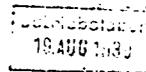


Oberhausen-Holten, den 10. August 1939.

000182



Übersetzung aus dem Russischen.

W.G. Gurewitsch und W.P. Wéndt.

J. Gen. Chem., russ.: Shurnal obschei chimii, 6, 962/71 (1936)

Bestimmung einer kleinen Konzentration von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in der Luft.

Der Zweck dieser Arbeit ist die Auffindung einer quantitativen Methode von maximaler Empfindlichkeit zur Bestimmung von Schwefelsäure unter Anwendung einer kleinen Konzentration von Schwefeldioxyd und des Schwefelwasserstoffes in einer Luftprobe von 1 l und weniger mit einer relativen Genauigkeit nicht unter  $\pm 10\%$ . Von uns wurden studiert:

1. Chromatmethoden zur Bestimmung von Schwefelsäure.
2. Bestimmung nach der Zeitänderung, welche vom Moment der Vermischung des Sulfat- und Barium-Ions bis zum Erscheinen einer Bariumsulfatfärbung verstreicht.
3. Nephelometrische Methode,

1. Chromatmethoden.

Der grundlegende Einfluß, welcher die Empfindlichkeit dieser Art Methoden erniedrigt, liegt in der Löslichkeit der Niederschläge von chromsaurem und schwefelsaurem Barium. In Gegenwart beider Niederschläge gehen mehr Bariumionen in die Lösung, als beim Auflösen jeden Niederschlages für sich. Der Überschuß an Bariumionen soll die Löslichkeit beider Salze vermindern. In Gegenwart beider Niederschläge soll die Löslichkeit von chromsaurem Barium theoretisch von  $1,26 \cdot 10^{-5}$  bis auf die Größe  $1,05 \cdot 10^{-5}$  g/Mol erniedrigt werden und die des schwefelsauren Bariums von der Größe  $0,854 \cdot 10^{-5}$  bis auf  $0,48 \cdot 10^{-5}$  g/Mol in 1 Liter. Der Ersatz von Barium durch ein anderes Kation, z.B. Blei, ergibt keine Vorteile, wie die folgende Berechnung zeigt:

Bei gleichzeitiger Anwesenheit der Niederschläge wird die Löslichkeit von chromsaurem Blei von der Größe  $1,33 \cdot 10^{-7}$  bis auf  $1,93 \cdot 10^{-10}$  g/Mol in 1 Liter erniedrigt,

und die von schwefelsaurem Blei praktisch nicht geändert. Die Löslichkeit von schwefelsaurem Barium oder Bleisulfat verursacht einen negativen Fehler, die Löslichkeit von Bariumchromat oder chromsaurem Blei einen positiven.

Die absolute Größe dieser Fehler, auf 1 ccm der Lösung bezogen, ist für Bariumsalze gleich:

$$(1,05 \cdot 10^{-5} - 0,48 \cdot 10^{-5}) \cdot 64 = + 0,37 \text{ } \mu\text{SO}_2$$

und für Bleisalze

$$(1,93 \cdot 10^{-10} - 0,92 \cdot 10^{-4}) \cdot 64 = - 5,9 \text{ } \mu\text{SO}_2$$

Diese Berechnung zeigt, daß es ungeachtet der bedeutend kleineren Löslichkeit von chromsaurem Blei im Vergleich mit chromsaurem Barium, bedeutend vorteilhafter ist, für die Sulfatbestimmung nach der Chromatmethode Bariumsalz zu benutzen, als Bleisalz.

Wechselwirkung der Niederschläge von chromsaurem und sulfatsaurem Barium oder Blei, verursacht durch ihre ungleiche Löslichkeit, führt im Falle der Bleisalze zur Verminderung der Konzentration des Chromats-Ions in der Lösung infolge zusätzlicher Bildung von chromsaurem Blei; im Falle der Bariumsalze, umgekehrt, findet eine Erhöhung der Chromat-Konzentration in der Lösung statt. Diese Wechselwirkung führt schnell zur Einstellung der Gleichgewichtslage bei der Chromatmethode in Interpretation nach K. Klinke (Bio. Z. 154, 171 (1924)).

Unsere Messungen fielen im allgemeinen mit den Werten von Klinke zusammen. Diese orientierenden Versuche haben gezeigt, daß die Bestimmung nach Klinke mit einer für uns befriedigenden relativen Genauigkeit von  $\pm 5-6\%$  ausgeführt werden kann. Die Empfindlichkeit der Methode ist für unsere Zwecke jedoch nicht ausreichend.

Der Blindversuch ergibt ungefähr  $60 \mu\text{SO}_2$ . Die Korrekturführung (auf Blindversuch) ist insbesondere bei sehr kleinen Mengen  $\text{SO}_2$  unzuverlässig. Die Grenzemfindlichkeit der Methode, die zu 0,1 ccm 0,005 n Thiosulfatlösung bestimmt wird ist gleich  $11 \mu\text{SO}_2$ . Das ist ~~ist~~ für die von uns angestrebten Ziele nicht ausreichend. Wie aus vorstehendem zu ersehen ist, gelang es nicht die Grenzemfindlichkeit durch Anwendung colorimetrischer Methoden zur Bestimmung von Chromsäure (z.B. mit Diphenylcarbazon) zu erhöhen wie dies auch Spezialversuche, die mit Chromatmethoden in den

verschiedensten Modifikationen angestellt wurden, gezeigt haben.

## II. Bestimmung nach der Zeitänderung nach Auftreten der Trübung von schwefelsaurem Barium.

Zum ersten Male wurde diese Methode zur Bestimmung des Sulfat-Ions von L. Winkler (Z. anorg. Ch. 33, 311[1920]) angewandt. Durch einen von uns wurde gezeigt, daß die Verzögerung des Niederschlagsauftretens des Bariumsulfats durch die zugegebene Salzsäure verursacht wird. Wir haben Versuche angestellt, ob es möglich ist, durch Variation von HCl-Zugaben die optimalen Bedingungen der Geschwindigkeit des Trübungsauftretens für die minimale Sulfatmenge zu finden. In den Zeichnungen 1 und 2 sind diesbezügliche Daten angeführt. Die Versuche haben gezeigt, daß die Minimumgrenze bei 10 - 20%  $\text{SO}_2$  in einem Volumen von 15 ccm liegt. Die relative Genauigkeit von 10 % liegt im mittleren Teil der Kurven und eine etwas geringere an den Kurvenenden. Für unsere Zwecke ist die Empfindlichkeit nicht ausreichend. Zwecks Löslichkeitserniedrigung von Bariumsulfat haben wir mit dem Ziel, die Empfindlichkeit der Methode und die Schärfe der Trübungserscheinung zu steigern, eine Reihe von Versuchen unter Zugabe von Sprit, angestellt. Ungeachtet einer gewissen Erhöhung der Niederschlagsmenge wurde die Schärfe der Trübungserscheinung nach der Spritzugabe jedoch nicht erhöht.

## III. Nephelometrische Methode.

Bei Versuchen mit Spritlösungen nach eben beschriebener Methode bemerkten wir, daß die Bleisalze in wässrigen Spritlösungen mit dem Sulfation starke, sich lange Zeit nicht absetzende Trübungen bilden. Diese Beobachtung gab den Anlaß, eine im nachfolgenden beschriebene nephelometrische Methode zur Bestimmung des Sulfat-Ions auszuarbeiten, welche nach ihrer Empfindlichkeit und Genauigkeit den im Anfang der Abhandlung niedergelegten Zielen vollauf genügte. Die optimalen Bedingungen für die Bildung einer Beständigkeit der Trübung sind folgende:

In ein Reagenzglas werden 8 ccm rektifizierten Sprit (welcher keine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält), 2 ccm 10 %iger Bleinitratlösung (in 100 ccm Wasser werden 10 g Bleinitrat gelöst und

zweimal durch ein und denselben Filter (Doppelfilter) filtriert) und 2 ccm Sulfationlösung gegeben. Der Inhalt des Reagenzglases wird energisch geschüttelt und ca. 10 - 12 Min. stehen gelassen. Die Trübung, welche durch die Bleisalze entsteht, ist viel intensiver, als die Trübung durch Bariumsalze, welche in analogen Bedingungen erhalten wird. Der Unterschied zwischen den Trübungen, welche durch Bleisulfat entstehen, wird unter Umrechnung auf Schwefeldioxyd nach ihrer Intensität durch die folgenden zwei Skalen bestimmt:

Tabelle 1

Skala „a“		Skala „b“	
Nr. des Reagenzglases	SO <sub>2</sub> γ	Nr. des Reagenzglases	SO <sub>2</sub> γ
1 a	25,0	1 b	1,0
2 a	21,3	2 b	2,0
3 a	18,1	3 b	5,0
4 a	15,4	4 b	3,5
5 a	13,0	5 b	2,0
6 a	11,0		

Die Bestimmung der Trübung mit der Skala „a“ wird mit einer relativen Genauigkeit von 15 % ausgeführt. Diese Genauigkeit ist unzureichend. Wir haben uns daher für die Bestimmung der Trübungsintensität eines photo-elektrischen Effektes bedient indem wir ein Spezial-Nephelometer konstruierten. Bau und Bedienung sind nachfolgend beschrieben. Die Bestimmung der Bleisulfattrübung in wässrig-alkoholischer Lösung mittels unseres Nephelometers wird mit einer Genauigkeit bis zu 0,25 γ SO<sub>2</sub> in 10 ccm ausgeführt. Die Galvanometeranzeige für ein und dieselbe Trübung bleibt innerhalb 2 - 3 Stunden konstant.

1. Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Luft.

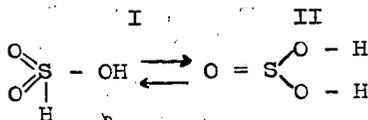
a) Oxydation von Schwefeldioxyd zu Sulfation.

Auf Grund der Arbeiten von W. Reinders, S. J. Vles, sowie D. Vorländer und A. Lainau kann man sich den Mechanismus der Schwefeldioxyd und Sulfit-Oxydation mit Sauerstoff folgendermaßen vorstellen. Wässrige Lösungen absolut reinen Sulfit<sup>s</sup> oder schwefeliger Säure werden praktisch mit Sauerstoff nicht oxydiert; die Anwesenheit von 10<sup>-12</sup> g/Mol Kupfer (0,0006 - 0,0007 γ) in 1 Liter Lösung genügt aber um die Oxydation von Sulfit bemerkbar zu machen. Das Optimum der

Kupfersalzwirkung liegt bei pH = 10. In sauren Lösungen (pH weniger als 5,3) befindet sich schon über 50 % des Natriumsulfits in Form von H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und HSO<sub>3</sub> Ionen, welche auch in Gegenwart von Kupfersalzen unendlich langsam oxydieren: es findet daher in sauren Lösungen praktisch keine Oxydation statt. In stark alkoholischen Lösungen, in denen praktisch nur SO<sub>3</sub>-Ionen anwesend sind, werden Kupfersalze in Form von Hydroxydverbindungen gebunden. Die Konzentration von Kupferionen in alkalischen Lösungen kann man nach der Gleichung berechnen:

$$[\text{Cu}^{++}] = \frac{L_p \text{ Cu(OH)}_2}{K_B} \cdot (\text{H}^+)^2.$$

Daraus folgt, daß die Cu<sup>++</sup> Konzentration = 10<sup>-12</sup> ist, bei pH = 13 und bei pH = 14, wird die Konzentration 10<sup>-14</sup> g/Mol in 1 Liter sein, d.h. sie ist schon kleiner als jene Größen, welche die katalytische Oxydation der Sulfite bewirken. Daher findet in stark alkalischen Lösungen praktisch auch keine Oxydation statt. Ammoniak verlangsamt die katalytische Wirkung von Kupfersalzen, da sie zu wenig dissoziierten Komplexe gebunden werden. Die Oxydation von Ammoniumsulfid mit Sauerstoff, welche von D. Vorländer und A. Launau studiert wurde, findet am schnellsten in einem schwach ammoniakalischen Medium statt. Diese Autoren nehmen an, daß in der Lösung von schwefeliger Säure ein Gleichgewicht der beiden Formen herrscht:



Die erste Form wird nicht oxydiert, die zweite wird durch Sauerstoff oxydiert. In saurer Lösung wird das Gleichgewicht nach links verschoben und daher werden solche Lösungen nicht oxydiert. Bei der Neutralisation des Schwefeldioxyd mit Ammoniak findet die Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts statt, wobei im schwach alkalischen Gebiete, welches der Hydrolyse von schwefelig-saurem Ammonium entspricht, die SO<sub>3</sub>-Menge die größte sein wird; folglich wird die Oxydation am schnellsten in einem schwach ammoniakalischen Medium geschehen. Im Einklang mit den Ansichten von W. Reinders und S. Vles soll sich die Oxydation in einer stärkeren Ammoniaklösung verlangsamen, infolge der Bindung des

000187

Katalysators, welcher praktisch stets in der Lösung vorhanden ist, zu einem undissoziiertem Komplex. Für Natriumsulfit sind die aktivsten Katalysatoren die Salze von Kupfer, Nickel und Kobalt, für Ammoniumsulfit sind dies Kobaltsalze (sie sind fast 9 mal aktiver als Kupfersalze). Für die Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure haben wir uns dieser Eigenschaft des Luftsauerstoffs, Sulfite zu oxydieren, bedient. Obwohl in ammoniakalischer Lösung die Oxydation langsamer verläuft, als in ätzalkalischen Lösungen, haben wir für die Absorption von Schwefeldioxyd die Ammoniaklösung angewandt und zwar aus folgenden Überlegungen: 1) Die Reinigung von Ammoniak von Sulfit Spuren ist bedeutend leichter, als die Reinigung von Ätznatron oder Ätzkali. 2) Die Bindung von Schwefeldioxyd in der Flasche durch Ammoniak soll schneller stattfinden, als durch Ätzkali (infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks). Der Ammoniaküberschuß welcher die Oxydation von Ammoniumsulfit hemmt, wird während der Analyse beim Eindampfen der Lösung entfernt. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Ammoniumsulfit wird bei der Eindampftemperatur bedeutend erhöht.

b) Experimenteller Teil.

Die experimentelle Nachprüfung eines solchen Oxydationsverfahrens wurde folgendermaßen durchgeführt: Chemisch reines Schwefeldioxyd verdünnt durch Stickstoff, wurde in einem dunklen Gasholder über Quecksilber aufbewahrt. Der Schwefelsäuregehalt wurde nach einer früher beschriebenen Methode bestimmt. Die abgemessene Menge des Schwefeldioxyd ~~wurde~~ zusammen mit Stickstoff in einen Kolben von ca. 600 ccm eingelassen. Vorher wurden 5 ccm einer Ammoniaklösung in den Kolben zugegeben. Der Kolben wurde unter häufigem Umschütteln für eine gewisse Zeit sich selbst überlassen. Nachher wurde der Kolbeninhalt quantitativ in eine Porzellanschale gespült, bis auf ca. 2 ccm eingedampft, auf 5 ccm mit Wasser aufgefüllt und wieder bis auf 2 ccm eingedampft; dann wurde der Kolbeninhalt mit einem Tropfen 1 %iger Salpetersäure versetzt und die Lösung in ein Meßkölbchen gespült. Hieraus wurden 2 ccm entnommen und die Bestimmung im Nephelometer ausgeführt. In der Tabelle 2 sind die Daten angegeben, welche mit dem Ammoniak verschiedener Stärke erhalten wurden.

Tabelle 2

Die Mischung von Schwefeldioxyd und Luft wurde im Kolben mit der Ammoniaklösung 15 Minuten lang stehen gelassen.

0,022 % NH <sub>3</sub>			0,20 % NH <sub>3</sub>			1,86 % NH <sub>3</sub>		
Vorgelegt	gefunden	gefunden	Vorgelegt	gefunden	gefunden	Vorgelegt	gefunden	gefunden
SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	%	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	%	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	%
γ	γ	%	γ	γ	%	γ	γ	%
0	0,2	-	0	0,5	-	0		-
1,87	1,70	91,5	4,9	4,5	92	9,2	9,0	97,5
234	100	43	8,0	7,3	91	231	236	102
272	125	46	161	142	88	277	269	95
286	128	45	201	187	93			

Die Daten, die in der Tabelle 2 angeführt sind, zeigen, daß ein 15 Min. langes Stehenlassen, insbesondere für schwächere Ammoniaklösungen nicht genügt. Daher wurden weitere Versuche mit 0,2 %iger Ammoniaklösung ausgeführt.

In der Tabelle 3 sind die Versuche mit 30 Minuten langem Stehenlassen mit Zugabe und ohne Zugabe von Kobaltnitrat zusammengestellt.

Tabelle 3

Die Mischung von Schwefeldioxyd und der Luft im Kolben wurde mit 0,2 %iger Ammoniaklösung innerhalb 30 Minuten stehen gelassen

Zugegeben Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mg	Vorgelegt SO <sub>2</sub> γ	gefunden SO <sub>2</sub> γ	gefunden SO <sub>2</sub> %	Bemerkung
0	107	104	97	Eine Korrektur auf „Blindversuch“, gleich 0,5 SO <sub>2</sub> wurde berücksichtigt
0	178,5	172	96	
0	233	210	90	
0,46	91,5	86,5	94,5	
0,46	99,9	93,3	93	
0,46	236	217	92	
0,46	292	262	90	

0,46 mg Kobaltnitrat stellt die maximale Menge dar, welche auf den Blindversuch keinen Einfluß hat. Die Daten der Tabelle 3 zeigen, daß die Katalysatorzugabe die Oxydationsgeschwindigkeit nicht erhöht. Offenbar ist die Oxydationsgeschwindigkeit unter Versuchsbedingungen auch ohne Zugabe von Katalysator für die quantitative Oxydation von Sulfid zu Sulfat vollkommen ausreichend. Etwas niedrigere Resultate werden offenbar auf die unvollkommene Absorption des Schwefeldioxyds innerhalb 30 Minuten zurückgeführt. Für die Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit haben wir den Kolben bei einer höheren als Zimmertemperatur stehen gelassen ohne Katalysatorzugabe. (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Die Mischung von Schwefeldioxyd und Luft wurde im Kolben mit 0,2 %iger Ammoniaklösung innerhalb 30 Minuten stehen gelassen.

Temp. °C	Vorgelegt SO <sub>2</sub> %	gefunden SO <sub>2</sub> %	gefunden %	Bemerkungen
50	210	210	100	
50	237	239	101	Eine Korrektur
40	58,5	59,5	102	auf "Blindversuch"
40	150	150	100	gleich 0,5% SO <sub>2</sub> ist eingeführt

Die Daten der Tabelle 4 zeigen, daß bei einer Temperatur von 40 - 50° vollkommen befriedigende Resultate erhalten werden.

Getrennte Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in der Luft.

Schwefelwasserstoff wurde aus Natriumsulfid erhalten und genau so aufbewahrt, wie Schwefeldioxyd.

Der Gehalt an Schwefelwasserstoff im Gemisch mit Stickstoff im Quecksilbergasholder wurde nach einer früher beschriebenen Methode bestimmt.

Eine getrennte Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd kann man durchführen, indem die größere Beständigkeit des Schwefelwasserstoffs gegen Oxydation im Vergleich mit der Schwefligersäure berücksichtigt wird.

000190

Tabelle 5.

Die Mischung von Schwefelwasserstoff und der Luft wurde im Kolben mit 0,2 %iger Ammoniaklösung innerhalb 30 Minuten stehen gelassen.

Nr. des Versuches	Vorgelegt als SO <sub>2</sub> berechnet %	H <sub>2</sub> S ber <sup>2</sup> gefunden H <sub>2</sub> S als SO <sub>2</sub> berechnet %	gefunden %	Bemerkungen
1	10,0	0,00	0	0,25 SO <sub>2</sub> entsprechen 0,5 <sup>2</sup> Skalenteilen des Galvanometers, d.h. der Grenzgenauigkeit mit welcher die Bestimmung ausgeführt wird.
2	14,1	0,25	(0-4)	
3	57,3	1,50	2,6	
4	66,7	2,00	2,9	
5	73,3	2,25	3,0	
6	106	3,00	2,8	
7	395	15,0	3,8	
8	461	11,5	2,5	
9	726	22,5	3,1	
10	885	30	3,4	
			3,0	

In der Tabelle 5 sind die Daten zusammengefaßt, welche das Verhalten von Schwefelwasserstoff unter Versuchsbedingungen wiedergeben, bei welchen das Schwefeldioxyd absorbiert und oxydiert wurde. Man kann daraus schließen, daß nur 3 % des in der Mischung Schwefelwasserstoff-Schwefeldioxyd befindlichen Schwefelwasserstoffs während der Durchführung der Analyse zu Schwefelsäure oxydiert wird. Zur getrennten Bestimmung der beiden Gase muß die Ammoniaklösung in dem Kolben mit dem absorbierten Schwefeldioxyd halbiert werden; in der ersten Hälfte der Lösung wird die schweflige Säure nach der beschriebenen Methode bestimmt. In die zweite Hälfte der Lösung wird Wasserstoffperoxydlösung gegeben und der Schwefelwasserstoff, welcher als Ammoniumsulfid vorliegt, zu Ammoniumsulfat oxydiert. Die Schwefelsäure welche in der zweiten Portion bestimmt wird, stammt von der Summe von ~~von~~ Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoffmenge, ausgedrückt als % SO<sub>2</sub> und wird ~~wird~~ dann nach der Gleichung bestimmt:

$$H_2S = [S - (SO_2)] \cdot 1,03 \quad (1)$$

und der Schwefeldioxydgehalt:

$$SO_2 = (SO_2) - 0,03 H_2S \quad (2)$$

In diesen Gleichungen ist : S = Schwefelsäuremenge, welche der Summe von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in der ganzen Luftprobe entspricht, berechnet als  $SO_2$ ,  $(SO_2)$  = Schwefeldioxydmenge in der ganzen Luftprobe, welche in der ersten (Ohne Wasserstoffperoxydzugabe) Portion der Ammoniaklösung bestimmt wurde;  $H_2S$  = gesuchte Menge Schwefelwasserstoff in der ganzen Luftprobe, berechnet als schweflige Säure;  $SO_2$  = gesuchte Menge Schwefeldioxyd in der ganzen Luftprobe.

Um zu wissen, wie sich die Größe  $(SO_2)$  im Vergleich mit  $SO_2$  bei verschiedenem Verhältnis von  $H_2S$  zu  $SO_2$  ändert, teilen wir die Gleichung (2) durch  $SO_2$  und multiplizieren mit 100, dann ist:

$$\frac{100 \cdot (SO_2)}{SO_2} = 100 + 3 \frac{H_2S}{SO_2} \quad (3)$$

Daraus ist zu ersehen, daß nur bei  $\frac{H_2S}{SO_2} > 3$  der Ausschlag  $\frac{100(SO_2)}{SO_2}$  größer als 109 % sein wird, d.h. der Fehler wird fühlbar. Aus der Gleichung (3) ist klar zu ersehen, daß der Fehler bei der prozentualen Oxydationsbestimmung des Schwefelwasserstoffs in der ammoniakalischen Lösung desto mehr das Resultat beeinflusst, je größer das Verhältnis  $\frac{H_2S}{SO_2}$  ist.

Diese Berechnungen zeigen, daß die Einführung der Korrektur auf die Oxydation von  $H_2S$  in ammoniakalischer Lösung bei einem Verhältnis von  $H_2S$  zu Schwefeldioxyd nicht  $> 3$  überflüssig ist. Nachfolgende Tabelle 6 bestätigt dies im allgemeinen. Man erhält etwas niedrigere Resultate, die Abweichungen gehen jedoch nicht über die zulässige Grenze hinaus. Wahrscheinlich reagieren Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd einander ab, bis sie von der Ammoniaklösung gebunden werden; diese Reaktion findet aber nur in sehr geringem Ausmasse statt und beeinflusst die Resultate sehr wenig. Dadurch kann man auch eine etwas kleinere prozentuale Oxydation von  $H_2S$  in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Schwefeldioxyd im Vergleich mit Schwefelwasserstoff erklären (Tabelle 5). Bei der Luftanalyse sind Fälle, in denen sich viel mehr Schwefelwasserstoff als Schwefeldioxyd verfindet, sehr selten sie können bei der Ausarbeitung ~~xxxx~~ einer allgemeinen Methode zur getrennten Bestimmung dieser Gase in der Luft außer acht gelassen werden. Oben wurde gezeigt, daß bei einem Verhältnis von  $H_2S$  zu  $SO_2$  kleiner als 3, die Einführung einer Korrektur ~~ist~~

Überflüssig ist. Versuche über getrennte Bestimmung beider Gase die in der Tabelle 7 zusammengestellt sind, zeigen tatsächlich, daß in diesem Falle vollkommen befriedigende Resultate ohne Einführung einer Korrektur erhalten werden. Bei diesen Versuchen wurde die Schwefelwasserstoffmenge nach der Formel berechnet:

$$H_2S = [ S - (SO_2) ] \cdot 0,531$$

Die zulässige Grenzkonzentration des Schwefeldioxyds in der Luft der industriellen Anlagen von U. d. S. S. R. ist mit 20γ und von Schwefelwasserstoff mit 15γ pro 1 Liter Luft festgestellt. Unsere Methode gestattet, zehnfach kleinere Mengen, mit einer relativen Genauigkeit von ± 10 % zu bestimmen.

Tabelle 7.

Nr.	Vorgelegt			Gefunden			H <sub>2</sub> S (in γ SO <sub>2</sub> ) SO <sub>2</sub>
	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S als SO <sub>2</sub> gerechnet net %	SO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> S %	SO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S als SO <sub>2</sub> gerechnet net %	
1	50,9	3,17	56,8	104	93	102	0,12
2	72,8	13,1	97,4	95	102	96	0,34
3	31,0	7,85	45,7	97	105	100	0,48
4	11,84	3,98	19,32	100	98	99,5	0,63
5	7,92	2,75	13,09	102	93	98	0,65
6	48,4	24,4	94,3	97	98	97	0,95
7	41,6	23,0	84,8	98	98	98	1,04
8	26,4	19,3	62,7	95	92	93	1,38
9	33,5	30,0	90,9	91	90	90	1,68

Einrichtung und Gebrauchsanweisung für den photoelektrischen Nephelometer. Das Licht einer bestimmten Lichtstärke trifft, nachdem es eine <sup>Kuv</sup>Bürette mit trüber Flüssigkeit durchgeht, ein Selenphotoelement. Der durch die Lichteinwirkung entstandene Strom wird durch ein empfindliches Galvanometer gemessen. Der Lichtstärkeverlust infolge der Absorption des Lichtes durch das trübe Medium ist der Trübungskonzentration proportional. Ausgehend von Trübungen, welche aus Lösungen mit bekannter Konzentration hergestellt wurden wird eine Eichkurve aufgestellt: Galvanometeranzeiger - Konzentration des zu untersuchenden Stoffes. Die Bestimmung der Konzentration der zu untersuchenden Lösung wird mit Hilfe der aufgestellten Eichkurve ausgeführt.

Das fotoelektrische Nephelometer (Zeichnung 3) besteht aus zwei Metallkästen (A und B), welche miteinander mittels eines Rohres W verbunden sind, das aus einem wärmeisolierenden Material angefertigt ist. Im großen Kasten (A) befindet sich eine Lichtquelle: Autolämpchen (L), eine Verschiebungsvorrichtung (3) die das Lämpchen nach allen Seiten zu verschieben gestattet und ein Prisma (Ln). In den kleinen Kasten (B) wird die Kuvette gestellt, F ist das Fotoelement.

Die Kuvette ist durch eine Wand in zwei gleiche Teile (Zeichnung 4) geteilt. Das Volumen eines jeden Teils ist 10 ccm groß. Der Strom des Fotoelementes wird mit einem Zeiger-galvanometer von einer Empfindlichkeit  $0,15 - 0,25 \cdot 10^{-6} A$ , versehen mit einer Skala von 0 - 100, gemessen.

#### Fotoelement.

Es wird ein Selen-Fotoelement Se-10 vom Zentralradio-laboratorium (Leningrad) mit einer lichtempfindlichen Oberfläche von  $10 \text{ cm}^2$  angewandt. Durch eine tiefe Furche wird die lichtempfindliche Oberfläche in zwei gleiche Teile geteilt. Jede Hälfte der lichtempfindlichen Oberfläche des Fotoelementes hat einen selbständigen Kontakt. Ein für jede Hälften gemeinsamer dritter Kontakt wird von der unteren Eisengrundfläche des Fotoelementes geführt; für diesen Kontakt wird das Fotoelement mit einer dritten Klemme versehen. Die Lampenbelastung wird mittels eines Vorschaltwiderstandes reguliert (ca.  $25 - 30 \Omega$  bei  $3 - 4 A$ ). Vor und nach jeder Bestimmung muß man die Unveränderlichkeit der Lichtstärke kontrollieren. (siehe unten). Die gesamte Einrichtung wird nach Schema 5 zusammengestellt.

Vorbereitung des Apparates: Zunächst wird die vorteilhafteste Belastung des Lämpchens ermittelt. Hierzu werden beide Hälften der Kuvette mit wässrig-alkoholischer Lösung von Bleinitrat gefüllt und der Schalter (Zeichnung 5) in die Lage Pa gestellt. Allmählich wird das Lämpchen mittels eines Vorschaltwiderstandes bis zur halben Glut erhitzt, dann wird das Lämpchen so gestellt dass der Galvanometeranzeiger auf den Skalenteil 0 eingestellt wird. Der Galvanometeranzeiger soll auch dann auf den 0-Strich der Skala bleiben, wenn das Lämpchen auf die normale Glutstärke gebracht wird. Bei solcher Schaltung wird der Galvanometeranzeiger scharf nach rechts abgelenkt. Durch Einregulieren der Lichtstärke des Lämpchens mittels des

Vorschaltwiderstandes wird der Galvanometeranzeiger auf den Skalenstrich 1 $\mu$ o bzw. in dessen möglichste Nähe gebracht. Später wird die Einstellung des Galvanometeranzeigers auf diesem Skalenstrich dazu dienen, um zu beweisen, daß die ursprüngliche Lichtstärke erreicht ist. Wenn das Nephelometer fertig zur Arbeit geprüft ist, wird der Schalter in die Lage Bw (Zeichnung 5) umgeschaltet, indem das Galvanometer kurzgeschlossen wird.

Die Aufstellung einer Eichkurve.

Aus chemisch reinem Ammoniumsulfat wird eine Anzahl von Lösungen vorbereitet, welche 2,5 bis 25% SO<sub>2</sub> in 2 ccm enthalten und welche zur Herstellung von Trübungen (PbSO<sub>4</sub>-Fällungen) gebraucht werden, Außerdem bereitet man unter gleichen Bedingungen eine Lösung, welche alle Reagenzien enthält, außer Ammoniumsulfat. In eine Kuvettenhälfte wird die Lösung ohne Ammoniumsulfat, in die zweite trübe Lösung eingegossen. Die Lichtstärke wird, wie oben angegeben, kontrolliert, der Schalter in die Lage Pa gebracht und die Anzeige des Galvanometers notiert. Es soll eine Kurve, ähnlich der der Zeichnung 6, erhalten werden. Bei der Wiederholung der Versuche sollen die Meßresultate nicht mehr als 1/2 Skalenteile voneinander abweichen.

Zusammenfassung. 1. Es wurde eine objektive nephelometrische Methode zur Bestimmung der Sulfation ausgearbeitet. Sie gründet sich auf die Intensitätsmessung von Trübungen des Bleisulfats in wässrig-alkoholischen Lösungen mittels eines speziell konstruierten Nephelometers. 2. Es wurde ~~gefunden~~ bewiesen, daß eine kleine Menge von Schwefeldioxyd durch Luftsauerstoff in schwacher Ammoniaklösung schnell und quantitativ zu Schwefelsäure oxydieren kann. 3. Auf Grund von Punkt 1.) und 2.) wurde eine Methode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in der Luft mit einer Genauigkeit bis 0,25% ausgearbeitet.

4. Indem zur Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure eine ammoniakalische Wasserstoffperoxydlösung angewandt wurde, konnte der Schwefelwasserstoffgehalt der Luft nach 1.) bestimmt werden.

5. Es wurde gefunden, daß in einer 0,2 %igen wässrigen Ammoniaklösung ca. 3 % der vorgelegten Schwefelwasserstoffmenge oxydiert wird.

6. Auf Grund 2.), 4.) und 5.) wurde eine Methode zur getrennten Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in der Luft ausgearbeitet.

7. Theoretisch und experimentell wurde bewiesen, daß die Chromatmethode nicht genügend empfindlich ist, um kleine Mengen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in kleinen Luftproben zu bestimmen.

8. Es wurde festgestellt, daß sich durch die Zugaben verschiedener Stoffe keine Möglichkeit ergibt, die Empfindlichkeit zur Bestimmung des Sulfat-Ions nach der Zeitmessung der Trübungserscheinung von schwefelsaurem Barium so zu steigern, daß diese Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoffs in kleinen Luftproben geeignet wäre.

*Übersetzt: J. Gubing.*