminiumspänen überschichtet. Für die Bestimmung des flüchtigen Schwefels allein wird nur der reine Brennstoff eingewogen.

Bei flüssigen Substanzen darf die Einwaage nur dann in einem Schiffchen erfolgen, wenn ihr Siedepunkt oder ihr Siedebeginn über 220° liegt. Niedriger siedende Produkte füllt man zweckmäßig in ein Glasröhrchen ein, nachdem es durch Ausziehen auf einer Seite geschlossen worden ist. In das Quarzrohr passen hierbei Röhrchen bis zu 12 mm äußerem Durchmesser und einer Länge des zylindrischen Teils von 90 mm hinein. Ihr Rauminhalt beträgt also etwa 5 bis 6 cm³, so daß in sie auch bei der Analyse schwefelarmen Benzins eine ausreichende Menge eingewogen werden kann. Die offene Seite des Röhrchens wird nach dem Füllen mit einem kleinen Korken verschlossen. Nach dem Wägen auf einem geeigneten Schiffchen (Nr. 0,4360 der Staatlichen Porzellanmanufaktur, Berlin) wird unmittelbar vor dem Einschieben des Schiffchens in das Quarzrohr das abgeschmolzene Ende der ausgezogenen Capillare abgebrochen und neben das Röhrchen in das Schiffchen gelegt. Das Röhrchen zeigt dabei mit der Capillare in Richtung auf die Filterplatte. Beim allmählichen Erwärmen des Schiffchens verdampft zunächst die Probe durch die geöffnete Capillare. Gegen Ende der Verbrennung verbrennt dann der Korken, der bekanntlich schwefelfrei ist, und öffnet damit das Röhrchen auch von der Rückseite aus, so daß nun auch etwaige Rückstände im Röhrchen restlos verbrennen können.

Gase endlich werden untersucht, indem man sie an Stelle des Sauerstoffs (Abb. 2), selbstverständlich ohne vorherige Waschung, ansaugt und mit den Klemmschrauben für richtige Mischung von Gas und Luft sorgt. Zur Analyse sehr schwefelarmer Gase müssen unter Umständen recht erhebliche Gas-mengen verbrannt werden. In solchen Fällen empfiehlt es sich, einen kleinen Kühler aus Jenaer Glas zwischen Quarzrohr und Vorlage zu schalten oder die Vorlage selbst oberhalb der Filterplatte mit einem Kühlmantel zu versehen.

Das fertig beschickte Schiffchen wird alsdann in das Quarzrohr bis auf 1 bis 3 cm Entfernung von der durchlochten Quarzplatte (a) eingeschoben und das Quarzrohr mittels des Korkens geschlossen, der das Anschlußröhrchen zu den Luftwaschflaschen trägt. Der Korken ist durch eine auf das Quarzrohr geschobene Asbestplatte (d) gegen Hitzeeinwirkung geschützt. Nun ist der Brenner unter der Mitte des Quarzrohres zu entzünden, wobei darauf zu achten ist, daß nur der Raum, der hinter der ersten Quarzfilterplatte (b) liegt, beheizt werden darf. Schließlich ist dann noch die Vakuumpumpe bei geschlossener Klemmschraube am Schlauch hinter der Absorptionsvorlage anzustellen.

Die Verbrennung geht wie folgt vor sich: Sobald das Quarzrohr zwischen den Filterplatten (b) und (c) rotglühend geworden ist, wird die Klemmschraube (d) hinter der Absorptionsvorlage langsam etwas geöffnet.

⁹⁾ Quarzrohr und Absorptionsvorlage werden von Schott & Gen. in Jena hergestellt. Ein passender Ofen dazu kann durch die Firma Dr. H. Göckel, Berlin, geliefert werden.

⁹⁾ Bericht Nr. 45 des Chemikerausschusses beim Verein deutscher Eisenhüttenleute, S. 2 [1925]. (Verlag Stahleisen, Düsseldorf.)

bis durch die Luftwaschflasche und durch die Absorptionsvorlage einzelne Luftblasen (etwa 3 in der Sekunde) durchperlen. Dann wird das die Probe enthaltende Schiffchen mit ganz kleinem Brenner, am vorderen Ende beginnend, beheizt. Mit allmählich eintretender Verdampfung der Substanz wird nun bald auf der Rückseite der ersten Quarzfilterplatte (b) ein blaues Flämmchen auftreten. Sobald es größer wird, muß durch allmähliches Öffnen der Klemmschraube (d) der Luftstrom derart gesteigert werden, daß absolut rußfreies Verbrennen stattfindet. Man hat die beiden Variablen, Beheizung des Schiffchens und Regulierung des Luftstroms, in Kürze derart in der Hand, daß man mit recht erheblicher Flammengröße im Rohr anstandslos arbeiten kann. Der Luftstrom durchstreicht dann natürlich den Ofen mit vollster Stärke. Vergleichende Versuche haben ergeben, daß dabei ein Verlust an sauren Bestandteilen durch Nichtabsorption nicht zu befürchten ist.

Die Verbrennung, deren Dauer 5 bis 10 min beträgt, endet, indem man mittels der Klemmschraube (d) den Verbrennungsluftstrom langsam wieder bis auf wenige Luftblasen drosselt, während man gleichzeitig etwaige Kondensate zwischen Schiffchen und erster Filterplatte vorsichtig mit einem Brenner verdampft. Schließlich wird das Quarzrohr hinter der zweiten Filterplatte (c) bis zum Schliff hin durch Fächeln mit einer Flamme ziemlich kräftig erwärmt, damit die geringe SO_3 -Haut, die sich auf der Innenoberfläche des Quarzrohres niederschlägt, in die Absorptionsvorlage hinübergetrieben wird.

Die Verbrennung fester Brennstoffe erfolgt sinngemäß. Nur wird bei ihnen nach beendeter Verschmelzung der Substanz zwecks Beschleunigung der Verbrennung des Koksrückstandes der Verbrennungsluft noch Sauerstoff zugemischt. (Vgl. Abb. 2.) In diesem Stadium der Verbrennung verglüht natürlich der Koks im Schiffchen selbst.

Die Analyse wird beendet, indem man nach Abstellen der Pumpe die Absorptionsvorlage entleert, zweimal mit destilliertem Wasser gut ausspült und den Gehalt der so gewonnenen Lösung bei Schiedsanalysen gravimetrisch als BaSO_4 , sonst durch Titration bestimmt. Das Entleeren und Spülen der Vorlage gelingt leicht, wenn man abwechselnd an den einen oder anderen Schenkel ein kleines Gummi- oder Metallgebläse ansetzt und mit dessen Druck die Flüssigkeit durch die Filterplatte hindurchdrückt. Für titrimetrische Bestimmung ist Verwendung von säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd (z. B. aus säurefreiem Perhydrol von Merck) als Absorptionsflüssigkeit Vorbedingung¹⁰⁾. Titriert wird mit $1/10$ -normaler Na_2CO_3 -Lösung (z. B. aus Fixanallösungen von de Haën. Die konzentrierte Na_2CO_3 -Lösung in Ampullen hat gegenüber Kalilauge den Vorteil, sich nicht durch Angriff des Glases in ihrer Konzentration zu ändern). Die Genauigkeit des Titrierens kann durch Verwendung von in $1/20$ cm³ geteilten Büretten, möglichst auch mit Nullpunkteinstellung erhöht werden. Als Indikator dient Methylorange. $1 \text{ cm}^3 \text{ } 1/10 \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,001 \text{ g S}$.

Bei Verbrennung von Produkten, die größere Mengen Stickstoff enthalten, ist zu beachten, daß beim Titrieren Fehler entstehen können, indem HNO_2 und HNO_3 zu großen Gehalt an Schwefel vortäuschen können. Hierauf haben auch schon Sielisch und Sandke¹¹⁾ aufmerksam gemacht. In solchem Falle kann die H_2SO_4 , wenn nicht gravimetrische Bestimmung vorgezogen wird, durch

Titration nach Raschig mit Hilfe von Benzidin-Chlorhydrat mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt werden.

Beleganalysen zur Schwefelbestimmung.

	Ber.	Gef.
Thionaphthol	20,0%	19,8%; 19,9%; 19,9%
Thiophenol	29,1%	28,9%; 28,8%; 28,9%
Sulfonal	28,1%	28,1%; 28,0%; 27,9%
Naphthalin-2-monosulfosaures Ammonium	14,2%	14,0%; 14,0%; 14,1%
Schwefel, krist. . . .	100,0%	100,0%; 100,1%; 100,0%

Die Schwefelsäurebestimmung erfolgte gravimetrisch als BaSO_4 , und zwar unter Verwendung von Porzellanfiltertiegeln A 1 der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin. Kontrolle der Filtertiegelmethode durch Bestimmung des Gehalts von 50 cm³ $1/10$ normaler H_2SO_4 von Kahlbaum:

Ber.: 0,2452 g. Gef.: 0,2454 g; 0,2454 g.

Die Überlegenheit unserer Vorlage gegenüber einer einfachen und nur mit einer gewöhnlichen Filterplatte versehenen Vorlage bei Verwendung zur Absorption von Gasen, die Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd enthalten, geht aus folgender Vergleichsverbrennung einwandfrei hervor.

	Unsere Vorlage	Einfache Vorlage mit Filterplatte
Schwefel, krist.	100,0%	97,0%; 96,9%

Bei Verwendung einfacher Vorlagen zur Schwefelbestimmung kann man, wie z. B. in diesem Falle, mit bloßem Auge die durch sie unbehindert hindurchgehenden SO_3 -Nebel sehen.

Füllt man das Ende unseres Quarzrohres in Anlehnung an manche Autoren, die zur Analyse schwefelhaltiger Produkte in ihr Verbrennungsrohr Platindraht oder Platinschnitzel laten, mit Platinasbest, so erkennt man bei Durchführung einer Analyse sogleich, daß mehr Schwefeltrioxydnebel in den Verbrennungsgasen enthalten sind. Eine unter diesen erschwerten Bedingungen ausgeführte Untersuchung zeigte folgendes Ergebnis:

	Ber.	Unsere Vorlage	Einfache Vorlage mit Filter
Thionaphthol	20,0%	19,9%; 20,2%	19,0%; 19,1%

Als wir noch nicht so weit waren, mit derartiger Sicherheit alles Schwefeltrioxyd zur Absorption bringen zu können, verwendeten wir, z. T. zur Kontrolle für die Reinheit der von uns benutzten Analysensubstanzen, hinter unserer Absorptionsvorlage einen kleinen elektrostatischen Apparat zur Abscheidung der SO_3 -Nebel. Er ist in Abb. 3 wiedergegeben. Seine Ausführung ist in Anlehnung an technische Apparate und auch an die Apparatur von Berl und Winnacker¹²⁾ derart, daß die zu reinigenden Gase den Apparat von unten nach oben durchstreichen, während die innere Elektrode von oben her in den Apparat eingeführt ist. Die Gase sind also, wenn sie das obere Ende des Apparates erreichen, bereits völlig gereinigt, wodurch vermieden wird, daß sich zwischen der Einführung der inneren Elektrode und dem äußeren Belag innen auf dem Glase eine leitende Flüssigkeitshaut bildet.

Der äußere Belag besteht aus Messingblech, während als innere Elektrode ein Platindraht dient, der auf ein Glasrohr aufgewickelt ist. Das obere Ende der Bewickelung wird dadurch festgehalten, daß der Draht dort eingeschmolzen ist. Auch am unteren Ende des Glasrohres ist der Platindraht eingeschmolzen und steht hier mit Quecksilber in Kontakt, in das von oben her, durch das ganze Glasrohr hindurch, ein kräftiger Messingdraht eintaucht. Auf diese Weise ist eine säurefeste Innenelektrode gebildet, die gleichzeitig genügend fest ist, um nicht in dem ziemlich kräftigen elektrischen Feld an die Wand gezogen zu werden. — Als Stromquelle dient die sekundäre Spannung eines Funkeninduktors mit etwa 35 mm Funkenlänge.

¹⁰⁾ Beachten, daß säurefreie 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung nicht haltbar ist und daher nicht älter als 14 Tage sein sollte.

¹¹⁾ Angew. Chem. 45, 130 [1932].

¹²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 145, 170 [1929].

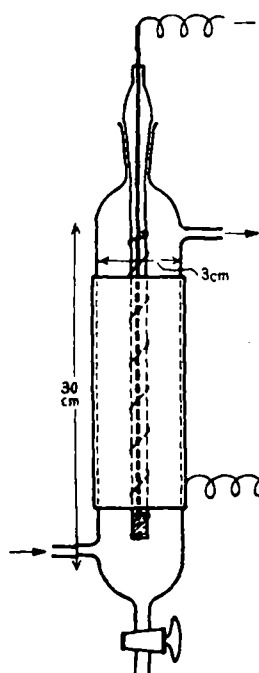


Abb. 3.

Wir haben diese Anordnung, obwohl sie für den endgültigen Analysenapparat schließlich nicht mehr erforderlich war, hier kurz beschrieben, um darauf hinzuweisen, daß sie sich, wenn man nicht unsere Glasvorlage verwenden will oder kann, ausgezeichnet zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Gasen eignet. Die Analyse erfolgt derart, daß man die Gase zunächst durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser schickt, um die SO_2 -Gase durch Beladung mit Wasser elektrostatisch abscheidbar zu machen. Das Gas tritt nunmehr als weißer Nebel in den elektrostatischen Apparat und verläßt ihn vollkommen klar und von SO_2 befreit. Der Inhalt der Waschflasche sowohl wie der des Elektrostaten werden hernach analysiert; bei dem letzteren ist zu berücksichtigen, daß in ihm auch etwas Stickoxyde gebildet

werden. Sein Inhalt darf also nur gravimetrisch oder nach *Raschig* auf H_2SO_4 untersucht werden. Nur wenn man alle Versuche mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit und Dauer ausführt, kann man auch durch einfaches acidimetrisches Titrieren zum Ziel gelangen, indem man nämlich in einem Blindversuch die erforderliche Korrektur ermittelt und dann in Anrechnung bringt.

Wenn nach dieser Methode SO_2 neben SO_3 bestimmt werden soll, so schaltet man vor den Elektrostaten zwei Waschflaschen, von denen die erste mit Jodlösung, die zweite mit Thiosulfatlösung beschickt ist. Der Inhalt der Waschflaschen wird dann nach Beendigung des Versuches nach *Bodenstein* und *Pohl*¹³⁾ nacheinander jodometrisch und acidimetrisch titriert.

Bestimmung der Halogene.

Die Verbrennung der Substanz zwecks Bestimmung der Halogene erfolgt genau wie die schwefelhaltiger Produkte. Der Unterschied besteht in der Füllung der Absorptionsvorlage, die sich auch hier als nützlich erwiesen hat, mit 50 cm³ einer Lösung von acht Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumsulfit in 100 Raumteilen etwa $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge. Von dieser Lösung kommen 25 cm³ auf die Fritte und 25 cm³ in die Kugel unter der Fritte. Das Sulfit dient dazu, etwa entstandenes elementares Halogen oder Sauerstoffverbindungen zu Halogenwasserstoff zu reduzieren¹⁴⁾. Nach der Verbrennung wird der Inhalt der Vorlage quantitativ in ein Becherglas übergeführt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erwärmt, bis kein Schwefeldioxydgeruch mehr wahrzunehmen ist. Dann wird in der Wärme mit 6 cm³ konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das Halogen wird darauf in üblicher Weise als Silbersalz bestimmt. Um Fehler durch Mitwägung des verhältnismäßig schwer löslichen Silbersulfats zu vermeiden, muß der Niederschlag auf dem Filter gut mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgewaschen werden.

Beleganalysen zur Halogenbestimmung.

	Ber.	Gef.
p-Chloranilin . . .	27,8%	27,7%; 27,9%; 27,9%
p-Chlornitrobenzol . .	22,5%	22,6%; 22,6%; 22,4%
α -Chlornaphthalin . .	21,8%	21,9%; 22,0%
2,6-Dichlor-1-amino-4-nitrobenzol . . .	34,3%	34,3%; 34,3%

Wir haben den Herren Prof. Dr. *Gerngroß* und Dr. *Trogus* für einige Analysensubstanzen zu danken, welche sie uns für diese Schwefel- und Halogenbestimmungen zur Verfügung stellten. [A. 1.]

¹³⁾ Ztschr. Elektrochem. 118, 373 [1905].

¹⁴⁾ S. die Methode von *Pringsheim* zur Halogenbestimmung mittels Natriumsuperoxyde in *Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers*. (Verlag Walter de Gruyter & Co., Leipzig u. Berlin.)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs.
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Geh. Hofrat Dr. Dr.-Ing. e. h. G. A. Aufschläger, Hamburg, Aufsichtsratsvorsitzender und früherer Generaldirektor der Dynamit-Aktiengesellschaft, feierte am 9. Februar seinen 80. Geburtstag. — Prof. Dr. Dr. med. h. c. L. Benda, Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, feierte am 30. Januar seinen 60. Geburtstag.

Dr. R. Kunze, Chefchemiker der Deutschen Solvay-Werke A.-G., Bernburg, Abteilung Rheinberg, feierte am 1. Februar sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Gestorben sind: Dipl.-Ing. F. Fleischmann, Technischer Aufsichtsbeamter der Sektion VIII der Berufs-genossenschaft der chem. Industrie Nürnberg, am 29. Januar. — Dr. W. Zisch, Frankfurt a. M., Vorstandsmitglied des Bezirksvereins Frankfurt a. M. des V. d. Ch., im 37. Lebensjahr, vor kurzem.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft.

Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure E. V.

6. Hauptversammlung vom 1. bis 3. Juni 1933 in Köln.

Eröffnung der Ausstellung „Kautschuk“ am 2. Juni. Vortragensanmeldungen bis 15. April, Manuskripteinreichung bis 10. Mai. Näheres durch die Geschäftsstelle, Berlin-Steglitz, Düppelstraße 37.

Deutsche Keramische Gesellschaft E. V.

2. Diskussionsabend am 16. Februar d. J., 17 Uhr, im großen Sitzungssaale der Preussischen Geologischen Landesanstalt, Berlin, Invalidenstr. 44.

Aussprache über „Fabrikationsfehler, ihre Ursachen und Vermeidung“ in der Grob- und Feinkeramik. — Referat des Herrn Dipl.-Ing. G. Helm über „Einige bemerkenswerte Einrichtungen in amerikanischen feinkeramischen Fabriken auf Grund neuerer Veröffentlichungen“.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Handbuch der Chemotherapie. Von Dr. Viktor Fischl, Abteilungsleiter der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, und Prof. Dr. Hans Schloßberger, Mitglied des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem. Erster Teil, Metallfreie organische Verbindungen. Gr. 8°, 365 Seiten. Fischers Medizinische Buchhandlung, Leipzig 1932. Subskriptionspreis RM. 29,—, späterer Ladenpreis RM. 34,—.

Endlich das von jedem chemo-therapeutisch Arbeitenden langersehnte umfassende Handbuch, in Form seines ersten Teiles, bei dem unter „metallfrei“ die Abwesenheit spezifisch wirkender Elemente, also auch von Arsen und von Jod, zu verstehen ist. Über diese wird der zweite Teil berichten. Der vorliegende Band umfaßt: Chlorverbindungen, ungesättigte Fettsäuren, Oxy- und Oxyverbindungen, Aminosäuren, Chinolin-, Chinin-, Emetinderivate und andere Pflanzenstoffe, Farbstoffe, Harnstoffderivate, Menschen- und Affenserum. In vortrefflicher Weise hat der erfahrene Chemiker mit dem erfahrenen Mediziner zusammengearbeitet. Aus beider Gebiete erfährt man das Älteste so-