

Kritische Betrachtung der SO₂-Bestimmungsmethode.

Die salzsaure SnCl₂-Lösung reduziert die schweflige Säure quantitativ zu H₂S; gleichzeitig werden die vorhandenen Stickoxyde so weit reduziert, daß die entstehenden Abbauprodukte — NO, N₂O, NH₂OH, NH₃, (HNO)₂ —, je nach Umständen wechselnd, die Ausbeute an H₂S nicht verringern, sofern bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden. Es handelt sich also darum, diese so zu wählen, daß die Hauptreaktion — Reduktion des SO₂ und der Stickoxyde durch Zinnchlorür — derart schnell vor sich geht, daß keine schädlichen Nebenreaktionen auftreten. Als schädliche Nebenreaktionen sind zu betrachten:

1. Die Oxydation des SO₂ bzw. des H₂S durch den Sauerstoffgehalt des hindurchgesaugten Gaststroms, wobei vorhandene Feuchtigkeit diese begünstigt.
2. Einwirkung von SO₂ auf gebildetes H₂S unter Ausscheidung von S.
3. Einwirkung von nicht völlig reduzierten Stickoxyden NO und N₂O auf SO₂ und H₂S.
4. Einwirkung der nicht reduzierten Stickoxyde auf SO₂ bzw. H₂S.

Zu Punkt 1 ist zu bemerken, daß der Fehler, durch Luftoxydation verursacht, sich innerhalb der Fehlergrenzen bewegt, die durch die Versuchsanordnung bedingt sind und daher experimentell nicht feststellbar sind.

Zu Punkt 2: Ausscheidung von S konnte niemals bemerkt werden.

Zu Punkt 3 ist zu sagen, daß N₂O und NO zu reaktionsträge sind, als daß sie bei den hier vorkommenden Verdünnungen auf den ebenfalls in niedriger Konzentration vorhandenen Schwefelwasserstoff in so kurzer Zeit namhaft einwirken können. Nach der Reaktion $2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 2\text{S}^4$ müßte übrigens Schwefelabscheidung eintreten, was, wie schon erwähnt, nie beobachtet werden konnte.

Zu Punkt 4 ist zu unterscheiden zwischen

- a) Oxydation von SO₂ durch die vorhandenen Stickoxyde vor der Absorption in der SnCl₂-Lösung. Diese Fehlerquelle darf nicht der Methode zugeschrieben werden, sondern ist auf die Reaktion in der Zuleitung zurückzuführen und unvermeidbar;
- b) Oxydation von SO₂ und H₂S durch die nicht reduzierten Stickoxyde innerhalb der Reduktionslösung und im darüber befindlichen toten Raum der ersten Reaktionsflasche bis zur Absorption des H₂S durch Cd-Zn-Acetat-Lösung.

Bei niederem N₂O₃-Gehalt (5 g HNO₃ 36° Bé im Kubikmeter) der Gase ist der nicht reduzierte Teil der Stickoxyde nicht mehr imstande, auf SO₂ und H₂S maßgebend einzuwirken.

Bei hohem N₂O₃-Gehalt dagegen muß der schädliche tote Raum der ersten Reaktionsflasche über der Flüssigkeit möglichst vermieden werden, und die Zinnchlorürlösung in dieser Eingangsflasche darf nur aus konz. Salzsäure, spez. Gew. 1,19, und aus SnCl₂·2H₂O hergestellt werden, ohne jede Verdünnung mit Wasser. Die 2. Flasche kann die normale Zusammensetzung, d. s. 200 g SnCl₂·2H₂O + 500HCl, spez. Gew. 1,19, + H₂O:1 l, aufweisen. Steigt der N₂O₃-Gehalt über 100 g HNO₃ 36° Bé im Kubikmeter, so muß der SnCl₂-Gehalt auf 330 g/l in der Einleitungsflasche erhöht werden, um die Zinnchlorürlösung nicht zu überlasten, und die

⁴⁾ Gmelin, Band N, 8. Aufl., S. 725.

Gasgeschwindigkeit muß von 18 l/h auf mindestens 6 l/h erniedrigt werden, da die Reduktion von SO₂ sowohl als die der Stickoxyde keine Ionenreaktionen sind und demzufolge Zeit benötigen.

Obwohl bei diesen hohen Nitrosekonzentrationen die Reduktion von SO₂ durch SnCl₂ quantitativ verläuft, ist es in der Praxis dennoch nicht möglich, einwandfreie Werte für den SO₂-Gehalt in den Gasen zu erhalten, weil es unmöglich ist, das Reagieren der höheren Stickoxyde mit dem vorhandenen SO₂ vor und während der Einleitung in die Apparatur zu verhindern. Die Umsetzung geht so rasch vor sich, daß schon in Bruchteilen von Sekunden die Oxydation vollzogen ist. Dieses trifft jedoch für alle Methoden zu und macht jede SO₂-Bestimmung neben hohen Nitrogehaltem wegen der schnellen Umsetzungsgeschwindigkeiten SO₂ → SO₃ in Gegenwart von Stickoxyden in hohen Konzentrationen und bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, Schwefelsäure oder Nitrosylschwefelsäure in Tropfen- oder Nebelform unmöglich.

Bei niedrigen N₂O₃-Gehalten bis 5 g, berechnet als HNO₃ 36° Bé, im Kubikmeter und noch darüber hinaus ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von SO₂ zu SO₃ derart langsam, daß eine SO₂-Bestimmung ohne weiteres noch möglich ist, und hier leistet die SnCl₂-Methode gute Arbeit. Vor allem ist sie sehr empfindlich, und es können selbst Spuren SO₂ durch Gelbfärbung in der Cd-Acetat-Lösung erkannt und bestimmt werden.

Schwefelsäure und SO₃ in den zu untersuchenden Gasen werden von salzsaurer SnCl₂-Lösung bei normaler Temperatur nicht reduziert und können noch nachträglich durch Fällung mit BaCl₂ in der SnCl₂-Lösung quantitativ bestimmt werden.

Außer in den vorher angegebenen Fällen ermöglicht die SnCl₂-Methode den Nachweis und die Bestimmung des SO₂-Gehaltes der atmosphärischen Luft, der Luft in Röst- und Fabrikräumen und in Industrie- und Rauchgasen. — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelwasserstoff muß durch Durchsaugen einer bestimmten Menge Gas durch 2 Flaschen mit Cd-Acetat-Lösung in einer Parallelanalyse der H₂S-Gehalt bestimmt und von der durch die SnCl₂-Methode gefundenen Summe H₂S + SO₂ abgezogen werden.

Tabelle 6. SO₂-Bestimmung in Rauchgasen.

Rauchgas				SO ₂ -Gehalt, gefunden nach der SnCl ₂ -Methode			SO ₂ + SO ₃ in NaOH aufgefangen und grav. bestimmt SO ₂ + SO ₃ berechn. als SO ₃		SO ₂ in % von SO ₂ + SO ₃	Brennstoff
Menge	Zusammensetzung			verbr. n/10 Jodlsg.	SO ₂ berechnet als SO ₃					
	l	% CO ₂	% O ₂		Luft- überschuß	cm ³	mg	im m ³	mg	g im m ³
20	6,8	13,3	3,0fach	1,75	7,0	0,35	—	—		} Steinkohlen von Zeche Prosper Steinkohlenbriketts „Fröbl. Morgensonne“ Koks
40	6,8	14,0	3,1fach	3,6	14,4	0,36	17,6	0,44	82,0	
40	7,5	12,5	2,8fach	7,45	29,8	0,745	33,6	0,84	88,7	
40	6,8	13,8	3,1fach	8,5	34,0	0,85	39,4	0,985	86,2	

Einige Beispiele von Rauchgasanalysen befinden sich in Tab. 6.

Aus den angeführten Beispielen ist zu ersehen, daß diese neue Methode auf Grund ihrer vielseitigen Verwendbarkeit, welche durch die angegebenen Beispiele nicht erschöpft ist, eine Lücke in der Bestimmungsmöglichkeit von SO₂ schließt.

Eingeg. 5. Mai 1941. [A. 48.]

Schnellmethode zur Bestimmung des Blei- und Zinkgehaltes in Abgängen der Blei- und Zinkerzaufbereitung

Von F. GROTE, Chemotechniker im Laboratorium der Gewerkschaft Auguste Victoria, Hüls (Westf.)

Zweck und Ziel der beschriebenen Arbeit war, eine Schnellmethode zu finden, die hinsichtlich ihrer Arbeitsdauer und Genauigkeit allen Anforderungen gerecht werden konnte. Eingehende analytische Arbeiten, bei Berücksichtigung bestehender Arbeitsverfahren, haben zu folgender Vorschrift geführt:

Bestimmung des Bleigehaltes.

Die maßanalytische Bestimmung des Bleis beruht auf der Fällung aus heißer, mit Essigsäure angesauerter Lösung mit Ammonmolybdat. Einen Überschuß erkennt man durch Tüpfeln gegen frische Tannin-Lösung. Die entstehende Tanninmolybdat-Verbindung ist gelb gefärbt. Die Erfassung geringer Mengen Blei (<1%) ist allerdings durch direkte Titration

schlecht möglich bzw. ungenau. Diese Fehlerquelle kann man durch Zugabe einer gemessenen Menge eingestellter Bleinitrat-Lösung vor der Titration ausschalten¹⁾.

5 g feinstgepulverten Materials werden in einer Platinschale mit 5 cm³ Fluorwasserstoffsäure und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure zur Trockne geraucht. Zur Trockensubstanz gibt man 10 cm³ Salpeter- und Schwefelsäure (1:1) und erhitzt bis zum beginnenden Entweichen der Schwefelsäure. Als dann steigert man die Temperatur auf etwa 200° und gibt so lange tropfenweise Salpeter-Schwefelsäure hinzu, bis die Substanz vollkommen aufgeschlossen und in Sulfatverbindungen übergeführt ist; dies dürfte nach etwa 10 min der Fall sein. Nach dem Erkalten verdünnt man vorsichtig mit Wasser und spült den Inhalt der Schale quantitativ in ein

¹⁾ Vgl. F. Grote, Z. analyt. Chem. 115, 8 [1936/39].

1-l-Becherglas. Die auf etwa 200 cm³ verdünnte Lösung kocht man 5 min und filtriert nach dem Erkalten und Absitzen des Niederschlags unter Verwendung von Filterschleim ab. Als Waschwasser verwendet man 4%ige Schwefelsäure.

Das Filtrat verwendet man zur Zinkbestimmung.

Das Filter mit Inhalt zerstampft man im Becherglas, gibt 50 cm³ Ammonacetat-Lösung hinzu und kocht den Brei 5 min. Nach halbstündigem Stehenlassen bei 100° verdünnt man mit Wasser auf 300 cm³, kocht auf, gibt 20 cm³ eingestellte Bleinitrat-Lösung aus der Bürette hinzu und titriert mit Ammonmolybdat-Lösung, deren Faktor mit reinem Bleisulfat unter gleichen Versuchsbedingungen ermittelt wurde.

Bestimmung des Zinkgehaltes.

Zink fällt aus salzsaurer Lösung als Kaliumzinkferrocyanid aus. Aus dem Verbrauch der eingestellten Lösung errechnet sich der Zinkgehalt. Den Endpunkt der Titration erkennt man durch Tüpfeln gegen Ammonmolybdat-Lösung. Ein Überschuß an Ammonmolybdat erzeugt Braunfärbung. Bei der Titration geringer Zinkgehalte (<1%) hat man dieselben Schwierigkeiten wie bei der Bleititration; man begegnet diesen durch Zugabe von eingestellter Zinkchloridlösung, die man nachher wieder zurücktitriert.

Zu dem Filtrat, das man nach dem oben beschriebenen Arbeitsgang erhalten hat, gibt man 30 cm³ Salzsäure (D. 1,19) und macht anschließend eine Ammoniakfällung, die man nach dem Absetzen des Niederschlags sofort filtriert. Als Waschwasser verwendet man heißes dest. Wasser, das im Liter 10 cm³ Ammoniak enthält. Das Filtrat neutralisiert man mit Salzsäure und gibt 15 cm³ im Überschuß hinzu. Dann kocht man die Lösung auf, gibt zur Zerstörung etwa vorhandener Oxydationsmittel 3 Tropfen 10%ige Natriumthiosulfat-Lösung und 20 cm³ eingestellte Zinkchlorid-Lösung hinzu. Anschließend titriert man mit einer Ferrocyankalium-Lösung, deren Wirkungswert mit Reinzink unter sonst gleichen Versuchsbedingungen festgestellt wurde. Als Indicator verwendet man eine 1%ige Ammonmolybdat-Lösung.

Ausrechnungsbeispiel: $(a \cdot F) : (b \cdot E)$

a = Differenz in cm³ zwischen Blindversuch und verbrauchten cm³
F = Wirkungswert der Titrationsflüssigkeit
b = Einwaage

Erforderliche Sonderlösungen.

Zur Bleibestimmung werden folgende Lösungen benötigt:

Ammonacetat-Lösung wird hergestellt, indem man 360 cm³ 96%ige Essigsäure mit 415 cm³ 25%igem Ammoniak mischt und mit Wasser zu 1 l auffüllt.

Bleinitrat-Lösung, enthaltend im Liter 8,0 g.

Ammonmolybdat-Lösung 4,35 g/l.

Tannin-Lösung 0,4%ig.

Für die Zinkbestimmung werden folgende Lösungen benötigt:

Ferrocyankalium 21,5 g/l.

Zinkchlorid-Lösung stellt man her, indem man 5 g Reinzink in Salzsäure löst und diese Lösung mit Wasser zu 1 l auffüllt.

Ammonmolybdat-Lösung 1%ig.

Die nach dieser Schnellmethode erhaltenen Werte sind im Vergleich mit den Zahlen, die nach den maßgeblichen Schiedsmethoden ermittelt wurden, in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung	Schiedsverfahren		Schnellmethode	
	% Zn	% Pb	% Zn	% Pb
Abgänge Nr. 1	0,31	0,27	0,30	0,28
Abgänge Nr. 2	0,35	0,26	0,33	0,27
Abgänge Nr. 3	0,40	0,31	0,37	0,33
Abgänge Nr. 4	0,20	0,18	0,22	0,16
Abgänge Nr. 5	0,24	0,24	0,27	0,22

Danach reicht die Betriebsmethode an die Genauigkeit der Schiedsmethode heran. Da außerdem von einem geübten Analytiker nur 2 Arbeitsstunden zur Durchführung benötigt werden, erfüllt diese Methode alle Bedingungen, die an eine Schnellmethode gestellt werden können.

Eingeg. 22. September 1941. [A. 79.]

ZUSCHRIFTEN

Bemerkung zu dem Beitrag

Chemie der Polyester und Polyamide als Grundlage zur Entwicklung neuer Kunst- und Spinnstoffe

von Prof. Dr. Maurer¹⁾.

Maurer berichtet, daß das Lactam der ε-Amino capronsäure sich nicht in das Polymere umwandeln läßt und bezieht sich dabei auf die Angaben von Carothers.

In der neueren Patentliteratur finden sich jedoch Angaben, daß sich die Umwandlung des cyclischen Lactams in das Kettenpolymere durch Zusatz von geeigneten Katalysatoren leicht erreichen läßt. In dem schwedischen Patent 99037 (Chem. Ztbl. 1940 II, 2982) von Dupont ist elementares Natrium als Katalysator genannt. Der Ausgangsstoff wird zur Bildung des Polyamids auf 150–300° erhitzt. Nach dem Verfahren des belgischen Patents 434794 (Chem. Ztbl. 1941 II, 544) (identisch mit der deutschen Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie A.-G. 39c/10 I 61608) werden die Lactame auf die gleichen Temperaturen erhitzt. Als

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 389 [1941].

Katalysatoren werden die verschiedenartigsten Verbindungen angegeben. Am besten hat sich ε-Amino capronsäure-hydrochlorid bewährt, das gleichzeitig den Polymerisationsgrad regelt und so als Viskositätsstabilisator des Endprodukts wirkt.

Die Patentschriften der I. G. Farbenindustrie A.-G. sind besonders deshalb interessant, weil hier zum erstenmal auch von deutscher Seite der Versuch gemacht wird, den umfassenden Schutzbereich der ursprünglichen amerikanischen „Nylon-Patente“ durch ein neues Verfahren zu durchbrechen. Das Ausgangsmaterial ε-Caprolactam kann durch Beckmannsche Umlagerung aus Cyclohexanon-oxim erhalten werden (Wallach, Liebigs Ann. Chem. 312, 187 [1900]).

Dipl.-Chem. Kl. Goldstein.

Berichtigung.

In dem Aufsatz von Prof. Dr. Maurer, Rostock, auf Seite 390, linke Spalte, letzter Absatz, 5. Zeile von unten, muß es nicht Glykosid, sondern Glykolid heißen.

Auf Seite 389, linke Spalte, vorletzter Absatz, 8. Zeile von unten, ist in der Gleichung $n = 7-16$ die Zahl 7 durch 6 zu ersetzen.

Auf Seite 390, Spalte 2, Absatz 5, und in der Fußnote 15 muß es anstatt amerikanisches Patent britisches Patent heißen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

KWI. für medizinische Forschung Heidelberg und Chemische Gesellschaft Heidelberg

Colloquium am 18. Juli 1941.

Vorsitzender: R. Kuhn.

S. Flüge, Berlin-Dahlem: Das Problem der Isomerie in der Physik des Atomkerns.

Die Atomkerne sind bekanntlich aus Protonen und Neutronen aufgebaut. Man kann sie mit Molekülen vergleichen, die aus Atomen von nur zwei Elementen bestehen. Ebenso wie dieselben Atome sich zu Molekülen mit verschiedenen Eigenschaften zusammenschließen können, gibt es auch Atomkerne, die dieselbe „Bruttoformel“ besitzen, aber dennoch verschieden sind; man versteht, präziser gesagt, unter isomeren Kernen solche, die bei übereinstimmenden Ordnungs- und Massenzahlen sich im Energieinhalt unterscheiden; jedoch spricht man nur dann von Isomerie, wenn der energiereichere Kern nicht sofort in den energieärmeren übergeht. Dabei ist hier unter „sofort“ zu verstehen: Innerhalb eines Zeitraumes von der Größenordnung 10⁻¹⁴ s nach der Bildung des Kerns.

Die chemische Isomerie erklärt man durch die Annahme, daß die Atome in den Molekülen der isomeren Substanzen räumlich verschieden angeordnet seien. Die kernphysikalische Isomerie

läßt sich in der entsprechenden Weise nicht erklären. Denn die Protonen und Neutronen sind im allgemeinen überhaupt nicht an bestimmte Plätze im Kern gebunden. Eher darf man sich vorstellen, sie wimmeln wie die kleinsten Teilchen in einem Flüssigkeitstropfen durcheinander. Wie können nun bei einem solchen Gebilde die verschiedenen Energiezustände mit langen Lebensdauern auftreten, die für die Erscheinung der Isomerie charakteristisch sind?

Da gibt es drei Möglichkeiten. Eine Betrachtung des eben genannten Tröpfchenmodells lehrt zunächst folgendes: Das Gebilde kann 1. um eine durch seinen Schwerpunkt gehende Achse rotieren, 2. Deformationsschwingungen ausführen und 3. Dilatationsschwingungen ausführen, bei denen sich das Volumen der Kugel ändert. Daß nun Kerne, die in einer dieser drei Arten angeregt sind, tatsächlich sehr lange in ihrem Anregungszustand beharren können, läßt sich im Fall der Deformationsschwingung mit den Mitteln der klassischen Physik so zeigen: Jedes schwingende Volumenelement des mit Ladung (Protonen!) gleichmäßig erfüllten Kernes erzeugt in einem beliebigen außerhalb des Kernes gelegenen Punkt eine elektrische und magnetische differentielle Feldstärke, die mit der Frequenz des Kerns schwingt. Die von verschiedenen Volumenelementen herrührenden differentiellen Feldstärken werden nun im Aufpunkt nicht in Phase schwingen, wenn die Abstände der Kernelemente vom Aufpunkt verschieden sind, denn dann sind auch die Laufzeiten der einzelnen elektromagnetischen Wellen verschieden. Es besteht also die Möglichkeit der Auslöschung durch Interferenz, und diese ist tatsächlich infolge der hohen Symmetrie