Wage brachte. Hätte er das versucht und wäre ihm bekannt gewesen, dass Chlor und Brom aus dem Bleisuperoxyd, wenn es zu hoch erhitzt wird und viel Halogen vorhanden ist, durch Soda nur unvollständig extrahiert wird und, dass man, wie wir in der schon zitierten Arbeit bewiesen haben, freies Alkali nehmen muss, dann würde er sein verschwundenes Halogen in den Bleisuperoxydschiffchen wiedergefunden haben und nicht auch hier zu übereilten Schlussfolgerungen gekommen sein.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

Von

E. Hintz und H. Weber.

Anfangs der neunziger Jahre erfolgten die Abschlüsse auf Lieferung von Pyrit viel häufiger unter Festsetzung der Schmelzmethode zur Gehaltsbestimmung, als dies heute der Fall zu sein pflegt. In dieser Zeit machten wir die Beobachtung, dass bei der Ausführung der Schwefelbestimmungen subjektive Fehler in Erscheinung traten, dass bei gleich sorgfältiger Arbeit der eine Assistent gleichmäßig höhere Werte fand als der andere. Bei Verfolgung aller Arbeitsbedingungen ergab sich, dass die Art, in welcher die Fällung mit Chlorbaryum bewirkt wurde, von Einfluss ist, und erklärten sich durch diese Erkenntnis auch die Differenzen in den Bestimmungsergebnissen verschiedener Laboratorien.

Die damals ausgeführten Versuche sollten also die Fällungsbedingungen für die Schmelzmethode klarstellen, weshalb denselben die Mengenverhältnisse in Bezug auf Chlornatrium und Schwefelsäure zu Grunde gelegt wurden, welche für die Schmelzmethode in Betracht kommen.

In den Parallelversuchen, in welchen anstatt Chlornatrium Chlorammonium zur Anwendung gelangte, ist zwar die absolute Menge des Chlorammoniums eine wesentlich grössere, als sie sich bei der Lunge'schen Methode ergibt; in Anbetracht dessen jedoch, dass bei der Lunge'schen Methode meist in einem geringeren Flüssigkeitsvolumen gefällt wird, dürfte die Konzentration der Lösungen nicht allzu verschieden sein.

I.

300 cc Normalschwefelsäure wurden auf 1000 cc verdünnt.

Aus der Stellung der verdünnten Normalsäure auf kohlen-saures Natron berechnete sich für 50 cc der verdünnten

Säure	α) 1,7378 g BaSO ₄
	β) 1,7393 g «

Die Schwefelsäure mit Natronlauge auf Normal-salzsäure gestellt, deren Gehalt mit Silberlösung bestimmt wurde, ergab für 50 cc der verdünnten Säure

1,7378 g «

50 cc der verdünnten Säure angewandt mit:

- a) 10 g Chlornatrium + 450 cc Wasser + 1 cc konz. Salzsäure + (44 cc¹⁾ Chlorbaryumlösung auf 100 cc verd.) kochend, tropfenweise gefällt, lieferten . . 1,7176 g Baryumsulfat, gereinigt 1,7180 g.
- b) 10 g Chlornatrium + 450 cc Wasser + 1 cc konz. Salzsäure + (44 cc Chlorbaryumlösung auf 100 cc verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten 1,7307 g Baryumsulfat, gereinigt 1,7306 g.
- c) 10 g Chlornatrium + 450 cc Wasser + 1 cc konz. Salzsäure + (55 cc Chlorbaryumlösung auf 100 cc verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten 1,7436 g Baryumsulfat, gereinigt 1,7434 g.
- d) 10 g Chlorammonium + 450 cc Wasser + 1 cc konz. Salzsäure + (44 cc Chlorbaryumlösung auf 100 cc verd.) kochend, tropfenweise gefällt, lieferten . . 1,7138 g Baryumsulfat, gereinigt 1,7144 g.
- e) 10 g Chlorammonium + 450 cc Wasser + 1 cc konz. Salzsäure + (44 cc Chlorbaryumlösung auf 100 cc verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten 1,7219 g Baryumsulfat, gereinigt 1,7212 g.
- f) 10 g Chlorammonium + 450 cc Wasser + 1 cc konz. Salzsäure + (55 cc Chlorbaryumlösung auf 100 cc verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten 1,7331 g Baryumsulfat, gereinigt 1,7335 g.
- g) 10 g Chlorammonium + 450 cc Wasser + 1 cc konz. Salzsäure + (55 cc Chlorbaryumlösung auf 100 cc verd.) kochend, tropfenweise gefällt, lieferten 1,7135 g Baryumsulfat.

Das Filtrat von d), in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze weggeglüht, der Rückstand mit einigen Tropfen

¹⁾ Berechnet 43 cc.

Salzsäure und Wasser aufgenommen, das Ungelöste abfiltriert mit Natriumkarbonat geschmolzen etc. ergab 0,0048 g BaSO₄

Das Filtrat von e) in gleicher Weise behandelt lieferte 0,0078 g <

Das Filtrat von f) in gleicher Weise behandelt lieferte 0,0086 g <

Bekanntlich wird Baryumsulfat beim Glühen mit Ammoniumchlorid unter Bildung von Ammoniumsulfat und Baryumchlorid zersetzt. Das Wegglühen der Ammonsalze müsste daher als unzulässig betrachtet werden, wenn nicht angenommen werden dürfte, dass das gleichzeitig vorhandene Baryumchlorid der Umsetzung entgegenwirkt.

Diese Versuche führten dazu, dass wir die früher von R. Fresenius¹⁾ vorgeschriebene und lange Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeübte Reinigung des geglühten Baryumsulfats mit Salzsäure²⁾ als zwecklos aufgaben, indem, wie wir später erkannten, okkludiertes Chlorbaryum nicht vollständig entfernt und mitgerissenes Natriumsulfat wohl nicht vollständig in Baryumsulfat übergeführt wird.

Weiter wurden wir aber durch diese Versuche veranlasst, allgemein sowohl bei Ausführung der Schmelzmethode, wie der nassen, Lunge-schen Methode bei 0,5 g Einwage die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit 55 cc einer fast siedenden, auf etwa 100 cc verdünnten Lösung von Chlorbaryum (42,4 g kristallisiertes Chlorbaryum auf einen Liter gelöst), zu fällen, mit der Maßgabe, dass die Chlorbaryumlösung in einem Akt unter lebhaftem Umrühren und nicht in dünnem Strahle oder tropfenweise zugegeben wird.

Wir hielten uns für berechtigt, so zu verfahren, weil die Versuche lehrten, dass bei tropfenweisem Zusatz der Chlorbaryumlösung wesentlich zu niedere Resultate erzielt wurden.

Bei Gelegenheit des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin hat E. Hintz³⁾ in der Sitzung der Sektion I am

1) R. Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl., 2, 453.

2) Ausziehen mit Salzsäure, Abdampfen mit einem Tropfen Chlorbaryumlösung und Aufnehmen mit Wasser und einem Tropfen Salzsäure unter Abfiltrieren des Baryumsulfats.

3) V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, Bericht von O. N. Witt und G. Pulvermacher, 1, 385.

6. Juni 1903 im Anschluss an den von J. Nicolle, Paris, im Auftrag von L. Lemaire, Lille, gehaltenen Vortrag über das Thema »Méthode unitaire de dosage du soufre dans les pyrites« über diese Erfahrungen berichtet und auf die Notwendigkeit hingewiesen, die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit einem begrenzten Überschusse einer verdünnten, siedend heissen Chlorbaryumlösung in einem Akt zu fällen, um zu niedrigen Resultaten vorzubeugen. Die zu Grunde liegenden Versuchsergebnisse sind auf direktes Ansuchen wiederholt an Fachgenossen abgegeben worden.

Als G. Lunge die vergleichende Bearbeitung der Schwefelbestimmungsmethoden von Lunge und Silberberger durch die 9. Unterkommission der internationalen Analysenkommission veranlasste, übernahmen wir an Stelle von Th. Wilhelm Fresenius die betreffenden Versuche.

Wir berichteten unter dem 8. Juli 1904 ausschliesslich über die vergleichende Prüfung der Methoden Lunge und Silberberger unter Zugrundelegen des internationalen Pyritmusters. Die betreffenden Ausführungen finden sich in dem von Lunge erstatteten Bericht.¹⁾

Dieser uns am 19. Dezember 1904 im Entwurf vorliegende Bericht, lehrte uns aber, dass ausser der vergleichenden Prüfung der beiden Methoden, auch die Einzelheiten der Ausführungsweise der Lungeschen Methode zur Erörterung gelangten.

Wir hielten es deshalb für angezeigt, in einem ausführlichen Bericht am 3. Februar 1905 Herrn Professor Dr. G. Lunge über unsere Arbeitsweise und über die derselben zu Grunde liegenden, im Eingang dieser Abhandlung erwähnten Versuche zu unterrichten unter Beifügen einiger neuerer im Januar 1905 ausgeführten Versuche, im nachstehenden unter II bis IV aufgenommen. Dieselben können, in kurzer Frist neben laufenden Berufsarbeiten bewerkstelligt, auf erschöpfende Vollständigkeit keinen Anspruch machen, dürften aber vielleicht mit dazu beitragen, die bei der Untersuchung des internationalen Pyritmusters zu Tage getretenen Differenzen erklären zu helfen. Diese Differenzen ergeben sich aus folgender Gruppierung:

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 18, 453 (1905).

Schwefelgehalt in dem internationalen Pyritmuster.**a. Niedere Werte:**

Zürich ¹⁾	Budapest	Paris	Newcastle	Middlesbrough	Mittel
48,41 ‰	48,41 ‰	48,48 ‰	48,33 ‰	48,42 ‰	48,41 ‰

b. Mittlere Werte:

Mailand	Wiesbaden	Charlottenburg	
48,70 ‰	48,79 ‰	48,62 ‰	48,70 ‰

c. Hohe Werte.

Wien ¹⁾	Amsterdam ¹⁾	
49,14 ‰ ²⁾	49,03 ‰	49,08 ‰

Unsere Versuche, deren Mittel in obige Tabelle eingereiht ist, waren in der Weise ausgeführt, in welcher wir seit mehr als 10 Jahren zu arbeiten pflegen. Die betreffenden, nachstehend erläuterten Präzisionierungen sind teilweise im Zusammenarbeiten mit den Laboratorien der chemischen Grossindustrie erfolgt.

a) Die Ausfällung des Eisens nehmen wir vor, indem wir die mäßig warme Flüssigkeit, welche 1 cc konzentrierte Salzsäure enthält, in einer Verdünnung von 250 cc mit 25 cc zehnprozentigem Ammoniak fällen, etwa 15 Minuten auf 60—70° C. erhitzen und filtrieren. Wir bringen also einen etwas grösseren Ammoniaküberschuss zur Anwendung, wie solchen H. S. Pattinson³⁾ neuerdings vorschlägt.

Der ausgewaschene Eisenniederschlag wird getrennt auf einen Schwefelsäuregehalt geprüft, indem man ihn in möglichst wenig Salzsäure auflöst, mit Ammoniak wiederum fällt, das Filtrat zur Verjagung des Ammoniaküberschusses erhitzt, mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbaryum versetzt.

b) Das durch die Waschwasser verdünnte Filtrat von dem Eisenniederschlag dampfen wir vor der Fällung in einer reinen Atmosphäre auf etwa 200 cc ab.

¹⁾ Mittel gezogen, da man annehmen darf, dass an demselben Ort stets gleichmässig gearbeitet worden ist.

²⁾ Da bei Versuch b) nicht völlig aufgeschlossen war, so wurde bei der Ziehung des Mittels dieser nicht mit berücksichtigt.

³⁾ Journal of the soc. of chem. industry 24, 7 (1905).

Es ist natürlich bei dem Abdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit in den Laboratoriumsräumen Vorsicht geboten, damit durch die Aufnahme von schwefliger Säure, Schwefelsäuredämpfen u. s. w. eine Beeinflussung des Resultats sicher vermieden wird.

Die Fällung selbst nehmen wir stets gleichmäßig in einer Verdünnung von 250 cc bei Gegenwart von 1 cc konzentrierter Salzsäure vor, so dass wir in letzterer Hinsicht mit dem von Pattinson neuerdings gemachten Vorschlage übereinstimmen.

c) Die zur Fällung bereite, zum Kochen erhitzte Flüssigkeit versetzen wir mit einer auf 100 cc verdünnten, siedenden Chlorbaryumlösung unter lebhaftem Umrühren rasch in einem Akt, also nicht in dünnem Strahle oder tropfenweise. Der bei der Fällung zur Anwendung gebrachte Chlorbaryumüberschuss entspricht rund $\frac{1}{4}$ der theoretisch notwendigen Menge.

Diese Arbeitsweise, auf Grund der unter I angeführten Versuche aufgenommen, stimmt nicht mit Lunge's Angaben im Taschenbuch für die Sodafabrikation etc., 3. Aufl., 1900, S. 141 überein, indem dort vorgeschrieben ist:

»giesst langsam eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbaryum zu«.

In ähnlicher Weise gibt F. P. Treadwell in seiner Quantitativen Analyse, 3. Aufl., 1905, 2, 258, ausdrücklich an, »tropfenweise unter beständigem Umrühren« zu fällen.

Tropfenweises Füllen, und zwar ein Tropfen per Sekunde, hatte bereits früher T. S. Gladding¹⁾ gefordert, doch hat Lunge nachgewiesen, dass, wenn man die heisse Chlorbaryumlösung in grösseren Portionen etwa innerhalb einer halben Minute zufügt, gegen die Arbeitsweise von Gladding ein wesentlicher Unterschied nicht zu bemerken ist.

Dass unsere Fällungsweise gegenüber dem langsamen Zusatz einen Unterschied bedingt, lehren nicht nur die unter I angeführten Versuche und unser Resultat bei der Untersuchung des internationalen Pyritmusters ($+ 0,29 \%$), sondern vor allem auch die Verhandlungen mit Labora-

¹⁾ Chem. News, 70, 181; vergl. hierzu auch G. Lunge, Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 69 und 1896, S. 453.

toriumsvorständen der chemischen Grossindustrie, welche zum Beispiel aus Treadwell'scher Schule hervorgegangen, an dessen Arbeitsweise festhielten und dabei zu recht erheblichem Minderbefund gelangten.

Zur Klarstellung der Verhältnisse führten wir im Januar 1905 daher noch folgende Versuche aus, zu welchen wir den in unserer Hand verbliebenen Rest des internationalen Pyritmusters verwandten.

Leider mussten wir jedoch mit einer Veränderung desselben rechnen, indem das relativ kleine Schwefelkiesmuster während mehr als 8 Monaten in einer Schieblade aufbewahrt worden war, auf deren Deckplatte Tag für Tag eine Eisenplatte angeheizt wird.

Um die Veränderung festzustellen, führten wir zunächst Versuche aus unter genauer Beibehaltung der Arbeitsweise, welche wir bei der in der Tabelle erwähnten Untersuchung des internationalen Pyritmusters befolgt hatten.

II.

	a.	b.
Schwefel	48,50 ‰	48,48 ‰
Schwefel, im Eisenniederschlag	0,06 ‰	0,02 ‰
Schwefel, im Filtrate ¹⁾	0,05 ‰	0,05 ‰
BaCl ₂ im BaSO ₄ = Schwefel	0,11 ‰	0,13 ‰
Korrigiertes Resultat	48,50 ‰	48,42 ‰

III.

Die nachstehenden Versuche wurden nach Lunge's Vorschrift im Taschenbuch für Sodafabrikation, 3. Aufl. ausgeführt und zwar unter Verwendung von 20 cc zehnpromzentigem Ammoniak ²⁾ und Fällung des Filtrats bei Gegenwart von 1 cc freier Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht.

¹⁾ Die Bestimmung des Schwefels im Filtrate erfolgte hier, wie bei allen späteren Versuchen, durch Abdampfen des Filtrats in einer Platinschale und Aufnehmen des Abdampfungsrückstandes mit Wasser. Bei den Pyritanalysen wurde das geglühte Baryumsulfat zur Entfernung etwaiger Kieselsäure mit einem Tropfen Flusssäure behandelt.

²⁾ Nach Pattinson, statt 25 cc gemäss unserer Gepflogenheit,

Unsere Arbeitsweise (nach II) hatte 48,46 $\frac{0}{0}$ Schwefel ergeben

	a		b	c	
Angewandte Menge der 10-prozentigen Chlorbaryumlösung	20 cc		20 cc	25 cc	
unter Verdünnen auf	—		100 cc	100 cc	
Art der Fällung	langsam		rasch	rasch	
	α $\frac{0}{0}$	β $\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	α $\frac{0}{0}$	β $\frac{0}{0}$
Schwefel	47,86	47,78	48,11	48,42	48,39
Schwefel, im Eisenniederschlag	0,11 ¹⁾	0,12 ¹⁾	0,18 ¹⁾	0 ²⁾	0 ²⁾
Schwefel, im Filtrat	0,13	0,11	0,11	nicht bestimmt	0,10
BaCl ₂ im BaSO ₄ , entsprechend					
Schwefel	0,04	0,03	0,09	0,18	0,18
Korrigiertes Resultat	48,06	47,98	48,31	—	48,31

Die unter III angeführten Versuche beweisen erneut den Einfluss der langsamen oder raschen Fällungsweise, lassen aber die übrigen Unterschiede in der Arbeitsweise als weniger in Betracht kommend erscheinen, vor allem auch den Chlorbaryumüberschuss, wenn derselbe in Verdünnung zur Anwendung gebracht wird.

Eine bisher nicht bekannte Fehlerquelle musste noch bei der langsamen Fällung in Betracht kommen. Uns an die Tatsache erinnernd, dass bei der Ausfällung der Schwefelsäure aus salzsaurer Lösung mittels Chlorbaryums neben Kalium- und Natriumsulfat diese unter Umständen mit niedergerissen werden, prüften wir, ob etwa Ammoniumsulfat in den Baryumsulfatniederschlag eingehen könnte.

IV.

Wir führten zu diesem Zweck die Versuche aus, welche in die Tabelle IV aufgenommen sind.

1) Nicht auf unbedingtes Aufhören der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen, sondern so, dass das Filtrat etwa 450 cc betrug.

2) Das Auswaschen der Eisenniederschläge war rasch beendet.

IV.

	a.	b.
	Fällungsverhältnisse, entsprechend der Vorschrift des Taschenbuchs.	Fällungsverhältnisse, entsprechend unserer Arbeitsweise.
Angewandt:	30 cc Normalschwefelsäure + 2 cc konzentrierte Salzsäure + 40 cc zehnpromzentiges Ammoniak, mit Salzsäure neutralisiert, + 2 cc konzentrierte Salzsäure, auf 500 cc verdünnt und siedend mit 40 cc einer 10-prozentigen siedenden Chlorbaryumlösung ¹⁾ langsam gefällt.	30 cc Normalschwefelsäure + 2 cc konzentrierte Salzsäure, mit Ammoniak neutralisiert, + 2 cc konzentrierte Salzsäure auf 500 cc verdünnt und siedend mit 50 cc einer 10-prozentigen siedenden Chlorbaryumlösung ¹⁾ , die auf 200 cc verdünnt wurde, rasch gefällt.
	Niederschlag setzt sich rascher ab, ist kristallinischer und weniger voluminös und filtriert besser als b.	—
1,5 g des Niederschlags in einer Glasröhre unter Durchleiten eines Luftstroms geglüht.	Liefert ein Sublimat von Ammonsalzen; dasselbe, in Wasser gelöst, gibt mit Chlorbaryum eine geringe Fällung und zwar 2,4 und 3,4 mg Baryumsulfat, bei 2 Niederschlägen verschiedener Darstellung.	Liefert ein Sublimat von Ammonsalzen; dasselbe in Wasser gelöst, gibt mit Chlorbaryum keine Fällung; erst nach längerem Stehen zeigten sich Spuren von ausgeschiedenem Baryumsulfat.

1) Erforderlich waren etwa 36,6 cc zehnpromzentige Chlorbaryumlösung.

Aus denselben folgt, dass unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen das Baryumsulfat bei langsamer Fällung etwas Ammoniumsulfat mit niederreisst, dessen Schwefelsäure bei dem Glühen entweicht und sich der Bestimmung entzieht.

Man steht also bei der Bestimmung des Schwefels im Pyrit recht komplizierten Verhältnissen gegenüber. In Betracht kommen wird die Steigerung der Löslichkeit des Baryumsulfats durch Chlorammonium, die Fähigkeit des Baryumsulfats um so mehr Chlorbaryum einzuschliessen, je grösser der Chlorbaryumüberschuss ist, und je rascher die Fällung vorgenommen wird, die Neigung des Ammoniumsulfats bei langsamer Fällung mit in den Baryumsulfatniederschlag einzugehen.¹⁾

Diese sämtlichen Versuche hatten wir in einem zusammenfassenden Bericht am 3. Februar 1905 Herrn Professor Dr. G. Lunge mitgeteilt mit dem Hinzufügen, dass wir der Anschauung seien, dass unsere Arbeitsweise durch Kompensation von Fehlern richtige, der Wahrheit nahe kommende Resultate liefert.

Herr Prof. Dr. G. Lunge teilt uns nun neuerdings mit, dass er unsere Beobachtungen bestätigen könne, und dass er demnächst mit R. Stierlin über seine Versuche berichten werde.

Im Hinblick darauf, dass bei der täglichen Vornahme von Schiedsanalysen eine sehr erhebliche Verantwortung auf uns lastet, haben wir die folgenden Versuche unter Anwendung von Schwefelsäure einerseits und Schwefelsäure und Eisenchlorid andererseits durchgeführt und dabei dem Zweck entsprechend stets die Verhältnisse der Pyritanalyse eingehalten. Zur Erzielung grösserer Genauigkeit wurde die angewandte, verdünnte Schwefelsäure nicht abgemessen, sondern abgewogen.

Der Gehalt derselben war in folgender Weise bestimmt worden. Zu einer abgewogenen Menge der Schwefelsäure wurde eine abgewogene Menge von reinem kohlenurem Natron gegeben, sodass ein kleiner Teil des letzteren unzersetzt blieb, der alsdann mit $\frac{1}{5}$ Normalsäure titrimetrisch zurückbestimmt wurde. Ausserdem wurden noch gewogene Mengen der Schwefelsäure mit $\frac{1}{5}$ Normallauge titriert, die dann auf eine gewogene Menge Normalsalzsäure eingestellt wurde.

¹⁾ Das Baryumsulfat wird wohl immer geringe Mengen von Chlorbaryum, Chlorammonium und Ammoniumsulfat okkludieren, aber hauptsächlich immer diejenigen Verbindungen, welche im Momente seiner Bildung vorwalten.

Der Gehalt der letzteren wurde schliesslich durch Fällung gewogener Mengen mit Silberlösung bestimmt.

50 g Schwefelsäure entsprachen nach der Stellung auf kohlensaures Natron 1,7370 g BaSO₄
und nach der indirekten Stellung auf Normalsalzsäure 1,7377 g BaSO₄.

In dem gewogenen Baryumsulfat haben wir, wie auch bei den früheren Versuchen, das Chlor durch Schmelzen mit Natriumkarbonat etc. bestimmt und als Chlorbaryum in Abzug gebracht. Die Zulässigkeit dieser Korrektur bestätigen neuerdings G. A. Hulett und L. H. Duschak¹⁾, sofern bei dem Einäschern des Filters Vorsicht beobachtet und das Chlorbaryum enthaltende Baryumsulfat nicht über Rotglühhitze (etwa 700° C.) erhitzt wird.

V.

50 g verdünnte Schwefelsäure, entsprechend 1,7373 g BaSO₄, lieferten:

	a. Arbeitsweise, entsprechend der Vorschrift des Taschenbuchs, bezüglich des Chlor- baryumzusatzes siehe die betreffende Rubrik.						b. Unsere Arbeitsweise	
	mit 20 cc 10-prozentigem Ammoniak ver- setzt, mit Salzsäure neutralisiert, nach dem Hinzufügen von 1 cc konzentrierter Salzsäure, auf 350 cc verdünnt.						mit 1 cc konzen- trierter Salz- säure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert, nach dem Hin- zufügen von 1 cc konzentrierter Salzsäure auf 250 cc verdünnt.	
mit 10-prozentiger Chlorbaryumlösung	20 cc langsam gefällt (30—40 Sekunden) <i>α</i>		20 cc rasch gefällt <i>β</i>		25 cc rasch gefällt <i>γ</i>		25 cc auf 100 cc verdünnt rasch gefällt	
BaSO ₄	g 1,7128	g 1,7121	g 1,7325	g 1,7337	g 1,7375	g 1,7370	g 1,7358	g 1,7328
im Filtrate BaSO ₄ .	0,0016	0,0012	0,0011	0,0010	0,0007	0,0012	0,0003	0,0007
BaCl ₂ im BaSO ₄ .	0,0005	0,0005	0,0024	0,0030	0,0039	0,0053	0,0012	0,0005
Korrigiertes Resultat	1,7141	1,7128	1,7312	1,7317	1,7343	1,7329	1,7349	1,7330

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **40**, 217. — Vergl. auch Th. W. Richards · Proc. Amer. Acad. Sci. **26**, 258.

VI.

Eingewogene Mengen verdünnter Schwefelsäure wurden mit einer dem Eisengehalt des Pyrits entsprechenden Menge Eisenchlorid versetzt.

Alle Einwägen sind auf 50 g verdünnte Schwefelsäure, welche 1,7373 g Baryumsulfat ergeben sollten, reduziert.

Gefunden wurde, nach Lunge mit 20 cc 10prozentigem Ammoniak gefällt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert, 1 cc konzentrierte Salzsäure zugefügt und in einer Verdünnung von etwa 450 cc gefällt.

10-prozentige Chlorbaryum- lösung	20 cc langsam gefällt (1/2 Minute)		20 cc langsam gefällt (2 1/2 Minuten)		20 cc rasch gefällt		25 cc auf 100 cc verdünnt, rasch gefällt		
	a.		b.		c.		d.		
	g	g	g	g	g	g	g	g	g
BaSO ₄ ¹⁾ . . .	1,7183	1,7200	1,7150	1,7183	1,7420	1,7313	1,7358	1,7370	1,7352
im Filtrate									
BaSO ₄ . . .	0,0015	0,0019	0,0010	0,0003	0,0021	0,0012	nicht bestimmt	0,0005	0,0012
BaCl ₂ im									
BaSO ₄ . . .	0,0004	0,0011	0,0007	0,0008	0,0067	0,0022	0,0033	0,0040	0,0042
Korrigiertes									
Resultat	1,7194	1,7208	1,7153	1,7178	1,7374	1,7303	—	1,7335	1,7322

Aus allen unter V und VI angeführten Versuchen folgt, dass die Ableitung des Analysenresultats aus dem direkt gewogenen Barytniederschlag weit richtiger ist bei rascher, als bei langsamer Fällung des Baryumsulfats mittels Chlorbaryums; es lässt sich also auch auf Grund dieser Versuche gegen die von uns bei Schiedsanalysen befolgte Arbeitsweise nichts einwenden.

Wir möchten schliesslich nach unseren heutigen Erfahrungen folgende nicht wesentlich verschiedene Arbeitsweise für den praktischen Gebrauch als zweckmässigste vorschlagen. Bei derselben ist von einem Abdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit Abstand genommen, weil

¹⁾ Im Eisenniederschlage gefundene kleine Mengen sind dem Hauptniederschlage zuaddiert.

dieses immerhin die Gefahr in sich schliesst, dass möglicher Weise bei durch schweflige Säure oder Schwefelsäure verunreinigter Laboratoriumsluft eine Aufnahme dieser Körper und dadurch eine Beeinflussung des Resultates stattfinden könnte.

Man übergiesst 0,5 g Schwefelkies mit 10 cc einer Mischung von 3 Teilen Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht und 1 Teil Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht, lässt die Einwirkung anfangs in der Kälte vor sich gehen und den Aufschluss zuletzt auf kochendem Wasserbade sich vollenden. Hierauf spült man die Lösung in eine Porzellanschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit 5 cc konzentrierter Salzsäure und dampft nochmals ein. Den Abdampfungsrückstand nimmt man mit 1 cc Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht und etwa 100 cc heissem Wasser auf, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht den ungelöst bleibenden Rückstand anfangs mit kaltem, zuletzt mit heissem Wasser aus. Man versetzt das Filtrat, das etwas über 150 cc beträgt, in der Wärme mit 20 cc 10-prozentigem Ammoniak und erhitzt etwa 15 Minuten auf ungefähr 70° C. Der Eisenhydroxydniederschlag wird abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein Volumen von etwa 450 cc erreicht ist. Filtrat und Waschwasser werden nach Zusatz von etwas Methylorange mit Salzsäure neutralisiert, mit 1 cc Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht im Überschuss versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man fällt nun die Lösung mit 24 cc einer 10-prozentigen Chlorbaryumlösung, die man auf 100 cc verdünnt und gleichfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Chlorbaryumlösung unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in einem Akt zugibt.

Der ausgewaschene Eisenniederschlag wird vom Filter gespritzt, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung in der Wärme mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden erhitzt, bis der grösste Teil des freien Ammoniaks verjagt ist, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit etwas Chlorbaryumlösung versetzt. Ergibt sich hierbei noch eine geringe Abscheidung von Baryumsulfat, so wird dieselbe mit der Hauptmenge des Niederschlags vereinigt.

Der Baryumsulfatniederschlag wird abfiltriert, zuerst durch dreimalige Dekantation mit siedendem Wasser, dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen.

Vergleichende Versuche, welche wir bei der Untersuchung von Schwefelkiesen vorgenommen haben, gaben folgende Resultate ohne Korrekturen:

	Assistent I.		Assistent II.	
	unter Abdampfen	direkt gefällt	unter Abdampfen	direkt gefällt
Probe I Schwefel	48,32 $\frac{0}{0}$	48,25 $\frac{0}{0}$	48,20 $\frac{0}{0}$	48,15 $\frac{0}{0}$
Probe II Schwefel	48,56 $\frac{0}{0}$	48,62 $\frac{0}{0}$	—	48,41 $\frac{0}{0}$

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Von Büchern auf physikalisch-chemischem, beziehungsweise elektrochemischem Gebiete ist wiederum eine Reihe erschienen. Vor allem sei die neue (dritte) Auflage der Landolt-Börnstein'schen Physikalisch-chemischen Tabellen¹⁾ genannt, die von Börnstein und Meyerhoffer bearbeitet ist.

Das bekannte Werk ist gegen die vorige Auflage sehr wesentlich erweitert und hat trotzdem eine handlichere Form wie früher. Es bietet wohl alle wesentlichen physikalisch-chemischen Daten in übersichtlicher und leicht aufzufindender Weise und kann nur aufs wärmste empfohlen werden.

Ich hebe weiter die in Form von sieben Vorlesungen erschienene Thermodynamik technischer Gasreaktionen von F. Haber²⁾ hervor. In derselben sind diese Gasreaktionen übersichtlich und allgemein interessant theoretisch behandelt und in vielen Fällen die einschläglichen Untersuchungsmethoden eingehend besprochen; so handelt zum Beispiel eine ganze Vorlesung von der Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase.

¹⁾ Berlin 1905, Julius Springer.

²⁾ München und Berlin 1905, Verlag von R. Oldenbourg.