

Die Beantwortung dieser Frage mögen folgende Betrachtungen erleichtern.

Geleitet vom ganz allgemeinen Standpunkt analytischer Bestimmungen muß zugegeben werden, daß Differenzmethoden umso schwankendere Resultate ergeben werden, je kleiner die zu ermittelnde Differenz ist, und je größer die Anzahl der hierzu nötigen analytischen Bestimmungen wird. — Die Schattenseiten der Differenzmethode treten im gegebenen Falle besonders hervor, denn einerseits beträgt die Differenz $a-b$ selten mehr als 1% vom Gewicht des Röstgutes, anderseits müssen in vielen Fällen vier oder fünf analytische Bestimmungen zur Ermittlung dieser Differenz ausgeführt werden.

Was weiter gegen die Differenzbestimmung des wie oben definierten „schädlichen“ Schwefels spricht, ist der Umstand, daß wir über den bei der Röstung resultierenden Sulfatisierungsgrad des Bleies und der Magnesia noch recht im Unklaren sind. — Die Bildung von Bleisulfat kann beispielsweise durch einen Quarzgehalt der Blende herabgedrückt werden, indem sich Bleisilikat bildet. Was Magnesiumsulfat anbetrifft, so ist dessen Beständigkeit bei der in Röstöfen erzielbaren Temperatur noch sehr fraglich.

Man hat nun diese beiden bei der Differenzbestimmung des schädlichen Schwefels in Betracht kommenden Fehlerquellen dadurch zu umgehen gesucht, daß man den als Sulfate wirklich vorhandenen Schwefel durch gewisse Lösungsmittel auszieht und direkt bestimmt und ihn dann vom Totschwefel abzieht.

Als Lösungsmittel für Sulfate könnten sowohl essigsaures Ammonium in essigsaurer Lösung, als auch Salzsäure (bei Luftabschluß zur Verhütung der Oxydation des frei werdenden Schwefelwasserstoffs) dienen, doch stoßen wir hierbei auf neue Schwierigkeiten. Denn wenn auch angenommen werden kann, daß Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$) in essigsaurem Ammonium löslich ist, so sind wir über den Erfolg des Extraktionsverfahrens in bezug auf hocherhitztes wasserfreies Calciumsulfat noch wenig unterrichtet. Bei Anwendung von Salzsäure als Extraktionsmittel tritt ein anderer Übelstand hervor, indem das durch heiße Salzsäure gelöste Bleisulfat beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen wird und daher der Bestimmung entgeht. — Bei Anwendung dieses Verfahrens, sei es die Extraktion mittels Ammoniumacetat, sei es mittels Salzsäure, geht auch das im Röstgut vorhandene Zinksulfat in Lösung über, muß also separat dadurch bestimmt werden, daß man eine nicht zu geringe Menge geröstete Blende mit Wasser auszieht, das in Lösung übergegangene Zink bestimmt und als Schwefel in Rechnung zieht.

Bezeichnet man mit f den extrahierten Sulfatschwefel, so ergibt sich der Gehalt an „schädlichem“ Schwefel aus der Formel $c = a - (f - d)$.

Aus den obigen Betrachtungen wird sich ergeben, daß eine exakte Bestimmung des „schädlichen“ Schwefels auf mancherlei Schwierigkeiten stößt, doch können dieselben dadurch umgangen werden, daß man den schädlichen Schwefel nicht nach einer der beiden erwähnten Differenzmethoden, sondern durch direkte Bestimmung des Zinksulfatschwefels (d) und des Sulfidschwefels (e), also aus der Summe $d + e$ in folgender Weise ermittelt:

Zinksulfatschwefel. Man extrahiert in einem $\frac{1}{4}$ l-Kolben 25 g des Röstgutes mit warmem Wasser, füllt nach dem Erkalten mit Wasser auf, filtriert und bestimmt in 200 ccm des Filtrats das Zink (plus eventuell mitgelöstes Cadmium) nach der Schaffner'schen Methode. — 65,4 Teile Zink entsprechen 32,06 Teilen Schwefel als Zinksulfat vorhanden.

Sulfidschwefel. 2–3 g Röstgut werden nach V. Hassreidter und P. Van Zuylen (Bull. Soc. chim. Belgique 18, 11. 12.)*) mittels Zinnchlorür-Salzsäure (30 g chem. rein Zinn in 1 l Salzsäure 1.19 gelöst) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben kochend gelöst und der quantitativ in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch eine mit 30–40 ccm Bromsalzsäure beschickte Zehnkugelhöhre geleitet, wobei die Umsetzung in Schwefelsäure stattfindet.

Bromsalzsäure ist dem Wasserstoffsuperoxyd vorzuziehen, weil erstere gestattet, den Verlauf der Oxydation im Zehnkugelhöhre, die sich durch allmähliche Entfärbung des Oxydationsmittels kundgibt, zu verfolgen, und man daher stets in die Lage gesetzt ist, zu erkennen, ob das Oxydationsmittel im Überschuß vorhanden war. — Nach Entfernung des überschüssigen Broms und annähernde Neutralisation der Salzsäure mittels Natriumcarbonat, wird die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid gefällt,

Abgesehen davon, daß wir durch die eben kurz beschriebenen Bestimmungen des Zinksulfat- und Sulfidschwefels in die Lage gesetzt sind, den für den Zinkhüttenmann schädlichen Schwefel in exakter und verhältnismäßig rasch auszuführender Weise zu bestimmen, hat die getrennte Bestimmung dieser Schwefelverbindungen noch den Vorteil, daß sie dem Rösthüttenmann gewisse Fingerzeige gibt, ob und wie er seine Röstung abzuändern hätte. — Ein hoher Prozentgehalt an Zinksulfatschwefel besagt z. B., daß die Temperatur auf der letzten Etage nicht hoch genug ist, oder daß zuviel Luft in den Ofen tritt; ein hoher Prozentsatz an Sulfidschwefel würde darauf hindeuten, daß lokale Schmelzung von Sulfiden stattgefunden habe (welche später äußerst schwer zu entschwefeln sind), daß das Röstgut nicht genügend durchgearbeitet wurde, oder daß Luftmangel im Ofen herrscht. — Also auch vom rein praktischen Standpunkt dürften die oben vorgeschlagenen getrennten Bestimmungsmethoden einigen Wert haben.

Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Trioxymethylen).

Von Dr. ERNST RÜST-St. Gallen, Schweiz.

(Eingeg. d. 28./12. 1905.)

Die Bestimmung des sog. festen Formaldehyds nach der Wasserstoffsuperoxydmethode zeigt, sowohl in der von Blank und Finkenbeiner¹⁾ angegebenen, als auch in der von Wolff²⁾ modi-

*) S. auch diese Z. 18, (R) 1777 (1905).

¹⁾ Berl. Berichte 31, 2979 (1898).

²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1900, 78.

fizierten Form, im technischen Laboratorium verschiedene Übelstände. Erstens müssen die nötigen Normallösungen besonders hergestellt werden, zweitens sind kleinere Ablesungsfehler von großem Einflusse auf das Endresultat (bei Blank und Finkenbeiner entspricht $\frac{1}{10}$ ccm ca. 0,6% bei Wolff sogar ca. 3%) und drittens ist der Farbumschlag bei Anwendung von Lakmus oder Methylorange nicht besonders scharf. Um diesen Übelständen, die in einem Laboratorium, wo nur hier und da Formaldehydanalysen ausgeführt werden, sich besonders bemerkbar machen, zu begegnen, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das größere Substanzmengen, $\frac{1}{1}$ Normallösungen und Phenolphthalein anwenden läßt. Die Vorschrift lautet:

In einen ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyer mit aufgesetztem Trichter wird aus einem Wäggläschen ca. 1,9–2,0 g des fein pulverisierten Trioxymethylens gebracht. Hierauf wird aus einer Bürette (von mindestens 75 ccm Inhalt) ca. 70 ccm Normallauge zugegeben, wobei gleichzeitig das an dem Trichter haftende Trioxymethylen in den Kolben gespült wird. Nach kurzem Umschütteln löst sich der Kolbeninhalt. Jetzt wird im Verlaufe einer Stunde ca. 9–10 g reines 30%iges, säurefreies Wasserstoffsperoxyd („Perhydrol Merck“) zugefügt, erst in kleinen Portionen und längeren Zwischenräumen, damit keine zu starke Erwärmung und heftiges Schäumen auftritt, später in etwas größerer Menge und schneller. Nach zweistündigem Stehen setzt man den Erlenmeyer (immer mit aufgesetztem Trichter) auf ein Drahtnetz und erwärmt erst vorsichtig und schließlich bis zum Sieden, damit alles überschüssige Wasserstoffsperoxyd zersetzt wird, da dasselbe bei der nachfolgenden Titration das Phenolphthalein zerstören würde. Jetzt nimmt man den mit Wasser gut abgespülten Trichter weg, gibt 1–2 Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung zu, versetzt mit Normal-schwefelsäure in geringem Überschuß und titriert mit Normallauge zurück. (Die Lauge wird aus der am Anfang benutzten Bürette zugegeben, die man dann nur am Anfang und Schluß des Versuches abzulesen hat; damit vermeidet man einen doppelten Ablesungsfehler.) 1 ccm Normallauge entspricht 0,03 g CH_2O .

Auf einen allfälligen Alkali- oder Säuregehalt der Pastillen prüft man erst qualitativ, indem man eine Pastille in siedendem Wasser löst und dann etwas Phenolphthalein zusetzt. Falls sich dieses nicht rötet, gibt man einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n. Alkali, um durch die eintretende Rotfärbung auch die Abwesenheit von Säure festzustellen. Sollte man Alkali oder Säure finden, so müssen sie titrimetrisch bestimmt und bei der Berechnung des Formaldehydgehaltes in Berücksichtigung gezogen werden.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich die verschiedenen Sorten Formaldehydpastillen nicht nur durch den Formaldehydgehalt, sondern auch durch die Menge von kohligen Substanzen, die sich beim Verdampfen bilden, unterscheiden. Ob und inwieweit das der Fall ist, erfährt man, wenn man eine Pastille bei gelinder Wärme in einer Platinschale anzündet und dann von selbst weiter abbrennen läßt.

Chemisches Laboratorium des Kantons St. Gallen.

Essigsäure Gold-Doppelsalze. Kristallisiertes Aurylhydroxyd-Baryum.

Aus dem Laboratorium der Versuchsstation der deutschen Gold- und Silberscheidanstalt vorm. Röfäler in Frankfurt a. M.

Von Dr. F. WEIGAND-Frankfurt a. M.

(Eingeg. d. 28./12. 1905.)

Eisessig löst bei anhaltendem Kochen wesentliche Mengen von Goldhydroxyd. Versuche, aus einer solchen Lösung essigsaures Gold abzuscheiden, führten zu keinem positiven Ergebnis, was ja auch bei dem ausgesprochenen Säurecharakter des Goldoxydhydrates kaum zu erwarten war. Behandelt man dagegen die durch Fällen von Goldchloridlösungen mit Baryum, Calcium und Strontiumhydroxyd zuerst von Figuié dargestellten Erdalkali-Goldoxydverbindungen in noch feuchtem Zustande mit kochendem Eisessig, so erhält man eine schwachhellgrüne Lösung, aus welcher sich beim Erkalten in guter Ausbeute schön ausgebildete, glänzende Kristalle ausscheiden. Abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig nachgewaschen und zwischen Fließpapier abgepreßt, liefern die lufttrockenen Substanzen bei der Analyse Zahlen, welche diese Salze aus einem Atom Erdalkalimetall, 2 Atomen Gold und 8 Molekülen Essigsäure, teils mit, teils ohne Kristallwasser, bestehend charakterisieren. Analog den Figuié'schen Erdalkali-Goldoxydverbindungen lassen sich solche von Magnesium, Blei und Zink herstellen, aus denen durch die gleiche Behandlung die entsprechenden essigsauren Golddoppelsalze gewonnen werden können. Die unten angeführten Analysenwerte, welche an der quantitativen Zusammensetzung keinen Zweifel lassen, führen zu der Annahme, daß hier normale Doppelsalze von essigsaurem Gold mit den Acetaten von Ba, Sr, Ca, Mg und Pb vorliegen, was mit organischen Säuren keine, wohl aber in den Bonsdorf'schen Chlor- und Bromdoppelsalzen eine Analogie besitzt. Die Aurate von Kalium und Natrium sind einer gleichen Umsetzung mit Essigsäure nicht fähig, sondern erleiden dabei eine vollständige Zersetzung unter Ausscheidung von Goldhydroxyd. Die essigsauren Golddoppelsalze sind sämtlich mit neutraler Reaktion in Wasser löslich, doch tritt nach mehrstündigem Stehen Zersetzung ein. In organischen Lösungsmitteln lösen sie sich nicht, resp. nur im Verhältnis eines ev. Wassergehaltes derselben. Bei gestörter Kristallisation erhält man die Salze als rein weißes Kristallpulver, während die sich bei ruhigem Erkalten bildenden Kristalle fast farblos sind und bis 5 mm Größe erreichen. Auf dem Platinspatel erhitzt, verflüchtigt sich das Gold teilweise in Form eines roten Rauches. Die sehr große Kristallisationsfähigkeit aus Eisessig sowohl, als auch die Luftbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (die nach 2 Jahren wiederholte Analyse des Strontiumdoppelsalzes derselben Herstellung zeigte genau denselben Au-Gehalt) lassen diese Salze für die Atomgewichtsbestimmung des Goldes in erster Linie geeignet erscheinen.

Bei der Fällung des Goldoxydbaryts hatten sich nach dessen Absaugen in dem klaren Filtrat nach längerem Stehen kleine, gelbgrüne Kristalle