**Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie
Institution in Washington. 4.**

Die genaue Bestimmung von Schwefel in Pyrit und Markasit.

Von

E. T. ALLEN und JOHN JOHNSTON.¹

Die technischen Chemiker haben immer die Bestimmung von Schwefel in Pyrit, der als Ausgangsmaterial für die Fabrikation großer Mengen von Schwefelsäure dient, als eine sehr wichtige Angelegenheit betrachtet. Dies wird reichlich bezeugt durch die sehr umfangreiche Literatur, die diesem Gegenstand gewidmet ist. Diese Literatur ist in vollkommener Weise von LUNGE gesammelt worden, der selbst wertvolle Beiträge dazu geliefert hat.² LUNGES bekannte Methode in der früheren Ausführungsform mit langsamer Fällung von Bariumsulfat gab Resultate, die beträchtlich zu niedrig waren. Die neuere Abänderung mit der schnellen Fällung, die HINTZ und WEBER³ vorschlugen, ist genauer, aber wie wir bereits an anderen Orten gezeigt haben,⁴ werden bei dieser verbesserten Methode eine Anzahl veränderlicher Fehler eingeführt, die einander nur zum Teil aufheben. Bei der Methode, die wir vorzuschlagen haben, sind die unter genau ausprobierten Bedingungen erhaltenen Resultate für die tatsächlich auftretenden Fehler durch eingehend untersuchte Verfahren korrigiert, und obgleich diese Methode in mancher Beziehung weniger zweckmäßig ist, als die LUNGESCHE und auch keinen Anspruch auf Schnelligkeit machen kann, so hat sie doch Wert für die Schiedsanalyse.

Obwohl die Fehler bei der Bestimmung des Schwefels in Pyrit und Markasit hauptsächlich zurückzuführen sind auf die Fehler, die bei der Fällung von Bariumsulfat aus einer Lösung von Natrium-

¹ Aus dem Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2, Nr. 5, Mai 1910 ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Report Int. Com. on Analysis, Subcommittee 9, 5. Int. Kongr. angew. Chem. Rom 1906, S. 399.

³ Zeitschr. analyt. Chem. 45 (1906), 31.

⁴ J. Amer. Chem. Soc. 32 (1910), 602.

sulfat und Natriumchlorid entstehen, so können doch auch sehr beträchtliche Fehler hervorgerufen werden durch das Pulvern des Materiales.

Oxydation der Eisensulfide beim trockenen Zerreiben.

Es ist wohlbekannt, daß die Sulfide des Eisens, besonders Markasit, eine allmähliche Oxydation erleiden, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Wir haben häufig einen starken Geruch nach Schwefeldioxyd beim Öffnen einer Flasche mit Sulfiden wahrgenommen, besonders wenn das Material fein gepulvert war. Während des Zerreibens scheint die Oxydation beschleunigt zu sein, wahrscheinlich wegen der örtlichen Erhitzung bei der Zerkleinerung der Teilchen.¹ Die Entwicklung von Schwefeldioxyd ist nicht hinreichend schnell, um während des Zerreibens wahrgenommen werden zu können, aber immer findet sich, wie unten gezeigt wird, in dem gepulverten Material Ferrosulfat. Folgendes sind die Daten:

Pyrit. Eine Probe von reinem Pyrit von Elba wurde 1 Stunde in dem Achatmörser einer Erzmühle nach Mc KENNA zerrieben. Das Produkt wurde auf einem Filter gewaschen und im löslichen Teil Eisen und Schwefel bestimmt.

$$\begin{array}{ll} \text{Fe} = 0.0117 \text{ g,}^2 \text{ äquivalent } 0.0200 \text{ g SO}_4, \\ \text{gefunden } 0.0202 \text{ g SO}_4. \end{array}$$

Ein anderer Teil derselben Probe gab nach 6stündigem Mahlen einen Wasserextrakt, der enthielt:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe} = 0.0253 \text{ g, äquivalent } 0.0434 \text{ g SO}_4, \\ \text{gefunden } 0.0435 \text{ g SO}_4. \end{array}$$

Markasit. Eine Probe von Markasit von Joplin, Mo., gab nach 6stündigem Zerreiben und Ausziehen mit Wasser:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe} = 0.0079 \text{ g, äquivalent } 0.0136 \text{ g SO}_4, \\ \text{gefunden } 0.0139 \text{ g SO}_4. \end{array}$$

Pyrrhotin. Eine Probe von künstlichem Pyrrhotin, die nur wenig mehr Schwefel enthielt als dem Verhältnis $\text{Fe}:\text{S} = 1:1$ entspricht, gab bei der gleichen Behandlung:

¹ Die Ferrosilikate verhalten sich ähnlich. Siehe MANZELIUS, *Arsbok Sveriges Geologiska Undersökning* 1907, Nr. 3. HILLEBRAND, *J. Am. Chem. Soc.* 30 (1908), 1120.

² Unter der Annahme, daß alles lösliche Eisen als FeSO_4 vorhanden ist.

Fe = 0.0057 g, äquivalent	0.0098 g SO ₄ ,
gefunden	0.0092 g SO ₄ .

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß sich beim Zerreiben der Eisensulfide Ferrosulfat bildet. Das zerriebene Material gab kein Eisenoxyd bei Digestion mit 20%iger Chlorwasserstoffsäure (konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser); Ferrosulfat und Schwefeldioxyd sind demnach die einzigen Produkte der Oxydation, und die Reaktion kann durch die Gleichung dargestellt werden:

Die Gewichte der angewandten Sulfide sind bei den obigen Zahlen nicht angegeben, weil sich fand, daß ein Teil der Oxydation bei diesen Versuchen während des Waschens stattfand. Um diesen Fehler auszuschalten, wurde bei den folgenden Versuchen das zerriebene Material in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd gewaschen. Der Apparat, in dem ein Trichter mit trockenem Filter war, auf dem das zerriebene Material lag, wurde zuerst durch eine gewöhnliche Wasserpumpe evakuiert und mit Kohlendioxyd gefüllt, das durch erhitztes Kupfer von Sauerstoff befreit war. Um den Sauerstoff noch vollständiger zu vertreiben, wurde das Auspumpen des Apparates und die Fällung mit Kohlensäure wiederholt. Das Sulfid wurde dann mit ausgekochtem Wasser gewaschen, das unter Kohlendioxyd abgekühlt war.

Oxydation beim Zerreiben von Pyrit.

Zeit 1 Stunde.			
Angew.	Fe im Filtrat	Äquiv. FeS ₂	% FeS ₂
g	g	g	oxydiert
4.11	0.0042	0.0090	0.22
5.77	0.0059	0.0126	0.22
Zeit 6 Stunden.			
4.21	0.0211	0.0451	1.07
6.13	0.0317	0.0679	1.11

Ein Gemisch von 99 Teile FeS₂ und 1.3 Teile FeSO₄ würde gebildet werden bei der Oxydation von 1% des Pyrits. Solch ein Gemisch enthält nur 53.02% Schwefel anstatt 53.45%. Demnach sollte der Schwefel in der Analyse um 0.43% zu niedrig gefunden werden, wenn 1% des Pyrits oxydiert. Dies entspricht einem Verlust von 0.43—0.53 = 0.8% des ursprünglich vorhandenen Schwefels. Ein 6stündiges Zermahlen kann vielleicht übermäßig erscheinen, aber

es ist wahrscheinlich, daß die Zeit keine so wichtige Rolle spielt wie die Feinheit des Materiales, die man schließlic erreicht. Die Operation ändert sich offenbar in sehr erheblichen Grenzen, und Unterschiede im Druck des Pistills beeinflussen die Geschwindigkeit der Oxydation. Die angeführten Zahlen sollen kein genaues Maß dieser Geschwindigkeit sein, sondern sie sind nur mitgeteilt, um zu zeigen, daß Zerreiben Oxydation bewirkt, und daß die aus dieser Quelle entspringenden Fehler bei genauem Arbeiten Berücksichtigung finden müssen, besonders wenn das Material so fein wie möglich gepulvert wird, wie TREADWELL¹ vorschreibt.

Tatsächlich ist feines Pulver bei den weiterhin beschriebenen Verfahren nicht erforderlich, vielmehr ist nur notwendig, das Material soweit zu zerkleinern, daß unhomogenes Material vollkommen gemischt werden kann. Wenn das Material nicht hinreichend homogen ist, so muß der Grad der Oxydation in der feingepulverten Probe nach dem beschriebenen Verfahren bestimmt werden. Für die Analyse kann man ohne irgendwelchen Schaden Material benutzen, das durch ein 8 (pro cm) Maschensieb hindurchgeht. Wenn die Sulfide vorsichtig auf diesen Feinheitsgrad gebracht werden, so findet kaum irgend eine Oxydation statt, wie die folgenden Versuche zeigen werden.

Vollkommen glänzender Pyrit aus dem Inneren eines festen Stückes, der demnach wahrscheinlich nicht oxydiert war, wurde vorsichtig in einem Hartstahlmörser zerschlagen und durch ein 8 (pro cm) Maschensieb hindurchgetrieben. 3.75 g des gesiebten Materiales wurden mit ausgekochtem Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre wie oben behandelt.

Fe im Filtrat = 0.0009 g, äquivalent 0.0019 g FeS_2 , was einer Oxydation von 0.05% entspricht.

Bei einer Wiederholung des Versuches gaben 4.61 g : Fe im Filtrat = 0.0010 g, äquivalent 0.0021 g FeS_2 , was 0.05% Oxydation entspricht.

Darstellung des Materiales für die Analyse.

Die Materialproben für die folgenden Analysen waren so rein wie man sie finden konnte. Der Markasit stammte von Joplin Mo., und der Pyrit von Elba. Sie wurden weiterhin gereinigt von Oxydationsprodukten, sowohl um gleichförmige Proben zu erhalten, als auch um die Sicherheit der analytischen Bestimmungen zu ver-

¹ Quantitative Analyse.

mehren. Es ist natürlich, daß ein solches Verfahren bei technischen Analysen nicht anwendbar ist. Zur Entfernung der Oxydationsprodukte wurden beide Proben mit 20%iger Chlorwasserstoffsäure gekocht, bis eine frische Portion dieses Reagenzes sich nicht mehr färbte. Sie wurden dann sehr sorgfältig in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd gewaschen, und zwar zuerst mit 20%iger Chlorwasserstoffsäure, sodann mit ausgekochtem, in Kohlendioxyd erkaltetem Wasser. Die Filter nebst Inhalt wurden sodann in einen Vakuumexsikkator gebracht, der vorher mit Kohlendioxyd gefüllt war. Die Exsikkatoren wurden dann schnell ausgepumpt, zuerst durch eine Wasserpumpe, dann durch eine Quecksilberpumpe bis auf den Druck von 1 mm Quecksilber oder weniger. Die Proben waren nicht absolut homogen, indem sie etwas Quarz enthielten, allerdings so wenig, daß angenommen werden konnte, der durch mangelhafte Homogenität bedingte Fehler wäre geringer, als die Fehler der Analyse. Die so vorbereiteten Proben kamen für alle folgenden Versuche zur Anwendung. Sie wurden in Vakuumexsikkatoren aufbewahrt und nur so lange der Luft ausgesetzt, wie erforderlich war, um Proben für die Analysen zu entnehmen.

Bestimmung des Schwefels.

a) Oxydation.

Um vollständige Oxydation des Schwefels ohne jeglichen Verlust zu erzielen, benutzten wir das Verfahren von CARIUS. Ungefähr 4 ccm rauchende Salpetersäure, die ganz frei war von Schwefel, wurden für die Oxydation eines halben Grammes Sulfid benutzt. Das zugeschmolzene Rohr mit dem Sulfid und der Säure, das in der gewöhnlichen Weise hergestellt war, wurde über Nacht auf 125° im Maximum erhitzt.¹ Die überschüssige Salpetersäure entfernte man nach Überführung in ein Becherglas durch Eindampfen zur Trockne auf dem Dampfbad. Diese Operation wiederholte man mehrfach unter Zusatz von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Der Becher blieb mit einem Uhrglas bedeckt, so lange irgendwelche Gefahr bestand, daß Verluste durch Spritzen eintreten konnten.

¹ Die Glasröhren wurden in langen mit Wasser gefüllten Stahlrohren erhitzt, die dazu dienten, den inneren Druck auszugleichen. Der Apparat war von anderen Arbeiten her vorhanden und wurde deswegen benutzt; notwendig ist er nicht.

b) Abscheidung des Eisens.

Das Eisensulfat wurde abgekühlt und mit Wasser in Lösung gebracht (Säure ist nicht notwendig); die Lösung verdünnte man auf ungefähr 300 ccm und fällte mit Natriumkarbonatlösung unter fortwährendem Rühren (eine 5%ige Lösung ist zweckmäßig); es soll nur ein geringer Überschufs davon benutzt werden. Zusatz weniger Tropfen Ammoniak vervollständigt die Fällung. Der Niederschlag setzt sich nach dem Erwärmen auf dem Dampfbad gut ab. Natriumkarbonat wurde an Stelle von Ammoniak benutzt, weil die Verluste an Schwefel, wie später auseinander gesetzt werden wird, stark vergrößert werden, wenn man Bariumsulfat aus einer ammoniumsulfathaltigen Lösung fällt. Der Niederschlag von Ferrihydroxyd wurde nun filtriert und ausgewaschen; um die vollständige Entfernung des Schwefels sicher zu stellen, wurde er in der kleinstmöglichen Menge 20%iger Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das Eisen nochmals gefällt. Das zweite Filtrat nebst den Waschwässern wurde vom ersten getrennt behandelt.

c) Fällung von Natriumsulfat durch Bariumchlorid.

Jedes der beiden Filtrate wurde nunmehr auf ein Volumen von etwa 350 ccm gebracht, entweder durch Verdünnung oder durch Eindampfen, wie es gerade erforderlich war. Die Lösungen wurden unter Zusatz von 1—2 Tropfen Methylorange eben sauer gemacht, dann wurden zu jeder 2 ccm von 2%iger Salzsäure (1 Volumen konzentrierte Salzsäure verdünnt auf 20 Volumina) hinzugefügt. Bei der Fällung von Bariumsulfat spielt die Geschwindigkeit, mit der man das Reagens (22.5)¹ hinzufügt, eine sehr wichtige Rolle. Diese reguliert man am besten, indem man an der Bürette eine Kapillarspitze anbringt. Der richtige Durchmesser kann durch einige Versuche leicht gefunden werden. Die Sulfatlösungen werden zum Sieden erhitzt und heftig gerührt, während man das Reagens an der Seite des Bechers hineinlaufen läßt. Die Niederschläge liefs man sodann etwa 18 Stunden stehen,² worauf man sie durch Papier filtrierte und mit heißem Wasser auswusch, bis 25 ccm des Waschwassers mit Silbernitrat nur noch eine ganz schwache Trübung zeigten.

¹ 0.5 g reines FeS_2 erfordern ungefähr 21 ccm einer 10%igen BaCl_2 -Lösung, d. h. der Lösung von 10 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm H_2O .

² Ein Goochtiigel kann auch benutzt werden; aber die in sehr schwach sauren Lösungen gefällten Niederschläge sind voluminös und verstopfen leicht das Asbestfilter.

Filtrieren und Auswaschen erforderten so gewöhnlich 1—1 $\frac{1}{4}$ Stunden. Das feuchte Papier mit dem Niederschlag wurde sodann sehr langsam und sorgfältig in einem Platintiegel erhitzt, und schließlich, wenn die Verbrennung vollendet war, bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

d) Fehler bei der Bestimmung des Schwefels und ihre Korrekturen.¹

Wenn ein Niederschlag von Bariumsulfat auf diese Weise in einer Natriumsulfatlösung erzeugt wird, so ist sein Gewicht immer zu niedrig. Die Verfasser haben eine eingehende Untersuchung der hierbei auftretenden Fehler und der Verfahren zu ihrer Korrektur angestellt, die hier kurz besprochen werden sollen.

1. Die Entfernung der Nitate ist notwendig, wie bereits seit langer Zeit bekannt ist; Bariumsulfat reißt Nitate mit, und infolgedessen werden die Resultate zu hoch.

2. Die Löslichkeit von Bariumsulfat bedingt natürlich einen kleinen Verlust, der jedoch durch freie Säure stark vergrößert wird. Bei den empfohlenen Mengen von 2 ccm 2% iger Salzsäure in 350 ccm und bei Zusatz von 350 ccm Waschwasser beläuft er sich nur auf 1—2 mg. Der Verlust wird nicht vergrößert durch Gegenwart von Natriumchlorid. Die Löslichkeit wird in der üblichen Weise bestimmt durch Verdampfen der Filtrate nebst den Waschwässern zur Trockne in einem Platingefäß, aufnehmen mit wenig Wasser, Waschen auf einem kleinen Filter, Verbrennen und Wägen des Niederschlages.

3. Alle Bariumsulfatniederschläge, die aus Alkalisulfaten erzeugt sind, enthalten eine Anzahl von Verunreinigungen: Bariumchlorid, Alkalisulfat und „freie“ Schwefelsäure, wahrscheinlich in Form von saurem Alkalisulfat. Die Menge des mit dem Bariumsulfat mitgerissenen Alkalisulfats hängt von vielen Bedingungen ab, deren wichtigste die Mengen freier Säure und Alkalichlorid in der ursprünglichen Lösung sind. Bariumchlorid aus reinem Natriumsulfat reißt ungefähr 0.5% des letzteren mit nieder. Diese Menge wird mehr als verdoppelt in Gegenwart von viel Natriumchlorid. Die Menge kann bestimmt werden durch Auflösen des gewogenen Niederschlages in 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen der abgekühlten Lösung in ungefähr 300 ccm Wasser unter fortwährendem Umrühren. Niederschlag nebst Lösung werden einige Zeit erhitzt

¹ Eine eingehendere Besprechung siehe in *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 604.

und dann filtriert. Das Filtrat dampft man in Platin in einem Abzugsschrank mit gutem Abzug ein und erhitzt es schliesslich auf Rotglut. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, filtriert ihn in eine kleine tarierte Schale, verdampft wieder zur Trockne, erhitzt auf Rotglut und wägt. Dies Verfahren zieht nicht alles Alkalisulfat aus. Der Versuch hat gezeigt, dass man beim Addieren von 10% zu der so ausgezogenen Menge die gesamte Menge mit genügender Genauigkeit erhält. Wird die Analyse nach den hier angegebenen Vorschriften ausgeführt, so muss die Menge Natriumsulfat, die man bei einer Extraktion im Niederschlag erhält, nahezu 8.3 mg betragen, und die Korrektur hierfür, die man durch Multiplikation der um 10% vermehrten Menge mit dem Faktor $(\text{BaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4)$ durch (Na_2SO_4) erhält, beträgt 5.8 mg. Wird das Eisen durch Ammoniak gefällt, so enthält die Lösung natürlich Ammoniumsulfat, und das daraus gefällte Bariumsulfat enthält gleichfalls eine beträchtliche Menge Ammoniumsulfat, das sich beim Erhitzen des Bariumsulfats verflüchtigt; hierbei entsteht ein viel beträchtlicherer Verlust als der, den man mit nicht flüchtigem Natriumsulfat erhält. Wenn Korrekturen angebracht werden müssen, so soll man sie natürlich im Interesse der Genauigkeit so niedrig wie möglich halten.

4. Verlust an Schwefelsäure durch Verflüchtigung. Bariumsulfat, das aus der Lösung irgend eines Alkalisulfats gefällt ist, enthält etwas „freie“ Schwefelsäure oder wahrscheinlich saures Alkalisulfat. Diese Säure geht beim Erhitzen verloren, obwohl der Niederschlag ganz neutral bleibt. Diese bemerkenswerte Tatsache ist durch viele Versuche bestätigt worden. Die Verluste werden durch zwei Bedingungen sehr vergrößert: durch Gegenwart freier Säure und durch Alkalichlorid; sie können leicht den Betrag von 1% überschreiten, wenn die Menge dieser beiden Stoffe nicht sorgfältig eingeschränkt wird. Noch ein anderer Umstand übt einen wichtigen Einfluss aus, nämlich die Geschwindigkeit der Fällung. Ist diese gross (etwa 10 Sekunden), so wird die Menge der „freien“ Schwefelsäure erniedrigt, und unter gewissen Bedingungen verschwindet sie fast vollständig. Die Bestimmung des Verlustes durch Verflüchtigung erfolgt am besten, indem man in einem Platinschiffchen in einem Platinverbrennungsrohr einen Niederschlag erhitzt, der unter denselben Bedingungen erzeugt ist wie der gewogene. Mit dem Auslaß des Verbrennungsrohres ist ein LIEBIG'scher Kaliapparat verbunden, der 10 ccm Wasser und 1 ccm schwefelfreies Perhydrol enthält. Wenn der Verlust verhältnismässig gross ist, sind zwei

Kugeln erforderlich und eine grössere Menge von Perhydrol. Der Vorsicht wegen ist es gut, das Verbrennungsrohr nach dem Versuch mit Wasser auszuwaschen. Unter den empfohlenen Bedingungen beträgt der Fehler aus dieser Quelle nur 0.6 mg für 2 g Niederschlag, was 0.03% des gesamten Schwefels entspricht.

5. Die Okklusion von Bariumchlorid. Alles frisch gefällte Bariumsulfat enthält etwas Bariumchlorid. Dies steigt nur auf ungefähr 0.15% an in Niederschlägen, die langsam aus Natriumsulfatlösungen gefällt sind; es bringt keinen Fehler in die Bestimmung hinein, weil das Chlorid durch das okkludierte Natriumsulfat während des Glühens in Bariumsulfat und Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird, und alles Chlorid bis auf eine Spur so entfernt wird. Wenn die Fällung schnell ausgeführt wird, so ist die Chloridmenge im Niederschlag viel grösser, und mehrere Zehntel Prozent bleiben nach dem Erhitzen auf Rotglut im Niederschlag zurück. Hierdurch wird eine weitere Korrektur notwendig.

6. Einfluss der Zeit des Stehens auf die Zusammensetzung des Bariumsulfatniederschlags. Wenn die Niederschläge unter der Flüssigkeit, aus der sie gefällt sind, stehen bleiben, so ändern sie langsam ihre Zusammensetzung, indem sie sich dem reinen Bariumsulfat nähern. Dieser Vorgang wird etwas beschleunigt durch Erhitzen, dagegen hat Zusatz grosser Überschüsse von Bariumchlorid keinen Einfluss. Bei genauen Schwefelbestimmungen sollte deswegen das Bariumsulfat nicht sogleich abfiltriert werden, denn dann fallen die Verluste durch Okklusion und Verflüchtigung höher aus. 18 Stunden ist eine angemessene Zeit, die man vor dem Filtrieren verstreichen lässt. Die in dieser Arbeit mitgeteilten Korrekturen beziehen sich auf diese Verhältnisse. Die Verfasser haben gefunden, dass die in den vorstehenden Abschnitten besprochenen Korrekturen ganz konstant sind, wenn man sich streng an die gegebenen Vorschriften hält. Bei den folgenden Analysen sind die Resultate demnach korrigiert worden durch Benutzung vorher unter ähnlichen Bedingungen bestimmter Konstanten.

Eine Analyse von Pyrit und Markasit war genau nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt worden; zwei andere wurden nach einem etwas veränderten Verfahren gemacht unter Anwendung von Magnesiumoxyd¹ zur Fällung des Eisens. Dies Verfahren hat den Vorteil, dass die damit erzielten Resultate nur einer Korrektur

¹ Dies Reagens war von Kalk und Schwefel sorgfältig befreit.

für Löslichkeit erfordern, denn Magnesiumsulfat wird durch Bariumsulfat in einer fast zu vernachlässigenden Menge niedergedrückt. Dieser Fehler, der das Resultat etwas erniedrigt, wird durch Gegenwart von etwas Bariumchlorid (0.10—0.15%) in dem Niederschlag fast aufgewogen. Der Verlust durch Verflüchtigung ist nur eine Spur. Das Verfahren hat den Nachteil, daß das gefällte Eisen (oder wahrscheinlich das überschüssige Magnesiumoxyd darin) Schwefel hartnäckig zurückhält. Drei Fällungen sind in der Tat erforderlich, um allen Schwefel zu erhalten.

Analytische Daten I.

Pyrit. a) Natriumkarbonatmethode.

0.5208 g Pyrit gaben . . .	2.0184 g BaSO ₄
Korr. für Löslichkeit ¹	2.0 mg
Korr. f. Okklus. v. NaSO ₄	5.8 „
Korr. für Verflüchtigung	0.6 „
Gesamtkorrektur	0.0084
	<hr/>
	2.0268 g = 53.46% S

b) Magnesiumoxydmethode:

0.4685 g Pyrit gaben . . .	1.8227 g BaSO ₄
Korr. für Löslichkeit . . .	0.0036 ²
	<hr/>
	1.8263 g = 53.53% S

Markasit. a) Natriumkarbonatmethode.

0.5005 g Markasit gaben . .	1.9328 g BaSO ₄
Korr. wie unter Pyrit (a) . .	0.0084
	<hr/>
	1.9412 g = 53.28% S

b) Magnesiumoxydmethode:

0.5026 g Markasit gaben . .	1.9476 g BaSO ₄
Korr. wie unter Pyrit (b) . .	0.0036
	<hr/>
	1.9512 g = 53.33% S

Wegen des Vergleiches wurden einige Bestimmungen nach dem Verfahren von FRESSENIUS und LUNGE ausgeführt, die beide modifiziert wurden. Die Resultate sind in der bereits angegebenen Weise korrigiert worden. Selbst nach Korrektur halten wir die

¹ Korrektur für Löslichkeit beträgt 1 mg für jede der beiden Lösungen. Beide waren auf 350 ccm gebracht, so daß für beide dieselbe Korrektur benutzt werden kann.

² Die experimentell ermittelte Korrektur ist mit 3 multipliziert, weil drei Fällungen und demnach drei Löslichkeitskorrekturen erforderlich waren.

Ergebnisse an grobem Material jedoch nicht für ebenso genau wie die soeben angeführten.

Korrigierte Analysen nach Fresenius' Methode.

Es wird gewöhnlich vorgeschrieben, bei diesem Verfahren, das Sulfid vor dem Schmelzen mit Natriumkarbonat zu pulverisieren. Nachdem wir aber gezeigt haben, daßs hierdurch ein beträchtlicher Fehler eingeführt werden kann, führten wir die folgenden Analysen mit Material aus, das durch ein 8 (pro cm) Maschensieb gegangen war. Nur in Einzelheiten fanden Änderungen des gewöhnlichen Verfahrens statt. Wegen der Sicherheit bei der Korrektur schmolzen wir mit einem Gemisch von vier Teilen Natriumkarbonat und ein Teil Natriumnitrat (anstatt Salpeter).¹ 6 g von diesem Gemisch kamen zur Anwendung. Die Schmelze wurde zuerst in einem Platintiegel über einem Brenner und schließßich einige Minuten über dem Gebläse erhitzt, wobei sie vor dem Schwefelgehalt der Flamme durch gut passende Asbestpappe geschützt war. Die abgekühlte Schmelze wurde mit Wasser ausgezogen und der Niederschlag gut gewaschen. Das Eisen löste man und fällte es, wie bei dem ersten Verfahren beschrieben. Beide Filtrate wurden auf 350 ccm gebracht und in der beschriebenen Weise angesäuert; der übrige Teil des Verfahrens ist daher in jeder Weise der gleiche. Bei der Korrektur des Gewichtes des Niederschlages darf nicht vergessen werden, daßs das Sulfat aus einer Lösung ausgefällt ist, die nahezu 6 g Natriumchlorid enthält, das aus den 6 g des ursprünglichen Schmelzgemisches gebildet wird. Die Gegenwart dieses Salzes bedingt einen beträchtlichen Unterschied in der Zusammensetzung des ausgefallten Bariumsulfats und demnach in den anzuwendenden Korrekturen. Das okkludierte Natriumsulfat beläuft sich (für 2 g Niederschlag) im Mittel auf 17.4 mg und die Korrektur dafür (nach Addition von 10% wegen unvollständiger Extraktion) beträgt 12.2 mg; der mittlere Verlust durch Verflüchtigung ist 5.9 mg, während der Verlust durch Löslichkeit unverändert 2.0 mg bleibt. Die Summe dieser Korrekturen beträgt 20.1 mg.²

¹ Die Korrekturkonstanten waren an Niederschlägen von Bariumsulfat bestimmt, die aus Lösungen gefällt waren, welche nur Natriumsalze enthielten.

² Die Korrekturkonstanten wurden an Niederschlägen bestimmt, die in Gegenwart von 5 und 10 g NaCl gefällt waren. Die Zahl für Okklusion ist im wesentlichen bei beiden identisch. Die Verflüchtigungsverluste sind 5.2 und 8.8 mg; durch Interpolation erhalten wir 5.9 mg für 6 g NaCl.

Analytische Daten II.

a) 0.5031 g Pyrit gaben	1.9346 g BaSO ₄
Summe der Korr. wie oben	0.0201
	<hr/>
	1.9547 g = 53.37% S
b) 0.4815 g Markasit gaben	1.8421 g BaSO ₄
Korr. wie oben	0.0201
	<hr/>
	1.8622 g = 53.13% S
c) 0.4758 g Markasit gaben	1.8194 g BaSO ₄
Korr. wie oben	0.0201
	<hr/>
	1.8395 g = 53.11% S

Korrigierte Ergebnisse nach Langes Verfahren.

Die gewogene Menge des gepulverten und durch ein 8 (pro cm) Maschensieb hindurchgegangenen Sulfids liefs man über Nacht in der Kälte mit 10 ccm eines Gemisches von drei Volumina konzentrierter Salpetersäure und ein Volumen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure stehen. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbad zuerst ohne, dann mehrfach mit Salzsäure zur Entfernung der Salpetersäure abgedampft. Der Rest der Analyse war genau derselbe wie die oben vorgeschlagene und beschriebene Methode.

Analytische Daten III.

a) 0.5100 g Pyrit gaben	1.9659 g BaSO ₄
Korr. vorher gegeben I.	0.0084
	<hr/>
	1.9743 g = 53.18% S
b) 0.5315 g Markasit gaben	2.0417 g BaSO ₄
Korr. wie oben	0.0084
	<hr/>
	2.0501 g = 52.99% S
c) 0.5127 g Markasit gaben	1.9722 g BaSO ₄
Korr. wie oben	0.0084
	<hr/>
	1.9806 g = 53.07% S

Korrigierte Resultate:

	Pyrit	Markasit
Methode der Verfasser }	53.53	53.33
	53.46	53.28
	<hr/>	<hr/>
Mittel:	53.49	53.30

	Pyrit	Markasit
FRESENIUS' modifizierte Methode . . .	53.37	53.13
		53.11
	Mittel: 53.12	
LUNGES modifizierte Methode . . .	53.18	52.99
		53.07
	Mittel: 53.03	

Die Übereinstimmung in den Doppelanalysen zeigt, daß die Bestimmungen sorgfältig ausgeführt waren. Wir schreiben die niedrigeren Resultate nach dem Verfahren von FRESENIUS¹ und LUNGE einem Schwefelverlust während der Oxydation zu. Bei der letzten Bestimmung des Schwefels im Markasit bemerkte man in der Tat etwas nicht oxydierten Schwefel. Der Verlust würde wahrscheinlich nicht eintreten, wenn man das Material fein pulverte. Hierdurch aber würde ein anderer Fehler eingeführt werden. Die Methode nach CARIUS vermeidet beide Fehler.

Kontrolle der Schwefelbestimmungen.

Wegen der Kontrolle wurden 5 g von Pyrit und Markasit der qualitativen Analyse unterworfen. Abgesehen von einer Spur Kupfer im Markasit fand sich nur Kieselsäure: 0.04% im Pyrit und 0.20% im Markasit. Als letzte Kontrolle auf die Genauigkeit der Schwefelbestimmung schien es wünschenswert, auch die Menge des Eisens in dem gereinigten Pyrit und Markasit festzustellen.

Bestimmung des Eisens.

1. Volumetrisches Verfahren. Ungefähr 0.25 g Substanz wurden in der üblichen Weise mit 10 ccm eines Gemisches von drei Teilen konzentrierter Salpetersäure und einem Teil konzentrierter Salzsäure zersetzt. Den Überschufs der Säure entfernte man durch Verdampfen mit Schwefelsäure zuerst auf dem Wasserbad und schliesslich über freier Flamme, bis voluminöse weisse Dämpfe erschienen. Den Rückstand löste man mit Wasser, verdünnt auf

¹ Die Möglichkeit, daß ein Verlust an SO₂ durch Verunreinigung des Niederschlages mit Eisen eintritt, muß auch erwogen werden. Bei FRESENIUS' Methode wird etwas Eisen beim Auslaugen der Masse mit Wasser gelöst. Dies Eisen würde wahrscheinlich durch das Bariumsulfat als Ferrisulfat mit gerissen, das den Schwefel beim Erhitzen verliert. Siehe JANNASCH und RICHARDS, *Journ. prakt. Chem.* **39**, 321. — E. A. SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 425.

etwa 200 ccm, neutralisierte beinahe mit Ammoniak,¹ reduzierte mit Schwefeldioxyd² und titrierte in der üblichen Weise mit Permanganat in Gegenwart von genügend Schwefelsäure. Es kam durchweg eine Gewichtsbürette zur Anwendung. Den Gehalt der Permanganatlösung stellte man mit Natriumoxalat („nach SÖRENSEN“ von Merck) fest, das vorher auf 240°³ erhitzt war. Nach mehreren gut übereinstimmenden Bestimmungen entsprach 1 g Kaliumpermanganatlösung 0.002633 g Fe. Eine Anzahl von Blindversuchen wurde ausgeführt und die dabei verbrauchte Permanganatmenge, die 0.05 bis 0.07 g betrug, von der bei der Titration verbrauchten Menge abgezogen. Die weiterhin angegebenen Mengen sind in dieser Weise korrigiert.

- a) 0.2682 g Pyrit erfordern (1.) 47.62 g, (2.) 47.54 g Permanganat.
b) 0.2682 g „ „ (1.) 47.53 g, (2.) 47.63 g „

Der Prozentgehalt an Eisen nach diesen vier Analysen ist also: 46.75, 46.67, 46.66 und 46.75% Fe; der Mittelwert ist 46.72% Fe, während FeS₂ 46.55% Fe enthält.

- a) 0.2576 g Markasit erfordern 45.62 g Permanganat,
b) 0.2719 g „ „ (1.) 48.01 g, (2.) 48.06 g Permanganat.

Der Prozentgehalt an Eisen aus diesen drei Analysen ist 46.63, 46.49 und 46.54; der Mittelwert ist 46.55% Fe.

Gewichtsanalytische Bestimmungen.

Die ersten Bestimmungen des Eisens wurden gewichtsanalytisch ausgeführt. Zu unserer Überraschung waren sie alle bedeutend zu hoch. Als Ergebnis einer näheren Untersuchung kann man sagen, daß Bestimmungen nach diesem Verfahren immer zu hoch ausfallen, wenn bestimmte Vorsichtsmaßregeln nicht eingehalten werden, und

¹ In Gegenwart von viel freier Säure ist die Reduktion unvollständig. Privatmitteilung von W. F. HILLEBRAND und R. S. Mc BRIDE.

² Auf vollständige Reduktion wurde geprüft in einen Tropfen der Flüssigkeit mit Rhodan.

³ Dies erhitzte Salz reagierte — wie man später beobachtete — sehr schwach alkalisch infolge der Bildung einer Spur Natriumkarbonat; dies kann aber nicht die Tatsache erklären, daß die volumetrischen Ergebnisse etwas höher sind als die Endresultate bei Fällung mit Ammoniak. Jede Verunreinigung im Oxalat, die mit Permanganat nicht reagiert, würde natürlich den Eisengehalt zu hoch erscheinen lassen.

wegen der Wichtigkeit des Verfahrens sollen unsere Erfahrungen hier mitgeteilt werden.

Wenn die Fällung in Platin mit reinem Ammoniak ausgeführt wird, lassen die Ergebnisse wenig zu wünschen übrig. Bei den folgenden Bestimmungen wurde das Sulfid in Königswasser gelöst, der Überschufs der Säure durch Verdampfen entfernt, der Rückstand gelöst, im Platin hineinfiltriert und zweimal mit reinem Ammoniak gefällt. Bei dieser Fällung hielt man sich an die von LUNGE aufgestellten Vorschriften: Die Flüssigkeit wurde auf $40-50^{\circ}$ erhitzt, Ammoniak zugesetzt, und das Ganze bis zum Sieden erhitzt. Bei der zweiten Fällung setzte man zu der Lösung zerfasertes Filterpapier, um den gefällten Niederschlag poröser zu machen und völlige Wiederoxydierung von etwa beim Verbrennen gebildeten Magnetit zu bewirken.¹ Der zweite Niederschlag wurde sorgfältig mit Hilfe der Pumpe ausgewaschen. Das benutzte Ammoniak war durch Destillation gereinigt, indem man die gewaschenen Dämpfe durch Wasser in einer Ceresinflasche auffing. 25 ccm dieses Ammoniaks gaben keinen wägbaren Rückstand.

Pyrit. a) 0.5272 g gaben 0.3504 g Fe_2O_3 ; Fe = 46.46 %.

b) 0.5344 g „ 0.3537 g Fe_2O_3 ; Fe = 46.53 %.

Der Mittelwert 46.49 stimmt sehr nahe mit der theoretischen Zahl für FeS_2 46.55 % überein.

Markasit. a) 0.5028 g gaben 0.3344 g Fe_2O_3 ; Fe = 46.49 %.

b) 0.5209 g „ 0.3471 g Fe_2O_3 ; Fe = 46.57 „

Der Mittelwert ist 46.53 % Fe.

Ein gewöhnlicher Fehler bei der gravimetrischen Bestimmung von Eisen.

Nach verschiedenen Privatmitteilungen, wie auch nach unseren eigenen Erfahrungen scheint es, daß die Ergebnisse, die man bei der gravimetrischen Bestimmung des Eisens erzielt, im allgemeinen zu hoch sind, und zwar bis zu einem Betrage, der 2 % des gesamten vorhandenen Eisens ausmachen kann. Nichtsdestoweniger scheinen über diese Tatsache keine besonderen Angaben in der Literatur vorhanden zu sein. Die beiden ersten von uns ausgeführten Pyritanalysen gaben übereinstimmend 47.45 % Fe, was sicher viel höher ist als der wahre Wert. Diese Analysen wurden genau, wie

¹ W. F. HILLEBRAND, *Bull. U. S. G. S.* 305, 88.

oben angegeben, ausgeführt, nur wurde das Eisen in Bechern von Jenaer Glas durch Ammoniak gefällt, dessen Reinheitsgrad nicht von neuem geprüft war. Dies wurde bestätigt durch eine Anzahl Analysen einer Ferroammoniumsulfatlösung, bei der die Bedingungen der Oxydation und der Fällung verändert wurden; die Ergebnisse wechselten aber nur von 0.004590—0.004623 g Fe für 1 g Lösung, während volumetrisch 0.004524 erhalten wurden.

Man fand nun durch Verdampfen in Platin, daß das Ammoniak einen Rückstand hinterließ; dies Ammoniak war nicht lange vorher frisch destilliert worden; trotzdem wog der unlösliche Rückstand aus 25 ccm (dies ist ungefähr die bei der doppelten Fällung benutzte Menge) 3.0—3.2 mg. Da nun das gewöhnliche Gewicht eines Niederschlages von Fe_2O_3 zwischen 300 und 350 mg liegt, so ist es klar, daß diese Fehlerquelle allein für einen Fehler von 1% des ganzen Eisens herangezogen werden kann. Deswegen wurde das Ammoniak frisch destilliert, und die gewaschenen Dämpfe in Flaschen von 1. gewöhnlichem Glas, 2. Jenaer Glas und 3. Ceresin (wie man es gewöhnlich für Fluorwasserstoffsäure benutzt) aufgefangen.

Direkte Prüfungen nach einem Monat zeigten, daß die Rückstände aus je 25 ccm Ammoniak betrugen bei 1. 0.7 mg,¹ bei 2. 0.4 mg, bei 3. 0.0 mg. Die Ceresinflasche ist also ganz brauchbar;² die anderen sind vom Ammoniak etwas angegriffen worden, und zwar so stark, daß bei der Bestimmung des Eisens ein nicht zu vernachlässigender Fehler auftritt.

Daß die Verunreinigung des Ammoniaks nicht allein den ganzen Fehler bedingt, ergibt sich aus den folgenden Analysen, bei denen das Eisen zweimal in Jenaer Glasbechern mit reinem Ammoniak gefällt war: a) 0.5048 g Pyrit gaben 0.3383 g Niederschlag, woraus sich ergibt $\text{Fe} = 46.85\%$. b) 0.5239 g Markasit gaben 0.3514 g Niederschlag, woraus folgt $\text{Fe} = 46.89\%$.

¹ Die Destillation dieses Ammoniaks wurde mit sehr großer Sorgfalt ausgeführt. Die viel größere Verunreinigung in dem vorher angeführten Fall kann nicht auf einen besonderen Mangel an Sorgfalt zurückgeführt werden, und daß eine derartige Menge nicht ungewöhnlich ist, zeigt sich durch die gleichförmig hohen Ergebnisse einer Anzahl von Analysen, bei denen andere Ammoniakproben zur Anwendung kamen. Wie dies aber auch sein mag, die Zahlen stellen Mengen vor, denen man begegnen kann, wenn man nicht die Reinheit des benutzten Ammoniaks besonders prüft.

² Solche Flaschen sind für diesen Zweck mehrfach benutzt worden. Die Größe des Fehlers, der durch Ammoniak bewirkt wird, das in Glas aufbewahrt worden ist, scheint nicht allgemein bekannt zu sein.

So beträgt der Fehler immer noch 0.6% des gesamten Eisens. Weiterhin zeigten besondere Versuche, die man unternommen hatte in der Absicht, dieser Fehlerquelle nachzuspüren, daß die Anwendung von Glasbechern dafür verantwortlich ist, und daß man zufriedenstellende Resultate erhält, wenn man überhaupt kein Glas benutzt und die Fällungen in Platingefäßen ausführt.

Die endgültigen Bestimmungen des Eisens in Pyrit und Markasit wurden unter diesen Bedingungen ausgeführt und ergaben, wie wir gesehen haben, richtige Resultate. Es ist klar, daß man sich notwendigerweise gegen diese Fehlerquellen schützen muß, wenn Ammoniak als Fällungsmittel benutzt wird; sie können einen besonders großen Einfluß bei der Bestimmung des Aluminiums ausüben, einerseits wegen seines niedrigen Atomgewichtes, und weil es andererseits häufig durch Differenz bestimmt wird.

Wenn es notwendig ist, Eisen und Schwefelsäure in derselben Probe zu bestimmen, so dürfte die Anwendung von Natriumkarbonat für die Fällung des Eisens ratsam sein, weil auf andere Weise größere Fehler eingeführt werden könnten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es sicherer ist, das Natriumkarbonat langsam und in verdünnter Lösung (zur Verminderung der Okklusion) zuzusetzen, und daß es bisweilen erforderlich sein kann, mehr als eine darauf folgende Fällung mit Ammoniak zu machen, um die Niederschläge frei von allen fremden Stoffen zu erhalten.

Vollständige Analyse von Pyrit und Markasit:

	Pyrit	Markasit
Fe	46.49	46.53
S	53.49	53.30
SiO ₂	0.04	0.20
	<hr/> 100.02	<hr/> 100.03

Wir haben die gravimetrischen Resultate der Eisenbestimmung als die wahrscheinlicheren gewählt; werden die volumetrischen Zahlen benutzt, so erhält man als Summe 100.25 für Pyrit und 100.05 für Markasit.

Vergleich der hier beschriebenen Verfahren mit dem von Hintz und Weber.

Wir haben bereits an anderer Stelle gezeigt, daß das Verfahren von HINTZ und WEBER, das selbst einen großen Fortschritt über die vorhergehenden darstellt, auf einem Ausgleich wechselnder

Fehler beruht. Die folgenden Zahlen, ihre besten, geben einen Begriff von der Genauigkeit:

Assistent I:	Assistent II:
48.25	48.15
48.62	48.41

Die Abweichungen bei der Arbeit eines jeden Analytikers waren: I. 0.37 % und II. 0.26 % des Pyrits und 0.7 % und 0.5 % des gesamten Schwefels. Unsere eigenen Resultate zeigen Abweichungen von 0.7 % und 0.5 % des Sulfids = 0.13 % und 0.10 % des gesamten Schwefels. Dies sind die Werte, die man bei Anwendung des CARIUSschen Oxydationsverfahrens erhielt. Die Ergebnisse der anderen Methoden zeigen zwar einen Schwefelverlust, aber die Bestimmung des vorhandenen Schwefels ist gleichmäßig.

Anwendung des Verfahrens auf andere unlösliche Sulfide.

Obwohl wir dies hier beschriebene Verfahren nicht zur Analyse anderer Sulfide benutzt haben, scheinen doch die besprochenen Prinzipien, nämlich der Fehler beim Zerreiben der Sulfide, die Oxydationsmethode und die Korrekturen für Bariumsulfatniederschläge ganz allgemeiner Anwendung fähig zu sein. Bei Sulfiden, wie die von Antimon und Wismut, bei denen nicht aller Schwefel nach der Oxydation in löslicher Form vorhanden ist, würde ein Überschufs von Natriumkarbonat erforderlich sein, um ihn vollständig in Natriumsulfat zu verwandeln. Das überschüssige Natriumkarbonat würde natürlich in Natriumchlorid übergehen, das, wie wir gesehen haben, die durch Okklusion und Flüchtigkeit bedingte Fehler vergrößert. Das Verfahren ist jedoch noch immer anwendbar, wenn auch die Fehler in einem jeden besonderen Falle bestimmt werden müssen.

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß beim Zerreiben von Eisensulfiden für die Analyse eine teilweise Oxydation unter Bildung von Schwefeldioxyd und Ferrosulfat eintritt. Wenn sie fein gepulvert werden, so ist dieser Fehler nicht zu vernachlässigen; er kann auf 0.05 % verringert werden durch vorsichtiges Zerkleinern, bis das Material durch ein 8 (pro cm) Maschensieb hindurchgeht. Dies genügt für die vorgeschlagene Analysenmethode. Ungleichförmiges Material, wie man es bei technischen Analysen erhält, muß wegen der genauen Probe-

nahme gepulvert werden. In diesem Fall kann der Fehler bestimmt werden durch Auswaschen einer gewogenen Menge des Pulvers mit siedendem Wasser in einer Kohlendioxydatmosphäre und Bestimmen des Eisens in den Waschwässern; das Verfahren ist ziemlich peinlich, weil sich die feuchten Sulfide schnell oxydieren.

Bei dem vorgeschlagenen Verfahren wird die Probe nach CARIUS in zugeschmolzenen Röhren oxydiert; hierdurch vermeidet man jeden möglichen Schwefelverlust. LUNGES und selbst FRESSENIUS' Verfahren ergaben uns niedrigere Resultate, was wir auf einen Schwefelverlust durch Oxydation zurückführten, der durch Benutzung des groben Materiales entstand oder vielleicht bei FRESSENIUS' Verfahren auf die Gegenwart von Eisen im Bariumsulfat.

Das Eisen wird entfernt durch zwei Fällungen mit Natriumkarbonat. Dies geschieht zur Vermeidung von Ammoniumsalzen, die viel gröfsere Verluste an Schwefel bedingen. Bei der Fällung von Bariumsulfat müssen verschiedene Bedingungen sorgfältig eingehalten werden: die freie Säure ist auf eine kleine bekannte Menge einzuschränken, und die Fällung mufs mit einer bestimmten Geschwindigkeit erfolgen. Diese zwei Bedingungen sind notwendig, weil sie die Zusammensetzung des Niederschlages bestimmen, der nicht reines Bariumsulfat ist, während die erste auch für den Verlust durch Löslichkeit mafsgebend ist.

In jedem Falle müssen drei Korrekturen am Gewicht des Bariumsulfatniederschlages angebracht werden: 1. eine Korrektur für die Löslichkeit des Niederschlages, die vom Volumen der Lösung und der Menge freier Säuren abhängt; 2. eine Korrektur für die Okklusion von Natriumsulfat im Niederschlag, die von vielen Bedingungen abhängt, aber hauptsächlich von der ursprünglich in Lösung vorhandenen Menge Alkalichlorid; 3. eine Korrektur für die beim Erhitzen verlorengelassene Menge freier Schwefelsäure. Diese wird nicht bedingt durch irgendwelche Zersetzung des Bariumsulfats, sondern durch Gegenwart von „freier“ Schwefelsäure im Niederschlag, wahrscheinlich in Form von saurem Natriumsulfat. Die wichtigsten Faktoren, die diesen Fehler beeinflussen sind: Menge der freien Säure und des Natriumchlorids in der Lösung, sowie Geschwindigkeit der Fällung; Zunahme von Säure oder Natriumchlorid vermehrt den Fehler; geschwinde Fällung vermindert ihn; aber nach unseren Versuchen erhält man dann keine genügend gleichmäfsigen Resultate für befriedigende Korrekturen. Wenn die angegebenen Bedingungen sorgfältig eingehalten werden, so kann man für all diese

Korrekturen Konstanten benutzen, andernfalls müssen sie nach den oben beschriebenen Methoden bestimmt werden. Diese Korrekturen sind vollkommen ausgearbeitet worden durch Untersuchung der Fällung von reinem Natriumsulfat unter wechselnden Bedingungen. Die analytischen Daten der Sulfide scheinen um so sicherer zu sein als sie durch vollkommene Analyse des Materiales kontrolliert wurden, für das man positive und negative Beweise einer fast theoretischen Reinheit erhielt.

Die Summe der Fehler bei diesem Verfahren, abgesehen von dem durch das Zerreiben bedingten, sollte nicht mehr als 0.2% des gesamten Schwefels betragen. Der äußerste Unterschied unserer eigenen Analysen war weniger als 0.1% und die Übereinstimmung war ebenso gut, wenn andere Oxydationsmethoden mit unseren Verfahren der Fällung und der Korrektur verbunden wurden. HINTZ und WEBERS Verfahren für die Schwefelbestimmung in Pyriten ist das beste bisher beschriebene; seine wesentlichen Bestandteile sind: Oxydation nach LUNGE und eine schnelle Fällung mit Bariumsulfat. Die besten der von ihnen veröffentlichten Werte wechseln jedoch um 0.5—0.7% des Gesamtschwefels.

Gelegentlich fand man, daß die Fällung des Eisens durch Ammoniak viel größere Fehler enthält, als man allgemein vermutet, wenn man, wie gebräuchlich, das in Glasflaschen aufbewahrte Ammoniak verwendet und die Fällung in Glasbechern vornimmt. Derselbe Fehler würde auch die Fällung von Aluminium und anderen ähnlichen Oxyden beeinflussen.

Washington, Labor. für Geophysik d. Carnegie Institution, 3. März 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1910.