

Wasserstand unter P, das Rohr R füllt sich mit Luft und nur der constante Heber BC bleibt in Wirksamkeit. Hört der Wasserzufluss auf, so bleibt dieser Heber gefüllt, so dass die Vorrichtung selbstthätig wieder in Wirksamkeit tritt sobald wieder Wasser zufließt.

Als ein Beispiel für die Anwendung des Apparates führe ich eine Destillation an, bei welcher eine in einem gewöhnlichen Trichter befindliche Glasschlange als Kühler diene. Obgleich der Wasserzufluss grosse Druckschwankungen zeigte, konnte doch das warme Wasser oben aus dem Trichter abgeleitet werden, ohne dass ein Ueberlaufen zu befürchten war. Bei einem aus Röhren von 1 *cm* innerem Durchmesser hergestellten Apparate, bei welchem R eine Länge von 67 *cm* hatte, steigerte sich der Abfluss von 1 *l* in der Minute, wenn der Wasserstand gerade unter P war, bis zu 2 *l* in der Minute, wenn der Wasserstand gerade über P war. Da der Wasserzufluss zwischen mehr als 1 *l* und weniger als 2 *l* in der Minute schwankte, so gelang es mit Hilfe des Apparates, den Wasserstand mit geringen Schwankungen von weniger als 2 *cm* stundenlang auf der Höhe von P zu halten. Damit in B keine Luft eintreten kann, muss diese Oeffnung etwas tiefer liegen als C, dagegen P etwas höher.

Chemisches Laboratorium der New-Yorker Post Graduate Medical School.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von H. Weber.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Schwefels. Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisensalzen haben P. Jannasch und Th. W. Richards¹⁾ eingehende Untersuchungen angestellt, um die verschiedenen sich widersprechenden Angaben aufzuklären, welche über die Fällung des Baryumsulfats in Gegenwart von Eisensalzen bestehen.

Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten hat R. Fresenius²⁾ vorgeschlagen, das Mineral mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu

1) Journ. f. prakt. Chemie **39**, 321; von den Verfassern eingesandt.

2) Diese Zeitschrift **16**, 339.

schmelzen und in der Wasserlösung der Schmelze die gebildete Schwefelsäure zu bestimmen. G. Lunge¹⁾, welcher diese Methode für zu complicirt hielt, gab dem Aufschliessen des Pyrits mit concentrirter Salpetersäure und Salzsäure den Vorzug und suchte die dem hierbei erhaltenen Baryumsulfat anhaftenden Verunreinigungen durch nachträgliches Behandeln des Niederschlags mit Salzsäure zu entfernen. Fresenius²⁾ erhielt nach der von Lunge vorgeschlagenen Methode durchschnittlich um etwa 1% niedrigere Resultate, als nach der Schmelzmethode. Bei dem Verfahren auf nassem Wege nimmt Fresenius zwei Fehlerquellen an, die ständige Gegenwart von Eisen in dem Baryumsulfatniederschlage und die Löslichkeit des Baryumsulfats in Salzsäure, beziehungsweise in der Eisenchloridlösung. Weitere Untersuchungen von Lunge³⁾ ergaben, dass Baryumsulfat zwar von heisser Eisenchloridlösung etwas gelöst wird, sich dagegen bei dem Erkalten so gut wie vollständig wieder abscheidet.

Jannasch und Richards suchten bei ihren ersten Versuchen zunächst festzustellen, ob sich das Mitreissen von Eisenverbindungen verhindern lasse, wenn bei der Fällung des Baryumsulfats das Eisen nur in Form von Ferrosalzen vorhanden ist. Es zeigte sich, dass auch in Gegenwart von Oxydulsalzen stets mehr oder weniger einer Eisenverbindung mit niedergerissen wird; das erhaltene Baryumsulfat ist jedoch wesentlich reiner, als bei der Fällung aus Eisenoxydlösungen. Das aus etwa 1 g Eisenoxydul-Ammoniumsulfat, erhaltene Baryumsulfat enthielt 2—3 mg Eisenoxyd, während die gleiche Menge desselben Salzes nach der Oxydation ein Baryumsulfat lieferte, welches einen Gehalt von 12—19 mg an Eisenoxyd ergab. Das Vorhandensein selbst sehr reichlicher Mengen freier Salzsäure übte nur einen geringen Einfluss auf die Fähigkeit des Baryumsulfats aus, Eisen mit niederzureissen.

Auch in Gegenwart grösserer Mengen von organischen Säuren, wie Citronensäure, Essigsäure und Ameisensäure, konnte aus Eisenoxydsalzlösungen kein eisenfreies Baryumsulfat erhalten werden.

Da demnach die Bestimmung aus Eisenoxydlösungen am vortheilhaftesten erschien, versuchten die Verfasser vorhandene Ferrisalze zu Ferroverbindungen zu reduciren und alsdann die Schwefelsäure zu fällen.

1) G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie Bd. I, S. 96.

2) Diese Zeitschrift 19, 53.

3) Diese Zeitschrift 19, 419.

Dieser Plan musste jedoch aufgegeben werden, da sich die Reduction mit Natriumamalgam und metallischem Magnesium als zu unvollständig erwies und nach der Reduction mit Zink und Salzsäure ein Baryumsulfat erhalten wurde, welches zwar nur sehr wenig Eisenoxyd, dagegen eine merkliche Menge Zinkoxyd enthielt.

Die Resultate, welche bei der Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisensalzen erhalten wurden, waren trotz des nie eisenfreien Baryumsulfats stets zu niedrig; die Abweichung war bei Vorhandensein von Ferrosalzen geringer, als bei Anwesenheit von Ferriverbindungen und in letzterem Falle um so grösser, je grösser die Menge des von dem Baryumsulfat mit niedergerissenen Eisenoxyds war. Bei Oxydsalzen betrug der Fehler stets ungefähr $1\frac{1}{2}$ %.

In den erhaltenen Filtraten, welche auch bei längerem Stehen vollständig klar blieben, wurde vergeblich auf vorhandene Schwefelsäure geprüft, indem man dieselben zur Trockne verdampfte, die Rückstände mit kohlensaurem Natron schmolz und die Wasserlösungen der Schmelzen zur Prüfung verwandte. Es blieb somit nur die Möglichkeit, dass der Verlust an Schwefelsäure bei dem Glühen des eisenhaltigen Baryumsulfats stattfindet. Den Beweis für diese Annahme lieferten die Versuche durch die folgenden Versuche.

Das in gewohnter Weise in Gegenwart von Eisenchlorid gefällte Baryumsulfat wurde in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt und der ausgewaschene Niederschlag im Luftbade bei 150° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Beim Glühen ergab nun das Baryumsulfat eine sehr bedeutende Abnahme, wobei der anfangs blassgelbe Niederschlag eine rothe Farbe annahm. Die Gewichtsabnahme betrug bei etwa 1,1 g Baryumsulfat 47 mg.

Zum directen Nachweis der entweichenden Schwefelsäure wurden etwa 2 g des gelblichen, eisenhaltigen, bei 150° C. getrockneten Baryumsulfats in einem Platinschiffchen in einem Verbrennungsrohr allmählich bis zur hellen Rothgluth erhitzt und die entweichenden Dämpfe in einem mit Wasser gefüllten Kölbchen aufgefangen. Die ganze Operation erfolgte in einem getrockneten Luftstrome; der vorderste Theil der Glasröhre war zu einer rechtwinklig umgebogenen Spitze ausgezogen und tauchte direct in die Vorlage. Zuerst machte sich ein unbedeutender Anflug von Wasser bemerklich, als aber die Hitze stieg, trat ein dicker Qualm von Schwefelsäuredämpfen auf, welche sich im Rohr zu öligen Tropfen verdichteten und von da in die Vorlage getrieben werden konnten.

Das im Kölbchen befindliche Wasser reagirte auf Lackmuspapier stark sauer und gab mit Baryumchlorid einen dicken Niederschlag von in Salzsäure unlöslichem Baryumsulfat. Man kann das Erhitzen eine halbe Stunde fortsetzen, ohne dass die Dampfbildung aufhört, und dementsprechend findet auch nur eine langsam fortschreitende Dunklerfärbung des Baryumsulfats statt.

Durch diese Versuche war für die Unregelmässigkeiten bei der Fällung der Schwefelsäure aus eisenhaltigen Flüssigkeiten eine klare und einfache Erklärung gefunden. Nach den Verfassern ist anzunehmen, dass das Eisen als eine Doppelverbindung mit Baryum als Baryum-Ferrisulfat gefällt wird, welches wahrscheinlich ein Molecül fester gebundenes Wasser (sogenanntes Constitutionswasser) enthält, das selbst bei Temperaturen bis 250° C. nicht vollständig ausgetrieben wird. Das Salz selbst zersetzt sich nur sehr schwierig, nicht vollständig unter Hellrothglühhitze, ein Umstand, welcher mit den grossen Verschiedenheiten bei Pyritanalysen erklärt, zumal bei Anwendung von Porzellantiegeln anstatt der Platintiegel; selbst im Gooch'schen Tiegel werden in Folge der erwähnten Eigenschaft etwas zu hohe Resultate erzielt. Das schliessliche Endproduct der Zersetzung des Baryum-Ferrisulfats ist Baryumsulfat und Eisenoxyd.

Die Versuche zeigen klar und unzweideutig, dass bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen eine sichere Ermittlung der Schwefelsäure durch einfache Fällung mit Baryumchlorid nicht möglich ist. Jannasch und Richards empfehlen daher bei der Analyse von Eisensulfaten die getrocknete Substanz im Platintiegel mit der 4—6fachen Menge Natrium- oder Kaliumcarbonat zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser auszulangen und die Schwefelsäure in dem Eisenoxydfiltrate zu bestimmen. Die Verfasser halten die vorherige Abscheidung des Eisens durch Fällung mit Ammon für nicht gut anwendbar, da selbst bei einer zweimaligen Fällung ein Verlust an Schwefelsäure in Folge der Bildung von basischem Eisensulfat stattfindet. In Betreff der Pyritanalyse erklären sich die Verfasser daher für die Soda-Salpeterschmelze von Fresenius und verwerfen das Lunge'sche Verfahren.

G. Lunge¹⁾ weist in einer Entgegnung auf die Arbeit von Jannasch und Richards darauf hin, dass sich die Einwände bezüglich

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie **40**, 239; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 473; vom Verfasser eingesandt.

der Pyritanalyse nur auf seine ältere Methode beziehen und seine neue abgeänderte Methode nicht berühren. Die Fehler der älteren Methode hat Lunge²⁾ bereits vor längerer Zeit beseitigt, indem er das Eisen durch Fällung mit Ammoniak entfernte und die Schwefelsäure in dem eisenfreien Filtrat bestimmte. Die Angabe von Jannasch und Richards, dass bei der Abscheidung des Eisens mit Ammoniak ein nicht unerheblicher Theil der Schwefelsäure als basisches Eisensulfat in dem Niederschlage zurückbleibt, ist nach Lunge nicht zutreffend, wenn die Fällung des Eisens mit überschüssigem Ammoniak und unter Erhitzen stattfindet.

Lunge hat seine Methode durch Ch. Barbezat und Anast. Obregia einer erneuten Prüfung unterziehen lassen und gelangte hierbei zu einer vollen Bestätigung seiner früheren eignen Versuche. Bei einigen Versuchen wurde eine schwefelsaure Eisenlösung, welche auf 1 Atom Eisen 2 Moleküle Schwefelsäure enthielt, zum Sieden erhitzt, dann mit nur so viel Ammoniak versetzt, bis dessen Geruch deutlich auftrat und schliesslich bis zu dem Verschwinden desselben wieder gekocht. In den so erhaltenen Eisenniederschlägen konnte nach dem Abfiltriren und vollständigen Auswaschen noch eine grössere Menge Schwefelsäure nachgewiesen werden. Wurde dagegen die von Lunge gegebene Vorschrift befolgt und die mässig warme Flüssigkeit mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse versetzt, der Niederschlag nach etwa 10 Minuten abfiltrirt und auf dem Filter mit siedendem Wasser gründlichst ausgewaschen, so hielt der Eisenniederschlag keine oder nur ganz unwägbare Spuren von Schwefelsäure zurück. Bei der Prüfung der Eisenniederschläge wurden dieselben getrocknet, mit Soda geschmolzen und die Wasserlösung der Schmelze zur Prüfung verwandt. Das Schmelzen mit Soda kann ebenso, wie die Soda-Salpeterschmelze der Pyrite, ohne Gefahr über einem Leuchtgasbrenner vorgenommen werden, wenn man den Tiegel in ein in einem Asbestteller angebrachtes Loch schliessend einsetzt, so dass die Asbestplatte die Flammengase seitlich ablenkt.

Zur endgültigen Entscheidung der Streitfrage wurden weiter Schwefelbestimmungen in einem sehr reinen Schwefelkiese nach den verschiedenen Methoden ausgeführt, nach der älteren Lunge'schen Methode, ohne Abscheidung des Eisens, nach der abgeänderten Methode

²⁾ Diese Zeitschrift 19, 419.

von Lunge und nach Fresenius, durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron und Salpeter.

Nach den mitgetheilten Versuchen ergibt die neue Methode von Lunge, also die nasse Aufschliessung des Pyrits und Entfernung des Eisens durch Ammoniak vor Ausfällung der Schwefelsäure, vollkommen übereinstimmende Resultate mit der Salpeter-Sodaschmelze von Fresenius. Durch diese Thatsache, sowie durch die jedesmalige directe Prüfung des Eisenniederschlags wurde erwiesen, dass letzterer bei richtiger Behandlung keine Schwefelsäure zurückhält.

Auch die ältere Methode von Lunge, bei welcher das Eisen nicht entfernt wird, gab nur wenig niedrigere Resultate, als die beiden vorerwähnten Methoden, nämlich 0,17—0,19%. Den grossen Unterschied bei den Versuchen von Jannasch und Richards schreibt Lunge dem Umstande zu, dass dieselben das Baryumsulfat länger und heftiger glühten, als dies gewöhnlich geschieht.

Nach einer späteren Veröffentlichung von Jannasch¹⁾ bezieht sich dessen Beanstandung der Lunge'schen Methode zur Pyritanalyse nur auf die ältere Methode. In Betreff der neuen, abgeänderten Methode hat sich auch Jannasch überzeugt, dass dieselbe vollkommen richtige Resultate ergibt.

Zur Bestimmung des Schwefels in Kiesabbränden auf maassanalytischem Wege sind verschiedene rasch ausführbare Methoden vorgeschlagen worden. Eine der ältesten Methoden dieser Art ist diejenige von J. Pelouze²⁾, nach welcher man 5 g der Substanz mit etwa 5 g genau abgewogenem, reinem kohlen-saurem Natron und mit 5 g chlor-saurem Kali erhitzt. Nach der Oxydation wird die noch vorhandene Soda auf alkalimetrischem Wege bestimmt; aus der Differenz ergibt sich alsdann die in Sulfat verwandelte Soda, welche weiter auf Schwefel zu berechnen ist.

Es ist bereits von verschiedenen Seiten, namentlich von J. Kolb³⁾ darauf hingewiesen worden, dass diese Methode nur wenig zuverlässige Resultate liefert, und letzterer hat daher das Verfahren in folgender Weise abgeändert:

1) Journ. f. prakt. Chemie 40, 236.

2) Diese Zeitschrift 1, 249; R. Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 2, S. 462.

3) Diese Zeitschrift 9, 407.

5 bis 10 g Abbrände werden mit 50 g Kupferoxyd und 5 g kohlen-saurem Natron etwa 15 Minuten in einer Eisenschale unter Umrühren bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die erkaltete Masse wird alsdann mit Wasser ausgelaugt und die Lösung titirt. Bei allzulangem Erhitzen können jedoch durch Silicatbildung unrichtige Resultate erhalten werden; auch ist das Auskochen und Auswaschen der grossen Menge von Kupferoxyd und Eisenoxyd lästig und zeitraubend.

Nach J. Watson¹⁾ werden 2 bis 3 g Abbrände mit 1 bis 2 g Natriumbicarbonat von bekannter Alkalinität in einem Nickel-, Porzellan- oder Platintiegel 5 bis 10 Minuten mit einem kleinen Bunsen'schen Brenner erhitzt, etwas umgerührt und noch etwa 15 Minuten über stärkerer Flamme weiter geglüht. Hierauf wird die Masse mit heissem Wasser behandelt, der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und die Lösung mit Normalsalzsäure und Methylorange titirt. Wegen der geringen Masse geht das Auswaschen leicht und schnell vor sich; die aus dem Bicarbonat entweichende Kohlensäure hält die Masse porös, und ein Umherschleudern derselben findet nicht statt.

G. Lunge²⁾ hat den Schwefelgehalt verschiedener Kiesabbrände nach diesen drei Methoden und zugleich nach genauen gewichtsanalytischen Methoden, Aufschliessen mit Königswasser einerseits und Schmelzen mit Soda und Salpeter andererseits bestimmen lassen. Diese vergleichende Prüfung führte zu dem Ergebniss, dass die Methode von Watson durchaus genaue Resultate liefert, während nach den Methoden von Pelouze und von Kolb zu niedrige Resultate erhalten werden. Da die Methode von Watson zugleich die einfachste und am schnellsten auszuführende ist, kann dieselbe in jeder Beziehung vor allen anderen zur Bestimmung des Schwefels in Kiesabbränden und in ähnlichen Materialien empfohlen werden.

Die Aufschliessung von Sulfiden, wie Bourmonit, Rothgültigerz und anderen nimmt P. Jannasch³⁾ in einem mit Brom beladenen Luftstrom vor. Verdünnter Bromdampf zersetzt diese Mineralien zwar weniger energisch, jedoch eben so vollständig wie Chlor. In der Ausführung gestaltet sich das Verfahren mit Brom, welches gegenüber der Chloraufschliessungsmethode ganz wesentliche Vortheile bietet, in folgender Weise:

1) Journal of the soc. of chem. Ind. 1888, S. 305.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 239; vom Verfasser eingesandt.

3) Journ. f. prakt. Chemie 40, 230.

Aus einem Gasometer geht Luft durch einen Drechsel'schen Trockencylinder mit concentrirter Schwefelsäure, sodann durch einen ebensolchen mit 50 *cc* Brom, durchstreicht hierauf ein 20 *cm* langes Kaliglasrohr, in welchem das Schiffchen mit der Substanz erhitzt wird, und tritt endlich in die üblichen, mit einer Mischung aus gleichen Theilen verdünnter Salzsäure (1:4) und Weinsäurelösung (10procentig) beschickten Vorlagen ein.

Jannasch bediente sich anfangs zur Ueberführung des Broms eines Kipp'schen Kohlensäureapparates, fand aber später die Verwendung eines Luftgasometers zweckmässiger, weil die Reaction in einem Luftstrom leichter von Statten geht. Eine unerwartete Schwierigkeit bereitete die Zersetzung des in Form einer Flüssigkeit in der Vorlage verbleibenden Bromschwefels. Die glatte Zersetzung desselben gelingt am besten, wenn man zu dem in ein geräumiges Becherglas gebrachten Inhalt der Vorlage unmittelbar eine reichliche Menge Brom hinzufügt und nun unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. In kurzer Zeit ist sodann sämmtlicher Bromschwefel gelöst und das überschüssige Brom genügend verdampft, worauf die vorhandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der Kochhitze gefällt werden kann.

Die Fällung und Trennung des Antimons und des Arsens erfolgt jetzt, nach Entfernung des überschüssigen Chlorbaryums, in bekannter Weise.

Der im Bromstrom nicht flüchtige Antheil des Erzes, bestehend aus Blei-, Kupfer-, Silberbromid etc.¹⁾, wird zunächst etwa eine Stunde mit verdünnter Salpetersäure im Becherglase auf dem Wasserbade oder der Asbestschale erhitzt, wobei Kupfer, Blei etc. in Lösung gehen. Damit dieses schnell und vollständig geschieht, darf bei der Zersetzung des ursprünglichen Sulfids im Bromstrom das Erhitzen nie so weit gesteigert werden, dass ein Zusammenschmelzen der entstandenen Bromide stattfindet. Ist gleichzeitig Silberbromid vorhanden, so muss der Glührückstand in der Flüssigkeit sorgfältigst mit einem Glasstabe zerdrückt werden. Nachdem man hinreichend lange mit Salpetersäure behandelt hat, filtrirt man den unlöslichen Theil (Silberbromid, Gangart etc.) ab und bestimmt in der sauren Lösung Blei, Kupfer und Nickel wie üb-

¹⁾ Auch die Bromide des Eisens und des Zinks werden sich hier fast vollständig finden, da dieselben unter den vorliegenden Bedingungen so gut wie nicht flüchtig sind.

lich. Das Gemisch von Silberbromid und Gangart wird mit einer verdünnten Lösung von reinem Cyankalium (2—4 g) digerirt, wobei sich alles Bromsilber leicht und völlig löst. Die erhaltene Lösung wird von der Gangart abfiltrirt, in einer Porzellanschale mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft, um kleine Mengen von gebildetem Silbercyanid zu zerstören. Der Rückstand wird hierauf mit Wasser, etwas Salpetersäure und Bromwasser erwärmt und das ungelöst bleibende Bromsilber zum Zweck der Wägung abfiltrirt.

Das Brom ist vor seiner Verwendung auf einen zufälligen Gehalt an Schwefelsäure zu prüfen. Liegen silberhaltige Sulfide zur Untersuchung vor, so muss das Brom auch sicher chlorfrei sein, um das Silber in der Form von Silberbromid wägen zu können. Zu diesem Zweck schüttelt man das zur Verwendung bestimmte Brom in einem Stöpselglase mit zerriebenem Kaliumbromid, lässt längere Zeit stehen und filtrirt durch Glaswolle ab.

Jannasch¹⁾ versuchte auch Pyrit durch Erhitzen im Bromstrome aufzuschliessen, um so zu einer rasch auszuführenden Trennung von Eisen und Schwefel zu gelangen. Die Versuche hatten jedoch nicht den gehofften Erfolg, da der Pyrit an Brom nur ein Atom Schwefel abgibt und Einfach-Schwefeleisen zurückbleibt, welches sich bei weiterer Behandlung mit starker Salpetersäure leicht zu Ferrisulfat löst.

Bessere Erfolge erzielte der Verfasser, als derselbe zur Aufschliessung des Minerals gleichzeitig Brom- und Salpetersäuredämpfe anwandte. Dies wurde in der Weise bewerkstelligt, dass hinter dem Schiffchen mit dem Pyritpulver ein zweites, mit rauchender Salpetersäure bis zur Hälfte angefülltes Porzellanschiffchen eingeführt und durch entsprechend geleitete Erwärmung desselben der Luft-Bromstrom mit Salpetersäuredämpfen vermischt wurde. Auf diesem Wege wurde zwar eine vollständige Aufschliessung des höchst fein gepulverten Pyritpulvers erreicht, jedoch erst bei Anwendung von starkem Glühen, wobei eine Mitverflüchtigung grösserer Mengen von Eisen nicht vermieden werden konnte, ein Uebelstand, welcher den Verfasser bewog, das Brom gänzlich auszuschliessen und nur in einem Salpetersäuredämpfe enthaltenden Luftstrom zu arbeiten. Hierzu wurde der folgende Apparat benutzt:

Aus einem Gasometer geht Luft durch concentrirte Schwefelsäure und durch eine mit etwa 50 cc starker rauchender Salpetersäure ge-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie **40**, 233.

füllte Drechsel'sche Flasche, sodann durch ein Kaliglasrohr, welches in einem kurzen Verbrennungsofen liegt und das mit feinem Pyritpulver gefüllte Schiffchen enthält. Das Glasrohr mündet in eine mit 100 cc Bromwasser beschickte tubulirte Vorlage, an welche eine Péligot'sche Röhre, 40 cc Bromwasser enthaltend, angefügt ist; am Ende befindet sich noch ein Cylinder mit destillirtem Wasser.

Die Zersetzung beginnt man, indem man einen nicht zu langsamen Luftstrom durch die Apparate leitet (etwa 150 bis 200 Blasen in der Minute) und sodann die Substanz von hinten nach vorn erhitzt. Der freie vordere Theil des Glasrohrs wird sofort erwärmt, um die gebildete Schwefelsäure von Anfang an den Absorptionsgefäßen zuzuführen.

Der ganze Verlauf der Reaction erstreckt sich etwa auf die Dauer von $\frac{3}{4}$ Stunden, worauf man nach Ausschaltung des Salpetersäure-Cylinders in einem langsamen Luftstrom erkalten lässt. Bei zu raschem Glühen tritt eine Sublimation von Schwefel auf, die man thunlichst vermeidet.

Zum Schluss muss bei vorgelegten Kacheln kräftig geglüht werden, indessen nicht so stark, dass eine Erweichung des Glases und ein Anschmelzen des Porzellanschiffchens erfolgt. Nach vollendeter Zersetzung wird der Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas gespült, das überschüssige Brom verdampft, darauf der Flüssigkeit 1 cc concentrirte Salzsäure zugefügt und nun die Schwefelsäure in der Siedehitze durch Chlorbaryum gefällt unter Vermeidung eines irgendwie grösseren Ueberschusses.

Der Niederschlag muss vor dem Auswaschen auf dem Filter sehr sorgfältig durch wiederholtes Decantiren mit kochendem, Salzsäure enthaltendem Wasser gereinigt werden, um daraus mitgerissenes Baryumnitrat zu entfernen; auch empfiehlt sich eine schliessliche Behandlung des geglühten Baryumsulfats mit verdünnter Salzsäure und nochmalige Wägung desselben. Will man ganz sicher eine Beimischung von Baryumnitrat vermeiden, so ist die Schwefelsäurelösung vor der Fällung mit Chlorbaryum zunächst in einer geräumigen Porzellanschale vollständig zu verdampfen.

Die in dem Schiffchen verbleibenden Rückstände erwiesen sich bei wiederholten Untersuchungen als vollständig frei von Schwefel.

Das Aufschliessen des Pyrits auf trockenem Wege lässt sich nach Jannasch¹⁾ auch durch Glühen desselben im Sauerstoffstrome be-

1) Journ. f. prakt. Chemie **40**, 237.

wirken. Erhitzt man nämlich gepulverten Pyrit in einem Glasrohr im Sauerstoffstrom, so stellt sich bald ein lebhaftes Erglühen, zum Theil unter Funkensprühen, ein, welches sich rasch durch die ganze Masse fortsetzt. Es tritt hierbei der Geruch nach schwefeliger Säure auf; gleichzeitig zeigen sich qualmende Dämpfe von Schwefeltrioxyd, während an den kalten Stellen der Röhre sich Tropfen von Schwefelsäure condensiren und bei zu plötzlichem Glühen sogar Schwefel übersublimirt. Die Zersetzung selbst ist eine vollkommene, denn das zurückbleibende Eisenoxyd löst sich klar bis auf die vorhandenen geringen Mengen von Quarz und Gangart.

Diese Thatsache ermöglicht es, die zuvor angegebene Methode zur Aufschliessung des Pyrits zu verbessern. Es kommt auch hier der bei dem Aufschliessen im Luft-Salpetersäurestrom benutzte Apparat zur Verwendung, nur mit dem Unterschied, dass das Luftgasometer durch ein mit Sauerstoff gefülltes ersetzt wird und die Flasche mit Salpetersäure ganz wegfällt; ausserdem ist der die Verbindung von dem Trockencylinder mit dem Verbrennungsrohr herstellende Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn verschliessbar.

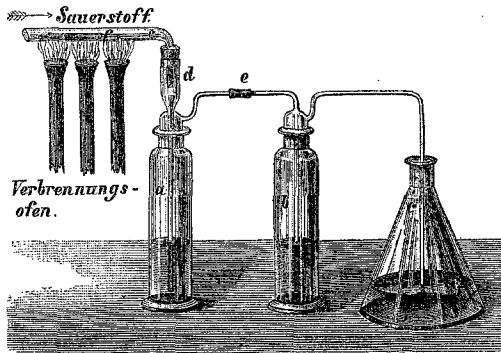
Vor allen Dingen hat man die Erhitzung des Porzellanschiffchens mit der Substanz im Anfang sehr vorsichtig zu reguliren; man beginnt zunächst nur mit der hintersten, höchstens einen Zoll hoch zu nehmenden Flamme und wartet erst das Erglühen ab, ehe man, dem Fortschreiten der Reaction entsprechend, weiter zu erhitzen fortfährt. Bei einiger Sorgfalt lässt sich ein Verspritzen von Substanz oder eine Sublimation von Schwefel leicht vermeiden. Der Sauerstoffstrom soll auch nicht zu schnell genommen werden, annähernd 200 Blasen in der Minute. Treten in der ersten Vorlage zu grosse Quantitäten von qualmenden Schwefelsäuredämpfen auf, so unterbricht man auf Momente den Sauerstoffstrom durch Schliessen des eingeschalteten Quetschhahns ohne den Gasdruck vom Gasometer selbst aus aufzuheben. Zum Schluss, nach Verlauf von einer guten halben Stunde, glüht man möglichst stark (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde), um sicher alles Material zu zersetzen und alle Schwefelsäure auszutreiben, lässt hierauf im Sauerstoffstrom etwas erkalten und zieht das Schiffchen aus der noch heissen Röhre heraus, um sodann den Gasstrom gänzlich unterbrechen zu können. Die bei der Reaction gebildete schweflige Säure wird durch das Brom in den beiden ersten Vorlagen so gut wie vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, da sich in dem dritten Cylinder nur ganz unbedeutliche Mengen von Schwefelsäure

finden. Die Bestimmung der Schwefelsäure in den sich ergebenden Vorlageflüssigkeiten geschieht in üblicher Weise.

Jannasch¹⁾ hat dieser letzteren Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten eine allgemeinere Anwendung zu verleihen gesucht und seine Versuche auch auf andere Sulfide ausgedehnt. Der Verfasser hat hierbei den früher benutzten Apparat abgeändert und sich der folgenden, aus Fig. 12 ersichtlichen Absorptionsgefäße bedient, bei welchen die Verwendung von Kork und Kautschuk möglichst ausgeschlossen ist²⁾.

Die benutzten Absorptionscyliner besitzen eine Höhe (ausschliesslich Röhreneinsatz) von 203 mm bei einer Innenweite von 36 mm und

Fig. 12.



einem Fassungsraum von etwa 170 cc. Der senkrecht stehende Vorstoss d ist 58 mm hoch bei 15 mm Weite im Lichten und wird mittelst eines gesunden Korks mit dem ausgezogenen und rechtwinklig umgebogenen Verbrennungsrohr verbunden. Durch letztere Anordnung wird am sichersten ein Lockern der Glasverschlüsse während des Verlaufs der Analyse verhütet. Cylinder a und b sind durch ein Stückchen Gummischlauch e dicht aneinander liegend verbunden. Der am Ende vorgelegte Erlenmeyer'sche Kolben c fasst etwa 600 cc bei einer Höhe von 173 mm. Die Menge des Bromwassers soll für jeden Cylinder 60—70 cc betragen. Das Entwicklungsrohr braucht in der letzten Vorlage c nur wenig einzutauchen. f ist das Porzellanschiffchen mit der Substanz.

1) Journ. f. prakt. Chemie 41, 566.

2) Der Apparat wird von C. Desaga in Heidelberg geliefert.

Zum Gelingen der Analyse sind nach dem Verfasser die folgenden Bedingungen unerlässlich. Das etwa 60 *cm* lange Verbrennungsrohr darf nicht zu eng sein, es muss wenigstens 15 *mm* Weite im Lichten besitzen, so dass es ein geräumiges Porzellanschiffchen fasst, worin die Substanz in dünner Schicht ausgebreitet wird. Das zu analysirende Sulfidpulver ist möglichst fein zerrieben und in nicht zu reichlicher Menge (nicht über 0,6 *g*) zu verwenden. Die Schnelligkeit des Sauerstoffstromes betrage 150—200 mittelgrosse Blasen pro Minute, und zwar ist der Gasstrom im Anfang nicht zu langsam zu nehmen, um einem Rückwärtsdruck der gebildeten schwefligen Säure vorzubeugen; ist das freiwillig eintretende Verglimmen der Substanz vorüber, so wird der Sauerstoffstrom zweckentsprechend verlangsamt. Zunächst zündet man nur die hinterste Flamme unter dem Schiffchen und allenfalls auch noch die darauf folgende an und wartet das Eintreten des Selbsterglühens ab, welches sich alsdann durch die ganze Masse weiter verbreitet. Je nach der Lebhaftigkeit der Reaction und den zu beobachtenden Reactionserscheinungen hat man mit dem Weiterglühen fortzufahren und dasselbe zu vollenden, beziehungsweise den Sauerstoffstrom zu mässigen u. s. f. Für den Fall eines gänzlichen zeitweiligen Abschlusses des letzteren, ohne gleichzeitigen Abschluss des Gasometerhahns, dient ein zwischen dem Rohr und dem Trockenapparat eingeschalteter Quetschhahn. Der vor dem Schiffchen liegende Röhrentheil *e* wird von Anfang an schwach erwärmt zum unmittelbaren Uebertreiben der als Nebenproduct entstehenden Schwefelsäure. Nachdem nun die Substanz bei vorliegenden Kacheln vollkommen in's Glühen gekommen, muss die Einwirkung des Sauerstoffs mindestens noch eine halbe Stunde andauern, erforderlichen Falls, wie bei Zinkblende, sogar dreiviertel Stunden, um einerseits allen Schwefel zu oxydiren und andererseits auch die letzten Spuren von Schwefelsäure aus etwa gebildetem Metallsulfat auszutreiben, was bei Anwendung kräftiger Glühhitze mit Sicherheit erreicht wird. So lange sich das Mineralpulver im Zustande des Selbsterglühens befindet, kommt der Gasstrom in den Absorptionscy lindern fast zum Stillstande, da jetzt die Hauptmenge an Sauerstoffgas zur Bildung von schwefliger Säure verbraucht wird. Entsteht bei der Oxydation des vorliegenden Sulfids ausschliesslich schweflige Säure, wie beispielsweise bei der Zinkblende, so entfärbt sich die Flüssigkeit in dem ersten Cylinder vollständig; es ist deshalb gerathen, derselben für alle Fälle einige Tropfen Brom besonders hinzuzufügen. Ist die vollständige Oxy-

dation der Substanz vollendet und der Sauerstoffstrom unterbrochen, so wartet man mit der Auseinandernahme des Apparates und dem sorgfältigen Ueberspülen der Schwefelsäurelösung in ein grösseres Becherglas, bis aller in den beiden Cylindern angesammelte Qualm von Schwefelsäure absorbiert ist und die Gefässe völlig klar erscheinen. Während dieser Zeit einen ganz langsamen Sauerstoff- oder Luftstrom durch den Apparat streichen zu lassen, kann dem gewünschten Zwecke nur förderlich sein.

Die in ein Becherglas gebrachte Gesamtlösung wird mit einem Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit so lange verdampft, bis alles Brom entwichen und die Lösung völlig farblos geworden ist. Das vollständige Verjagen des freien Broms erscheint absolut geboten, da dasselbe die Baryumsulfatfällung benachtheiligt. Handelt es sich deshalb um äusserste Genauigkeit, so verdampft man alles Wasser in einer Porzellanschale und nimmt schliesslich die Fällung in einer rein salzsauren Lösung vor. Das Brom durch Zusatz von etwas Alkohol während des Verdampfens möglichst rasch zu entfernen, ist nach dem Verfasser nicht zulässig, da sich alsdann offenbar geringe Mengen von Aethylschwefelsäure bilden und dadurch der Schwefelgehalt zu niedrig gefunden wird.

Der Verfasser macht schliesslich noch darauf aufmerksam, dass bei der Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum jeder Ueberschuss des letzteren thunlichst zu vermeiden ist. Er empfiehlt weiter, die Filtrate von dem Baryumsulfat einzudampfen, da er hierbei nicht selten die Ausscheidung von gelöst gewesenem Baryumsulfat beobachtete. Alle diejenigen Flüssigkeiten, in welchen vor der Fällung mit Baryumchlorid noch ein wenig Brom vorhanden war, zeigten dieses Verhalten in hohem Grade, so dass die betreffenden Nachfällungen mitunter 0,005—0,020 g an Baryumsulfat betrogen.

Jannasch brachte die Methode bei der Analyse von Zinkblende, Kupferkies und Antimonit mit gutem Erfolg zur Anwendung. Zinkblende wird nur schwierig von Sauerstoffgas angegriffen; dieselbe ist daher als ganz besonders feines Pulver anzuwenden und nach dem Verglimmen der Blende, welches unter ausschliesslicher Bildung von schwefliger Säure erfolgt, ist ein nachträgliches, dreiviertelstündiges, möglichst kräftiges Glühen der Substanz erforderlich. Der im Schiffchen verbleibende Rückstand kann vortheilhaft zur Bestimmung der vorhandenen Metalle verwendet werden.

Kupferkies wird sehr leicht zersetzt; nach 10—15 Minuten langem Erhitzen ist alles Material der Hauptsache nach oxydirt. Zum Schluss glüht man noch kräftig eine halbe bis dreiviertel Stunden in dem Sauerstoffstrom. Neben der Bildung der schwefligen Säure beobachtet man gleichzeitig ölige Tröpfchen, sowie reichliche Mengen von Schwefelsäuredampf, dessen vollständige Condensation man schliesslich zu beobachten hat.

Der Antimonit oxydirt sich ebenfalls sehr leicht im Sauerstoffstrom; es verflüchtigt sich jedoch eine kleine Menge des entstandenen Antimonoxyds. Die milchig getrübe Schwefelsäurelösung wird vor der Fällung filtrirt und mit einer geringen Menge Weinsäure versetzt, um vorhandene Spuren von Antimon bei der Fällung mit Chlorbaryum sicher in Lösung zu halten.

Die Methode gewährt nach Jannasch nicht nur den Vortheil schnell zum Ziele zu führen, sondern auch möglichste Genauigkeit, indem sie die für die Schwefelsäurebestimmung so nachtheilige Gegenwart von Metallsalzen ausschliesst, welche nicht nur von dem Baryumsulfat in mehr oder weniger grösseren Mengen mit niedrigerissen werden, sondern in der Wärme auch lösend auf den Niederschlag einwirken.

Jannasch gedenkt seine Methode auch auf andere Sulfide auszu dehnen und hofft später das unbequeme Bromwasser zweckmässig durch eine concentrirte Lösung von Wasserstoffsuroxyd zu ersetzen.

Zum Nachweis kleiner Mengen von salpetriger Säure hat bekanntlich P. Griess¹⁾ vorgeschlagen, die zu prüfende Flüssigkeit mit Schwefelsäure anzusäuern, mit etwas Sulfanilsäurelösung und hierauf mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung zu versetzen, wobei sich vorhandene salpetrige Säure durch eine rothe Färbung zu erkennen gibt.

Diese Reaction ist nach G. Lunge²⁾ mit dem Uebelstande behaftet, dass sich die Lösung des α -Naphtylamins, selbst bei Anwendung eines ganz weissen Salzes, nach kurzer Zeit dunkel färbt und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüsst. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1:1000 Millionen, die Reaction nur so langsam ein, dass man nicht sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit abkürzen, aber auch dann kann es noch 15—20 Minuten dauern.

1) Diese Zeitschrift 18, 597.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 666; vom Verfasser eingesandt.