

A. A. ...

Die kolorimetrische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff

in Gas oder in Motor-Brennstoffen.

000092

Lit. Angabe: Journal of the  
Society of Chemical  
Industry, August  
1937, S. 287.

In der April-Nummer dieses Journals untersuchten Higgins und Pollard die brauchbaren Methoden zur Bestimmung geringer Konzentrationen von Schwefelkohlenstoff in Luft. Dert wird eine kolorimetrische Methode mit erwähnt, die auf eine Reaktion beruht, dass Schwefelkohlenstoff und Diäthylamin in alkoholischer Lösung ein Amin-Derivat der Diäthylthiocarbamin-Säure bilden, die später mit Kupfersalzen eine grün-braune Färbung gibt. Diese Methode wurde auch in unserem Laboratorium untersucht, und wir sind zu denselben allgemeinen Schlussfolgerungen wie Higgins und Pollard gelangt. Wir haben diese Methode zur ganz genauen Bestimmung von geringen Mengen Schwefelkohlenstoff im Stadtgas umgeändert. Unsere Änderung des Testes gründet sich auf der Reaktion zwischen Piperidin und Schwefelkohlenstoff in Chlorobenzol. (Die Hydrierung von Pyridin zu Piperidin wurde durch Patent B.P. 303,300 festgelegt.)

Um jeden Irrtum in der Beurteilung der gebildeten Farbe auszuschliessen, wird der Test durch eine photo-elektrische Methode ausgezeichnet, gebraucht wurde die Weston "Photronic" Zelle.

Das vollständige Instrument wird in Figur I gezeigt. Es besteht aus 3 Teilen, die aussen durch einen vierckigen Eichenblock eingefasst sind. Der unterste Stein fasst eine 6-Volt-6-Watt-Lampe (motor side-lamp bulb), die im Brennpunkt eines versilberten und lackierten parabolischen Reflektors, um einen annähernd parallelen Lichtstrahl zu erhalten, befestigt ist.

Ein Diaphragma bei A engt die Fläche des Lichtstrahles ein, und an diesem Diaphragma ist ein Christallschüsselchen, 7 cm, befestigt, ein Diameter, in dem sich die Lösung eines gefärbten Salzes befindet, das wie ein Lichtfilter wirkt. Oberhalb dieser Schüssel befindet sich ein Iris-Diaphragma (B), auf dem die befestigte Schüssel den Flüssigkeitstest überträgt. In dem eingehängten Deckel ist die lichtsensible Zelle befestigt, die mit einem Mikroammeter von 0 - 100 (Widerstand 100-150 Ohm) verbunden ist, das auf der unteren Tischplatte befestigt ist. Der Test kann auch auf einem klaren Glas, das frei von Blasen oder Streifen ist, aufgetragen werden.

Das Instrument wird wie folgt gebraucht:

50 cm<sup>3</sup> Kupfersulfat-Lösung, bestehend aus 100 g Kupfersulfat-pentahydrat (5 H<sub>2</sub>O) pro Liter, werden in eine Schüssel gefüllt und 25 cm<sup>3</sup> eines hochsiedenden reinen Paraffins lässt man an der Oberfläche zufließen, um ein Verspritzen der Lösung zu vermeiden. Die Parblösung kann auf Reinheit geprüft werden, indem ein x-beliebiges Volumen einer "reinen" Lösung eines Reagenzes, das frei von Schwefelkohlenstoff ist, untersucht wird. Die Iris wird geschlossen und die Lampe eingeschaltet, die durch einen Akkumulator mit einem gleichmässigen Strom gespeist wird. Nach ungefähr 3 Minuten wird die die "reine" Lösung enthaltene Schüssel in die Mitte der Lichtfläche gestellt, und nach weiteren 15 Sekunden wird die Iris ausarretiert und gibt eine Ablesung von genau 100 Mikroampere. Die Testschüssel wird alsdann an die Stelle der reinen Schüssel gesetzt und nach 15 Sekunden die Ablesung notiert. Die reine Substanz wird noch einmal eingesetzt und die Entfernung abgelesen.

Beispiel:

Es sollen aufeinanderfolgende Ablesungen sein bei  $b_1$  (normal 100 bei der Eichung der Iris),  $a$  und  $b_2$  Mikroampere. Angenommen der Strom ist proportional der Lichtintensität, so beträgt der Prozentgehalt des von der Testlösung durchgelassenen Lichtes  $= \frac{200 a}{(b_1 + b_2)}$ . Das erhaltene Resultat ist das Verhältnis von 2 Lichtdurchlassungen, die in aufeinanderfolgenden Sekunden (nacheinander) gemessen werden; unabhängig von der Totallichtemission einer Faser vorausgesetzt, dass diese konstant ist, weil die Ablesungen sonst beeinträchtigt werden könnten. Die Wirkung eines sehr eng währenden Wechsels dieser Periode wird aufgehoben, indem man 2 Ablesungen der "reinen" Lösungen vornimmt, wie schon beschrieben wurde. Ein ähnlicher Fehler, durch die Temperatureinwirkung auf den Stromausschlag der Zelle hervorgerufen, wird verkleinert und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Das Instrument wird geeicht durch eine Serie von Westbestimmungen, deren Gewichte an Schwefelkohlenstoff bekannt sind und von 0 bis 1,5 mg variieren.

Folgende Lösungen sind erforderlich:

- 1.) Eine Lösung von Piperidin in Chlorobenzol: 20 cm<sup>3</sup>/Liter
- 2.) Eine Lösung von Kupferoleat in Chlorobenzol: 2,5 g/Liter
- 3.) Eine Lösung von Schwefelkohlenstoff in Chlorobenzol: 0,2g/Liter

Um diese Lösung zu bereiten, werden angenähert 0,2 g reiner Schwefelkohlenstoff in einem dünnwandigen Fläschchen versiegelt und abgewogen und später unter Chlorobenzol in einer 1 Liter graduierten Flasche zerdrückt; die Lösung wird dann zu 1000 cm<sup>3</sup> mit Chlorobenzol aufgefüllt. Für jede Messung sind 10 cm<sup>3</sup> der Lösung 1 mit 5 cm<sup>3</sup> der Lösung 2 zu mischen; und genau dasselbe abgemessene Volumen der Lösung 3 wird hinzugefügt. Die Mischung

wird zu 25 cm<sup>3</sup> mit Chlorobenzol verdünnt und die Lichtdurchlassung gemessen. Der Versuch zeigte, dass die erreichte Färbung mit dem angegebenen Gewicht von Schwefelkohlenstoff genau reproduzierbar ist. Die geeichte Kurve, erhalten durch Auftragen der logarithmischen Werte von  $\log \left[ \frac{200a}{(b_1 - b_2)} \right]$  gegen das entsprechende Gewicht von Schwefelkohlenstoff, wird gewöhnlich durch eine gerade Linie dargestellt. (Eine gegen die Lichtdurchlassung um 10 oder 15 % abfallende Linie). Infolgedessen kann diese Kurve nur für eine bestimmte Test-Schüssel in Übereinstimmung mit dieser gebraucht werden und eine neue Test-Schüssel erfordert wieder eine eigene Eichung mit 1,5 mg Schwefelkohlenstoff. Die vollständige Kurve kann alsdann durch Auftragen einer geraden Linie durch diesen Punkt und den Anfangspunkt erhalten werden. Die Art der Feststellung von Schwefelkohlenstoff wird in folgenden beschrieben:

Erforderliche Reagenzien:

- 1.) Eine Lösung von Piperidin in Chlorobenzol: 10 g/Liter.
- 2.) Eine Lösung von Kupferoleat in Chlorobenzol: (Ölsäure Verbindung) 2,5 g/Liter.

Kurz-Periode-Test (Dauer 15 Minuten)

20 ccm von Reagenz 1 und 5 ccm von Reagenz 2 werden gemischt und mit einem trockenen Gas durch einen Wäscher in Form einer erhitzten Röhre geleitet, die mit einem Strömungsmesser, um das Ein- und Ausleiten des Gases in der Röhren zu regeln, verbunden ist; ein kleines Chlorkaliumröhrchen, damit der Gasstrom getrocknet wird, könnte das Wasser auffangen. Das Gas strömt mit einer Geschwindigkeit von 1 cu ft / Std. bis das Reagenz eine braunliche Farbe angenommen hat oder eine grün-blaue, wenn das Gas nur sehr wenig Schwefelkohlenstoff enthält.

Wenn das Gas ungefähr 0,3060 g Schwefel (auf Schwefelkohlenstoff berechnet) / 100 cu ft enthält, genügen 0,25 cu ft des Gases um eine gute Färbung zu geben; bei einem höheren Schwefelkohlenstoffgehalt müsste ein kalibrierter 2 Liter Aspirator zum Messen angewandt werden.

Die Lichtdurchlässigkeit wird wie oben beschrieben gemessen und die vorhandene Menge Schwefelkohlenstoff für die Feststellung der Kurve bestimmt. Angenommen es wären an Schwefelkohlenstoff x mg vorhanden und das strömende Gasvolumen betrage = v cu ft, dann ist Schwefelkohlenstoff =  $1,29 \cdot x / v \cdot 0,0648$  g Schwefel/100 cu ft.

#### Lang-Perioden-Test.

Die Apparatur besteht aus einer Glocke, der ein Chlorkaliumrohr vorgeschaltet ist. Das Gas hebt beim Durchgang die Glocke bei einem bestimmten Ausschlag um einen konstanten kleinen Betrag und durchströmt alsdann einen kalibrierten 5 Liter Aspirator über Wasser. 20 ccm von Reagenz 1 oder die doppelte Menge, wenn das Gas mehr als  $15 \cdot 0,0648$  g Schwefelkohlenstoff / 100 cu ft enthält, werden durch die Röhre geleitet. Das Gas fließt mit einer Schnelligkeit von 200 cm<sup>3</sup> pro Stunde und zwar 24 Stunden lang. Nach dieser Zeit wird das gesammelte Gasvolumen abgelesen und 5 cm<sup>3</sup> von Reagenz 2 werden in die Röhre für jede 20 ccm des verbrauchten reagenzes 1 hinzugefügt. Wenn beispielsweise 20 ccm von Reagenz 1 zuerst angewandt wurden, wird die hervorge-rufene Farbe gemessen und das Resultat wie bei Methode 1 berechnet. Wenn 40 ccm von Reagenz 1 angewandt worden sind, wird die Lösung mit Chlorobenzol zu genau 50 ccm aufgefüllt und zwar in einer graduierten Flasche und die Farbe von 25 ccm dieser Lösung gemessen. Die erhaltene Menge Schwefelkohlenstoff ist zu verdoppeln und die Berechnung erfolgt wie bei Test 1.

Eine andere Anwendung dieser Methode ist die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol und in Hydrocarbon -Öls; in diesen Falle wird ein gemessenes Volumen von Öl zu einem gemischten Reagenz (gebraucht wie in der Kurz-Periode) gegeben und die gemessene Farbe notiert.

*Bum*