Bei Ausführung obiger Versuche erfreute ich mich der eifrigen Unterstützung der Herren Dr. Reichold und Dr. Schulz, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Waldhof-Mannheim, im December 1891.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben in einem Sauerstoffstrome bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Analyse von Molybdänglanz, Realgar und Auripigment;

von

P. Jannasch und **V. Wasowicz.**

Vor einiger Zeit hat der eine von uns durch Glühen in einem Sauerstoffstrome mehrere unorganische Sulfide (Pyrit, Zinkblende, Antimonit und Kupferkies) für die Zwecke der quantitativen Analyse aufgeschlossen und am Schlusse der betreffenden Arbeit bereits erfolgreicher Vorversuche mit Wasserstoffsuperoxyd an Stelle des damals als Oxydations- und als Absorptionsflüssigkeit benutzten Bromwassers Erwähnung gethan¹⁾. Durch die Ausführung der nachstehenden Analysen von Molybdänglanz, Realgar und Auripigment unter Anwendung dieses ersteren, von Tag zu Tag wichtiger werdenden, ungemein energisch wirkenden Oxydationsmittels als Vorlegeflüssigkeit gelang es, das Glühverfahren ganz wesentlich zu vereinfachen und zu verbessern.

Bei dem Auffangen der Verbrennungsprodukte in Bromwasser greift besonders der Umstand störend ein, dass das

¹⁾ Dies. Journal [2] 41, 574. — Gleichzeitig mit mir hat Lunge ausgedehnte Untersuchungen über die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds als Oxydationsmittel bei quantitativen Bestimmungen unternommen und seine Ergebnisse bereits in der Zeitschrift für angew. Chem. 1890, S. 562 publicirt.

überschüssige Brom und die bei der Reaction gebildete Bromwasserstoffsäure verdampft werden müssen, ehe man die Schwefelsäureausfällung vornehmen darf, weil dieselben auf das Baryumsulfat etwas lösend einwirken. Den hiermit verbundenen Zeitaufwand umgeht man bei der Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

Man hat nach unserem jetzigen Verfahren in der direct fällbaren Schwefelsäurelösung weder die Gegenwart eines schädlichen Metalles, noch diejenige von nachtheilig wirkenden Säuren¹⁾ oder freier Halogene zu berücksichtigen. Durch das Wasserstoffsuperoxyd wird die bei dem Oxydationsprocess gleichzeitig auftretende schweflige Säure quantitativ in Schwefelsäure übergeführt, desgleichen die bei der Analyse des Arsensulfids entstehende arsenige Säure quantitativ zu Arsensäure oxydirt.

Auf Grund der von uns gewonnenen Resultate glauben wir aussprechen zu dürfen, dass unsere Methode der Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden gleichzeitig die Vorzüge der Genauigkeit und der Schnelligkeit in der Ausführung vor vielen anderen besitzt. Für die Zwecke der technischen Analyse wird in den meisten Fällen die maasanalytische Bestimmung der Schwefelsäure (durch $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali¹⁾, oder $\frac{1}{10}$ Normal-Baryumchlorid) ausreichend sein.

I. Analyse von Molybdänglanz.

Das vorliegende grossblättrige Material stammte aus Altenberg in Sachsen. Die qualitative Analyse zeigte die Anwesenheit von Molybdän, Eisen und Gangart an.

Das zu einem unfehlbaren Pulver zerriebene Mineral wurde in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstromge geglüht. Als Vorlagen benutzten wir die bereits früher erprobten

¹⁾ Unangenehm bleibt nur der verhältnissmässig hohe Gehalt des käuflichen Wasserstoffsuperoxyd an Natronsalpeter, der sich bei der Herstellung haltbarer Präparate bislang noch nicht vermeiden lässt.

²⁾ Zuerst von Lunge vorgeschlagen a. a. O. S. 574.

Glascylinder¹⁾. Die Vorlagen enthielten eine 3^o/_oige schwefelsäurefreie Wasserstoffsuperoxydlösung. Aus ökonomischen Gründen benutzten wir aber als drittes Vorlagegefäß, statt eines Erlenmeyerschen Kolbens, einen einfachen Glaszylinder von der Höhe und Weite der beiden anderen Cylinder. Im Ganzen verbrauchten wir zu einer Analyse 150 Ccm. Wasserstoffsuperoxyd. Die Verbrennung erforderte ungefähr 1½ Stunde an Zeit. Eine zu hohe Temperatur ist zu vermeiden, da sonst etwas Molybdänsäure sublimirt. Um dies völlig zu verhüten, haben wir die Flammen unter dem Schiffchen anfangs nur sehr klein genommen und die Temperatur erst allmählich gesteigert. Die Kacheln des Verbrennungsofens darf man nicht zusammen schieben, da sonst sehr leicht Verflüchtigung von Molybdänsäure eintritt. Während der Zersetzung des Molybdänglanzes entweichen weisse Dämpfe in die Vorlage, und am anderen Ende des Verbrennungsrohres sammeln sich ölige Tropfen von Schwefelsäure an. Das Schiffchen wird, sobald der Verbrennungsprocess beendet, mittelst eines langen Häkchendrahtes aus der noch heissen Röhre entfernt. Bei richtiger Behandlung zeigt das Pulver im Schiffchen eine weisslich graue Farbe ohne jeden Stich in's Grünliche. Schwarzrothe, also unzersetzte Theile dürfen nicht vorhanden sein. Das Schiffchen wurde nach dem Erkalten gewogen, mit Ammoniak übergossen und eine Stunde auf dem Wasserbade in einer wohlbedeckten Porcellanschale erwärmt. Der grösste Theil löste sich unter Zurücklassung eines röthlichen Pulvers. Dasselbe wurde abfiltrirt, zuerst mit Ammoniak und später mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde zur Entfernung von Ammoniak im Wasserbade erwärmt und zuletzt im Becherglase mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Das gefällte molybdän-

¹⁾ Um einen Beweis für die absolute Sicherheit der von uns angewandten Absorptionsvorrichtungen zu erhalten, dampften wir mehrere Male probeweise den Inhalt der letzten dritten Vorlage auf ein kleineres Volumen besonders ein und versetzten alsdann mit Baryumchlorid, erhielten aber niemals wirkliche Niederschläge, sondern nur opalisierende Trübungen. Bei nur einigermaßen aufmerksam geleiteten Gasströmen ist also die Anwendung von drei Absorptionscylindern mit Eintauchröhren vollkommen genügend und genau.

saure Quecksilberoxydul setzte sich gut ab, besass eine gelbe Farbe und eine käsige, sehr voluminöse Beschaffenheit. In einem Falle, in welchem das Ammoniak nicht erst abgedampft, sondern direct mit Salpetersäure neutralisirt worden war, zeigte der Niederschlag zwar auch diese Beschaffenheit, verlor dieselbe jedoch nach längerem Stehen. Das Pulver wurde sehr dicht und fühlte sich beim Berühren mit einem Glasstabe sandartig an; die Farbe hatte sich nicht verändert. — Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt und mit einer sehr schwachen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen. Das bei einer Temperatur von 110° gut getrocknete molybdänsaure Quecksilberoxydul wurde möglichst vollständig vom Filter entfernt, und letzteres in den Trichter wieder behutsam hineingesetzt und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Dieses Filtrat wurde in einem gewogenen Rose'schen Tiegel auf dem Wasserbade verdampft, die bei Seite gestellte Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt und Alles im Wasserstoffstrome nach der Angabe von Otto von der Pfordten (Z. anal. Chem. 23, 413) zu metallischem Molybdän reducirt. Wir beobachteten stets die Vorsicht, zuerst eine halbe Stunde lang über einer gewöhnlichen Gasflamme die Reduction vorzunehmen und erst dann das Gebläse anzuwenden, um jeden Verlust von Molybdänsäure zu verhüten. Auch ist es empfehlenswerth, einen langsamen Strom von Wasserstoff zu benutzen. Bis zum constanten Gewichte war ein fast zweistündiges, kräftiges Glühen durchaus erforderlich. Das metallische Molybdän muss eine völlig homogene graue Farbe zeigen, gelbliche Theilchen darin dürfen nicht wahrzunehmen sein.

Zur Bestimmung des in Ammoniak unlöslichen Rückstandes wurde das abfiltrirte röthliche Pulver schwach geglüht und gewogen. Durch Erwärmen desselben im Platintiegel mit concentrirter Salzsäure löste sich ein Theil (nur aus Eisenoxyd bestehend) unter Zurücklassung von Gangart auf. Im Filtrate davon wurde das Eisen durch Fälln mit Ammoniak bestimmt. Die Gangart wurde nach dem Glühen und Wägen im Platintiegel mit etwas Flussssäure und Schwefelsäure erhitzt u. s. f., wobei von 0,1232 Grm. Substanz nur der geringe Rest von 0,0012 Grm. verblieb, so dass also der in Säure unlösliche Antheil des Mineralen wesentlich aus Quarz bestand.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure werden die in den Vorlagen befindlichen Lösungen in eine Porcellanschale gebracht (das Verbrennungsrohr spült man mit heissem Wasser aus), worauf man die etwa 500 Ccm. betragende Lösung auf dem Wasserbade bis zu ungefähr 100 Ccm. eindampft¹⁾, mit zwei Ccm. verdünnter Salzsäure ansäuert und in der Siedehitze mit Chlorbaryum fällt.

Um uns zu überzeugen, ob der Rückstand im Platinschiffchen frei von Schwefelsäure sei, übergossen wir bei Gelegenheit besonderer Versuche die erhaltene Molybdänsäure mit Ammoniak, säuerten die Lösung mit Salzsäure an und versetzten nun mit Chlorbaryum. Es trat nicht die geringste Opalisation ein, ein Beweis, dass alle Schwefelsäure sich in die Vorlage verflüchtigt hatte. Der Gehalt des Molybdänglanzes an Wasser wurde durch Verlust des gepulverten Mineralen über Phosphorsäureanhydrid bestimmt. Nach 48 Stunden ist das Gewicht ein constantes.

Resultate:

I. Analyse:

0,3384 Grm. Molybdänglanz gaben 0,1912 Grm. metall. Mo; 0,9368 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,128754$ Grm. S; 0,0078 Grm. $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,00546$ Grm. Fe und 0,0116 Grm. an Gangart. — Der Verlust beim Glühen im Sauerstoffstrome belief sich auf 0,0332 Grm.

Wasserbestimmung:

1,5246 Grm. verloren über Phosphorsäureanhydrid = 0,0028 Grm.

II. Analyse:

0,3970 Grm. Substanz lieferten 0,2232 Grm. Mo; 1,1048 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,15184$ Grm. S; 0,0094 Grm. $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,006581$ Grm. Fe und 0,0132 Gangart. — Der Verlust im Sauerstoffstrome war 0,0386 Grm.

	I.	II.	Mittel.
Mo	= 56,50 %	56,22 %	56,36 %
S	= 38,05 „	38,25 „	38,15 „
Fe	= 1,61 „	1,66 „	1,64 „
Gangart	= 3,43 „	3,32 „	3,38 „
H ₂ O	= 0,18 „	0,18 „	0,18 „
	99,77 %	99,63 %	99,71 %

¹⁾ Wegen des im Anfang aus der Flüssigkeit entweichenden Sauerstoffgases ist zuerst, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, eine Zeit lang bedeckt zu erhitzen. Auch haben wir unsere Lösungen niemals direct über den Gasflammen auf Drahtnetzen eingedampft, sondern auf dem Wasserbade, oder auf grossen Asbestschalen, um die Absorption von Schwefelsäure aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases zu umgehen, eine Fehlerquelle, auf welche zuerst E. v. Meyer die Aufmerksamkeit der Analytiker gelenkt hat. (Dies. Journ. [2] 42, 270).

II. Analyse von Realgar und Auripigment.

Das Auripigment stammte aus Tajova in Ungarn; der Fundort des Realgars war unbekannt. Nur mit grösster Sorgfalt ausgesessene Körnchen wurden zur Analyse verwandt. Beide Mineralien zersetzten sich im Sauerstoffstrome sehr leicht, bereits bei einer niedrigen Temperatur, und zeigten dabei das folgende Verhalten: Bei gelindem Erhitzen nahmen sie zuerst eine dunkelbraunrothe Farbe an und schmolzen dann zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit, worauf sie ziemlich rasch mit blauer Flamme verbrannten. Am vorderen Theile des Verbrennungsrohres sublimirte arsenige Säure an; dieselbe wurde durch eine frei bewegliche Gasflamme möglichst in die Vorlage hineingetrieben. Die Bildung öliger Tropfen, wie bei Molybdänglanz, haben wir nicht beobachtet; es scheint sich hier ausschliesslich schweflige Säure zu bilden. Der Gang der Analyse war in beiden Fällen ein gleicher. Das Porcellanschiffchen wurde nach beendigem Process aus der noch heissen Röhre entfernt und gewogen. Es zeigte nach dem Befeuchten mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser eine röthliche Farbe, wodurch sich die Gegenwart von Antimon verrieth. Jedoch betrug der Rückstand bei Auripigment nur $0,2\%$ — $0,3\%$, bei Realgar nur $0,5\%$ — $0,6\%$, so dass wir denselben nicht weiter quantitativ untersuchen konnten.

Das Wasserstoffsuperoxyd aus den Vorlagen, ungefähr einen halben Liter betragend, wurde im Wasserbade auf ca. 140 Ccm. verdampft, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und die kalte Lösung mit Magnesiamixtur (1 Ccm. = 0,013 Grm. MgCl_2) unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses gefällt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene arsensaure Ammonmagnesium auf einem Saugfilter abfiltrirt und mit Ammoniak (1 Wasser : 2 conc. Ammoniak) ausgewaschen. Der gewaschene Niederschlag wurde in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung nochmals gefällt unter Zusatz von ein paar Tropfen Magnesiumchloridlösung. Den bei 100° getrockneten Niederschlag entfernt man sorgfältigst vom Filter, extrahirt letzteres mit heisser, ganz verdünnter Salpetersäure und verdampft diese Lösung in einem gewogenen Rose'schen Tiegel zur Trockne. Nach dem Hinzufügen des Haupttheiles des

Magnesiumniederschlag wurde Alles in einem langsamen Strome von Sauerstoff zuerst bei einer sehr geringen, später allmählich gesteigerten Temperatur¹⁾ getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Schwefelsäure im Filtrat wurde nach dem Verdampfen des Ammoniaks und Versetzen mit 2 Ccm. verdünnter Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt²⁾.

Realgar.

Resultate. — I. Analyse:

0,4716 Grm. lieferten 1,0342 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,142142$ Grm. S; ferner 0,6828 Grm. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0,330586$ As und 0,0028 Grm. nicht flüchtigen Rückstand (Gangart mit Spuren von Antimon.) — H_2O -Bestimmung: 1,6704 Grm. verloren über $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0006$ Grm. = 0,04%.

II. Analyse:

0,5264 Grm. gaben 1,1470 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,157645$ S; ferner 0,7612 Grm. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0,368544$ Grm. As und 0,0032 Grm. nicht flüchtigen Rückstand (Gangart mit Spuren von Antimon³⁾).

I.		II.	
S	= 30,14 %		29,95 %
As	= 70,10 „		70,01 „
Gangart	= 0,59 „		0,61 „
<hr/>		<hr/>	
100,83 %		100,57 %	

Auripigment (Opferment).

I. Analyse:

0,6008 Grm. gaben 1,7186 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,236207$ S; ferner 0,7522 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,364187$ As und 0,0020 Grm. nicht flüchtigen Rest (Gangart mit Spuren von Antimon).

H_2O -Bestimmung:

1,5272 Grm. verloren über $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0013$ Grm. = 0,09 %.

II. Analyse:

0,4182 Grm. Substanz gaben 1,1938 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,164078$ S; ferner 0,5265 Grm. $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0,254282$ As und 0,0012 Grm. nicht flüchtigen Rest.

I.		II.		Theorie.
S	= 39,32 %		39,23 %	39,02 %
As	= 60,62 „		60,80 „	60,98 „
Gangart	= 0,33 „		0,29 „	—
<hr/>		<hr/>		<hr/>
100,27 %		100,32 %		100,00 %

¹⁾ Wittstein, in Z. anal. Chem. 2, 19.

²⁾ Zuweilen erhält man bei der Verdampfung des Baryumsulfatniederschlag auf ein sehr geringes Volumen (30 Ccm. — 50 Ccm.) noch unbedeutende Mengen von in Lösung verbliebenem Baryumsulfat, welche abzufiltriren und für sich zu wägen sind.

³⁾ Cf. Mineralchemie von Rammelsberg 2. Auflage S. 80.