Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen und Eisenhüttenproducten.

Von

C. Meineke.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Fällung der Schwefelsäure durch Baryumchlorid aus Lösungen, welche viel Ferrichlorid enthalten, stets ein mehr oder weniger eisenreiches Baryumsulfat erhalten wird. Häufig verräth sich diese Verunreinigung in dem frisch gefällten Niederschlage fast gar nicht durch seine Farbe; nach dem Glühen hat man aber immer ein von Ferrioxyd roth gefärbtes Product. Nach Jannasch und Richards¹⁾ geht das Eisen als Ferrisulfat in den Niederschlag über. Da dieses durch Glühen seine Schwefelsäure verliert, ist es erklärlich, dass das Glühproduct, obwohl es ein durch Ferrioxyd verunreinigtes Baryumsulfat ist, doch ein geringeres Gewicht hat, als der zu bestimmenden Schwefelsäure entspricht. Diese Beobachtungen sind neuerdings von Dr. W. Küster²⁾ bestätigt worden.

Auf die bezeichnete Thatsache ist vielleicht zum Theil die Annahme zurückzuführen, dass durch Ferrichlorid und Salzsäure die vollständige Fällung gehindert wird. Es ist mir nur ein, von R. Fresenius³⁾ ausgeführter Versuch bekannt, aus welchem allerdings hervorgeht, dass unter den gegebenen Umständen das Filtrat von Baryumsulfat noch Schwefelsäure enthalten kann; diesem Versuche fehlen aber die quantitativen Belege, und es geht aus ihm nicht unmittelbar hervor, in wie

1) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **34**, 321 (1893).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899).

3) Diese Zeitschrift **19**, 57 (1880).

weit ein Manco an Schwefelsäure durch die Löslichkeit des Baryumsulfates hervorgerufen wird.

Es würde nun durchaus fehlerhaft sein, wenn man aus dem geglähten Niederschlag, etwa durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Ausziehen der Schmelze mit Wasser, reines Baryumsulfat darstellen und dessen Gewicht der Berechnung zu Grunde legen wollte. Man kann jedoch, wenn die Menge des Baryumsulfates nicht sehr gross ist, ein annähernd richtiges Resultat in folgender Weise erhalten. Nachdem sich das in Gegenwart eines reichlichen Ueberschusses von Baryumchlorid in der Wärme gefällte Baryumsulfat vollständig abgeklärt hat und das Gemisch erkaltet ist, decantirt man vorsichtig, so dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, durch ein Filter. Dann verdampft man, wenn es nöthig erscheint, die Flüssigkeit, welche dem Niederschlage anhaftet, gibt das Filter hinzu, falls merkliche Mengen des Niederschlages auf dasselbe gelangt sein sollten, und digerirt einige Stunden mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Nachdem man die überschüssige Salzsäure zum grössten Theile verdampft hat, setzt man 100—150 cc einer heissen, etwa 1 procentigen Lösung von Baryumchlorid hinzu, lässt erkalten und behandelt den Niederschlag in bekannter, üblicher Weise.

Um durch Fällung unmittelbar einen reinen, dem Gewichte der zu bestimmenden Schwefelsäure genau entsprechenden Niederschlag zu erhalten, sind verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht worden, welche sich in drei Gruppen eintheilen lassen.

1. Eliminirung des Eisens durch Fällung als Ferrihydroxyd durch Ammoniak. In dieser Gruppe sind wieder zu unterscheiden:

- a) Das Verfahren von Lunge.¹⁾ Die siedend heisse Lösung wird mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak gefällt. Nach kurz andauerndem Digeriren in der Wärme wird filtrirt und in dem angesäuerten Filtrate wird die Schwefelsäure gefällt.
- b) Das Verfahren von F. W. Küster und A. Thiel.²⁾ Die heisse Lösung wird, wie vorher, mit Ammoniak gefällt. Dann wird sofort Baryumchlorid zugesetzt und nun das gefällte Ferri-

¹⁾ Handb. d. Sodafabrikation: I. S. 96; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 473 und 1895, S. 69; diese Zeitschrift **19**, 421; R. Fresenius, quantit. Analyse 6. Aufl. Bd. 2. S. 461.

²⁾ Zeitschrift f. anorg. Chemie **19**, 97 (1899).

hydroxyd in Salzsäure gelöst. Das ungelöst gebliebene Baryumsulfat wird, wie gewöhnlich, weiter behandelt.

2. Ueberführung des Eisens in eine complexe Verbindung mit einer organischen Säure, in welcher das Eisen im Ferrizustande genügend fest gebunden ist, um aus ihr nicht gefällt zu werden. Auch dieses Verfahren ist neuerdings von F. W. Küster und A. Thiel¹⁾ beschrieben worden. Man setzt zu der zu fällenden Lösung Ammoniumoxalat im Ueberschusse und fällt nach Erhitzen zum Kochen mit Baryumchlorid. Etwas weniger günstige Resultate erhielten die Verfasser bei Anwendung von Ammoniumtartrat.

3. Reduction des Ferrichlorides zu Ferrochlorid. Ein in diese Gruppe gehöriges Verfahren ist meines Wissens nur ein Mal von Frank Johnson²⁾ versucht worden. Derselbe benutzte als Reductionsmittel Natriumhypophosphit. Wie es scheint, ist dieses Reagens im Handel nicht frei von Sulfaten zu haben; der Verfasser wendet daher genau gewogene Mengen an und bringt das durch einen blinden Versuch festzustellende Gewicht von Baryumsulfat von dem bei der Analyse erhaltenen in Abzug. Derartige Correctionen sind immer bedenklich; ganz auszuschliessen sind sie aber, wenn die zu bestimmende Menge eines Stoffes sehr gering ist. Lunge³⁾ spricht sich gegen das Verfahren auch bei seiner Anwendung auf Schwefelkiese aus.

Schwefelwasserstoff erscheint theoretisch anwendbar. Weil aber der in sehr feiner Vertheilung ausgeschiedene Schwefel durch Filtration nicht vollständig beseitigt werden kann und die Flüssigkeiten

1) Ebendasselbst. Die Verfasser verdanken die Auffindung des Verfahrens „der Anwendung der Jonentheorie auf das fragliche Problem“. Hierzu ist indessen zu bemerken, dass, nach einem Referate in dieser Zeitschrift **35**, 1091 (1896) F. S. Gladding bereits 1894 zu dem gleichen Zwecke Citronensäure benutzt hat, wenn auch mit wenig günstigem Erfolge. Ferner, dass dasselbe Princip ebenfalls vor mehreren Jahren, ohne jede Bezugnahme auf die Jonentheorie und nur auf Grund der bekannten Thatsache, dass manche organische Säuren die Fällung des Eisens aus den Ferrilösungen durch die üblichen Reagentien verhindern, von Jüptner von Jonstorff auf die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung aus eisenreichen Lösungen angewandt worden ist (Fortschr. im Eisenhüttenlab. 1896. II., S. 153).

Ueber die organischen Verbindungen, welche die Fällung des Eisens verhindern, siehe: J. Roszkowski: Zeitschrift f. anorg. Chemie **14**, 1 (1897).

2) Chem. News **70**, 212 (1894).

3) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, S. 73.

stets milchig getrübt bleiben, wird man nie die Sicherheit gewinnen, dass das Baryumsulfat vollständig auf dem Filter zurückgehalten worden ist. Ausserdem machte mich Herr De Koninck darauf aufmerksam, dass die Möglichkeit einer Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefelsäure unter dem Einflusse von Ferrichlorid, wenigstens beim Erhitzen, nicht ausser Acht gelassen werden darf; er gründet sein Bedenken darauf, dass nach seinen Beobachtungen unter analogen Umständen eine gleiche Oxydation durch Cuprichlorid veranlasst werden kann.

Kaliumjodid wird zweifellos keinerlei Anstände hervorrufen; seiner Anwendung in technischen Laboratorien steht indessen sein hoher Preis entgegen.

Stannochlorid erschien mir, als ich an die Bearbeitung des Verfahrens herantrat, das einfachste und am promptesten wirkende Reductionsmittel. Bei einem Versuche (vergl. Belegreihe 1) erhielt ich indessen ein viel zu hohes Resultat, und in dem geglühten Baryumsulfate liess sich, nach dem Schmelzen desselben mit Natriumcarbonat und Schwefel, Zinn in reichlichen Mengen nachweisen. Vermuthlich war dasselbe als Stannisulfat mitgerissen; ich habe indessen den Vorgang nicht näher verfolgt.

Für das einfachste Reductionsmittel halte ich das metallische Zink, das, in Form von Granalien oder von groben Feilspänen angewandt, schnell wirkt und gleichzeitig einen Ueberschuss von Salzsäure neutralisirt. Nach beendeter Reduction hat man nur nöthig zu filtriren, um sofort zur Fällung der Schwefelsäure zu schreiten.

Selbstverständlich kann man auch andere Metalle, welche ähnlich wie Zink wirken, anwenden und selbst metallisches Eisen würde nicht auszuschliessen sein, da ein etwaiger Schwefelgehalt desselben, wenn die zu reducirende Lösung frei von eigentlichen Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Chlor, Brom etc.) ist, durch die Wirkung des Ferrichlorides in elementarem Zustande:

oder auch als Schwefelwasserstoff ausgeschieden würde.

Als ich die Versuche nach dem Reductionsverfahren in Angriff nahm, hatte ich in erster Linie das praktische Interesse, ein Verfahren aufzufinden, nach welchem sehr geringe Mengen Schwefel, beziehungsweise

Schwefelsäure, neben verhältnissmässig sehr grossen Eisenmengen, kurz in Eisenerzen, Kiesabbränden, Eisensorten, mit Sicherheit und mit möglichst einfachen Mitteln schnell bestimmt werden können. Meine Versuche haben sich deshalb auch nur auf diese Untersuchungsgegenstände beschränkt, und ich habe darauf verzichtet, ihnen Lösungen von Schwefelsäure und von Ferrichlorid mit bekannten Gehalten zu Grunde zu legen. Dafür war es nöthig, die Resultate mit den Ergebnissen nach Verfahren, welche als zuverlässig anerkannt sind, und welche ich als »Normalmethoden« bezeichnen will, zu vergleichen. Ich bemerke schon hier, dass diese letzteren Bestimmungen von Herrn K. Schroeder, zum Theil schon vor längerer Zeit, ausgeführt worden sind.

Vergleichende Bestimmungen des Schwefels in Kiesabbränden.

Als Normalmethode wurde das Schmelzverfahren mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat angewandt. $2\frac{1}{2} g$ der zu untersuchenden Substanzen wurden mit dem Gemische in einen Platintiegel, welcher nach Lunge's Angabe, um die Einwirkung der Verbrennungsproducte des Leuchtgases abzuhalten, in ein, in eine Asbestschale von etwa 15 cm Durchmesser mit einem scharfen Korkbohrer gestossenes Loch gut passend eingesetzt war, über einem Teclu-Brenner geschmolzen. Die wässrige Lösung der Schmelze wurde nach Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne gedampft und nach Abscheidung der Kieselsäure wurde bei Siedhitze mit Baryumchlorid gefällt. Das Gewicht des geglühten Niederschlages wurde direct der Berechnung zu Grunde gelegt, da bei wiederholten früheren Versuchen eine merkliche Veränderung des Gewichtes durch Reinigungsverfahren nie constatirt worden war. Bei der Analyse von schwefelreichen Substanzen, zum Beispiel von Pyriten, darf indessen die nachträgliche reinigende Behandlung nicht unterbleiben.

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass nach dem angegebenen Verfahren auch die etwa in Form von Schwerspath vorhandene Schwefelsäure bestimmt wird. Die untersuchten Kiesabbrände waren frei davon.

Bei den übrigen Versuchen wurden je $2\frac{1}{2} g$ der Substanz unter Zusatz von Kaliumchlorat mit Salzsäure behandelt. Erst nach vollständiger Entfernung des freien Chlors wurden die Lösungen entsprechend den zu prüfenden Modificationen weiter verarbeitet. Die Fällungen mit Baryumchlorid geschahen bei Siedhitze, worauf noch längere Zeit auf dem

Wasserbade digerirt wurde. Die Niederschläge wurden erst nach vollständigem Erkalten filtrirt. Diese Vorsicht ist bei der Analyse stets anzuwenden, weil sehr geringe Mengen von Schwefelsäure nicht augenblicklich gefällt werden. Die weitere Behandlung der Niederschläge bedarf keiner Erläuterung.

Hat man Veranlassung, auf Gegenwart von Schwerspath zu schliessen, so ist dieser in dem unlöslichen Rückstande aufzusuchen und zu bestimmen.

I. Kiesabbrand a. 54,08 % Eisen.

	<i>g</i> Ba SO ₄	% Schwefel	Farbe des geglühten Niederschlag.
1. Normalmethode	0,1200	0,660	rein weiss.
2. Directe Fällung der Ferri- chloridlösung; Behandeln des Niederschlag mit HCl und Ba Cl ₂ .	0,1140	0,627	rein weiss.
3. Verfahren von Lunge; Fällung mit Ammoniak	0,1091	0,600	rein weiss.
4. Verfahren von Küster und Thiel; Fällung mit Ammo- niak	0,1175	0,646	Der Niederschlag war ungeglüht schwach gelblich; er wurde mit HCl u. Ba Cl ₂ behan- delt; der geglühte Niederschlag war schwach röth- lich.
	0,1179	0,648	rein weiss.
5. Verfahren von Küster und Thiel; Zusatz von 4 <i>g</i> Am- moniumoxalat.	0,1182	0,650	schwach röthlich.
6. Verfahren von Meineke; Reduction durch Zink.	0,1178	0,648	rein weiss.
7. Verfahren von Meineke; Re- duction durch Stannochlorid.	0,1440	0,792	gelblich.

II. Kiesabbrand b. 53,00 % Eisen.

	<i>g</i> Ba SO ₄	% Schwefel	Farbe des Niederschlages.
1. Normalmethode	0,0619	0,340	weiss.
2. Directe Fällung der Ferrichloridlösung, nachdem die Salzsäure zum grössten Theile durch Ammoniak neutralisirt war. Behandlung des Niederschlages mit HCl und Ba Cl ₂ .	0,0596	0,327	röthliche Partikel.
3. Verfahren von Lunge; Fällung mit Ammoniak.	0,0570	0,313	weiss.
4. Verfahren von Küster und Thiel; Fällung mit Ammoniak.	0,0635	0,349	röthliche Partikel.
5. Verfahren von Küster und Thiel; Zusatz von 3 <i>g</i> Weinsäure.	0,0613	0,337	Stich in Grau.
6. Verfahren von Meineke; Reduction durch Zink.	0,0627	0,345	weiss.

Die nach den beiden von Küster und Thiel und nach dem von mir angegebenen Verfahren der Reduction durch Zink erhaltenen Resultate stimmen durchweg gut mit dem Resultate nach der Normalmethode

Dagegen zeigt das Lunge'sche Verfahren Neigung zu einem zu niedrigen Resultate, wenn dasselbe auch bei der Probe b nicht erheblich zu gering ausgefallen ist. Bei der Beurtheilung der Ergebnisse ist jedoch für das Material, auf welches sich meine vergleichenden Versuche beziehen, ein ganz anderer Maassstab anzulegen als für Schwefelkiese, für deren Analyse Lunge sein Verfahren speciell angegeben hat. Es ist klar, dass die massenhaften Niederschläge von Ferrihydroxyd, welche man bei der Einwägung von $2\frac{1}{2}$ *g* Eisenerz erhält, mehr Schwefelsäure zurückhalten werden, sei es durch Fällung mit dem Ferrihydroxyde, sei es in Folge der Schwierigkeit eines vollständigen Auswaschens, als wenn

man, wie Lunge vorschreibt, $\frac{1}{2} g$ Schwefelkies in Arbeit nimmt. Der Procentsatz von Schwefelsäure, welcher bei der Analyse von Eisenerzen verloren gehen kann, erscheint natürlich ausserordentlich gross.

Bei der directen Fällung der Schwefelsäure aus der Ferri-chloridlösung hat sich die von mir angegebene Behandlung des zuerst erhaltenen Niederschlages mit Salzsäure und Baryumchlorid insofern gut bewährt, als die gewogenen Producte fast rein weisse Farbe besaßen. Bei der Probe a war das Resultat trotzdem weniger befriedigend als bei der Probe b, bei deren Analyse die freie Salzsäure bis auf einen mässigen Rest abgestumpft worden war.

Auf den Grund des zu hohen Resultates, welches nach Reduction durch Stannochlorid erhalten worden ist, habe ich bereits hingewiesen.

Vergleichende Bestimmungen des Schwefels in Roheisen.

Als Normalmethode für diese Bestimmungen diene das von mir angegebene¹⁾ und bei überaus zahlreichen Analysen bewährte Verfahren der Eliminirung des Eisens durch Behandlung mit Cuprichlorid und Oxydation des in dem Rückstande vollständig zurückbleibenden Schwefels. Diese Bestimmungen sind ebenfalls von Herrn K. Schröder ausgeführt worden. Im Vergleich mit ihnen habe ich dann in den gleichen Eisensorten die Schwefelgehalte nach dem Zink-Reductionsverfahren bestimmt. Die vorbereitenden Arbeiten waren folgende. Je $2\frac{1}{2} g$ des Eisens wurden mit etwa $1 g$ Kaliumchlorat und $30 cc$ Salzsäure (1,12 specifisches Gewicht) behandelt; die Masse erhitzte sich durch die heftige Einwirkung des Lösungsmittels so stark, dass das Auflösen auch ohne künstliche Wärmezuführung schnell von statten ging. Es wurde dann ein nochmaliger Zusatz von Kaliumchlorat gegeben, um etwa ausgeschiedenen Schwefel zu oxydiren, und bis zur Austreibung des Chlors erhitzt. Jetzt wurde mit granulirtem Zink reducirt, dann filtrirt und in dem Filtrate die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

III. Roheisen a.

Cuprichloridverfahren	$2\frac{1}{2} g$	gaben	$0,0604 g$	$Ba SO_4 = 0,332\frac{0}{0}$	Schwefel
Zinkreductionsverfahren	«	«	$0,0588 g$	$= 0,323$	«

¹⁾ Diese Zeitschrift **10**, 280 (1871); Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 376.

IV. Roheisen b.

Cuprichloridverfahren	$2\frac{1}{2}g$	gaben	$0,0567g$	$BaSO_4 = 0,312^0/0$	Schwefel
Zinkreductionsverfahren	«	«	$0,0573g$	$= 0,315$	«

V. Roheisen c.

Cuprichloridverfahren	$2\frac{1}{2}g$	gaben	$0,0520g$	$BaSO_4 = 0,286^0/0$	Schwefel
Zinkreductionsverfahren	«	«	$0,0551g$	$= 0,303$	«

VI. Roheisen d.

Cuprichloridverfahren	$2\frac{1}{2}g$	gaben	$0,0525g$	$BaSO_4 = 0,289^0/0$	Schwefel
Zinkreductionsverfahren	«	«	$0,0510g$	$= 0,280$	«

Nur bei der Probe c war eine erheblichere Differenz von $0,017^0/0$ Schwefel zwischen den Resultaten beider Verfahren zu bemerken. Bei der Beurtheilung ist indessen zu berücksichtigen, dass es kaum möglich ist, aus Bohrspänen von Roheisen für zwei Analysen absolut homogenes Material zu entnehmen.

Wiesbaden, Institut für Chemie und Hygiene von Professor
Dr. Meineke und Genossen, März 1899.

Die quantitative Bestimmung der Essigsäure in den essigsauren Salzen des Handels und die Trennung von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure.

Von

Dr. K. R. Haberland.

Da es von grossem Werthe ist, die Mengen der in der technischen Essigsäure vorkommenden Homologen — vornehmlich Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure — zu kennen, so bedarf man einer analytischen Methode, welche den Nachweis und die Trennung dieser Säuren ermöglicht.

Die bisher bekannten Bestimmungsarten liefern nur wenig befriedigende Resultate, ich habe daher den Versuch gemacht, eine Methode auszuarbeiten, welche den oben genannten Anforderungen entspricht. Als Untersuchungsobject wurde der rohe holzessigsaure Kalk des Handels verwendet, da derselbe das Ausgangsmaterial für die Essigsäurebereitung bildet. Die Bestimmung des Gehalts an Essigsäure in diesem rohen