

0.4628 g Sbst.: 0.3590 g Ag Cl.

$C_6H_{14}PbCl_2$  (364.13). Ber. Cl 19.48. Gef. Cl 19.19.

Die Verbindung ist viel unbeständiger als die anderen Dialkylbleichdioride. Schon bei längerer Berührung mit Wasser oder Alkohol von 30° spaltet sie langsam Bleichlorid ab.

### 150. F. Mylius und C. Hüttner: Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas.

[Vorgetr. in der Sitzung vom 14. Februar von F. Mylius; Mitteilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 24. Mai 1916.)

#### Übersicht:

Einleitung. Der Apparat. Ausführung der Verbrennung. Berechnung der Luftzufuhr. Auslaugen und Titrieren. Korrekturen. Jodeosin-Äther. Motivierung der Versuchsanordnung. Anwendungen und Belege. Mikrochemische Reaktionen. Hauptergebnis.

Der Schwefel wird trotz seines geringen Betrages im Leuchtgas als eine lästige Verunreinigung betrachtet, welche zu mannigfachen Störungen Veranlassung gibt. Er ist zumeist als Schwefelkohlenstoff, in geringerem Maße auch als Äthylsulfid, Mercaptan, Senfö, Thiophen und dergleichen Verbindungen vorhanden. Zur direkten Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs hat sich Hofmanns Triäthylphosphin am besten bewährt. Für die Beurteilung des Leuchtgases in der Praxis genügt fast immer die Bestimmung des Gesamtschwefels, welchen man entweder als Schwefelwasserstoff mißt oder besser durch Oxydation in Schwefelsäure überführt und als Bariumsulfat zur Wägung bringt, wenn man nicht eine Titration vorzieht. Gewöhnlich wird die Verbrennung des Gases bei Zutritt von Luft in offener Flamme nach der Drehschmidtschen Methode in dem von Hempel angegebenen Apparat<sup>1)</sup> bei Mitwirkung von Bromwasser vorgenommen, seltener wohl nach Valentin und Tieftrunk<sup>2)</sup> in einem mit Platinschwamm als Kontaksubstanz gefüllten Rohr, wobei eine nachträgliche Oxydation der Verbrennungsgase kaum nötig ist. Beide Arten der Bestimmung nehmen wenigstens 50 l Gas und einen vielstündigen Zeitaufwand in Anspruch, so daß die Methoden schwerfällig und kostbar sind. Auch die weniger gebräuchliche Verbrennung eines geringeren Gasvolumens mit Hilfe von glühendem Asbest oder dergl. im schwer schmelzbaren Glasrohr<sup>3)</sup> verlangt eine mehrstündige Arbeitszeit.

<sup>1)</sup> W. Hempel, Gasometrische Methoden.

<sup>2)</sup> Vergl. Cl. Winkler, Anl. zur chem. Unters. der Industriegase.

<sup>3)</sup> S. Fresenius, Anl. zur quant. Analyse (VI. Aufl.), II, 84.

Bei unseren an anderer Stelle mitzuteilenden Versuchen über »Platin und Leuchtgas« kam es uns häufig auf eine schnelle Orientierung über den Schwefelgehalt kleiner Gasvolumina an, wie man sie (aus der Leitung) in Gasbüretten abmessen kann. Dem gewünschten kleineren Maßstabe haben wir die Platinmethode in der nachstehenden Weise anzupassen versucht.

Die Verwendung eines kostbaren Platinrohres war zu vermeiden. Unser kaum 6 ccm fassendes Verbrennungsröhrchen besteht aus Quarzglas und enthält eine Schicht poröses Platin (höchstens 8 g), in welchem das hindurchstreichende Gas-Luft-Gemisch bei geringer Wärmezufuhr zur vollständigen Verbrennung gebracht wird; dabei wird ein Temperaturgefälle von Rotglut bis Zimmertemperatur unterhalten; an den glühenden Platinteilen geschieht in kleiner Zone die eigentliche Verbrennung; die Teile von mittlerer Temperatur dienen zur Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, und an den kälteren Teilen wird die Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen verdichtet.

Später wird die entstandene Schwefelsäure aus dem Inhalt des Quarzrohres mit Wasser ausgelaugt und mit tausendstelnormal-Sodalösung titriert unter Anwendung einer ätherischen Jodeosin-Lösung<sup>1)</sup> als Indicator. Dieser häufig für kleine Alkalimengen benutzte Farbstoff ist auch zur Bestimmung starker Säuren tauglich, während er bei schwachen Säuren versagt.

Zu einem Versuche sind 200 ccm Leuchtgas ausreichend, welche noch nicht 0.2 mg Schwefel enthalten. Die Verbrennung und Bestimmung nimmt nur eine halbe Stunde in Anspruch. Bei so winzigen Schwefelmengen kennzeichnet sich das ganze Verfahren als eine Schnellmethode, von welcher man keine Präzisionsbestimmungen erwarten kann. Solche wurden auch nicht beabsichtigt. Hervorzuheben ist, daß bei der Verbrennung niemals Spuren saurer Stickstoffverbindungen beobachtet werden; die Bestimmungen fallen daher niemals zu hoch, vielmehr meist ein wenig zu niedrig aus; man wird auch bei sorgfältigen Bestimmungen mit einem Verlust von etwa 0.002 mg Schwefel zu rechnen haben, was je nach dem Schwefelgehalt des Leuchtgases eine Abweichung von 1—10 % des richtigen Wertes ausmachen kann, d. h. ebensoviel wie bei manchen anderen Bestimmungsmethoden.

Die Verwendung unseres Schnellverfahrens im Betrieb einer Gasanstalt scheint uns nicht ausgeschlossen.

<sup>1)</sup> Vergl. darüber Mylius und Foerster, B. 24, 1482 [1891].

## Der Apparat.

Als Sperrflüssigkeit für das Leuchtgas haben wir bei den ersten Versuchen Quecksilber benutzt, später immer Wasser (nach dem Schütteln mit Leuchtgas), da sich herausstellte, daß bei dem sehr geringen Partialdruck des Schwefelkohlenstoffs usw. die Absorption durch das Wasser kaum merklich war. Der Apparat zeigt die in Fig. 1 abgebildete Einrichtung. *B* ist eine mit Leuchtgas gefüllte Bürette von 200 ccm. Dieser ist eine Reguliervorrichtung *M + T* aufgesetzt, mittels welcher dem Gas eine bestimmte Ausflußgeschwindigkeit durch Zuströmen von Wasser erteilt wird.

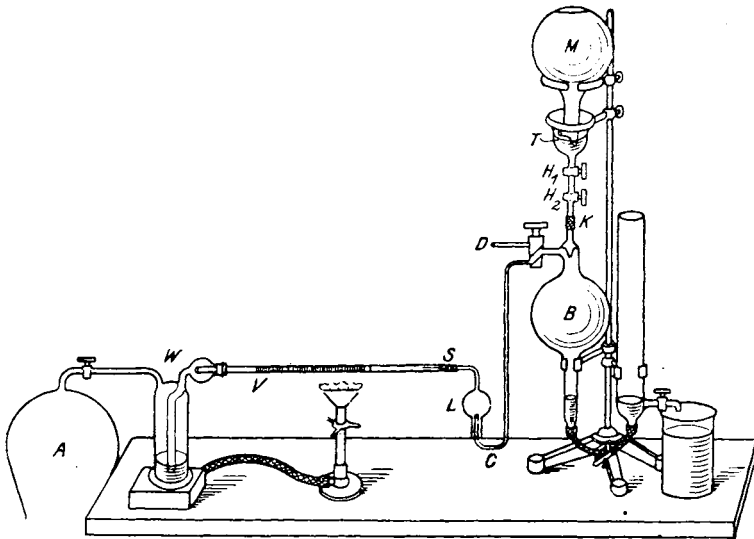


Fig. 1

Das Wasser befindet sich in dem umgekehrten Kolben *M*, dessen unteren Teil Fig. 2 in natürlicher Größe darstellt. Die eingeschmolzenen Röhren bewirken zunächst einen Zufluß in den als Sammelbecken dienenden Trichter *T* bis zum oberen, punktiert gezeichneten Wasserstand. Derselbe kann (im Falle des Abfließens) auf den um 7 mm tiefer liegenden unteren Wasserstand sinken. Bei weiterem Abfluß wird die Druckverminderung im Kolben durch den Eintritt von Luftblasen aufgehoben und ein schnelles Nachströmen des Wassers wieder bis zum oberen Wasserstand bewirkt. An unserem Apparat betrug das der Niveaudifferenz von 7 mm entsprechende Wasservolumen 10 ccm. Die Zeitdauer dieses periodischen Wechsels kann durch Änderungen der Abflußgeschwindigkeit beliebig eingestellt werden. Eine Kautschukverbindung *K* dient zur Befestigung der

Abflußcapillare an eine in *B* eingeschmolzene capillare Spitze (Öffnung 1.5 mm), aus welcher das Wasser in die Bürette eintropft, und welche später bei der Berührung mit dem aufsteigenden Wasser als Marke zur Beendigung des Versuches dienen kann.

Der capillare Hahn *H*<sub>2</sub> ist so einzustellen, daß in einer Minute 20 ccm Wasser die Capillare passieren; in diesem Falle vollzieht sich der (an den aufsteigenden Luftblasen in *M* erkennbare) Wechsel des Wasserstandes in *T* in Perioden von 30 Sekunden.

Die für die Verbrennung nötige Luft wird dem ausströmenden Leuchtgas durch das System *L* zugeführt. Dasselbe besteht aus einer in vertikaler Achse drehbaren Mischkugel von ca. 10 ccm Inhalt, deren nach unten gerichteter offener Röhrenfortsatz lose über den aufragenden Teil der gebogenen Gascapillare *C* gestülpt ist; die Mündung der letzteren befindet sich bei dem Eintritt in die Kugel. Durch den etwa 0.5 mm breiten Zwischenraum beider Röhren wird während der Verbrennung Luft eingesaugt, welche

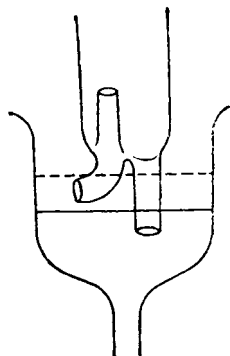


Fig. 2

sich in der Kugel mit dem eintretenden Leuchtgas mischt, mit diesem ohne Verlust durch die angeschmolzene, 1.5 mm weite Capillare und von da mit verminderter Geschwindigkeit durch das Verbrennungsrohr streicht. Mit diesem wird die gasdichte Verbindung zur eingeschobenen, in eine Spitze auslaufenden Capillare durch ein kurzes Stückchen schwefelfreien Kautschukschlauches (*S*) hergestellt.

Das 5 mm weite und 30 cm lange Quarzglasrohr *V* ist 6 cm vom linken Ende mit einer bis auf 2 mm Weite gehenden Einschnürung versehen; jenseits derselben ist es auf einer Strecke von 15–17 cm ganz mit dicht gewickelten Rollen aus feinstem Platingewebe (Drahtdicke 0.06 mm, möglichst reines Platin) ausgefüllt, welches den Wandungen eng anliegt; an das freie Ende dieser porösen Schicht schließt sich eine kleine (5 mm lange und 3–4 mm dicke) Spirale aus feinstem Platindraht mit etwa 6 Windungen an, welche zur Entzündung der Gasmischung dient.

Die äußere Wärmezufuhr wird durch einen Bunsen-Brenner mit breiter Schlitzmündung vermittelt. *W* bedeutet eine Waschflasche mit 10–20 ccm neutralem Wasser, und *A* einen mit Wasser gefüllten Aspirator aus Glas, welcher die Verbrennungsgase absaugt; er ist mit einem zu enger Spitze ausgezogenen Abflußrohr mit Schraubenhahn versehen, so daß man mit Mensur und Sekundenuhr jederzeit den abfließenden Wasserstrom und somit auch den durch die Wasch-

flasche tretenden Strom der Verbrennungsgase auf eine bestimmte Geschwindigkeit einstellen kann.

Die Verbindung des Quarzrohres mit der Waschflasche wird mit einem Kork hergestellt, welcher von der Flüssigkeit nicht benetzt werden darf.

#### Ausführung der Verbrennung.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist und man sich von der richtigen Einstellung der Reguliervorrichtungen überzeugt, sowie die Bürette mit Leuchtgas gefüllt hat, öffnet man den Schraubenhahn des Aspirators und erwärmt die rechte Hälfte der Platinschicht (6—8 cm) vorzüglich, um daraus zunächst das ihr anhaftende Wasser durch Luft zu verdrängen<sup>1)</sup>. (Das linke Ende der Platinschicht bleibt feucht.) Man steigert dann die Temperatur des Metalls auf 300—400° (nicht höher) und gibt dem Wasserstrom aus dem Aspirator, und somit auch dem eingesaugten Luftstrom eine konstante Geschwindigkeit von 110 ccm in der Minute<sup>2)</sup>. Darauf stellt man durch Öffnen des Dreiweghahnes *D* die Verbindung mit der Gasbürette her und öffnet zugleich den Hahn *H*<sub>1</sub> in der Capillare, durch welche jetzt das Wasser zur Bürette strömt und das Gas in gleichmäßigem Strom daraus verdrängt. Wenige Sekunden später macht sich die Entzündung des Gases an dem Aufleuchten der Platinspirale<sup>3)</sup> bemerkbar, deren erste Windung nun in Rotglut dauernd weiterglimmen muß, ohne durch Zuckungen oder Flackern Unregelmäßigkeiten der Verbrennung oder der Gaszufuhr anzudeuten; ein Zurückschlagen der Flamme in die Mischkugel kommt bei der großen Stromgeschwindigkeit der Gasmischung in der Zuleitungscapillare *C* niemals vor.

Die Verbrennung nimmt jetzt einen ruhigen Verlauf, ohne daß es einer wesentlichen Regulierung am Aspirator bedarf. Etwaige Stockungen der Leuchtgaszufuhr machen sich dem Ohr durch die Änderung des Halbminuten-Rhythmus der Gasblasen in *M* + *T*, oder

<sup>1)</sup> Das Verbrennungsrohr wird bei jedem neuen Versuch in mit Wasser durchtränktem Zustande zur Anwendung gebracht, der vorangegangenen Auslaugung entsprechend.

<sup>2)</sup> Dieser Stromgeschwindigkeit entspricht eine bestimmte Länge des ausfließenden, zusammenhängenden Wasserstrahles (z. B. 12 cm, verschieden je nach der Ausflußöffnung usw.), bevor er in einzelne Tropfen zerfällt. Die Beobachtung dieser ein für allemal bekannten Strahlänge gibt einen bequemen Anhalt bei der Schrauben-Regulierung und macht ein vielfaches Abmessen des ausfließenden Wassers mit der Sekundenuhr meist entbehrlich.

<sup>3)</sup> Eine wenige Sekunden dauernde Vorwärmung der Spirale auf ca. 100° mit einer besonderen Flamme kann dabei zweckmäßig sein; keinesfalls darf das Rohr noch jenseits der Spirale erhitzt werden.

dem Auge durch die verlangsamte Tropfenfolge des Wassers in *B* bemerkbar. Wenn das in der Bürette aufsteigende Wasser die capillare Spitze berührt, schließt man die Gaszufuhr durch den Dreiweghahn *D* und die Wasserzufuhr durch *H*<sub>1</sub> ab, schließt nach einigen Sekunden auch den Schraubenhahn am Aspirator und entfernt die Bunsen-Flamme. Sobald keine Luftblasen mehr durch die Waschflasche treten, ist die Verbrennung beendet.

#### Berechnung der Luftzufuhr.

Bei unsern Schwefelbestimmungen im Leuchtgas sollten zur Verbrennung von 200 ccm Leuchtgas in 10 Minuten jedesmal 1200 ccm Luft verbraucht werden. Die Einstellung der Luftzufuhr (*l*) geschah durch Regulierung des aus dem Aspirator fließenden, durch die einströmenden Verbrennungsgase verdrängten Wasservolumens (*w*).

Die Kontraktion bei der Verbrennung beträgt etwa  $1\frac{1}{2}$  Volumina des Leuchtgases (*g*); es ist demnach  $l = w + \frac{1}{2} g$ . Bei 20 ccm Leuchtgas würden also 120 ccm Luft einer (in einer Minute) ausfließenden Wassermenge von etwa 110 ccm entsprechen, wobei die absorbierte Kohlensäure nicht berücksichtigt wurde; diese rohe, aber bequeme Abschätzung der Luftzufuhr genügte für unsere Versuche, bei welchen die angegebenen Bedingungen nach Möglichkeit innegehalten wurden; in einer Minute ließ man demnach 110 ccm Wasser aus dem Aspirator fließen.

#### Auslaugen und Titrieren.

Nach der Verbrennung wird die Verbindung des Quarzrohres mit der Mischkugel und der Waschflasche gelöst. Das Rohr spannt man senkrecht in ein Stativ, setzt einen langhalsigen Capillartrichter ein und gießt nach und nach das Wasser aus der Waschflasche auf, welches, die Schwefelsäure aus der porösen Platinschicht auslaugend, in das zur Titration bestimmte 80-ccm-Stöpselgläschen tropft. Zuletzt kann man mit wenig reinem Wasser nachspülen und die im Röhrchen noch hängende Flüssigkeit durch einen angefügten Gummiballon herausdrücken. Die gesamte Flüssigkeit sollte 20 ccm kaum übersteigen.

Dazu fügt man ca. 5 ccm »Jodeosin-Äther« als Indicator und läßt aus einer Bürette portionsweise so viel tausendstelnormal-Sodalösung (aus 0.053 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1 l neutralem Wasser) hinzufließen, daß nach kräftigem Umschütteln die wäßrige Schicht deutlich rosenrot erscheint.

Die bei der Titration auftretende Unsicherheit des »neutralen Punktes« beträgt ca. 0.2 ccm der Sodalösung, deren Verbrauch (bei Anwendung von 200 ccm Leuchtgas) meist in den Grenzen 1—13 ccm wechseln wird.

Jedes gebrauchte ccm der tausendstel-Sodalösung zeigt 0,016 mg Schwefel an, welcher entweder auf 1 l, oder, wie es in der Technik gebräuchlich ist, auf 100 cbm Leuchtgas bezogen wird. Im letzteren Falle ergibt die Zahl der verbrauchten ccm Sodalösung mit 8 multipliziert den Grammgehalt an Schwefel.

#### Korrekturen.

Die Titration der Schwefelsäure setzt neutrales Wasser voraus. Das käufliche destillierte Wasser ist (durch den Angriff der Glasgefäße) meist ein wenig alkalisch, was durch eine Korrektur am Wert des bestimmten Schwefels berücksichtigt werden kann. Hier genügt folgende Prüfung<sup>1)</sup>: 100 ccm des Wassers werden mit 20 ccm Eosin-Äther geschüttelt, wobei sich die wäßrige Schicht stark rot färbt. Man übersättigt mit  $\frac{1}{1000}$ -n. Schwefelsäure (meist genügen 3 ccm), so daß die wäßrige Schicht nach dem Schütteln farblos ist, und titriert mit  $\frac{1}{1000}$ -n. Sodalösung soweit zurück, daß die wäßrige Schicht soeben deutlich rosenrot erscheint (wie bei den Schwefelbestimmungen).

Die Differenz im Volumen Säure minus Sodalösung ist das Maß für die Alkalität des Wassers.

Beispiel: 100 ccm des Wassers erforderten zur Neutralisation 3—2, also 1,0 ccm  $\frac{1}{1000}$ -n. Schwefelsäure; der Alkaligehalt entspricht also 1 ccm  $\frac{1}{1000}$ -n. Sodalösung, oder für das Liter Wasser 0,53 mg Natriumcarbonat (diese würden bei der Herstellung der  $\frac{1}{1000}$ -n. Sodalösung von 53 mg in Abzug zu bringen sein, damit die Lösung nicht um 1 % zu stark wird).

Dient das Wasser zur Auslaugung der Schwefelsäure aus der Platinschicht, so ist zu bedenken, daß sein Alkaligehalt bereits zur Neutralisation der Säure mitgewirkt hat. Dem bei der Titration gebrauchten Volumen  $\frac{1}{1000}$ -n. Sodalösung wäre also auf 100 ccm des Auszuges 1 ccm derselben hinzuzurechnen.

Der Korrektionswert steigt mit wachsender Menge des angewandten Wassers und wird bei geringem Schwefelgehalt des Leuchtgases beträchtlich. Beträgt z. B. das Auslaugevolumen 25 ccm und die zur Neutralisation gebrauchte  $\frac{1}{1000}$ -n. Sodalösung 2,0 ccm, so würde der unkorrigierte Wert für den Schwefel 16,0, der korrigierte aber (unter Hinzurechnung von 0,25 ccm Sodalösung) 18,00, also um fast 13 % des Wertes höher werden. In solchen Fällen ist die Korrektur für die Alkalität des Wassers also nicht zu vernachlässigen.

<sup>1)</sup> Hinsichtlich einer schärferen colorimetrischen Prüfung des Wassers vergl. Mylius und Foerster, B. 24, 1482 [1891].

## Jodeosin-Äther.

Der kurz als »Eosin-Äther« bezeichnete Indicator stellt eine höchst verdünnte Lösung von Jodeosin in neutralem Äther dar. Die kaum merkliche Gelbfärbung soll nicht wesentlich stärker sein, als sie durch Auflösen von 2 mg Jodeosin im Liter Äther hervorgerufen wird. Der Indicator wird am besten durch Vermischen von neutralem, mit Wasser geschütteltem Äther mit einigen Tropfen stärkerer Jodeosin-Lösung<sup>1)</sup> hergestellt. Man bewahrt ihn im Dunkeln über Wasser auf, dem er eine schwache Rotfärbung erteilen muß; fehlt diese, so ist es ein Zeichen von »Äthersäuren«, welche durch einige Tropfen  $\frac{1}{1000}$ -Sodalösung zu neutralisieren sind.

Bei längeren Versuchsreihen sammelt man die bei der Titration gebrauchten Eosinäther-Schichten und kann sie dann — unter Berücksichtigung ihrer Färbung — immer aufs neue verwenden.

## Motivierung der Versuchsanordnung.

Bevor von den Ergebnissen der beschriebenen Methode die Rede mögen noch die folgenden ergänzenden Ausführungen erlaubt sein:

Bei der Flammenverbrennung von Leuchtgas an der Luft tritt neben  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Hauptverbrennungsprodukt des Schwefels bekanntlich Schwefeldioxyd auf. Der Absicht nach soll dagegen in Berührung mit Platin ausschließlich Schwefelsäureanhydrid entstehen. Darauf ist nur zu rechnen, wenn alle Leuchtgas-Bestandteile vollständig verbrannt werden. Im entgegengesetzten Falle (z. B. bei Mangel an Sauerstoff) bleibt die Ausbeute an dem unter dieser Bedingung nicht beständigen Schwefelsäureanhydrid unvollständig.

Am schnellsten geht die Verbrennung bei der Explosion eines Gemisches aus 18 % Leuchtgas und 82 % Luft (1 + 4.55) vor sich<sup>2)</sup>. In unserem Quarzrohr kann man eine explosive Mischung nicht gebrauchen; die Verbrennung muß hier durch einen Überschuß von Luft etwas verzögert werden; erfahrungsgemäß ist 1 + 6 ein passendes Verhältnis.

Leitet man diese Mischung durch das leere Quarzrohr, welches an einer Stelle durch einen Bunsenbrenner zum Glühen erhitzt und nicht ganz frei von Platinstaub ist, so erfolgt die Verbrennung in einzelnen Pulsationen mit Zwischenräumen von etwa einer Sekunde und wiederholtem Fortschreiten der Flamme gegen die Stromrichtung. In diesem Fall erscheint das austretende Gas nach der Verbrennung fast klar.

<sup>1)</sup> Vergl. Mylius und Foerster, l. c. 1891, sowie Mylius, Z. a. Ch. 55, 236 [1907].

<sup>2)</sup> Vergl. Weigert in Abbegs Handbuch unter »Leuchtgas«.

Enthält das Quarzrohr aber eine Schicht Platinschwamm, welche zu schwachem Glühen erhitzt wird, so werden die Pulsationen vermieden und die Verbrennung erfolgt »lokal« am Platin; das austretende Gas stellt aber einen dicken Nebel dar, welcher ohne wesentliche Absorption durch mehrere Waschflaschen hindurchgeht. Eine Absorption der mikroskopischen Schwefelsäure-Tröpfchen erfolgt, wenn man den Nebel durch ein zweites Rohr mit einer Schicht von kaltem Platinschwamm schickt. Die Absorption ist leicht so vollständig, daß das nun austretende Gas klar erscheint. Hier werden zwar die Nebeltröpfchen der Schwefelsäure gesammelt, aber die kleinen Anteile der schwefligen Säure, welche daneben noch aus dem glühenden Platinschwamm hervorgehen, werden verloren. Zu ihrer Absorption bedarf es der vorangehenden Vereinigung mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid, welche nach Knietsch<sup>1)</sup> am vollständigsten bei ca. 400° vor sich geht.

Diese Erwägungen hatten uns zunächst zur Verwendung von Platinschwamm im Verbrennungsröhrchen geführt. Bei unserer ersten Versuchsanordnung verwendeten wir denselben in gekörnter Form (Korngröße ca. 1.5 mm) und in einer 5 cm langen Schicht; daran schloß sich eine ebenso lange Schicht gekörntes Quarzglas. Bei der Verbrennung wurde nur das äußerste Ende des Platinschwammes auf etwa 400° erhitzt; das auftreffende Gas entzündete sich an den vorgelagerten Platinkörnchen und brachte sie je nach ihrer Größe auf verschiedene Grade der Glühhitze; staubförmige Körnchen gerieten dabei in Weißglut. Auch hier kam es also zu intensiver Verbrennung des Gases in engem Raume, und das vorhandene Temperaturgefälle erlaubte die Oxydation der schwefligen Säure einerseits sowie die Absorption der Schwefelsäure andererseits im Platin und der angefeuchteten Quarzschicht. Das Auslaugen mit Wasser und die Titration wurde in der oben beschriebenen Weise gehandhabt.

Die Anwendung des schwammförmigen Platins hat bei lockerer Beschaffenheit den Vorteil großer Aktivität für sich, erfordert aber eine sorgfältige Überwachung; im anderen Falle können einige Fehlerquellen zu erheblichen Verlusten bei der Schwefelbestimmung führen.

Vor allem macht sich hier die Veränderung des Platinschwammes bei fortgesetztem Erhitzen störend bemerkbar; sie führt durch Verdichten der Körnchen und deren Verschweißung zur Erweiterung der Zwischenräume und der Entstehung von Kanälen, welche die Berührung der Gasteile mit dem Platin mehr und mehr beeinträchtigen. Dazu kommt die mit zunehmender Dichte wachsende Schwierigkeit

<sup>1)</sup> Knietsch, B. 34, 4069 [1901].

der Auslaugung durch Wasser wie manch andere Unbequemlichkeit, welche von Zeit zu Zeit einen Ersatz des verdorbenen durch frischen Platinschwamm notwendig macht.

In Fällen solcher ungünstiger Strukturveränderungen des Platinschwammes konnten während der Verbrennung des Leuchtgas es öfters Nebel in den Waschflaschen bemerkt werden, welche als deutliche Zeichen einer mangelhaften Absorption der Schwefelsäure aufzufassen sind. Bemerkenswerter aber erscheint die bisweilen festgestellte Beobachtung, daß diese Nebel nicht in der ersten, wohl aber in der dahinter geschalteten zweiten Waschflasche auftraten. Dies deutet darauf hin, daß (bei unzureichender Berührung mit dem Platin) gasförmige Übergangsprodukte auftreten, welche erst allmählich zur Absonderung von Schwefelsäuretröpfchen (Nebelbildung) Veranlassung geben. Wir sind dieser für die Kenntnis des Kontaktverfahrens wichtigen Erscheinung nicht weiter nachgegangen, halten aber das vorübergehende Auftreten eines leicht zersetzlichen Superoxydes für möglich und möchten beiläufig an die Existenz des Schwefelheptoxyds  $S_2O_7$  erinnern, dessen Eigenschaften schon von Berthelot<sup>1)</sup> untersucht worden sind.

Auch wenn keine sichtbaren Nebel auftreten, gibt die Verbrennung von Leuchtgas in einer kurzen Schicht von Platinschwamm leicht zu kleinen Verlusten von Schwefel Veranlassung; dieselben steigen gemäß den folgenden Versuchen mit vermehrtem Luftzutritt bei der Verbrennung. Wenn das bewährte Verhältnis von Gas zu Luft wie 1:6 nur wenig geändert wird (etwa auf 1:8) sind die Unterschiede kaum merklich; aus diesem Grunde wurde auch bei den späteren Bestimmungen auf eine genaue Normierung dieses Verhältnisses kein Wert gelegt.

Je 200 ccm Leuchtgas.

Versuch	Leuchtgas in 1 Minute ccm	Luft in 1 Minute ccm	Gas : Luft	Zeitdauer der Verbrennung Min.	gefund. $SO_3$ mg
1	1.8	160	1:89	112	0.291
2	3.7	130	1:35	54	0.297
3	8.0	120	1:15	25	0.306
4	10.0	120	1:12	20	0.322
5	12.5	100	1:8	16	0.337
6	13.3	100	1:7.5	15	0.337

Das primitive Verfahren mit Platinschwamm haben wir bei zahlreichen Bestimmungen des wechselnden Schwefelgehaltes im Leuchtgas zur Anwendung gebracht, zogen aber später die Formierung des

<sup>1)</sup> Vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim, 1, 1, 556.

Verbrennungsrohres mit dichtem Platingewebe vor, weil dasselbe eine unveränderliche Porosität bei genügender Metalloberfläche gewährleistet.

Bodländer und Köppen<sup>1)</sup> einerseits und Bodenstein<sup>2)</sup> andererseits haben bei ihren wichtigen Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{SO}_2 + \text{O}$  das Platingewebe in unserem Sinne bereits mit dem besten Erfolg benutzt.

Die kleine Platinspirale haben wir als Ergänzung der Platinschicht angebracht, um die rasche Verbrennung des Gases an bestimmter Stelle im Quarzrohr sichtbar durchzuführen.

#### Anwendungen und Belege.

Bei den folgenden Parallelversuchen diente die als zuverlässig anerkannte Drehschmidt-Hempelsche Verbrennungsmethode mit 50 l Gasverbrauch zum Vergleich mit den Ergebnissen unseres Schnellverfahrens unter Anwendung von 200 ccm des Gases. Hier wie bei den folgenden Versuchsreihen wurde das mit Platinschwamm formierte Verbrennungsrohr benutzt.

Datum	Gramm Schwefel auf 100 ccm Leuchtgas	
	Methode Drehschmidt-Hempel	Schnellmethode unkorrigiert
21. Okt. 1912 . .	76.2	72.4
22. Nov. 1912 . .	63.9	68
22. » 1912 . .		63.5
22. » 1912 . .		61.9
29. » 1912 . .	80.3	81.5
29. » 1912 . .		81.5
24. April 1913 . .	86.5	83

Die Übereinstimmung beider Versuchsreihen schien uns im ganzen genügend.

In gutem Leuchtgas sollte nach früherer Beurteilung der Schwefelgehalt nicht über 57 g Schwefel in 100 cbm hinausgehen<sup>3)</sup>. Unsere Versuche mit der Schnellmethode hatten im Frühjahr 1912 für das Charlottenburger Leuchtgas die folgenden Werte ergeben. Dabei ist zu bemerken, daß das Gas nach 5 Minuten langem Vorströmen aus der Leitung des chemischen Laboratoriums direkt in die Bürette geitet und sogleich verbrannt wurde, und daß leicht 8 Bestimmungen hinter einander an einem Tage gemacht werden konnten.

<sup>1)</sup> Bodländer und Köppen, Z. El. Ch. 9, 559 [1903].

<sup>2)</sup> Bodenstein, Z. El. Ch. 9, 696 [1903].

<sup>3)</sup> Winkler, Industriegase, S. 337 [1877].

Versuch Nr.	Datum 1912	Luft- temperatur im Schatten	gebrauchte ccm tausendstel- Natron	Schwefelgehalt	
				Milligramm im Liter	Gramm in 100 cm
35 a	23. April		9.3	0.74	74.4
35 b	»		9.5	0.76	76
35 c	»		9.2	0.74	73.6
35 d	»		9.6	0.77	76.8
36 a	»		10.2	0.82	81.6
36 b	»		10.3	0.82	82.4
36 c	»		10.5	0.84	84
37 a	28. April 10 Uhr		8.7	0.70	69.6
37 b	»		8.7	0.70	69.7
37 c	»		9.0	0.72	72
37 d	»		9.0	0.72	72
37 e	»		9.5	0.76	76
37 f	»		10.7	0.86	85.6
37 g	»		11.2	0.90	89.6
38 a	29. April 10 Uhr		8.8	0.70	70.4
38 b	29. » 12 »	25°	11.8	0.94	94.4
38 c	29. » 2 »	28°	12.3	0.98	98.4
39 a	30. » 12 »	27°	12.0	0.96	96.0
39 b	30. » 1 »		12.0	0.96	96.0
39 c	30. » 2 »		12.5	1.00	100.0
39 d	30. » 3 »	29°	13	1.04	104.0
40 a	2. Mai 9 Uhr	15°	11.5	0.92	92.0
40 b	2. » 11 »	15°	11.6	0.93	92.8
40 c	2. » 2 »	15°	11.9	0.95	95.2
40 d	2. » 6 »		11.9	0.95	95.2
41	3. »	16°	10.9	0.87	87.2
42	5. »		11.0	0.88	88
44	7. »		10.5	0.84	84
46	10. »	12°	7.5	0.60	60
	11. »	10°			
47 a	14. » 10 Uhr	15°	6.5	0.52	52
47 b	14. » 2 »		8.0	0.64	64
49	30. »	warm	8.5	0.68	68

Aus dieser Versuchsreihe ergeben sich die Schwankungen des in der Leitung strömenden Gases zu 52—104 g Schwefel in 100 cbm oder 0.52—1.04 mg im Liter. Und zwar zeigte sich der Schwefelgehalt abhängig von der Witterung, insofern er bei zunehmender Erwärmung (25—29°) höher wurde, und bei starker Abkühlung (10—15°) bis auf die Hälfte sank. Ähnliche Schwankungen ließen sich auch stündlich infolge der zunehmenden Tagestemperatur beobachten. Die Erklärung wird darin liegen, daß an kühlen Tagen (Stunden) ein Teil der kondensierbaren Schwefelverbindungen (Schwefelkohlenstoff usw.) in den weiten Haupttröhrn niedergeschlagen oder absorbiert wird, um bei der darauf folgenden Erwärmung wieder in das strömende Gas übergeführt zu werden. Auf diese Weise könnte in den engeren Leitungen der Schwefelgehalt gelegentlich höher gefunden werden als in dem frisch berei-

teten Gase der Gasanstalten. Es wird kein Zufall sein, daß das Maximum von 104 g Schwefel mit dem Lufttemperatur-Maximum (29°) der Wärmeperiode am 30. April zusammenfiel.

Wesentlich andre Werte wurden 1916 gefunden:

Versuch Nr.	Datum 1916	Schatten- temperatur im Freien	gebrauchte cm tausendstel- n.Sodalösung	Schwefelgehalt in g auf 100 ccm	
				Schnell- methode mit 200 ccm	nach Drehschmidt- Hempel mit 50 l
100	12. Januar	4°		17.6	18.6
101	13. »	4°		16.8	19.2
102	22. Februar	4°		30	34.8
103	4. März	4°		19.2	24
104 a	23. » 11 Uhr	0°		23.2	
104 b	23. » 12 »			25.6	
104 c	23. » 1 »			28.0	
104 d	23. » 2 »			29.6	
104 e	23. » 1/2 »			30.4	
104 f	23. » 3 »			32.8	
105 a	24. » 10 »	5°		30.8	
105 b	24. » 2 »			34.8	
106 a	25. » 10 »			32.0	
106 b	25. » 11 »			35.2	
106 c	25. » 12 »			35.2	
106 d	25. » 2 »			38.4	
107	28. »			28.0	
108	29. »			27.0	
109	30. »	5°		26	
110	1. April	8—12°		24—28.8	
111	5. »			25.6	

mit Drahtnetzfüllung:

112 a	6. Mai 11 Uhr	18°		6.4	
112 b	6. » 12 »			8	
112 c	6. » 1 »			17	
112 d	6. » 2 »			17.6	
113 a	8. » 12 »	20°		12.8	
113 b	8. » 1 »			16.0	
113 c	8. » 1/2 »			17.6	
113 d	8. » 2 »	26°		17.6	
114 a	9. » 11 »	12°		22.4	20.5
114 b	9. » 12 »			23.2	
114 c	9. » 1 »	13°		24.0	
115	10. »			21.6	
116	11. »			22.4	20.2
117	13. »	10°		20.8	23.0

Durch den Krieg hat das in Groß-Berlin aus Steinkohlen hergestellte Leuchtgas eine wesentliche Änderung erfahren, insofern ihm die Carburierungsmittel entzogen worden sind; dadurch hat es einen großen Teil seiner Leuchtkraft eingebüßt. Zugleich ist aber

auch der Schwefelgehalt in sehr erwünschter Weise verringert worden. Im Gegensatz zu den hohen Werten vom Jahre 1912 ergaben die Versuche im Frühjahr 1916 nur etwa den dritten Teil davon; die Schwankungen betrugen 16—38 g Schwefel auf 100 ccm Gas.

Bei einem so verringerten Schwefelgehalt treten die Verluste bei dem Platinverfahren gegenüber der Drehschmidt-Hempelschen Methode etwas deutlicher hervor. Die letzten Versuche (112—117) sind mit der von uns beschriebenen Drahtnetz-Füllung des Verbrennungsrohres ausgeführt worden; hier gehen die Unterschiede im Ergebnis beider Methoden nicht über die zulässigen Schwankungen hinaus.

Dem Wunsche der experimentellen Chemie würde die völlige Beseitigung des Schwefels im Leuchtgas entsprechen; in diesem Falle könnte dasselbe viel mehr als jetzt zu Reduktionszwecken benutzt werden. Auch hygienisch würde man in dem Fortfall der sauren Verbrennungsdämpfe einen entschiedenen Vorteil erkennen. Insofern aber der Schwefel wesentlich zum charakteristischen Geruch des Gases und zu seiner Erkennung mitwirkt, könnte seine völlige Beseitigung andererseits auch als ein schwerwiegender Nachteil empfunden werden; die gänzliche Entfernung des Schwefels scheint übrigens der Gastechnik nicht ganz leicht zu werden. Im kleinsten Maßstabe haben wir unter Verwendung verschiedener Absorptionsmittel die folgenden vergleichbaren Versuche darüber angestellt, wobei nach unserer Schnellmethode jedesmal 200 ccm des Gases zur Verbrennung benutzt wurden.

Versuch Nr.	Behandlung des Gases.	Verbrauchte ccm tausendstel- Natronlauge	Gramm Schwefel- säure auf 100 cm
41 a	Leuchtgas aus der Leitung	10.9	87.2
42 a	3 Minuten mit Petroleum geschüttelt	3.0	24
	24 Stunden über Petroleum aufbewahrt	1.8	14.4
45 a	Leuchtgas nach dem Durch- leiten durch flüssiges und festes Paraffin	2.0	16.0
45 b	desgl.	1.5	12.0
45 c	3 Stunden über Paraffinöl im Gasometer	3.0	24
45 d	2 Tage desgl.	0.5	4
47 a	Leuchtgas nach dem Waschen mit alkoholischem Kali	0.9	7.2
47 b	desgl.	1.2	9.6

Versuch Nr.	Behandlung des Gases	Verbrauchte ccm tausendstel <i>n</i> -Säure zur Neutralisation	Gramm Schwefelsäure auf 100 ccm
59 a	Leuchtgas mit Phenyl- hydrazin geschüttelt	1.5	0
60	desgl. mit Wasser gewaschen	1.5	0
62	desgl. mit 5-proz. Schwefelsäure geschüttelt	0.2	0

Die Versuche bestätigen die Erfahrung, daß flüssige Absorptionsmittel die schwefelhaltigen Verunreinigungen des Leuchtgases meist nur unvollständig entfernen.

Der Schwefelkohlenstoff wird nach Hrn. Willstätters Erfahrungen durch Triäthylphosphin vollständig niedergeschlagen. Nach unseren Versuchen könnte auch das Phenylhydrazin vielleicht dazu benutzt werden, dessen Verbindung mit Schwefelkohlenstoff von E. Fischer beschrieben wurde, und welches sich wohl auch noch mit anderen schwefelhaltigen Stoffen verbindet; die in das Leuchtgas übergehenden basischen Dämpfe müssen dann aber beseitigt werden.

#### Mikrochemische Reaktionen.

Während zur quantitativen Bestimmung des Schwefels nach dem mitgeteilten Verfahren die Verwendung von 200 ccm Leuchtgas zweckmäßig schien, gelingt der qualitative Nachweis leicht noch bei dem Verbrennen von 10 ccm des Gases. Dieselben werden, mit 60 ccm Luft gemischt, aus einer gewöhnlichen Gasbürette unter Druck durch eine (im Quarzglasröhrchen von 3 mm Weite befindliche) 5 cm lange poröse Platinschicht geleitet, wobei nur der Anfang der letzteren zu schwacher Glühhitze erwärmt wird. Die an den kälteren Teilen des Platins adsorbierte Schwefelsäure kann in zweifacher Weise erkannt werden.

1. Man laugt die Platinschicht durch wiederholtes Spülen mit 2 ccm Wasser aus, verdampft die Lösung auf einem Uhrglase bis auf einen Tropfen und prüft mit einem Tröpfchen saurer Chlorbariumlösung, wobei sich die Schwefelsäure sogleich durch eine deutliche Fällung kundgibt, oder

2. Zum Auslaugen der Platinschicht werden 1—2 ccm der mit dem »Eosin-Äther« (vergl. S. 1435) im Gleichgewicht befindlichen blaßroten wäßrigen Lösung von jodeosinsaurem Natrium benutzt. Nach späterem Hinzubringen einiger Tropfen »Eosinäthers« tritt bei leichtem Schütteln im Reagierröhrchen Entfärbung der roten Lösung

ein. Die Empfindlichkeit dieser letzteren acidimetrischen Reaktion ist der Chlorbariumprobe ungefähr gleichwertig.

Von dem zu unseren Versuchen benutzten Leuchtgase (20 g S auf 100 cm) entsprechen 10 ccm einem Gehalt an 0.002 mg Schwefel oder 0.006 mg  $H_2SO_4$ , welche in 0.12 ccm einer tausendstel-n. Schwefelsäure <sup>1)</sup> enthalten sind.

Der chemische Nachweis solcher kleinen Schwefelsäuremassen bietet gar keine Schwierigkeiten. Wir legen keinen Wert darauf, die äußerste Grenze der Nachweisbarkeit von Schwefel im Leuchtgase zu ermitteln, sondern wollten nur die Anwendbarkeit des porösen Platins zur Adsorption kleiner Mengen von Schwefelsäure aus Verbrennungsgasen nachweisen, weil dieselbe (außer dem Leuchtgas) auch bei der Analyse anderer schwefelarmer, oxydierbarer Substanzen erwünscht sein kann.

So konnten wir z. B. das besprochene Prinzip mit Vorteil benutzen bei der Bestimmung des Schwefels in den rußähnlichen Reaktionsprodukten, welche durch Einwirkung von Leuchtgas bei Luftabschluß auf die einzelnen Platinmetalle gebildet werden. Den bei dem Glühen der schwarzen Stoffe im Luftstrom entwickelten sauren Dämpfen konnte der Schwefelgehalt mit Hilfe von Platinschwamm als Schwefelsäure leicht entzogen und dann acidimetrisch bestimmt werden.

#### Hauptergebnis:

1. Das Verbrennungsverfahren zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase läßt sich unter Beihilfe von porösem Platin zu einer Schnellmethode modifizieren, welche eingehend beschrieben wird.

2. Der Schwefelgehalt des Leuchtgases erfährt innerhalb einer Rohrleitung periodische Schwankungen.

3. Mit der Entfernung der Carburierungsmittel kann der Schwefelgehalt des Gases technisch verringert werden.

4. Im kleinen Maßstabe läßt sich Phenylhydrazin zur Entfernung des Schwefels aus dem Gase benutzen.

5. Poröses Platin ist zur Absorption kleiner Mengen von Schwefelsäure aus sauren Verbrennungsgasen geeignet.

6. Acidimetrisch erlaubt das Verfahren mit Jodeosin, noch sehr kleine Mengen von Schwefelsäure nachzuweisen.

Charlottenburg, den 22. Mai 1916.

<sup>1)</sup> Diese wird von wenig saurer Chlorbariumlösung sogleich getrübt.