

# Eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft.

Von **K. Zepf** und **F. Vetter**.

Aus dem Analyt. Labor. d. Ammoniumwerk Merseburg, Leuna-Werke.

(Eingelangt am 9. April 1930.)

Die Entstehung von Rauchschäden wird in erster Linie auf den Gehalt der Rauchgase an schwefliger Säure zurückgeführt. Wie durch wissenschaftliche Untersuchungen an Pflanzen aber festgestellt wurde, kann von einer Schädlichkeit der schwefligen Säure in der Luft erst von einer bestimmten Konzentration an die Rede sein, so daß bei Beurteilung der Frage, ob ein vorhandener Kulturschaden auf schweflige Säure zurückzuführen ist, der quantitativ-analytischen Feststellung des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Die bislang in der Literatur<sup>1)</sup> bekanntgewordenen Methoden entsprechen nicht allen unseren Anforderungen. Sowohl das Verfahren von MARSTON und WELLS, bezw. MC. KEY und AKERMANN als auch das automatisierte von THOMAS und CROSS entbehren der sicheren analytischen Grundlage und sind in der Durchführung nicht ganz einfach und zuverlässig. Auch die von RÖTTINGER ausgearbeitete Mikrobestimmung der schwefligen Säure in der Luft konnte uns nicht befriedigen. Wir haben daher nach einer neuen Methode gesucht und schließlich eine einfache kolorimetrische Me-

<sup>1)</sup> MARSTON und WELLS, Selby Smelter Smoke Commission, U. S. Bur. Mines, Bull., **9**, 8. (1915). Vgl. dazu: Anm. J. BOTANY, **13**, 81. (1926). R. J. MC. KAY und D. E. AKERMANN, Ind. Eng. Chem., **20**, 538 (1928). M. D. THOMAS u. R. J. CROSS, Ind. Eng. Chem., **20**, 645 (1928). P. HALLER, J. Soc. Chem. Ind., **38**, 52 T.; E. D. RIES und L. E. CLARK, Ind. Eng. Chim., **18**, 747. M. BAMBERGER und J. NUSSBAUM, Z. f. angew. Chem., **41**, 22. (1928). HEILINGÖTTER, Chem. Ztg., **51**, 430. (1927). WISLICENUS, Chem. Ztg., **52**, 620 (1928). A. C. RÖTTINGER, Mikrochemie (PREGL-Festschrift), S. 313 (1929).

thode gefunden, die gestattet, eine Analyse in wenigen Minuten an Ort und Stelle auszuführen. Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit genügen wenige Liter Luft, um die Bestimmung mit großer Genauigkeit ausführen zu können. — Die erforderliche Apparatur ist leicht transportierbar.

#### *Die Grundlagen der Methode.*

Ganz allgemein ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Stoffen, die in äußerster Verdünnung in einem indifferenten Medium vorhanden sind, an eine Reaktion geknüpft, die selbst bei diesen äußerst geringen Konzentrationen noch mit großer Geschwindigkeit, also praktisch momentan abläuft. Der Verlauf der Reaktion muß schon bei kleinsten Mengen der Reaktionsprodukte erkennbar, die Empfindlichkeit also größtmöglich sein.

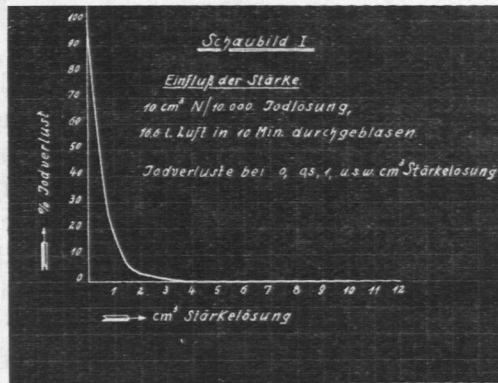
Es wurde versucht, die schweflige Säure in großer Verdünnung auf organischen Farbstoff und gefärbte Lösungen einwirken zu lassen. Der Erfolg blieb wegen Reaktionsträgheit aus, da Molekülreaktionen selbst bei hoher Konzentration sehr träge gegenüber den Ionenreaktionen verlaufen.

Weitere Versuche mit der LANDOLD'schen Reaktion befriedigten ebenfalls nicht; die Reaktion verlief selbst unter optimalsten Bedingungen wahrscheinlich nicht ganz vollständig; zumindest aber wurde das in Freiheit gesetzte Jod durch den starken Luftstrom fast vollständig aus der Lösung fortgeführt.

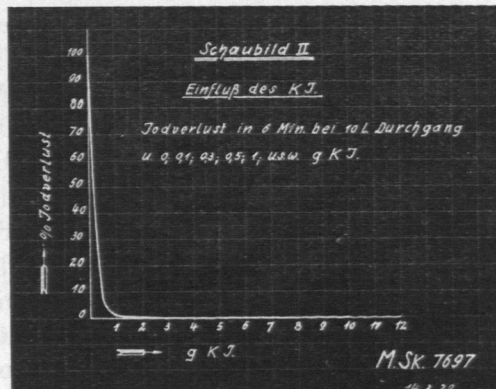
Des weiteren wurde versucht, die alte REICH'sche Methode auszuwerten. Diese hat die Reaktion zwischen Jod und  $\text{SO}_2$  zur Grundlage. Schon von vornherein war zu befürchten, daß bei intensiver Waschung der großen Jodmengen das Jod sich durch den starken Luftstrom verflüchtigen würde. Es zeigte sich in stärkerem Maße, als vorauszusehen war, denn selbst eine  $n/10.000$ -Jodlösung verlor in wenigen Minuten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 Liter pro Stunde das gesamte Jod. Das verflüchtigte Jod konnte selbst durch intensive Waschung mit Thiosulfat nicht quantitativ zurückgehalten werden. — An diesem Umstand scheiterte zunächst jede weitere Erwägung.

Schließlich wurde daran gedacht, die Joddampftension der Lösung durch Zusatz von Jodkalium herunterzudrücken, das freie Jod also in das Trijodion überzuführen. Es gelang tatsächlich auf

diese Weise, den Jodverlust mit steigenden Mengen Kaliumjodid stark zu vermindern, aber selbst bei starken Zugaben verlor die Lösung beim Durchblasen  $\text{SO}_2$ -freier Luft nach kurzer Zeit alles Jod. Erst die Beobachtung, daß bei Zusatz von Stärkelösung neben



dem Kaliumjodid der Jodverlust fast ganz verschwindet, zeigte den Weg, die an sich geeignete Reaktion für eine Schnellmethode brauchbar zu machen. Eine systematische Untersuchung des Einflusses von Kaliumjodid zusammen mit Stärkelösung führte zu



dem in Schaubild I und II dargestellten Ergebnis. In I wurden 20 ccm n/10.000-Jodlösung mit 2 g Kaliumjodidzusatz auf das Liter nacheinander mit 0, 0,5, 1 usw. ccm Stärkelösung von 4 g löslicher Stärke pro Liter versetzt und dann durch 10 Minuten hin-

durch reine Luft im 100-Stundenl-Tempo, also 16,6 Liter, durchgeblasen. Der Verlust an Jod wurde titrimetrisch, späterhin einfacher und weitaus genauer kolorimetrisch bestimmt (siehe S. 282). Das Schaubild II gibt den Jodverlust bei 10 Liter Durchgang in 6 Minuten, bei Anwendung von 20 ccm Jodlösung mit 0, 0,3, 0,5, 1 usw. g Kaliumjodid und je 10 ccm Stärkelösung.

Wie man sieht, ist der Einfluß der Stärkelösung und des Kaliumjodids so stark, daß bei einer bestimmten Konzentration dieser beiden Stoffe der Jodverlust und mithin die Joddampftension völlig Null werden. Weiter ausholende Versuche mit größeren Mengen n/1000- und n/100-Jodlösung ergaben die Richtigkeit der Vermutung, daß für jede Menge Jod eine ganz bestimmte Menge Kaliumjodid und Stärke vorhanden sein muß, um die Joddampftension zum Verschwinden zu bringen, also von diesen zwei Stoffen so viel vorhanden sein muß, daß sämtliches Jod in die blaue Jodjodkaliumstärke übergeführt wird. Diese Molekül-, bzw. Adsorptionsverbindung scheint also keine Joddampftension zu besitzen.

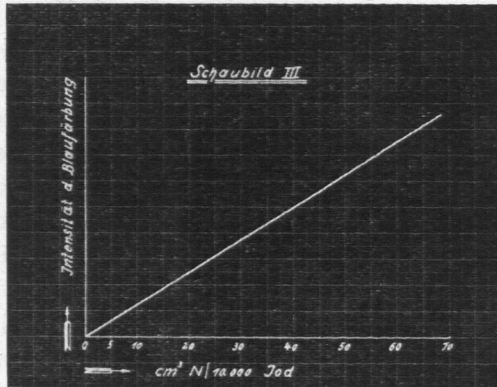
#### *Die Bestimmung des Jodverbrauches.*

Obwohl schon reines Wasser bei Verwendung einer gut wirkenden Absorptionsapparatur den größten Teil der schwefligen Säure aus der Luft herauswäscht, so gelingt die quantitative Bindung derselben mit kleinen Flüssigkeitsmengen doch nur bei Anwendung von Jodjodkaliumstärkelösung.

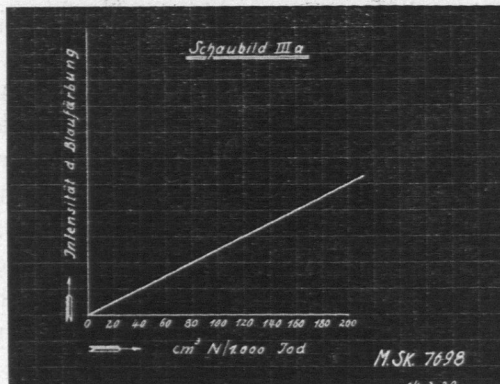
Man wird daher immer mit einem großen Überschuß der letzteren arbeiten und den Anteil an verbrauchtem Jod bestimmen. Die Bestimmung könnte durch Titration mit beispielsweise n/1000-Thiosulfatlösung unter Verwendung von Mikrobüretten erfolgen; sie ist praktisch jedoch nur dann möglich, wenn man auf einen bestimmten Farbton titriert, wobei man besser mit Jodlösung auf den ursprünglichen Farbton zurückgeht. Bekanntlich zeigt aber gerade die blaue Jodstärkelösung in ihrer Färbung häufig Unregelmäßigkeiten, die sich besonders beim Arbeiten mit so hochverdünnten Lösungen stark bemerkbar machen. Ein genaues Studium der Jodstärkefärbung schien daher notwendig.

Es wurde beobachtet, daß bei konstanter Jodmenge ganz verschieden starke Färbungen mit ganz gleichartiger Stärkelösung erzeugt werden können. Die tiefblaue Färbung einer Jodstärke-

lösung kann durch Zusatz von mehr Stärkelösung immer heller gemacht werden, wobei sich der Farbton über violett nach bräunlichgelb bis farblos ändert. Ganz ähnliches gilt für den Zusatz von Kaliumjodid.



Umgekehrt gibt es für jede definierte Jodmenge eine bestimmte, in ziemlich engen Grenzen liegende Konzentration an Kaliumjodid und Stärke, bei welcher intensivste Blaufärbung auftritt. Diese Umstände legten den Gedanken nahe, zu versuchen, ob bei An-



wendung annähernd gleicher Konzentrationsverhältnisse für Jod, Jodkalium und Stärke eine stete Proportionalität zwischen Jodkonzentration und Intensität der Blaufärbung bestünde. Das Ergebnis dieser Prüfung war überraschend und ist in Schaubild III

und IIIa dargestellt. Wie die gerade Linie anzeigt, besteht exakte Proportionalität, mithin ist die Lösung unter den vorgenannten Bedingungen kolorimetrierfähig.

#### *Die Absorptionsapparatur.*

Man bedient sich am besten der aus der Zeichnung Fig. 1 und den Lichtbildern ersichtlichen neuen Absorptionsröhre, welche mit nur 20 bis 30 ccm der Jodstärkelösung eine quantitative Auswaschung

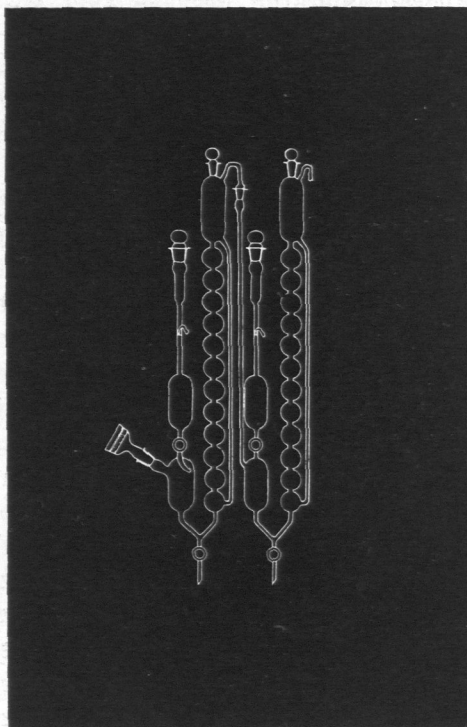


Fig. 1.

von relativ großen Luftmengen gestattet. Die  $\text{SO}_2$ -haltige Luft tritt unmittelbar nach dem Durchgang durch ein Staubfilter in die Jodjodkaliumstärkelösung ein; eine längere Berührung mit der Glasoberfläche vor der Reaktion wird dadurch vermieden. Der in ein Holzkästchen eingebaute Apparat ist weiter mit automatisch sich einstellenden Büretten ausgestattet, so daß ohne Mühe und Zeit-

verlust Reihenanalysen gemacht werden können und das Mitnehmen von Pipetten sich erübrigt. Eine hinter die erste Absorptionsröhre geschaltete zweite Röhre nimmt die Vergleichslösung auf, die auf diese Weise ebenfalls dem Luftstrom, der hier keine  $\text{SO}_2$  mehr enthält, ausgesetzt wird. Die Lösung erfährt gegenüber der ursprünglichen eine schwache Änderung der Farbe ins Violette, da die Stärke durch den Luftsauerstoff verändert wird.

Das Durchsaugen der zu untersuchenden Luft geschieht mit einem gewöhnlichen Aspirator, der aus zwei miteinander durch Schlauch verbundenen Glasflaschen besteht, deren Inhalt jeweils nach den zu untersuchenden Luftmengen zu bemessen ist.

### *Die Methode.*

1 bis 10 Liter Luft werden durch die oben beschriebene Absorptionsvorrichtung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 bis 300 l/Std. gesaugt, in welcher sich 20 bis 40 ccm der blauen Jodjodkaliumstärkelösung befinden. Diese wird durch Mischen von n/10.000-Jodlösung mit drei Viertel bis der gleichen Menge an Stärkelösung (4 g lösliche Stärke/l) bereitet. Die n/10.000-Jodlösung stellt man her, indem man 10 ccm der üblichen n/10-Jodlösung auf 1 Liter und von dieser n/1000-Jodlösung 100 ccm abermals auf 1 Liter verdünnt und hierzu 3 g jodfreies Jodkalium zuffügt. Zweckmäßig wird das Reagens erst vor Gebrauch bereitet. Da die Lösung kolorimetriert wird, muß sie selbstverständlich ganz klar sein. Nach dem Durchsaugen der Luft wird die Lösung in den einen Zylinder eines Tauchkolorimeters abgelassen und mit der ungebrauchten Lösung, bezw. der aus der zweiten Absorptionsröhre, von der man etwas in den zweiten Zylinder einfüllt, verglichen. Man muß zur Einhaltung der früher geforderten Bedingungen das Verhältnis der  $\text{SO}_2$ haltigen Luftmenge zur vorgelegten Jodmenge stets so wählen, daß nie mehr als höchstens ein Drittel des vorgelegten Jods verbraucht wird, sonst stört man das richtige Verhältnis von Jod zu Jodkaliumstärke und erhält einen rotvioletten und daher schlecht vergleichbaren Farbton. Auch wäre in diesem Falle keine vollkommene Proportionalität zwischen Farbintensität und Jodkonzentration mehr vorhanden.

*Berechnungsbeispiel.*

Durchgesaugte Luftmenge: 10 Liter; angewandte Jodlösung 40 ccm, bestehend aus: 20 ccm n/10.000-Jodlösung mit 3 g KJ im Liter und 20 ccm Stärkelösung.

Abgelesenes Verhältnis der Höhen am Kolorimeter bei Farbengleichheit: 20 : 11,5 (Probelösung: Vergleichslösung). Es ergibt sich  $20 : 11,5 = 20 \text{ ccm n/10.000 J} : x \text{ ccm n/10.000 J}$ , x daher gleich: 11,5 ccm; verbrauchtes Jod  $20 - 11,5 = 8,5 \text{ ccm n/10.000 Jodlösung}$ .

1 ccm n/10.000 J gleich 0,0032 mg SO<sub>2</sub>, gleich 0,0012 ccm SO<sub>2</sub> (64 g SO<sub>2</sub>, 20° C, 750 mm Hg = 24 Liter). 8,5 ccm n/10.000 Jod entsprechen daher 0,0102 ccm SO<sub>2</sub>, diese wurde gefunden in zehn Liter ,daher im cbm 1,02 ccm SO<sub>2</sub>.

*Die Prüfung der neuen Methode:*

Am besten eignete sich zur Herstellung der Gemische die Verdünnungsapparatur von SWAIN. Sie besteht aus einem Ventilator von großer Leistung, dem man kleine Mengen SO<sub>2</sub> zuführt, wobei eine gute Mischung erzielt wird.

Bei einem Versuch, bei welchem diese Apparatur auf 1 : 1.000.000 Verdünnung eingestellt war (1 ccm SO<sub>2</sub> pro 1 cbm) wurden folgende Werte erhalten:

Kolorimetrisches Verhältnis	Angewandt	ccm SO <sub>2</sub> /cbm	Verdünnung
1. 20 : 12,0	10 Liter Luft 30 ccm Jodlösg.	0,96	1 : 1,041.000
2. 20 : 11,8		0,98	1 : 1,020.000
3. 20 : 11,5		1,02	1 : 980.000
4. 20 : 12,0		0,96	1 : 1,041.000
5. 20 : 12,0		0,96	1 : 1,041.000

*Resultate einiger Feldversuche:*

1. 15,0 : 13,0	10 Liter Luft 30 ccm Jodlösg.	0,48	1 : 2,083.000
2. 13,4 : 12,7		0,19	1 : 5,263.000
3. 15,5 : 15,0		0,12	1 : 8,333.000

*Zusammenfassung:*

Es wird eine auf sicherer analytischer Grundlage aufgebaute Methode zur Bestimmung der schwefeligen Säure in Luft bei Verdünnungen von 1:100.000 bis



1 : 10,000.000 angegeben<sup>2)</sup>). Sie beruht auf der erstmaligen Anwendung von Jodjodkalistärke-*lösung* zur Absorption der schwefligen Säure in einer neuartigen Absorptionsapparatur und der neu eingeführten kolorimetrischen Auswertung dieser Reaktion. Es ist eine äußerst empfindliche Schnellmethode, die gestattet, innerhalb von 2 bis 6 Minuten an Ort und Stelle mit einem einfachen, leicht transportablen Apparat ein fertiges Analysenresultat zu erhalten.

---

<sup>2)</sup> Bei Anwendung eines Präzisionskolorimeters mit Nonius-Teilung (z. B. LEITZ-Instrument mit BÜRKER-Prinzip) und Luftmengen von 10 bis 50 Liter kann man bei einiger Übung noch Verdünnungen bis 1 : 100,000.000 messen.