

Sitzung vom 23. October 1882.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Ernst Noack, Assistent am Laboratorium f. angew. Chemie, Tübingen (durch Lothar Meyer und K. Seubert);
Prof. Max Gröger, Staatsgewerbeschule, Brünn (durch M. Hönig und Fr. Berger);
Adrien Fauconnier, 41 rue Jacob, Paris (durch A. Henninger und M. Hanriot);
Walther Link, stud. chem., Berlin (durch C. Liebermann und H. Roemer);
Bernhard Kühn, cand. chem., Berlin (durch Ferd. Tie-
mann und W. H. Max Müller).

| | |
|------------------|--------------------|
| Der Vorsitzende: | Der Schriftführer: |
| A. W. Hofmann. | A. Pinner. |

Mittheilungen.

457. O. Knublauch: Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

[Laboratorium der städtischen Gas- u. Wasserwerke Cöln.]

(Eingegangen am 1. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der bei der trockenen Destillation der Steinkohle entstehende Schwefelwasserstoff wird aus dem Rohgase bekanntlich bei richtigem Betriebe vollständig entfernt. Es treten nun aber im Gase auch geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff und geschwefelten Kohlenwasserstoffen an, welche Verbindungen zum Theil im Gase verbleiben. Diese

Quantitäten von Schwefel im reinen Gase werden nun auf den Gasanstalten, welche eine chemische Controlle haben, häufig bestimmt, und zwar in Deutschland meist nach der Methode von Valentin, welche von Tieftrunk verbessert ist.

Auch hier im Laboratorium wurde dieselbe lange Zeit befolgt. Da die Methode jedoch viele Schattenseiten hat, so war ich bemüht, eine andere ausfindig zu machen, welche in Folgendem, nachdem dieselbe gründlich erprobt, im Auszuge mitgetheilt werden mag.

Die Verbrennung des Gases geschieht unter Anwendung von Luft im Kontakte mit erhitztem Platinasbest in einem schwer schmelzbaren Glasrohr. Die gebildete Schwefelsäure und geringe Mengen von schwefeliger Säure werden durch eine sehr verdünnte Lösung von kohlensaurem Kalium absorbirt.

Aus nebenstehender Figur ist der Apparat leicht verständlich. Er besteht der Hauptsache nach aus:

- 1) dem Behälter zum Abmessen des Gases *A*;
- 2) Verbrennungsrohr *C* von schwer schmelzbarem Glase;
- 3) dem Absorptionsgefäß *D—E*.

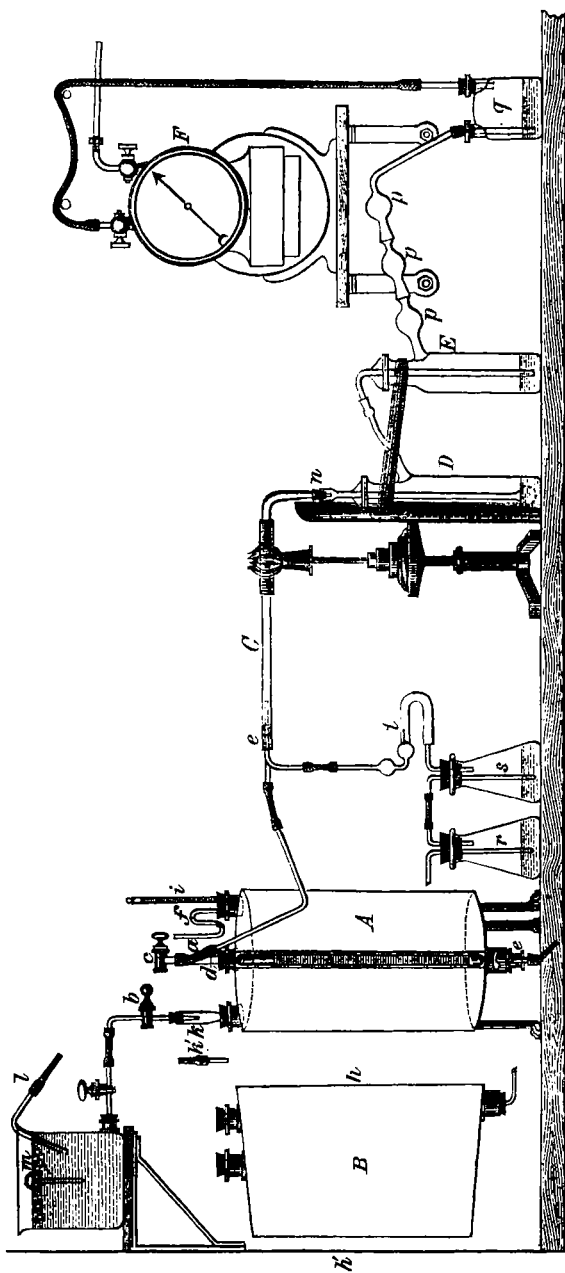
Dem Behälter ist die aus *B* ersichtliche Gestalt gegeben, damit Wasser und Gas beim Füllen und Entleeren bis auf den letzten Rest abfließen können.

Das Verbrennungsrohr *C* hat 9—10 mm lichte Weite. Die Länge beträgt ca. 30 cm, die Länge des Schnabels ca. 8 cm bei einem äusseren Durchmesser von 6 mm. Ziemlich in der Nähe des Schnabels ist ein lockerer Kopf Platinasbest von ca. 1 g eingeführt. Mit demselben Rohre und demselben Asbest sind von mir schon über 50 Bestimmungen ausgeführt.

Die beiden Absorptionsgefäße sind durch Glasschliff verbunden, so dass die Verbrennungsprodukte nur mit Glas in Berührung kommen. In den Kugeln *p*, ebenfalls durch Schliffe verbunden, wird noch ein Theil des Wasserdampfes condensirt. In *q* darf nach dem Versuche weder H_2SO_4 noch SO_2 nachzuweisen sein.

Mittelst des Zählers *F* wird die Luft (richtiger Verbrennungsgase, welche fast gleiches Volum einnehmen) gemessen, welche durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt wird.

Ausführung. Die Absorptionsgefäße werden mit einer sehr verdünnten Lösung von K_2CO_3 beschickt. Enthält ein Gas pro 100 000 L 40 g S, so ist bei 20 L Gas zum Versuche zur Bindung der entstandenen H_2SO_4 völlig $\frac{20 \cdot 40 \cdot 4.3}{100\,000} = 0.0344$ g. Ich verwende daher von einer Lösung von 10 g K_2CO_3 pro Liter 10 ccm entsprechend 0.1 g K_2CO_3 . Diese Menge reicht bei *n* L zur Verbrennung



kommenden Gases aus bei einem Schwefelgehalt von $\frac{n \cdot 4.3 \cdot x}{100\,000} = 0.1$, bei 20 L somit für 116.3 g S pro 100 000 L Gas.

Vor jedem Versuche muss der Behälter auf vollkommene Dichte untersucht werden, was aus der Originalabhandlung, Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie Jahrg. 1882, genau zu ersehen ist, auf welche Abhandlung überhaupt in Betreff der Details verwiesen werden muss.

Bei den meisten Gasproben reicht die 5—6fache Menge Luft von der des Gases aus. Ein Gas von der Zusammensetzung:

| | | | | | |
|-------------------|--------|------------|-----------------|---|---------------------------|
| Wasserstoff . . | 55.00 | bedarf an | $\frac{55}{2}$ | = | 27.50 O |
| Methylwasserstoff | 36.00 | Sauerstoff | 36.2 | = | 72.00 » |
| Kohlenoxyd . . | 5.40 | | $\frac{5.4}{2}$ | = | 2.70 » |
| Kohlensäure . . | 0.87 | | 0 | = | 0.00 » |
| Aethylen . . . | 1.19 | | 1.19 . 3 | = | 3.57 » |
| Benzindampf . . | 1.54 | | 1.54 . 7.5 | = | 11.55 » |
| | 100.00 | | | | 117.32 O \times 5 |
| | | | | | = 5.8660 = rot. 5.9 Luft. |

Ungenügende Luftmenge erhöht die Bildung von SO_2 . Es ist dies jedoch für den Versuch so lange ohne Belang, als in *D* und *E* noch aller S zur Absorption kommt. Bei gesonderter Fällung (vorheriger Oxydation) der Flüssigkeit in *D* und *E* wird man finden, dass fast ohne Ausnahme in *D* schon alle SO_3 und SO_2 absorbiert ist. Sollte sich in *q*, dessen Inhalt stets gleich behandelt werden muss und mit BaCl_2 gleiche Zeit stehen muss, ein Niederschlag von BaSO_4 bilden, so ist der Versuch zu verwerfen (das Genauere siehe Original-Abhandlung).

Ich oxydire mit ganz verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte, koche dann auf, gebe einige Tropfen Oxalsäurelösung hinzu, bis farblos und klar, filtrire und fälle. Man kann sich natürlich auch anderer Oxydationsmittel bedienen, nur vermeide man unnöthigen Ueberschuss, da sehr wenig SO_2 vorhanden.

Die Gesamtflüssigkeit aus *D* und *C* beträgt nach dem Ausspülen, Filtriren u. s. w. 200 ccm und ist zum Fällen mit Baryumchlorid sehr geeignet (dieselbe enthält pro 100 000 = 80—100 Theile fester Salze). Um nicht unnöthig viel BaCl_2 anzuwenden, setze ich von einer Lösung von 7 g $\text{BaCl}_2 + 2$ aq. pro Liter ca. 10 ccm zu. 10 ccm dieser Lösung genügen bei einem Schwefelgehalte von $\frac{0.07 \cdot 100\,000}{8 \cdot 20} = 43.75$ g S pro 100 000 L bei Anwendung von 20 L zur Verbrennung.

Viel mehr wie 20 L Gas zum Versuche in der Zeit von 50 Minuten bis 1 Stunde verwende ich nicht. Wie die folgenden Beleganalysen zeigen, weichen die Bestimmungen pro 10 000 l Gas 0.2 bis 0.3 g nur ab, und ist dies eine sehr grosse Genauigkeit.

| Volum des Behälters in Litern | Gas in Litern pro Stunde | | Luft in Litern pro Stunde | Volum des Gases: Volum der Luft | | Temperatur in ° Celsius | Barometerstand in Millimetern | Ba SO ₄ in Grammen | Gramme Schwefel auf 10 000 L | Schwefelkohlenstoffdampf Volumprocente | Schwefelkohlenstoffdampf pro 100 000 Volumina | Datum | |
|-------------------------------|--|--------|---------------------------|---------------------------------|------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|---|-----------|------------------|
| | Dauer der Verbrennung in Stunden und Minuten | | | | | | | | | | | der Probe | der Untersuchung |
| 19.544 | 15.4 | 1.16 | 86 | 1: 5.6 | 21.3 | 758.1 | 0.0454 | 3.534 | 0.01237 | 12.37 | 13/9. 80 | 14/9. 80 | |
| » | 15.5 | 1.15,5 | 87 | 1: 5.6 | 20.1 | 758.1 | 0.0480 | 3.714 | 0.01300 | 13.00 | » | » | |
| » | 15.6 | 1.15 | 76 | 1: 4.9 | 21.0 | 755.0 | 0.0489 | 3.816 | 0.01336 | 13.36 | » | » | |
| | | | | | | | Mittel | 3.688 | 0.01291 | 12.91 | | | |
| » | 14.7 | 1.20 | 77 | 1: 5.3 | 20.3 | 747.8 | 0.0423 | 3.322 | 0.01163 | 11.63 | 14/9. 80 | 15/9. 80 | |
| » | 15.2 | 1.17 | 76 | 1: 5.0 | 20.2 | 747.1 | 0.0399 | 3.135 | 0.01097 | 10.97 | » | » | |
| | | | | | | | Mittel | 3.229 | 0.01130 | 11.30 | | | |
| » | 14.5 | 1.21 | 85 | 1: 5.9 | 19.5 | 750.2 | 0.0433 | 3.377 | 0.01182 | 11.82 | 15/9. 80 | 16/9. 80 | |
| » | 15.0 | 1.18 | 86 | 1: 5.7 | 19.5 | 750.2 | 0.0442 | 3.447 | 0.01206 | 12.06 | » | » | |
| | | | | | | | Mittel | 3.412 | 0.01194 | 11.94 | | | |
| » | 15.6 | 1.15 | 82 | 1: 5.2 | 18.5 | 752.1 | 0.0450 | 3.483 | 0.01219 | 12.19 | 16/9. 80 | 17/9. 80 | |
| » | 20.6 | 0.57 | 94 | 1: 4.6 | 19.4 | 752.1 | 0.0417 | 3.242 | 0.01135 | 11.35 | » | » | |
| » | 21.3 | 0.55 | 100 | 1: 4.7 | 19.2 | 753.5 | 0.0432 | 3.349 | 0.01172 | 11.72 | » | » | |
| » | 20.9 | 0.56 | 109 | 1: 5.2 | 19.2 | 754.4 | 0.0429 | 3.322 | 0.01162 | 11.62 | » | » | |
| | | | | | | | Mittel | 3.349 | 0.01172 | 11.72 | | | |
| » | 21.3 | 0.55 | 112 | 1: 5.3 | 18.8 | 758.5 | 0.0486 | 3.752 | 0.01313 | 13.13 | 17/9. 80 | 18/9. 80 | |
| » | 23.0 | 0.51 | 119 | 1: 5.2 | 19.7 | 758.5 | 0.0502 | 3.875 | 0.01356 | 13.56 | » | » | |
| » | 22.6 | 0.52 | 97 | 1: 4.3 | 20.0 | 758.5 | 0.0490 | 3.787 | 0.01326 | 13.26 | » | » | |
| » | 22.8 | 0.51,5 | 137 | 1: 6.0 | 19.8 | 758.2 | 0.0512 | 3.955 | 0.01384 | 13.84 | » | » | |
| » | 23.0 | 0.51 | 135 | 1: 3.9 | 19.8 | 758.2 | 0.0514 | 3.971 | 0.01390 | 13.90 | » | » | |
| | | | | | | | Mittel | 3.868 | 0.01354 | 13.54 | | | |
| » | 21.9 | 0.53,5 | 110 | 1: 5.0 | 13.9 | 760.1 | 0.0466 | 3.493 | 0.01223 | 12.23 | 21/9. 80 | 22/9. 80 | |
| » | 22.6 | 0.52 | 105 | 1: 4.7 | 15.8 | 760.1 | 0.0446 | 3.372 | 0.01180 | 11.80 | » | » | |
| » | 22.3 | 0.52,5 | 109 | 1: 4.9 | 16.3 | 760.1 | 0.0446 | 3.380 | 0.01183 | 11.83 | » | » | |
| » | 22.8 | 0.51,5 | 104 | 1: 4.6 | 16.6 | 759.6 | 0.0454 | 3.448 | 0.01207 | 12.07 | » | » | |
| » | 21.7 | 0.54 | 109 | 1: 5.0 | 17.0 | 759.2 | 0.0456 | 3.471 | 0.01215 | 12.15 | » | » | |
| | | | | | | | Mittel | 3.433 | 0.01202 | 12.02 | | | |

Die an einem Tage ausgeführten Beleganalysen wurden aus einem kleinen Behälter von ca. 120 L entnommen, um sicher dieselben stets unter der Hand zu haben.

Um ungefähr ein Bild von der geringen Menge S im Gase zu der Menge in der destillirten Kohle und zu der Menge S im Rohgase zu geben, sei erwähnt, dass die destillirten Kohlen im Mittel 1.35 pCt. S hatten.

Die Kohlen ergaben ferner (nach später noch mitzutheilenden Versuchen) im Kleinen bei der Vergasung 0.39 pCt. S als H_2S .

Da nun aus 1000 kg Kohlen 300 cbm Gas gewonnen werden, so enthalten die für 100 000 L Gas nöthigen Kohlen $\frac{13.5}{3} = 4.5$ kg = 4500 g S.

Bei der Vergasung in's Rohgas übergehend pro 100 000 L $\frac{3.9}{3} = 1.3$ kg $H_2S = 1300$ g $H_2S = 1224$ g S.

Bei einem S-Gehalt von 36 g pro 100 000 L Gas würde dies beitragen

$$\frac{36}{4500} \cdot 100 = 0.80 \text{ pCt. vom S-Gehalt der Kohlen}$$

und

$$\frac{36}{1224} \cdot 100 = 2.94 \text{ pCt. vom S-Gehalt des Rohgases,}$$

während vom Schwefel der Kohle 27.8 pCt. in das Rohgas übergehen.

Die Berechnung des S aus dem schwefelsauren Baryum gestaltet sich mit Hilfe von Logarithmen sehr einfach, da verschiedene Zahlen stets dieselben bleiben und die Formel somit sehr zusammengezogen werden kann.

Es ist

$$\lg 1373 + \lg 760 - \lg V = \begin{matrix} C \\ + \lg BaSO_4 \\ + \lg (1 + 0.003665 \cdot t) \end{matrix} \left\{ - \lg (B - f). \right.$$

V ist das angewandte Volumen Gas, welches bei Anwendung desselben Behälters stets gleich, mithin $\lg C$ constant.

Wenn somit auch nur solch' geringe Mengen von Schwefel in einem gut gereinigten Gase vorkommen, so wird es doch stets das Bestreben des Gasfachmannes bleiben, Mittel und Wege zu finden, um diesen Schwefel — in diesem Falle nur 3 pCt. vom Gesamtschwefelgehalt des Rohgases, 0.8 pCt. vom Schwefelgehalt der vergasteten Kohle — noch vollständig zu entfernen, um auch nach dieser Richtung hin wie bei der Entfernung des Ammoniaks das Vollkommene

zu schaffen, so dass bei der Verbrennung des Gases durchaus keine anderen Verbrennungsprodukte als CO_2 und Wasserdampf auftreten würden.

Der Apparat wird von Hrn. Fr. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger, in Bonn nach meinen Angaben angefertigt.

Cöln, Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke.

458. J. Geppert: Eine Verbesserung der gasanalytischen Methoden.

(Eingegangen am 3. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Gasanalyse in der von Bunsen gegebenen klassischen Form hat einige Nachteile. Zunächst dauert sie ungemein lange. Dann, um sicher zu sein, dass das im Eudiometer eingeschlossene Gas die Temperatur der umgebenden Luft erlangt hat, muss man vor jeder Ablesung 1—2 Stunden warten. Damit aber die Temperatur der umgebenden Luft nicht oder nur wenig schwankt, ist ein eigenes Gaszimmer erforderlich. Endlich ist für jede einzelne Volumbestimmung eines Gases eine ganze Reihe von Ablesungen am Eudiometer und Barometer nöthig. Ludwig versenkte die Quecksilberwanne mit dem Eudiometer in ein hohes Wasserbecken mit Glasscheiben. Da das Gas im Eudiometer ungemein schnell die Temperatur des Wassers annimmt, das Wasser selbst seine Temperatur nur langsam ändert, so waren damit einige der angegebenen Nachteile beseitigt. Dafür kamen andere hinzu. Zunächst musste jetzt die Höhe der Wassersäule, die auf dem Quecksilberspiegel der Wanne lastet, für sich bestimmt und in Quecksilberdruck umgerechnet werden. Namentlich aber war es für jede am Eudiometer vorzunehmende Manipulation (Kali- und Wasserstoffeinlassung, Verpuffung) nöthig, die Quecksilberwanne mit dem Eudiometer aus dem hohen Wasserbecken heraus und dann wieder hineinzuhelen.

Nach längeren Vorversuchen ist es mir gelungen, eine Methode zu ermitteln, die alle jene Nachteile vermeidet und namentlich eine derartige Schnelligkeit des Arbeitens gestattet, dass unbeschadet ihrer Genauigkeit eine Sauerstoffbestimmung durch Verpuffung mit Wasserstoff in 15—20 Minuten und z. B. eine Analyse der Blutgase in $\frac{3}{4}$ Stunden vollendet werden kann. Zunächst wurde, um das bis jetzt übliche, zeitraubende Senkrechtrichten des Eudiometers zu vermeiden, das Eudiometer in einer Cardani'schen Aufhängung, in der es sich stets von selbst senkrecht einstellt, befestigt, eine einfache Aenderung, die sich ausserordentlich bewährte und z. B. auch beim Kalibrieren von grossem Nutzen ist.