

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

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

Von

W. Fresenius.

Die Anwendung des Schwefelwasserstoffes auf trockenem Wege ist in der analytischen Chemie bis jetzt nur eine sehr geringe. Sie beschränkt sich auf wenige Trennungsmethoden, welche entweder darauf beruhen, dass von den beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom gebildeten Schwefelmetallen eines flüchtig ist und die anderen nicht, oder eines von Säuren nicht angegriffen wird, während die anderen sich auflösen.

A. d. Carnot*) schlägt nun die Behandlung mit trockenem Schwefelwasserstoff in der Glühhitze noch für eine ganze Reihe von anderen Fällen vor. Er leitet den mit Wasser gewaschenen und dann mit Chlorkalcium wieder getrockneten Schwefelwasserstoff in einen bedeckten Porzellantiegel, in dem sich die zu behandelnde Substanz befindet, und erhitzt denselben mit einer Bunsen'schen Lampe, verfährt also genau in der Weise, welche bei Glühungen im Wasserstoffstrom allgemein üblich ist.

Es ist ihm gelungen auf diese Art aus den Oxyden und den Salzen mit flüchtigen Säuren so reine Schwefelverbindungen von Mangan, Nickel, Zink, Silber, Blei, Wismuth und Antimon herzustellen, dass er dieselben als Bestimmungsformen empfiehlt. Beim Eisen und Kupfer musste er, um reine Schwefelverbindungen zu erhalten, zuletzt noch einige Zeit im Wasserstoffstrom erhitzen, weil sonst der Substanz etwas Schwefel beigemischt war. Eine bestimmte Schwefelverbindung des Kobalts zu erhalten gelang ihm auf diesem Wege nicht. Nach dem Verfasser soll die Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in den meisten Fällen dem gebräuchlichen Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom vorzuziehen sein. Auch zum Aufschliessen der von Säuren kaum angreifbaren Zinnasche, zur Trennung von Zinn und Wolfram und zur Analyse von Molybdänverbindungen, welche dabei in Salzsäure schwerlösliches Schwefelmolybdän liefern, empfiehlt er das Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom.

*) Compt. rend. 89, 167.

Nähere Einzelheiten und Beleganalysen gibt der Verfasser in dieser vorläufigen Mittheilung noch nicht.

Eine Zeitmethode zur Bestimmung hoher Schmelzpunkte, besonders solcher von Metallsalzen, hat Thomas Carnelley*) angegeben. Sie beruht auf folgender von dem Verfasser durch eine ganze Reihe von Versuchen bewiesenen Thatsache:

Wenn man drei Substanzen von verschiedenem Schmelzpunkte in kleinen Proben auf einem kalten Eisenblocke in eine Muffel von sehr hoher aber constanter Temperatur bringt, so werden sie zu verschiedenen Zeiten schmelzen; jede in dem Momente, in welchem sich der Eisenblock bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt hat. Je höher die Temperatur der Muffel ist, um so schneller werden diese Punkte erreicht sein. Demnach werden auch die Längen der Zeiträume, die von dem Schmelzmoment des ersten Körpers bis zu den Schmelzmomenten des zweiten und dritten Körpers verfiessen, mit der Temperatur variiren, aber das Verhältniss dieser beiden Zeiträume zu einander ist für dieselben 3 Körper constant, einerlei wie hoch die Temperatur ist (nur muss sie beträchtlich höher sein, als der höchste der 3 Schmelzpunkte).

Bei der Ausführung der Versuche benutzte der Verfasser einen parallelepipedischen Block von Schmiedeeisen (von 50 g Gewicht), welcher so ausgehöhlt war, dass er einen vorn offenen Kasten bildete, dessen Innenwände den äusseren parallel liefen. Nur die innere Bodenfläche, auf welche die etwa 0,5 mg betragenden Proben zu liegen kamen, war etwas nach vorn geneigt, so dass jede Probe, sobald sie geschmolzen war, nach vorn ablaufen musste und nicht in Berührung mit den anderen kommen konnte. Der beschickte Block ward in einen heissen Fletcher'schen Gasmuffelofen eingeführt und die Oeffnung der Muffel bis auf ein kleines Beobachtungsloch geschlossen. Nun verfolgte der Verf. den ganzen Vorgang der Zeit nach und notirte genau die Momente, in welchen die Proben eben völlig geschmolzen waren. Vor jeder neuen Beobachtung wurde der Eisenblock namentlich auf der inneren Bodenfläche sorgfältig gereinigt.

Um nun die bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Substanzen erhaltenen Resultate vergleichen zu können, muss man sie auf ein gemeinsames Maass reduciren.

*) Journal of the chem. soc. [ser. 2] **16**, 365.