

# Mikrobestimmung des Schwefels in Metallen, Schlacken, Chrombödern, organischen Stoffen und Gasen

Von Dr. G. GRAUE unter Mitarbeit von A. ZÖHLER

Aus der Technischen Materialprüfungsanstalt der Hüttenwerke Phoenix A.G., Duisburg-Ruhrort

Zur Schwefel-Bestimmung sind zahlreiche, sehr verschiedene Wege vorgeschlagen worden. Es schien daher zweckmäßig, sie zu sichten, günstig Erscheinendes zu kombinieren und so ein Verfahren zu entwickeln, das den Anforderungen der Praxis entspricht. Es wird gezeigt, wie sich sehr kleine Schwefel-Mengen genau und rasch durch elektrolytisch-potentiometrische Titration der Schwefelsäure bestimmen lassen. Diese erhält man durch Einleiten des Schwefeldioxyds, welches beim Verbrennen Schwefel-haltiger Substanzen im Sauerstoff-Strom entsteht, in verdünntes Wasserstoffperoxyd. Ist keine direkte Verbrennung möglich, so wird die Substanz aufgeschlossen, das Sulfat unter speziellen Bedingungen als Bariumsulfat gefällt und dann verbrannt. Beispiele zeigen die Genauigkeit des Verfahrens, welches auch für Makromengen geeignet ist.

Die Bestimmung des Schwefels hat immer wieder Anlaß zu analytischen Entwicklungsarbeiten gegeben. Dabei sind für den Aufschluß und auch für den weiteren analytischen Weg sehr verschiedene Vorschläge gemacht worden. Auffallend ist, wie wenig dabei meist beachtet wurde, daß in der Praxis die Dauer der Analyse eine sehr erhebliche Rolle spielt. So stehen z. B. im Stahlwerk von der Probenahme am Schmelzofen einschließlich der Zeit für das Ausschmieden der Probe, für den Transport zum Labor und für das Fräsen der Stahlspäne bis zur Rückmeldung der Analysenwerte zum Ofen nur etwa 15 min zur Verfügung. Im übrigen wäre es auch aus räumlichen Gründen unmöglich, 100000 Schwefel-Bestimmungen und mehr im Monat mit einer Methode wie etwa der Fällung als Bariumsulfat vorzunehmen. Viel zu wenig wird außerdem beachtet, daß aus wirtschaftlichen Gründen im Schiehtbetrieb nicht nur mit Spitzenkräften gearbeitet werden kann, so daß die Methoden weitgehend „narrensicher“ sein müssen. Andererseits sollen aber die Ergebnisse zuverlässig und die Verfahren empfindlich genug sein, um auch sehr kleine Mengen erfassen zu können. Das gilt nicht nur für metallurgische Fragestellungen, sondern auch für die physiologische Chemie.

Es erschien deshalb sinnvoll, die Vorschläge zu sichten, das günstig Erscheinende zu kombinieren und notfalls zu ergänzen, um so zu einem Verfahren zu kommen, das allgemein genug ist und dabei doch die in der Praxis gestellten Anforderungen an Geschwindigkeit, Leichtigkeit der Handhabung, Empfindlichkeit und Genauigkeit erfüllt.

## Stand und Probleme der bekannten Analysenverfahren

Organische Substanzen werden in vielen Fällen oxydierend nach Carius im Bombenrohr aufgeschlossen. Diese, besonders in hartnäckigen Fällen sehr gute Methode erfordert leider viel Zeit und ist zudem nicht ungefährlich. Nur in Sonderfällen ist der Aufschluß auch ohne Bombenrohr möglich<sup>1)</sup>. Der Schmelzaufschluß wurde für den Organiker eigentlich erst durch die von Wurzschnitt<sup>2)</sup> entwickelte Bombe brauchbar, die ein schnelles und vor allem sicheres Arbeiten gestattet. Bei beiden Verfahren ist die Fällung des entstandenen Sulfates als Bariumsulfat nicht zu umgehen. Nach der bisher üblichen Methode ist dies nicht nur zeitraubend, sondern erfordert auch genügend große Substanzmengen, da man bei kleinen Mengen in das Gebiet der Löslichkeit des Bariumsulfates gerät, die noch durch andere Substanzen, insbes. die beim Aufschluß eingeschleppten Alkalien, erhöht werden kann. Andererseits führen Einschlüsse und Adsorptionsvorgänge am Bariumsulfat, besonders bei größeren Niederschlagsmengen, zu Mehrbefunden bei der gravimetrischen Bestimmung oder

erfordern eine Umfällung<sup>3)</sup>. Vorteilhaft ist dagegen, daß, sobald man das beim Aufschluß gebildete Sulfat durch eine Fällungsreaktion abtrennt, Halogene und Stickstoff nicht stören können.

Der einfachste Aufschluß ist die Verbrennung der Schwefel-haltigen organischen oder anorganischen Substanzen im Sauerstoff-Strom, wobei man das entstehende Schwefeldioxyd durch Einleiten in verd. Wasserstoffperoxyd in Schwefelsäure überführt. Während man dabei für die Erz- und Metallanalyse<sup>4, 5)</sup> mit sehr einfachen Einrichtungen auskommt, benutzt man in der organischen Analyse meist komplizierte Quarzapparaturen<sup>6-14)</sup>, da der Zwang zu relativ hohen Einwaagen u. a. die Gefahr explosionsartiger Umsetzungen mit sich bringt, so daß man vor der Verbrennung eine gleichmäßige Vergasung der Substanzen anstrebt. Die sich daraus ergebenden kleinen Strömungsgeschwindigkeiten machen wieder besondere Vorrichtungen für die quantitative Absorption des Schwefeldioxyds nötig, während bei der Metallanalyse, aber auch bei Mikromengen organischer Substanzen die dort möglichen hohen Strömungsgeschwindigkeiten zu einer turbulenten Durchmischung von Gas und Absorptionslösung führen, so daß man mit ganz einfachen Einrichtungen auskommt. Obendrein ergibt sich in diesen Fällen als weiterer Vorteil, daß die entstandene Schwefelsäure direkt ohne Zwischenschaltung irgendwelcher Manipulationen potentiometrisch<sup>5, 12)</sup>, konduktometrisch<sup>13, 14)</sup> oder mit Tashiro-Indikator titriert werden kann, sofern nicht gleichzeitig Halogen oder Nitrat anwesend ist. In diesem Fall und

- <sup>1)</sup> D. Kószegi u. I. Barcsay, Z. analyt. Chem. 135, 349 [1952].
- <sup>2)</sup> B. Wurzschnitt, Mikrochem. 36/37, 769 [1951]; Z. analyt. Chem. 132, 305 [1951], 734, 372 [1951].
- <sup>3)</sup> G. Holthaus, Stahl u. Eisen 44, 1514 [1924].
- <sup>4)</sup> K. Swoboda, Z. analyt. Chem. 77, 209 [1924]; Stahl u. Eisen 49, 1669 [1929].
- <sup>5)</sup> G. Thanheiser u. P. Dickens, Arch. Eisenhüttenwes. 5, 95 [1931/32].
- <sup>6)</sup> W. Grote u. H. Krekeler, diese Ztschr. 46, 106 [1933], 50, 334 [1937].
- <sup>7)</sup> B. Wurzschnitt u. W. Zimmermann, Z. analyt. Chem. 114, 321 [1938].
- <sup>8)</sup> W. Padowetz, Mikrochem. u. Mikrochim. Acta 36/37, 648 [1951].
- <sup>9)</sup> E. D. Peters, G. C. Rounds u. E. J. Agazzi, Analytic. Chem. 24, 710 [1952].
- <sup>10)</sup> P. Gouverneur u. H. van Dijk, Analytic. Chim. Acta 9, 59 [1953].
- <sup>11)</sup> J. Hamaker, Chem. Weekbl. 45, 364 [1949]; Z. analyt. Chem. 131, 466 [1950]. Stahl u. Eisen 72, 444 [1952].
- <sup>12)</sup> W. Oelsen u. G. Graue, diese Ztschr. 64, 24-28 [1952].
- <sup>13)</sup> Zur Herstellung der 2-n-Na-acetat-Elektrode wird etwas Quecksilber mit Quecksilber(1)-acetat verrieben und mit 2-n-Na-acetat-Lösung getränkt. In das Elektrodengefäß gibt man 0,5 cm hoch Quecksilber, darüber ca. 1 cm der Salzpaste und überschichtet mit 2-n-Na-acetat-Lösung. Die Elektrode braucht einige Tage Ruhe zur Einstellung des Potentialgleichgewichtes. — Alle für Elektrolyse und Verfolgung des Potentials erforderlichen Geräte sind in einer handlichen Apparatur zusammengefaßt, die durch Dr. Abresch gemeinsam mit den Firmen R. Schloess in Duisburg-Beeck und Ströhlein & Co. in Düsseldorf für die Mikro-Kohlenstoffbestimmung nach Oelsen entwickelt wurde.
- <sup>14)</sup> A. Schoeberl, Z. analyt. Chem. 128, 210 [1948].
- <sup>15)</sup> G. Scholz, ebenda 127, 11 [1944].

im Anschluß an die Lampenmethoden bleibt es, genau wie bei den anfangs geschilderten beiden Aufschlußarten, bei den Schwierigkeiten der Bariumsulfat-Fällung.

Man hat deshalb für die analytische Bestimmung des Sulfates nach Auswegen gesucht, z. B. das Schwefeldioxyd-haltige Gas mit Silber umgesetzt<sup>18)</sup>. Die notwendigen Schwefel-Mengen sind aber viel zu hoch. Auch die kolorimetrische Bestimmung<sup>16, 17)</sup> des Sulfats über Kobalt-Komplexsalze hat sich bisher nicht eingeführt.

Für die nephelometrische Bestimmung, d. h. die optische Messung der Bariumsulfat-Trübung<sup>18, 19, 20, 21)</sup> ist zu beachten, daß sie von der Gleichmäßigkeit der Korngröße des Niederschlags abhängt, die wieder von den Fällungsbedingungen, aber auch von den Lösungsteilnehmern abhängt. Zudem bleibt das Problem der Löslichkeit des Bariumsulfats bestehen, so daß z. B. Mikromengen nephelometrisch nicht sicher bestimmbar sein können.

Für den Sonderfall der Sulfat-Bestimmung in Wasser<sup>22)</sup> hat sich die Umsetzung mit Bariumchromat bewährt, wobei anschließend das freigemachte Chromat titriert wird. Grundsätzlich wichtig an dieser Methode ist, daß durch den Zusatz des Bariumchromates die Löslichkeit des Bariumsulfats herabgesetzt bzw. daß sie durch Arbeiten im alkalischen Bereich umgangen wird. Nach Abschluß der eigenen Versuche in dieser Richtung stellten wir fest, daß auch von anderer Seite<sup>23)</sup> festes Bariumchromat als Spurensammler zur Ausfällung von Schwefel-Mengen zwischen 5 und 500 µg mit Erfolg benutzt wurde. Man wird freilich Mikromengen kaum in dieser Weise gravimetrisch bestimmen, wie man denn überhaupt bei der Schnellanalyse alle Wägungen vermeiden soll. Hier liegt auch der Vorteil der sog. Entwicklungsverfahren<sup>24, 25)</sup>. Nach W. Zimmermann<sup>26, 27)</sup> werden dazu die organischen Substanzen mit Kaliummetall geschmolzen, das Reaktionsgemisch mit Säure zersetzt und der entstandene Schwefelwasserstoff in eine Vorlage überdestilliert, die Zink- oder Cadmiumacetat-Lösung enthält, in der der Schwefel dann z. B. jodometrisch bestimmt werden kann. Empfindlicher wird die Methode, wenn man einen Schwefelfarbstoff bildet<sup>28, 29, 30)</sup> und dann diesen photometriert. Sie kommt dann dem Ideal einer titrimetrischen Schnellmethode ziemlich nahe, ist aber an die Verwendung des unangenehm zu handhabenden Kaliums gebunden, außerdem bei leichtflüchtigen Substanzen und Gasen nicht anwendbar. Deshalb erscheint das Entwicklungsverfahren nur da als sinnvoll, wo von vornherein leicht zersetzbare Sulfide vorliegen, wie in Erzen und Kiesen<sup>30, 31)</sup> und in bestimmten organischen Substanzen. In allen den Fällen aber, wo die Verbrennung zu SO<sub>2</sub> keine Schwierigkeiten macht, bzw. schon schwer reduzierbares Bariumsulfat<sup>32)</sup> vorliegt, ist der erforderliche Arbeitsaufwand für dieses Verfahren zu hoch.

Aus all dem ergeben sich die Forderungen, die bei der Analyse Schwefel-haltiger Substanzen erfüllt werden sollten, nämlich:

1) Grundlage soll überall da, wo das H<sub>2</sub>S-Entwicklungsverfahren nicht notwendig oder zweckmäßig ist, die Verbrennungsmethode sein.

2) Die Verbrennung, d. h. die Abgabe des Schwefels als Schwefeldioxyd, muß auch dann quantitativ sein, wenn schwer reagierende Substanzen z. B. Bariumsulfat vorliegen.

3) Die Substanzmengen müssen möglichst klein sein, damit bei organischen Substanzen keine explosionsartigen Reaktionen eintreten können.

4) Die Verbrennungs-Apparatur soll einfach und narrensicher sein, es sei denn, daß organische Substanzen (wie etwa Paraffine) besondere Anforderungen stellen<sup>31)</sup>.

<sup>18)</sup> F. Zinnecke, Z. analyt. Chem. 132, 175 [1951].

<sup>19)</sup> C. Mohr u. K. Krauss, Z. analyt. Chem. 728, 477 [1948].

<sup>20)</sup> A. J. Nutten, Chem. Age 68, 97 [1953].

<sup>21)</sup> A. Ringbohm, Z. analyt. Chem. 722, 263 [1941].

<sup>22)</sup> H. Frey, Analyt. Chim. Acta 6, 28 [1952].

<sup>23)</sup> R. Wickbold, diese Ztschr. 65, 159 [1953].

<sup>24)</sup> F. Grassner, Z. analyt. Chem. 135, 186 [1952].

<sup>25)</sup> M. Zimmermann: Richtlinien für Aufbereitung von Wasser, S. 186; Verein der Großkesselbesitzer.

<sup>26)</sup> D. S. C. Polson u. J. D. H. Strickland, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 6, 452 [1952].

<sup>27)</sup> ter Meulen, Z. analyt. Chem. 65, 377 [1924/25], 107, 209 [1936].

<sup>28)</sup> J. St. Lorant, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 183, 245 [1929].

<sup>29)</sup> W. Zimmermann, Mikrochemie 37, 15 [1943], 33, 122 [1946], 35, 80 [1950]; Z. analyt. Chem. 132, 300 [1951].

<sup>30)</sup> W. Kirsten u. C. Carstens, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 5, 272 [1951].

<sup>31)</sup> Roth, diese Ztschr. 62, 578 [1950].

<sup>32)</sup> C. M. Johnsen u. H. Nishita, Analytic. Chem. 24, 736 [1952].

<sup>33)</sup> E. Eberius, Erzmetall 4, 459 [1951].

<sup>34)</sup> O. Horak, Z. analyt. Chem. 139, 196 [1953].

5) Die Bestimmung der mit verd. Wasserstoffsperoxyd gebildeten Schwefelsäure soll möglichst direkt geschehen und auch bei Mikromengen sehr genau bleiben. Damit ist von vornherein die potentiometrische Anzeige gegeben.

6) Da bei Mikromengen die Titration der Schwefelsäure sehr verd. Normal-Lösungen erfordern würde, die ihren Titer bekanntlich nicht halten, soll durch elektrolytisch während der Titration gebildete Lauge titriert werden<sup>32, 33, 34)</sup>, was auch für Makromengen möglich ist.

7) Ist die direkte elektrolytisch-potentiometrische Titration der Schwefelsäure wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Halogen nicht möglich, so soll die Fällung des Bariumsulfates durch geeignete Zusätze beschleunigt ablaufen und auch Mikromengen quantitativ erfassen.

8) Der BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag soll ohne Wägung schnell bestimmbar sein. Dazu soll er sich nach Forderung 1-6, also ohne neue zusätzliche Apparatur schnell bestimmen lassen.

## Die Apparatur

Für die Verbrennung der S-haltigen Substanzen genügt meist eine Anordnung, wie sie in den Laboratorien der Hüttenwerke zur empirischen Bestimmung des Schwefels, z. B. im Stahl benutzt wird. Sie besteht aus einem Marsofen, in dem sich ein leicht auswechselbares Pythagorasrohr befindet, das auf 1250 °C erhitzt wird. Die Substanzen werden im Porzellanschiffchen so in dieses Rohr eingeführt, daß ein gereinigter Sauerstoff-Strom ununterbrochen fließen kann. Dazu dient eine einfache Gas schleuse, die mit einer Gummimuffe an das Pythagorasrohr angesetzt wird. Ein in einer zweiten Gummimuffe beweglicher Glasstab ermöglicht es, das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz bei strömendem Sauerstoff in die Glutzone zu schieben. (Das ist aber nur bei organischen Substanzen z. B. Ölen erforderlich). Mit Hilfe von Dreiwägehähnen läßt sich der Gasstrom auch am Ofen vorbelichten, so daß die Absorptionslösung nicht in das Einleitungsrohr (Bild 1) zurücksteigen kann, selbst wenn das

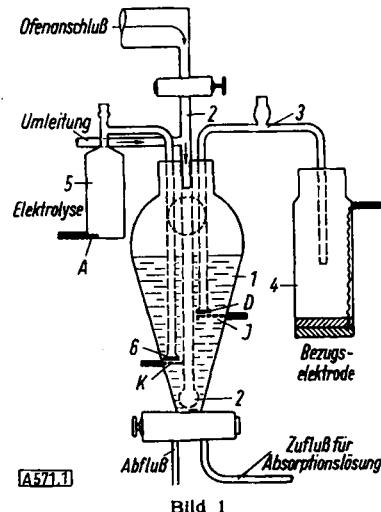


Bild 1  
Apparat zur elektrolytisch-potentiometrischen Titration des Schwefels

Verbrennungsrohr zur Einführung des Schiffchens geöffnet werden muß. Sollte ein Zurücksteigen aber doch einmal eintreten, so muß das Einleitungsrohr gesäubert und sorgfältig mit Alkohol getrocknet werden, da sonst ein Teil des Schwefeldioxyds in ihm zurückgehalten wird.

Wichtig ist, daß der dem Ofen zugeführte Sauerstoff völlig frei von Schwefel und Feuchtigkeit ist. Deshalb

<sup>32)</sup> W. Oelsen u. P. Goebels, Stahl u. Eisen 69, 33–40 [1950].

<sup>33)</sup> W. Oelsen, H. Haase u. G. Graue, diese Ztschr. 63, 557 [1951].

geht er von der Stahlflasche durch einen kleinen Platin-asbest-Kontaktofen, dann durch Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure, 40proz. Kalilauge, Perhydrol und einen genügend großen Trockenturm mit Blaugel. Bei schwer verbrennabaren Substanzen benutzt man spezielle Apparate<sup>11</sup>).

Für die Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Schwefeldioxyds und seine analytische Bestimmung genügt die in Bild 1 gezeigte Anordnung. In dem oben offenen Absorptionsgefäß (1) endet das unten am Ende mit feinen Löchern versehene Einleitungsrohr (2). Fritten dürfen nicht verwendet werden, da sie beharrlich Schwefelsäure festhalten. Man kann aber über den Löchern des Einleitungsrohres noch ein dünnes Platindrahtnetz als Kontakt anbringen, doch genügt es, den Gasstrom so scharf durch die Absorptionslösung durchzuleiten, daß die Gasblasen in ihr kräftig umhergewirbelt werden. Die Absorptionslösung enthält außer 10 ml Perhydrol im Liter auch 2-3 g Kaliumsulfat/l als Leitsalz, wodurch die Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige wesentlich gesteigert wird<sup>12</sup>). Notwendig ist es, die Absorptionslösung vorher in einem Vorratsgefäß zu mischen und in diesem immer vor Gebrauch gründlich mit Sauerstoff zu sättigen, weil sonst unkontrollierbare Potentialschwankungen auftreten können. Da sich im Absorptionsgefäß beim Einleiten von Schwefeldioxid der Wasserstoffsperoxyd-Gehalt der Lösung vermindert, muß diese oft genug erneuert werden.

Die potentiometrische Anzeige des Reaktionsablaufes wird dadurch möglich, daß das Absorptionsgefäß etwa in der Mitte auf der einen Seite über das Diaphragma D und den mit gesättigter Kaliumsulfat-Lösung gefüllten Stromschlüssel (3) mit einer Bezugselektrode (4) z. B. einer 2n-Na-acetat-Elektrode verbunden ist<sup>13a</sup>).

Von dort wird der Kreis über ein Nullinstrument mit einem Inneren Widerstand von etwa 1200 Ohm und die von Sauerstoff umspülte Platin-Sauerstoff-Indikatorelektrode I geschlossen. Eine Brückenschaltung gibt die Möglichkeit, das Anfangspotential der Lösung so zu kompensieren, daß der Zeiger des Nullinstrumentes auf Null einspielt.

Dieses Anfangspotential, d. h. der „Blindwert“, der durch das Zusammenwirken von Wasser, Leitsalz und Wasserstoffsperoxyd entsteht und sich hier ohne Mühe kompensieren läßt, muß besonders sorgfältig beachtet werden, wenn man fertige Lösungen analysiert; z. B. solche aus den Lampen-Apparaturen. Das entstandene Schwefeldioxid wird dort zwar auch in einer Wasserstoffsperoxyd-Lösung absorbiert, aber durchweg in mehreren Stufen hintereinander, so daß die direkte Titration der gebildeten Schwefelsäure nicht möglich ist. Die Absorptionslösungen müssen vielmehr erst vereinigt werden, lassen sich dann aber nach Zusatz von Leitsalz in dem gleichen Gefäß wie oben beschrieben elektrolytisch-potentiometrisch bestimmen.

Die elektrolytisch-potentiometrische Titration<sup>13b</sup>) beruht auf der Alkali-Elektrolyse. Es wird dazu ein mit konz. Alkalisulfat gefülltes Elektrolysiergefäß (5) durch ein Diaphragma (6) mit der zu analysierenden Lösung verbunden. Schließt man dann den Strom zwischen der Anode A und der dicht am Diaphragma in der Analysenlösung befindlichen Kathode K, so wandern Alkalionen durch das Diaphragma zur Kathode, reagieren dort mit der Absorptionslösung und machen diese der Strommenge entsprechend alkalischer. Die Menge der so erzeugten „Titrierlauge“ ergibt sich aus Stromstärke mal Zeit, und zwar erzeugen nach dem Faradayschen Gesetz 96500 Coulomb ein Äquivalent, d. h. 40,00 g NaOH, die wie-

der mit 16,03 g Schwefel äquivalent sind. Eingestellte Titrierlasuren werden also nicht benötigt. Wie genau die Methode anspricht, zeigt Tabelle 1. Sie zeigt außerdem, daß man durch Wahl der richtigen Stromstärke je nach Bedarf „den Titer der Titrierlauge“ einstellen, d. h. elektrolytisch mehr oder weniger konzentrierte Lauge herstellen kann.

Zu beachten ist, daß die Kathode K, an der die Lauge entsteht, sich genügend weit unten im Absorptionsgefäß befindet, damit die Lauge schnell und gleichmäßig durch die Strömung verteilt wird. Die Indikatorelektrode soll genügend weit von ihr entfernt sein, damit der elektrolytische Stromkreis die Potentialanzeige nicht stört.

Im übrigen ergab sich, daß die elektrolytisch-potentiometrische Methode so empfindlich anspricht, daß sogar der Blindwert des bei der Herstellung der Schwefelsäure-Lösungen für Tabelle 1 zugesetzten Wassers (das in diesem Fall nicht vorher mit Sauerstoff von Luft-CO<sub>2</sub> befreit worden war) erkennbar wurde, was bei den Mikromengen berücksichtigt werden mußte. Die Analysenlösungen wurden erhalten, indem steigende Mengen einer etwas gealterten n/100 Schwefelsäure (Merck) mit Wasser auf 100 ml verdünnt wurden. Davon wurden dann jeweils 10 ml der vorher, wie schon beschrieben, auf „Null“ kompensierten Absorptionslösung zugesetzt. Ein Zusatz von 10 ml Wasser ohne die n/100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab dabei die oben besprochenen, in der Tabelle 1 in Anrechnung gebrachten Blindwerte. Es sei bemerkt, daß die Kohlensäure nur in diesen 10 ml Analysenlösung störte, während sie aus der eigentlichen Absorptionslösung durch den Sauerstoff-Strom in 2-3 min völlig ausgetrieben wird.

Gegeben n/100 gealterte, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mAmp	sec	sec minus Blindwert H <sub>2</sub> O	Coulomb	S gef. mg
10 ml H <sub>2</sub> O	3	3			
1 ml in 100 H <sub>2</sub> O davon 10 ml	3	34	34-3 - 31	0,093	0,0154
3/100/10	3	96	96-3 - 93	0,279	0,0463
10 ml H <sub>2</sub> O	10	1			
5/100/10	10	47	47-1 - 46	0,46	0,0764
8/100/10	10	73	73-1 - 72	0,72	0,119
1 ml	10	93	—	0,93	0,154
3 ml	10	279	—	2,79	0,463

Tabelle 1

Elektrolytisch-potentiometrische Titration von Schwefelsäure. 130 ml Absorptions-Lösung mit 2,5 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l und 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l, mit Sauerstoff gesättigt.

Meßinstrument vor Zugabe der verd. Schwefelsäure durch Kompen-sation auf Null eingestellt.

$$\begin{array}{l} \text{Berechnung: } 1 \text{ Mol Schwefel} = 2 \times 96500 \text{ Coulomb} \\ 1 \text{ Coulomb} = 0,166 \text{ mg Schwefel} \\ 1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ Amp} \times 1 \text{ sec} \end{array}$$

### Schwefelbestimmung in festen Substanzen

Feste Substanzen verschiedenster Zusammensetzung wurden im Marsofen bei 1200-1250 °C verbrannt. Etwa 10 mg der bei 105 °C getrockneten Substanzen wurden mit je 990 mg Kupferoxyd im Achatmörser verrieben und davon die Einwaage gemacht. Das stark oberflächenaktive Kupferoxyd wirkt bei der Verbrennung zugleich als Sauerstoff-Überträger. Öl wurde mit Kupferoxyd nur überschichtet. Letzteres enthält immer Schwefel, so daß sein Blindwert von Fall zu Fall bestimmt und berücksichtigt werden muß. Auch die Schiffchen müssen aus diesem Grunde frisch vorgeglüht sein und dürfen danach nicht mehr mit der Hand berührt werden.

Mit der Titration kann begonnen werden, wenn die gleichzeitig entstandene Kohlensäure aus der Absorptionslösung ausgewaschen ist, wozu 2-3 min erforderlich sind.

Da der Sauerstoff-Strom stark kühlend wirkt, schlägt sich eine kleine Menge Schwefeldioxyd im hinteren Ende des Verbrennungsrohres nieder. Um auch dieses zu erfassen, titriert man nach der Verbrennung zunächst auf Null zurück und stellt dann die Dreiegehähne kurze Zeit so, daß der Sauerstoff-Strom am Ofen vorbeigeht. Dadurch steigt die Gastemperatur im Verbrennungsrohr stark an, so daß beim Zurückstellen der Hähne das vorher festgehaltene  $\text{SO}_3$  mitgenommen wird. Sicherheitshalber wird der Vorgang wiederholt, bis das Meßinstrument nicht mehr ausschlägt. Es zeigt sich hier als wesentlicher Vorteil der Methode, daß sich solche Vorgänge, genau wie alle Blindwerte, am Meßinstrument genau verfolgen lassen. Es muß noch erwähnt werden, daß die Konstanz der Blindwerte ausgezeichnet ist, wobei es günstig ist, immer mit gleicher Verbrennungsdauer, z. B. 5 min, zu arbeiten. In dieser Zeit ist auch die gleichzeitig entstandene Kohlensäure ausgewaschen.

Tabelle 2 zeigt, daß in den Substanzen vorhandener Stickstoff nicht stört. Das kann aber nicht für Halogene gelten, da die Methode im Grunde ja nichts weiter ist, als die Titration einer beliebigen Säure mit elektrolytisch hergestellter Lauge.

Substanz	Einwaage mg	mAmp	sec	sec minus Blindwert $\text{CuO}$	Coulomb	S gef. mg	S theor. mg
Kupferoxyd I	100	10	23				
Thioharnstoff	100 Ge- misch = 1 mg	10	272 274	273–23 – 250	2,5	0,415	0,421
Kalium- rhodanid	1 mg	10	215 217	216–23 – 193	1,93	0,320	0,330
Kaliumsulfat	1	10	135	135–23 – 112	1,12	0,186	0,184
Ammon- carbonat	1	10	23	23–23 – 0	0	—	—
Kupferoxyd I vorgeglüht	100	10	16				
Ammon- rhodanid	1	10	258 256	257–16 – 241	2,41	0,40	0,42
Ammonsulfat	1	10	157 156	157–16 – 141	1,41	0,234	0,242
Thioharnstoff	1	10	270	270–16 – 254	2,54	0,422	0,421
Kupferoxyd II	5	3	8				
Thioharnstoff	0,05	3	51 48	50–8 – 42	0,126	0,021	0,021
Kupferoxyd III	100	10	16				
Paraffinöl mit 180 µg S in 100 mg	43,6	10	64	64–16 – 48	0,48	0,08	0,079
	62,2	10	85	85–16 – 69	0,69	0,115	0,112
	63,6	10	83	83–16 – 67	0,67	0,111	0,114

Tabelle 2

Schwefel-Bestimmung in festen Substanzen. Verbrennung bei 1250 °C im Marsofen, Blindwert der Absorptionslösung elektrisch kompensiert

#### Schwefel-Bestimmung in Eisen und Stahl

Die Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl war schon bisher nach der Verbrennungsmethode üblich, doch wird der Titer der für die Rücktitration erforderlichen Lauge empirisch gegen einen Normalstahl mit bekanntem Schwefelgehalt gestellt. Bei

der stark exothermen Reaktion der Verbrennung des Eisens macht sich nämlich der Dampfdruck des Eisen- und Manganoxids störend bemerkbar. Es bilden sich „Oxydrauche“, die man im hinteren Teil des Verbrennungsrohres mit Quarzwolle auffängt. Bei den relativ tiefen Temperaturen, die dort herrschen, halten aber die Oxyde wie eine Gasreinigungsmasse einen Teil des vorbeiströmenden Schwefeldioxyds fest, was zu Minderbefunden führen muß. (Andererseits treten, da man nur in Sonderfällen Kupferoxyd als Flußmittel zusetzen muß, weder aus diesem noch aus dem Verbrennungsrohr wesentliche Blindwerte auf. Chromstähle müssen freilich einen Zusatz von Kupferoxyd und Zinn erhalten).

Die elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung gibt nun die Möglichkeit, mit sehr kleinen Einwaagen zu arbeiten, so daß die Temperatur bei der Verbrennung niedrig bleiben kann, und die Menge des Oxydrauches gering ist. Es ist aber trotzdem erforderlich, nach einigen Verbrennungen auch noch die Quarzwolle mit dem darin festgehaltenen, jetzt Schwefel-haltigen Oxyd in einem Porzellanschiffchen in die heiße Zone zu bringen. Sie gibt dann ohne neue Rauchbildung den vorher adsorbierten Schwefel ab, der auf diese Weise bestimmt und bei der Berechnung der Ergebnisse zugezogen werden kann.

Einwaage mg	m Amp	sec	+ sec aus Quarzwolle (mit Oxyd u. Schwefel)	Coulomb	S gef. mg	S gef. %
193	5	62	62 + 3 = 65	0,325	0,054	0,028
190	5	62	62 + 3 = 65	0,325	0,054	0,028
193	5	65	65 + 3 = 68	0,340	0,056	0,029
198	5	67	67 + 3 = 70	0,350	0,058	0,029
Quarzwolle ohne Oxyd	5	5				
Quarzwolle mit Oxyd	5	17	17–5 = 12 12:4 = 3 sec.			

Tabelle 3  
Schwefelbestimmung im Stahl. Normalstahl mit 0,028 % Schwefel  
± 0,0015 %

#### Schwefel-Bestimmung in Molybdän und Wolfram

Bei der Herstellung von Glühfäden spielt der Schwefel-Gehalt des Wolframs und Molybdäns eine wesentliche Rolle. Er war aber, zumal er sehr klein ist, bisher praktisch nicht sicher zu bestimmen<sup>31)</sup>.

Es ergab sich, daß man bei der Verbrennung von Wolfram als Flußmittel Zinn zusetzen muß, während man beim Molybdän die Reaktion bremsen muß, weil sonst eine starke Verdampfung des Oxyds eintritt. Ein Zusatz etwa der doppelten Mengen Kobaltoxyd genügt aber hier, um die Rauchbildung fast ganz zu unterdrücken.

Bei der Verbrennung muß man wie immer auf Blindwerte achten. Diese können beim Zusatz von Zinn sehr groß sein, vor allen Dingen sehr schwanken. Es ist daher notwendig, das Zinn vorher im Alsint-Tiegel einzuschmelzen und dann aus dem Block keine Späne abzudrehen; dann werden die Blindwerte konstant. Im Übrigen spielt bei so kleinen Schwefel-Gehalten, wie sie hier vorliegen, schon der Staub an der Oberfläche eine Rolle. Dementsprechend ist auch das Berühren der Schiffchen zu vermeiden. Erwähnt sei, daß beim Verbrennen von Wolfram mit Zinn in der Absorptionslösung eine feine, weiße Trübung entsteht, die aber auf das Potential keinen Einfluß hat.

Bei Molybdän soll die Einwaage nicht höher sein als 250 mg Molybdän und 500 mg Kobaltoxyd, da sonst die Schiffchen überlaufen, was durch Aufschluß des Rohres zu erhöhten Blindwerten führen würde. Wegen des unvermeidlichen Spritzens hat der Blindwert steigende Tendenz, muß also laufend überprüft werden. Trotz des Zusatzes von Kobaltoxyd verdampft noch etwas Molybdän und

setzt sich am Ende des Rohres in der Quarzwolle fest, ohne aber Schwefel zurückzuhalten. Die erhaltenen Werte für Wolfram und Molybdän sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Probe	Einwaage mg	m Amp	sec	sec minus Blindwert	Coulomb	mg S	% S
Zinn .....	500	5	4	Blindwert			
Wo-Oxyd I .	500	5	9	9-4 = 5	0,025	0,0042	0,0008
dgl.	500	5	8	8-4 = 4	0,020	0,0033	0,0007
Wo-Oxyd II	500	5	8	8-4 = 4	0,020	0,0033	0,0007
dgl.	500	5	7	7-4 = 3	0,015	0,0025	0,0005
Wo met. I ..	500	5	7	7-4 = 3	0,015	0,0025	0,0005
dgl.	500	5	7	7-4 = 3	0,015	0,0025	0,0005
Kobaltoxyd I	500	5	12	Blindwert			
Molybdän I	250	5	15	15-12 = 3	0,015	0,0025	0,001
Molybdänoxyd	250	5	21	21-12 = 9	0,045	0,0075	0,003

Tabelle 4

#### Schwefel-Bestimmung in Wolfram und Molybdän

Wolfram: Zuschlag: 500 mg Zinnspäne; Temp. 1300–1350 °C  
Molybdän: Zuschlag: 500 mg Kobaltoxyd; Temp. 1250 °C

Berechnung: 1 Coulomb = 0,166 mg Schwefel

#### Schwefel-Bestimmung in Gasen und Dämpfen

Es war bisher schwierig und langwierig, in Synthesegasen den Schwefel-Gehalt zu bestimmen, von dem die Lebensdauer der Katalysatoren weitgehend abhängt. Eine relativ große Menge des Gases mußte mit Sauerstoff zu Wasser verbrannt und in diesem das entstandene Sulfat gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt werden. Die elektrolytisch-potentiometrische Methode, die im Max-Planck-Institut für Kohleforschung durch Dr. Sorge auf ihre Brauchbarkeit überprüft wurde, ergab, daß bei der Verbrennung von nur 20 l Synthesegas und direkt anschließender elektrolytischer Titration des gebildeten Wassers die gesamte Bestimmung des Schwefels in 60 min möglich ist. (Ausführliche Publikation durch das Max-Planck-Institut.)

#### Aufschluß und BaSO<sub>4</sub>-Fällung

##### Die Fällung von Bariumsulfat

Der Aufschluß Schwefel-haltiger Substanzen ist nicht immer in der eben geschilderten Weise möglich. So fanden wir z. B. bei Paraffinölen, die mit Harlemer Öl gemischt waren, erhebliche Minderbefunde. In solchen Fällen wird der Aufschluß nach Carius oder Wurzschmitt notwendig. Aus den dabei erhaltenen Lösungen oder aus solchen, die zwar bei der Verbrennungsmethode anfallen, aber Halogen enthalten, galt es das Sulfat schnell und ohne jeden Verlust auszufällen. Dabei halfen bei der Isolierung unwägbarer radioaktiver Atomarten erprobte Kunstgriffe. Um nämlich die störende Löslichkeit des Bariumsulfates herabzudrücken, wurde Bariumchromat zugesetzt und aus schwach ammoniakalischer Lösung gefällt. Außerdem diente als Trägersubstanz für den Sulfat-Niederschlag gleichzeitig mit dem Bariumchromat ausgefällt Eisenhydroxyd. Derart ließen sich Schwefel-Mengen zwischen 5 und 500 µg in kürzester Zeit isolieren.

Erforderliche Reagenzien: Bariumchlorid-Lösung: 10 g BaCl<sub>2</sub>/l; Bariumchromat-Lösung: 5 g BaCrO<sub>4</sub> in Wasser, 500 ml n/1 HCl auf 1 l; Eisenchlorid-Lösung: 24,2 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O mit einigen Tropfen HCl konz. im Liter (1 ml = 5 mg Fe).

Arbeitsvorschrift: Die zu analysierende, eben noch saure Lösung, die zwischen 5 und 500 µg Schwefel enthalten kann und deren Volumen 10 ml beträgt, wird mit 1 ml der Eisenchlorid-Lösung, dann mit 1 ml der Bariumchromat-Lösung und 10 ml der Bariumchlorid-Lösung versetzt. Man kocht auf und läßt 20 min in der Hitze stehen. Dann wird tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis das Eisen als Hydroxyd ausfällt. Dabei wird das gesamte Sulfat als Bariumsulfat, gemischt mit Bariumchromat ausgefällt und von der Trägersubstanz Eisenhydroxyd fixiert. Man läßt unter gelegentlichem Umschwenken weitere 10 min warm stehen, wobei sich der Niederschlag zusammenballt, filtriert durch ein 5,5 cm Blaubandfilter, wäscht mit kaltem Wasser nach, um das Halogen zu entfernen, bringt das Filter in ein vorher ausgeglühtes Porzellanschiffchen, trocknet und zersetzt das Filter bei 500 °C in der elektrischen Muffel. Etwa verbleibende Filterkohle stört nicht.

In gleicher Weise wird eine Blindprobe mit 10 ml Wasser und allen oben angeführten Chemikalien angesetzt, um den durch diese eingeschleppten Schwefel zu erfassen. Die Konstanz des Blindwertes, der nur günstigen Einfluß hat, ist sehr gut, wenn man vermeidet, Filter und vorgeglühte Schiffchen mit der Hand zu berühren oder gar mit Gasflammen zu arbeiten.

#### Der Aufschluß des Sulfats

Die Frage war, ob sich der im Niederschlag quantitativ als Bariumsulfat gebundene Schwefel bei der nun folgenden Verbrennung auch quantitativ austreiben läßt. Als Sauerstoff-Überträger und Flußmittel wurden Kupferoxyd und Zinn zugesetzt. Aber obwohl die Schmelze nach der Verbrennung glatt erschien, ließ sich nur ein Teil des Sulfats bei der Titration wiederfinden und zwar um so weniger, je größer die gegebene Sulfat-Menge war. Größere Bariumsulfat-Mengen wurden also nur unvollkommen aufgeschlossen. Metallurgische Erfahrungen ließen aber erwarten, daß sich Bariumsulfat in einer Kupferoxyd-Schmelze leicht mit Calciumphosphat umsetzen und dabei den Schwefel abgeben würde. Es zeigte sich, daß das der Fall ist. Damit bestätigten sich schon von anderer Seite<sup>4)</sup> gemachte Beobachtungen.

Arbeitsvorschrift: Der Bariumsulfat enthaltende Rückstand wird mit 20 mg Tricalciumphosphat, dann mit 100 mg Kupferoxyd überdeckt. Das gleiche gilt für die Chemikalien-Blindprobe. Man verbrennt bei 1250 bis 1300 °C, wie oben beschrieben. Da auch die Verbrennungsrohre Anlaß zu Blindwerten geben können, sollen Blindprobe und Analyse gleiche Zeit, d. h. etwa 5 min verbrannt werden. Ein Quarzwolf filter ist nicht erforderlich.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5. Die dort angegebenen theoretischen Schwefel-Werte wurden wie bei Tabelle 1 durch direkte Titration von Schwefelsäure bestimmt. Entsprechende Lösungen wurden dann parallel dazu in der oben angegebenen Weise über die Fällung als Bariumsulfat bestimmt. Es ergibt sich, daß Fällung und Aufschluß quantitativ sind, daß aber erhebliche Blindwerte auftreten, die bei anderen Methoden nicht so klar erkennbar werden und deshalb Anlaß zu Fehlschlüssen geben können.

m Amp	sec	sec minus Blindwert	Coulomb	S gegeb. mg	S gef. mg
10	42	Blindprobe		Chemikalien + Kupferoxyd + Phosphat	
10	46,5	4,5	0,045	0,0077	0,0075
10	61	19	0,19	0,0315	0,0315
10	69	27	0,27	0,0448	0,0448
10	110	68	0,68	0,119	0,113
10	317	275	2,75	0,463	0,457

Tabelle 5  
Schwefel-Bestimmung in Bariumsulfat-Niederschlägen  
Verbrennung bei 1250 °C  
Flußmittel 100 mg CuO und 20 mg Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

<sup>4)</sup> J. Hamaker, Chem. Weekbl. 45, 364 [1949]; Stahl u. Eisen 72, 444 [1952].

## Schwefel-Bestimmung in Chromat-Lösungen

In Chrombädern ist es bisher ausgesprochen schwierig, die Menge des darin enthaltenen Sulfats festzustellen, da bei der gravimetrischen Bestimmung das Bariumsulfat

Gegeben S mg	Cr mg	S : Cr	m Amp	sec	sec minus Blindwert	Coulomb	Gef. S mg
—	1,5		10	47	Blindprobe		
0,0154	1,5	1:100	10	56,5	9,5	0,095	0,0158
0,463	1,5	1:3,3	10	325	278	2,78	0,461
—	4,5		10	56	Blindprobe		
0,0154	4,5	1:300	10	65	9	0,090	0,0150
0,463	4,5	1:10	10	329	273	2,73	0,453

Tabelle 6

Tabelle 6. Schwefel-Bestimmung in Chromat-Lösungen  
Berechnung: 1 Coulomb = 0,166 mg Schwefel

durch Chromat stark verunreinigt wird. Die Übertragung unserer Erfahrungen auf dieses Problem, d. h. Fällung und Verbrennung in der oben geschilderten Weise, wobei erhebliche Mengen Chromat mit ausfielen, ergab die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse. Die für die Analyse insgesamt benötigte Zeit liegt bei etwa einer Stunde.

## Ausblick

Die Beispiele sollten die Anwendungsbreite der Methode und ihre Anpassungsfähigkeit zeigen. Bewußt wurde mit Mikromengen gearbeitet, weil diese besonders klar den Einfluß von Blindwerten erkennen lassen. Die Anwendung für Makromengen ist kein Problem. Es ist nur eine Frage der technischen Entwicklung, die elektrolytisch-potentiometrische Titration des Schwefels zu automatisieren, d. h. die Messung der verbrauchten Coulombs mit einem schreibenden Gerät zu registrieren.

Eingeg. am 25. Februar 1954 [A 571]

## Zuschriften

### Über eine Bildungsweise des Chlorylfluorids, $\text{ClO}_2\text{F}$

Das Chlorylfluorid als Beiproduct der Umsetzung von Kaliumchlorat mit elementarem Fluor bei tiefer Temperatur

Von Dr. ALFRED ENGELBRECHT\*

Research Institute of Temple University, Philadelphia, Pa. USA

Zwei Publikationen über die Darstellung<sup>1)</sup> bzw. Bildung<sup>2)</sup> von Chlorylfluorid veranlassen mich, die Ergebnisse einer Versuchsreihe, während deren Verlauf das  $\text{ClO}_2\text{F}$  isoliert und identifiziert wurde, bekanntzugeben.

Ursprünglich sollte das von *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> beschriebene Chloryl-oxyfluorid,  $\text{ClO}_2\text{OF}$ , durch Einwirkung von Fluor auf Kaliumchlorat bei tiefen Temperaturen dargestellt werden. Die angegebenen Reaktionsbedingungen wurden nach Möglichkeit genau eingehalten. Das Hauptprodukt wiederholter Umsetzungen von reinstem, getrocknetem  $\text{KClO}_3$  mit Fluor aus einem Stahlzylinder (Penna. Salt Manuf. Company) bei  $-40$  bis  $-70^\circ\text{C}$  war eindeutig Chlor. (*Bode* und *Klesper* erwähnen Chlor nicht als Reaktionsprodukt bei diesen Temperaturen, wohl aber bei Fluorierungen bei höherer Temperatur). Als leichtestflüchtige Substanz des Reaktionsgemisches konnte Chlormonofluorid,  $\text{ClF}$ , abgetrennt und durch Siedepunkt ( $-100.8^\circ\text{C}$ ) und Gasdichte (Molgewicht ber., 54,5; gef. 54) identifiziert werden. Das als nächstes absiedende Chloryl-oxyfluorid,  $\text{ClO}_2\text{OF}$ , konnte von den großen Mengen Chlor nicht ohne weiteres getrennt werden, wohl aber war es verhältnismäßig einfach, die wenigstflüchtige Substanz zu isolieren und anschließend als reines Chlorylfluorid,  $\text{ClO}_2\text{F}$ , zu identifizieren.

Gasdichtebestimmungen ergaben ein Molgewicht von 85,7 und 86,6 ( $\text{ClO}_2\text{F}$  ber. 86,45). Zur Analyse wurde eine gemessene Gasmenge in alkalischer Kaliumjodid-Lösung absorbiert, wobei sich unter vorübergehender Jod-Ausscheidung  $\text{KF}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KJ}$  bzw.  $\text{KClO}_3$  bildeten. Nach Ansäuerung der Lösung und Titration des ausgeschiedenen Joda ergab sich für 0,0583 g Substanz (entspr. 0,6745 Mol  $\text{ClO}_2\text{F}$ ) ein Verbrauch von durchschnittlich 40,2 cm<sup>3</sup> n/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (ber. für reines  $\text{ClO}_2\text{F}$ , 40,5 cm<sup>3</sup>), was die 5-Wertigkeit des Cl in dieser Verbindung beweist. Die Bestimmung des Chlorides nach *Volhard*, nach Oxydation des überschüssigen Jodids mit Chromsäure, ergab einen Verbrauch von 13,2 bzw. 13,3 cm<sup>3</sup> n/10  $\text{AgNO}_3$ -Lösung für 0,1166 g (1,349 mmol  $\text{ClO}_2\text{F}$ ) Substanz (ber. 13,49 cm<sup>3</sup>). Das Fluorid-Ion wurde qualitativ nachgewiesen. Die von *Schmitz* und *Schumacher*<sup>4)</sup> angeführten und von *Schmeisser*<sup>5)</sup> bestätigten Daten für den Siede- bzw. Schmelzpunkt wurden ebenfalls richtig gefunden.

Das  $\text{ClO}_2\text{F}$  ist ein farbloses Gas, welches bei Zimmertemperatur langsam, in Gegenwart von geringsten Spuren Feuchtigkeit Glas sofort angreift, wobei sich eine tief gelbrote, ölige Verbindung ab-

scheidet. Wahrscheinlich entsteht dabei  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ . Endgültige Zersetzungsprodukte sind Chlor, Sauerstoff und  $\text{SiF}_4$ .

*Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> berichten bei der  $\text{ClO}_2\text{OF}$ -Bildung auch über eine nicht identifizierte weitere Chlor-Fluor-Sauerstoff-Verbindung bei ihren Experimenten. Wahrscheinlich hatten sie  $\text{ClO}_2\text{F}$  erhalten. Die Verbindung  $\text{ClO}_2\text{F}$ , die von ihnen als möglich angenommen wurde, ist wohl in Hinblick auf ihre außerordentlich explosiven Eigenschaften<sup>6)</sup> und die Schwierigkeiten bei der Aufstellung einer Umsetzungsgleichung als nicht sehr wahrscheinlich anzusehen.

Da das Ziel dieser Untersuchung die Isolierung des von *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> beschriebenen  $\text{ClO}_2\text{OF}$  war, um es mit dem bereits isolierten, isomeren Fluorid der Perchlorsäure<sup>6)</sup>,  $\text{ClO}_2\text{F}$ , zu vergleichen, wurde versucht, das Gemisch von Chlor und vermutlich  $\text{ClO}_2\text{OF}$  durch fraktionierte Destillation zu trennen. Nach der Fraktionierung von Ampulle zu Ampulle (15mal wiederholt), ergab sich ein Molekulargewicht der Gase von 70 für die schwerer flüchtige, gelbgrüne Fraktion und von 92 für den leichter flüchtigen, schwach gelblichen Anteil (berechnetes Molgewicht für  $\text{ClO}_2\text{OF}$  102,5).

Um die beiden Gase besser zu trennen, wurde versucht, sie über eine Tieftemperatur-Fractionierkolonne zu destillieren, wobei ausschließlich resistentes Hahnfett (perfluorierte Paraffine) und Kel-F-Teile (Poly-trifluorochloroäthylen) verwendet wurden. Trotz größter Vorsicht explodierte der leichterflüchtige Anteil im Kopf der Kolonne unter vollkommener Zertrümmerung der Apparatur. Kleinere Explosionen wurden bereits während der Fluorierung beobachtet. Diese Neigung zur explosiven Zersetzung war bei einer Substanz mit am Sauerstoff gebundenem Fluor zu erwarten, obwohl *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> davon nichts erwähnen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Fluor mit Kaliumchlorat bei Temperaturen unter  $-40^\circ\text{C}$  unter Bildung von viel Chlor, etwas  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$  und  $\text{ClO}_2\text{OF}$  (isoliert von *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup>) reagiert.  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  wurde bei den angegebenen Versuchsbedingungen immer nur als sekundäres Reaktionsprodukt des  $\text{ClO}_2\text{F}$  mit Glas gefunden.

Diese Bildung von  $\text{ClO}_2\text{F}$  ist analog der von *Woolf*<sup>8)</sup> beschriebenen Umsetzung von  $\text{KClO}_3$  mit  $\text{BrF}_3$  und wahrscheinlich als Vereinigung des Fluors mit dem als Zerfallsprodukt des  $\text{ClO}_2\text{Anions}$  gebildeten  $\text{ClO}_2$  zu betrachten, womit sich der Zusammenhang zu der direkten Fluorierung von  $\text{ClO}_2$  ergibt, wie sie *Schmitz* und *Schumacher*<sup>4)</sup>, *Schmeisser*<sup>5)</sup> sowie *Aymonino*, *Sicre* und *Schumacher*<sup>7)</sup> in einer soeben publizierten kinetischen Untersuchung beschreiben.

Die Reindarstellung des Chloryl-oxyfluorids,  $\text{ClO}_2\text{OF}$ , wurde damals aus Zeitmangel nicht weiter verfolgt.

Dr. Aristid V. Grosse, Präsident des Research Institutes der Temple University, Philadelphia, USA, gebührt mein aufrichtiger Dank für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Eingeg. am 29. Mai 1954 [Z 117]

\* Derzeit Pennsylvania Salt Manufacturing Co., Philadelphia, Pa. USA.

<sup>1)</sup> M. Schmeisser u. F. L. Ebenhöch, diese Ztschr. 66, 230 [1954].

<sup>2)</sup> A. A. Woolf, Chem. and Ind. 12, 346 [1954].

<sup>3)</sup> H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 [1951].

<sup>4)</sup> H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942].

<sup>5)</sup> P. J. Aymonino, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, J. Chem. Physics 22, 756 [1954].