

Kritische Studien über die Sulfidschwefelbestimmungsmethoden.

Von

Leo P. Marchlewski.

Die Existenz sehr vieler Methoden zur Bestimmung des Sulfidschwefels scheint dafür zu sprechen, dass im Allgemeinen keine Methode sich einen weiteren Anwendungskreis erworben hat.

Es gibt zwar einige Methoden, die, was Genauigkeit anbetrifft, gar keine Opposition finden; es wird ihnen dann aber eine Reihe von Ungelegenheiten vorgeworfen, die rein praktischer Natur sind und die allgemeine Verbreitung verhindern. Schliesslich gibt es auch solche Methoden, die noch nicht häufig genug angewandt werden und deren Leistungsfähigkeit in weiteren Kreisen wenig bekannt ist.

Dieser Thatsachenbestand machte es nöthig, die vielen vorgeschlagenen Methoden einem kritischen Studium zu unterwerfen.

Es konnten in der vorliegenden Arbeit natürlich nicht alle in der Litteratur bekannten Sulfidbestimmungsmethoden untersucht werden, weder die Zeit noch die Arbeitskraft eines einzigen Experimentators würde dazu genügen, immerhin glaube ich die wichtigsten, bis zum Jahre 1892 erschienenen Methoden und die verschiedenen Typen derselben nicht übersehen zu haben.

Indirecte Methoden.

Bei diesen Methoden wird der Sulfidschwefel zu Schwefelsäure oxydirt und diese sammt der Schwefelsäure, die neben dem Sulfid im Material vorlag, durch Fällung mit Baryumchlorid als Baryumsulfat bestimmt. In einer anderen Portion zersetzt man das Sulfid durch Salzsäure, entfernt den Schwefelwasserstoff durch anhaltendes Kochen und fällt dann die »Sulfatschwefelsäure« auf gewöhnliche Art.

Ein auch nur oberflächlicher Vergleich der directen mit den indirecten Methoden führt unbedingt zu dem Schluss, dass die ersteren, was Zeit der Ausführung anbetrifft, die letzteren übertreffen, besonders in den Fällen, wo es auf die Kenntniss des Sulfatschwefels nicht sehr ankommt. Dennoch schien es mir von Wichtigkeit zu sein, auch die indirecten Methoden einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen und zwar nicht nur aus dem Grunde, weil in der Praxis diese Methoden noch häufig ausgeführt werden, sondern auch deswegen, weil die directen Methoden heute noch, wenn nicht entschiedene Gegner, so doch misstrauische Chemiker finden.

Der Vergleich der verschiedenen Methoden wurde an einem äusserst fein pulverisirten Witkowitz Schlackencement ausgeführt. Der Sulfidgehalt desselben wurde auf zwei vollkommen sicheren Wegen ermittelt, nämlich einmal durch Oxydation mit Königswasser, also auf indirectem Wege, und dann jodometrisch, durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Oxydation des letzteren durch $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung auf directem Wege.

Die beiden angeführten Methoden können als »absolut« angenommen werden. Von der ersten kann man das wenigstens, gestützt auf zahlreiche Untersuchungen der verschiedensten Forscher, ohne Zögern behaupten. Der zweiten Methode schenkt man nicht das gleiche Vertrauen, aber, wie ich glaube und was ich zu beweisen habe, mit Unrecht.

Die Oxydation des Sulfidschwefels mit Königswasser wurde in ganz analoger Weise, wie es Lunge für die Bestimmung des Schwefels in Pyriten empfiehlt, ausgeführt. Die Substanz wurde in eine tiefe Porzellanschale abgewogen, diese mit einem Uhrglase bedeckt und nun schnell die nöthige Menge Königswasser hineingebracht. Nachdem die stürmische Reaction vorbei war, wurde die Schale, ohne übrigens das Uhrglas herunterzunehmen, auf dem Wasserbade erhitzt, und zwar so lange, bis die Gasentwicklung vorbei war; nun konnte das Uhrglas fortgenommen und die Flüssigkeit vollkommen verjagt werden. Der Trockenrückstand wurde alsdann mit Salzsäure übergossen und wieder zur Trockne gedampft. Das Eindampfen mit Salzsäure, welches die Zersetzung der Nitate zum Zwecke hat, wurde noch zweimal wiederholt. Der von Salpetersäure befreite Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen und dann einerseits die Sesquioxyde mit einem Ueberschuss an Ammoniak, andererseits das Calcium durch Ammoncarbonat gefällt. Die Schale

kam danach (bedeckt) noch für kurze Zeit auf das Wasserbad, um etwa vorhandenes Bicarbonat zu zersetzen. Schliesslich wurde der Niederschlag (Sesquioxyde und Calciumcarbonat) abfiltrirt, das Filtrat auf ein kleineres Volumen gebracht, angesäuert und die Schwefelsäure in der Siedehitze auf bekannte Weise mit zehnprocentiger Baryumchloridlösung gefällt.

Bei der Ausführung der Oxydation auf die eben beschriebene Weise war jedoch die volle Sicherheit nicht gegeben, ob sich nicht im Momente des Zusatzes des Säuregemisches zu der Substanz kleine Mengen von Schwefelwasserstoff (durch Verflüchtigung) der Wirkung der oxydirenden Oxyde respective Oxychloride entzögen. Es wurden daher zwei Proben in einem kleinen Apparat oxydirt, in welchem Verluste an Schwefelwasserstoff gänzlich ausgeschlossen waren. Derselbe bestand aus einem kleinen Erlenmeyerkölbchen, von ungefähr 250 cc Inhalt, das mit einem eingeschliffenen, hohlen Stopfen versehen war. Durch letzteren gingen ein kleines Absorptionsröhrchen und ein Scheidetrichter mit weitem Ausflussrohr. Die Substanz wurde in das ganz trockene Kölbchen aus einer Kugelhöhre eingewogen, mit wenig Wasser befeuchtet und dann durch den Scheidetrichter plötzlich, unter Umschwenken, das Säuregemisch zugelassen. Das Absorptionsgefäss war vor dem Anfange des Versuches mit stark alkalischem Wasserstoffsperoxyd beschickt. Nachdem die erste Reaction vorüber war, wurde auf dem Wasserbade bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure erhitzt, dann der Inhalt der Absorptionsröhre in den Kolben gebracht, die Röhre, sowie auch die anderen Theile des Glasstopfens sorgfältig mit Wasser nachgespült und schliesslich die Flüssigkeit vollkommen eingedampft. Die weitere Ausführung der Bestimmung war mit der zuerst beschriebenen identisch.

Wie die folgenden Zahlen beweisen, waren die besonderen Vorichtsmaassregeln überflüssig, die Oxydation in offener Schale ist eine vollkommen sichere Operation.

1. (in offener Schale)	1,272 % S
2. « « «	1,265 « «
3. « « «	1,280 « «
4. (im geschlossenen Kolben) . .	1,270 « «
5. « « «	1,278 « «
Mittel	<u>1,273 % S.</u>

Nachdem der Gesamtschwefel bestimmt war, wurde die Ermittlung des Sulfatschwefels vorgenommen. Diese geschah einfach in der Weise, dass man das Sulfid durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zersetzte und die Schwefelsäure, nach dem Abscheiden der Sesquioxyde und des Calciums, als Baryumsulfat bestimmte. Zwei Versuche ergaben folgende Werthe für den Sulfatschwefel:

1.	0,0115 % S
2.	0,0130 < <
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
Mittel	0,0122 % S.

Der Sulfidschwefel beträgt demnach 1,260 % S. Zu einem fast identischen Resultate führte die directe, jodometrische Methode, welche später beschrieben werden soll; das Mittel aus 4 Bestimmungen betrug 1,255 % S.

Das Mittel der directen und indirecten Methoden beträgt also 1,257 % S, und dieser Werth diene als Kriterium bei der Beurtheilung aller im Folgenden beschriebenen Methoden.

Oxydation mit Chlor.

Die Oxydation mit Chlor kann auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt werden, und zwar in saurer oder alkalischer Lösung. Die erste Methode, bei welcher Chlor in statu nascendi und niedere Oxydationsstufen desselben die oxydirenden Wirkungen übernehmen, wird besonders häufig in der Eisenindustrie eingeschlagen und ist der Königswassermethode, nicht nur was den Chemismus der sich abspielenden Reactionen, sondern auch die praktische Ausführung betrifft, sehr ähnlich.

Zur Ermittlung des Schwefelgehaltes im Eisen hat Tamm eine Methode ausgearbeitet, die von v. Reis sehr empfohlen wird. Dieselbe besteht in der Oxydation des Schwefels mittelst Kaliumchlorats in stark salzsaurer Lösung. Ich habe versucht, diese Methode auch zur Bestimmung des Sulfidschwefels der Schlackencemente anzuwenden und gefunden, dass sie auch zu diesem Zweck vortheilhaft angewandt werden kann.

Die Methode wurde der Vorschrift von v. Reis¹⁾ gemäss ausgeführt. Es wurde also ungefähr 1 g Cement mit 10 g Kaliumchlorat und 100 cc Wasser zum Sieden erhitzt und mit 1 cc Salzsäure versetzt; nachdem die stürmische Reaction vorbei war, wurden weitere 5 cc Salz-

¹⁾ Stahl und Eisen 8, 830.

säure hinzugesetzt; dies wurde von Zeit zu Zeit wiederholt bis die Chlorentwicklung aufhörte und fast alles in Lösung gegangen war. Die Lösung wurde dann zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen, Sesquioxide und das Calcium gefällt und im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

Die Resultate stimmen recht gut mit den »absoluten« Zahlen überein. Zwei Versuche ergaben:

1. 1,265 % S
2. 1,270 « «

Die Methode kann demnach als vollkommen genau bezeichnet werden und ist in dieser Beziehung der Königswassermethode gleich, jedoch glaube ich der letzteren den ersten Platz unter den indirecten Methoden einräumen zu müssen, denn die Ausführung derselben ist nicht so zeitraubend als die der ersteren.

Der Vollständigkeit wegen muss erwähnt werden, dass Storer¹⁾ die Kaliumchloratmethode dahin modificirt hat, dass er die Salzsäure durch concentrirte Salpetersäure ersetzt. Die Mischung von Kaliumchlorat und Salpetersäure soll nicht nur rascher oxydiren als die von chloresurem Kali und Salzsäure, sondern sie soll auch allen anderen gewöhnlich zur Oxydation auf nassem Wege angewandten Mitteln in den meisten Fällen vorzuziehen sein. Der Verfasser verfährt bei der Auflösung der zu analysirenden Substanzen in der Weise, dass er eine passende Menge der Substanz und des chloresuren Salzes in eine Porzellanschale bringt, ungefähr 50 cc reine Salpetersäure von 39° B. darauf gießt und über die Schale einen Trichter umstülpt, welcher einen kleineren Durchmesser besitzt als die Schale, so dass sein Rand sicher auf der Wand der letzteren aufruhet, aber noch über die Flüssigkeit zu stehen kommt. Der Stiel des Trichters ist rechtwinklig umgebogen. Die Erhitzung geschieht entweder im Wasserbad oder auf einem Drahtnetz über freier Flamme. Von Zeit zu Zeit werden bei gelüftetem Trichter Krystalle des chloresuren Salzes eingetragen.

Einige Schüler von Storer, wie Pearson und Bowditch, haben die Methode geprüft und sie als sehr zweckentsprechend befunden.²⁾

1) Diese Zeitschrift 9, 71.

2) Diese Zeitschrift 9, 82; American. Journ. of scienc. Bd. 45, p. 193 und 196.

Die eben beschriebene Methode habe ich keiner speciellen Untersuchung unterzogen, da dieselbe principiell wenig von der Königswasser-methode unterschieden ist.

Die Oxydation der Sulfide in alkalischer Lösung liefert keine genauen Resultate. Die Substanz wurde in ein trockenes Becherglas abgewogen, mit 100 cc Wasser und einem haselnussgrossen Stück Aetzkali versetzt. In diese Lösung leitete man einen Strom gereinigten, aus Chlorkalk und concentrirter Salzsäure gewonnenen Chlorgases, und zwar so lange, bis die Reaction der Flüssigkeit sauer wurde. Bis zu diesem Momente blieb ein Theil der Substanz unaufgelöst. Filtrirte man diesen ab, zersetzte das gebildete Chlorat mit Salzsäure und bestimmte schliesslich die Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumchlorid, so fielen die Resultate immer zu niedrig aus, was die folgenden drei Werthe beweisen:

1. 1,157 % S
2. 1,182 < <
3. 1,164 < <

Die Methode ist daher, meiner Ansicht nach, wenigstens für durch Säuren nicht vollkommen zersetzbare Schlacken zu verwerfen. Die Dauer der Ausführung ist so lang, und die Methode selbst muss mit solcher Aufmerksamkeit ausgeführt werden, dass sie für technische Zwecke nicht angewandt werden kann, besonders wenn man bedenkt, dass man einen ziemlich complicirten Apparat braucht; für wissenschaftliche Zwecke wird man sie kaum anwenden, da es eine grosse Zahl anderer Methoden gibt, die viel schneller und sicherer zu genauen Resultaten führen.

Oxydation mit rother rauchender Salpetersäure.

An dieser Stelle muss noch einer Methode gedacht werden, die sich auf die Oxydation mit rother rauchender Salpetersäure gründet. Fresenius¹⁾ beschreibt diese Methode wie folgt:

Die Substanz wird in fein gepulvertem Zustande in einem kleinen, auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen abgewogen und letzteres in eine starke, ziemlich geräumige, mit einem Glasstopfen verschliessbare Flasche, welche eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge von rother rauchender Salpetersäure enthält, hineingeworfen. Wenn

¹⁾ Quant. chem. Analyse, Bd. I, Seite 510.

die am Anfang stürmische Entwicklung nachgelassen hat, schüttelt man ein wenig um, und wenn hierdurch keine neue Reaction entsteht und die Dämpfe in der Flasche sich verdichtet haben, nimmt man den Stopfen weg, spült ihn mit etwas Salpetersäure in die Flasche ab und erwärmt diese gelinde.

Nun müssen zwei Fälle unterschieden werden, nämlich aller Schwefel ist oxydirt oder ein Theil des Schwefels schwimmt in der Flüssigkeit in Form von elementarem Schwefel umher. Im ersten Falle verdünnt man mit viel Wasser und bestimmt in der klaren Flüssigkeit, nachdem man sie durch Abdampfen unter Zusatz von etwas Chlornatrium und gegen Ende unter wiederholtem Zusatz von reiner starker Salzsäure zu der zuvor erkalteten Flüssigkeit von aller Salpetersäure befreit hat, die gebildete Schwefelsäure auf gewöhnliche Art.

Beim zweiten Fall, wenn ein Theil des Schwefels in der Flüssigkeit herumschwimmt, fügt man in kleinen Portionen chloresures Kali oder auch starke Salzsäure zu und digerirt längere Zeit in gelinder Wärme. Nach Fresenius gelingt es häufig den Schwefel ganz zu oxydiren. Sollte dies aber nicht geschehen, so verdünnt man mit Wasser, sammelt den Schwefel auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und wägt ihn. Nachdem er gewogen, glüht man die ganze Menge desselben oder eine Probe, um beurtheilen zu können, ob derselbe rein war.

Nach der obigen Vorschrift habe ich auch zwei Versuche mit Schlackencementen ausgeführt. Die hierzu nöthige rothe rauchende Salpetersäure habe ich mir selbst durch Einleiten von Stickstofftrioxyd (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) in reine concentrirte Salpetersäure dargestellt.

Nachdem der erste Theil der Methode ausgeführt war, wurden die Proben sorgfältig auf Schwefel untersucht. Beide Proben enthielten in der That elementaren Schwefel, wenn auch nur in minimalen Mengen.

Der genannte Umstand sprach nun schon sehr nachtheilig für die Methode und das Urtheil müsste noch schlimmer ausfallen, wenn, wie es Fresenius vorhersieht, nicht aller Schwefel durch den folgenden Zusatz von Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt würde. Thatsächlich konnte der Schwefel leicht oxydirt werden und die erhaltenen Resultate stimmen sehr genau mit dem als Kriterium angenommenen Werthe:

1. 1,265 % S (Gesamtschwefel)
2. 1,268 « «

Die Nothwendigkeit, den Rest des Schwefels nachträglich zu oxydiren, macht diese Methode langwieriger als die Königswassermethode.

Zum Schluss der Betrachtungen über die Königswassermethode und die Chlormethoden muss noch eines Umstandes gedacht werden. Bei der vollständigen Analyse eines Schlacken- oder Portlandcementes ist es sehr bequem das Eisen in dem Niederschlag von Sesquioxyden und Calciumcarbonat, der vor dem Fällen des Baryumsulfates erhalten wird, zu bestimmen. Man löst zu diesem Zwecke den erwähnten Niederschlag in verdünnter Salzsäure, spült die Flüssigkeit in ein kleines, mit Bunsen'schem Ventil versehenes Kölbchen und reducirt das Eisen durch Zusatz von granulirtem Zink zu Chlorür; das Eisen wird dann, nach Zusatz von Mangansulfat, mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die Bestimmung des Eisens ist natürlich nur dann möglich, wenn die Gewissheit vorliegt, dass bei der Oxydation und den darauf folgenden Abdampfungen mit concentrirter Salzsäure nicht Eisenchlorid verflüchtigt wird. Eine ähnliche Besorgniss wurde von Bodewig¹⁾ bei der Brommethode ausgesprochen.

Es schien mir daher nicht ohne Wichtigkeit zu sein, um Klarheit in dieser Angelegenheit zu verschaffen, die Frage der Verflüchtigung des Eisenchlorides unter den Bedingungen der oben besprochenen Methode durch directe Versuche zu beantworten.

Zu diesem Zwecke wurden je zwei Proben reinen Eisendrahtes mit Königswasser übergossen und bis zur vollständigen Trockniss, unter Einhaltung der nothwendigen experimentellen Vorsichtsmaassregeln, eingedampft. Aehnlich wurde mit Kaliumchlorat und Salzsäure verfahren. Die Proben, welche absolut frei von Salpetersäure, respective Chlor oder Chlorsäure waren, wurden dann mit Wasserstoff reducirt und das Eisen mit Kaliumpermanganat titirt.

Die Ergebnisse dieser 4 Versuche sind folgende:

- | | | | |
|----|-----------|----------|--------------------------|
| 1. | abgewogen | 0,0645 g | Eisen (ohne Kohlenstoff) |
| 2. | « | 0,0921 « | « « « « |

durch Titration wurde gefunden:

- | | | |
|----|----------|----|
| 1. | 0,0643 g | Fe |
| 2. | 0,0900 « | « |

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie **7**, 174; diese Zeitschrift **22**, 571.

Bei der Chloratmethode wurde erhalten:

1. abgewogen 0,1002 g Eisen (ohne Kohlenstoff)
2. « 0,1505 « « « «

durch Titration gefunden:

1. 0,1001 g Fe
2. 0,1499 « «

Wie diese Versuche ergeben, findet eine theilweise Verflüchtigung des Eisens in der That statt.

Oxydation mit Brom.

Der erste, der das Brom als Oxydationsmittel für Sulfide in die analytische Chemie einführte, war Waage¹⁾. Die Anwendung dieses Reagenses scheint ihm viel zweckmässiger zu sein als die der anderen üblichen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Kaliumchlorat und Salzsäure etc.

Unter den Ungelegenheiten, welche die Anwendung der Salpetersäure begleiten, kann, nach Waage, vorzüglich erwähnt werden, dass ihre Wirkung in verdünnten Auflösungen nur sehr schwach ist, dass sie, selbst in concentrirtem Zustande, den Schwefel nur langsam oxydirt, dass man sie, weil die bei einer Analyse vorkommenden Flüssigkeiten in der Regel nicht ganz frei von Salzsäure sind, fast niemals in Platingefässen anwenden darf, und endlich, dass sie niemals mit organischen Stoffen, zum Beispiel Filtrirpapier, in Berührung kommen darf, damit nicht eine folgende Fällung von Metalloxyden unvollständig werde.

Chlorsaures Kali wirkt nur mit einigermassen concentrirter Salzsäure zusammen oxydirend; dieses Oxydationsmittel lässt sich demnach nicht anwenden, ohne dass man eine grössere Menge freier Salzsäure in die Flüssigkeit hineinbringt, was oft die Genauigkeit der Analyse vermindern kann. Eine andere Ungelegenheit an diesem Oxydationsmittel soll die Schwierigkeit sein, womit der letzte Rest freien Chlors aus der Flüssigkeit auszutreiben ist, ein Umstand, welcher oft, wenn man etwa im Hinblick auf nothwendig werdendes Filtriren, verdünntere Auflösungen anwendet, viele Mühe machen kann. Da diese Ungelegenheit vornehmlich davon herrührt, dass die Flüssigkeit unzersetztes Kaliumchlorat enthält, kann sie nur dadurch beseitigt werden, dass man einen grösseren Ueberschuss von Salzsäure anwendet, der sich um so mehr steigern muss, je verdünnter die Flüssigkeit ist.

¹⁾ Diese Zeitschrift **10**, 206.

Waage wendet das Brom vornehmlich in drei Formen an, entweder als freies Brom, als Bromwasser, oder als Brom in concentrirter Salzsäure. Das Bromwasser, dadurch dargestellt, dass man einen Ueberschuss von Brom einige Minuten mit kaltem Wasser schüttelt, enthält 2—3 % Brom. Concentrirte Salzsäure, auf dieselbe Weise behandelt, gibt eine Auflösung, die etwa 13 % Brom enthält. Indem man unter diesen drei verschiedenen Graden der Concentration die Wahl hat, ist man fähig, in jedem Falle die Brommenge dergestalt abmessen zu können, dass man einen grösseren, unnöthigen Ueberschuss vermeidet. Im Geruche und der Farbe des Broms hat man die besten Hilfsmittel, den Ueberschuss zu erkennen, und ein solcher kann, wegen des niedrigen Siedepunktes des Bromes, mit der grössten Leichtigkeit entfernt werden. Das Brom muss durch Destillation in einem Apparate ohne irgend eine Kautschukverbindung gereinigt werden, bevor man es verwendet.

Die Oxydation des Schwefels mit Brom ist ohne Zweifel eine angenehere Operation als die Oxydation mit Chlor. Leider kann sie nicht allgemein angewandt werden und liefert auch keine absolut sicheren Resultate.

Für Schlackencemente und Portlandcemente kann die Methode nur angewandt werden, wenn diese Materialien durch Salzsäure vollkommen aufgeschlossen werden. Mit meinem früher erwähnten Versuchsmaterial bekam ich wenigstens immer zu niedrige Resultate. Campbell scheint zu ähnlichen Schlüssen gekommen zu sein, sonst hätte er seine Brommethode für die Schwefelbestimmung in Schlackencementen nicht ausschliesslich für durch Salzsäure zersetzbare Schlacken empfohlen. Die Beschreibung der Methode von Campbell soll später, im Zusammenhange mit meinen Versuchen, gegeben werden. An dieser Stelle muss noch der Methode von Bode wig¹⁾ gedacht werden. Dieselbe besteht in Folgendem: Etwa 0,5 g Substanz werden in ein Stöpselglas von circa 100 cc Inhalt gebracht, etwa 30 cc Wasser hinzugefügt und die nöthige Menge Brom, circa 4 cc, auf einmal zugegeben. (Der Bromzusatz muss auf einmal geschehen, weil sonst Schwefelwasserstoff entweicht.) Man schliesst nun rasch den Stöpsel und schüttelt 5 Minuten lang. Die Flüssigkeit erwärmt sich bei den angegebenen Mengen kaum. Die Oxydation ist beendet, wenn sich kein pulverförmiger Schwefel mehr an den Wänden der Flasche emporzieht. Man spült dann die Lösung

1) Zeitschrift f. Krystallographie 7, 174; diese Zeitschrift 22, 571.

in eine flache Porzellanschale, lässt den grössten Theil des Broms sich in der Kälte verflüchtigen, stumpft die Lösung in einem Becherglas mit Ammoniak ab, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, giesst sie dann in heisses überschüssiges Ammon, welches sich in einer Platinschale befindet, und digerirt 10—15 Minuten lang über einem kleinen Flämmchen. Hierauf filtrirt man ab, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und fällt die heisse, verdünnte (Bode wig verdünnt so weit, dass auf 1 g zu erwartenden schwefelsauren Baryt 1 l Flüssigkeit kommt) Lösung mit Chlorbaryum.

Die Vorschrift von Campbell, welche nur unwesentlich von der obigen abweicht und nach welcher ich einige Versuche ausführte, lautet: 0,5 g der fein gepulverten Schlacke werden in eine kalte Lösung von 25 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 5 cc Brom in 50 cc Wasser gegeben. Ein Theil des Broms bleibt ungelöst. Nachdem die Flüssigkeit mit der Schlacke einige Minuten in der Kälte gestanden hat, wird allmählich zum Sieden erhitzt und das Kochen bis zur gänzlichen Vertreibung des Broms fortgesetzt. Die Lösung wird dann filtrirt, Chlorbaryum zugegeben, nahezu mit Ammoniak neutralisirt und gekocht bis zur Absetzung des Baryumsulfates, das in bekannter Weise bestimmt wird.

Die erhaltenen Resultate sind:

1. 1,168 % S Gesamtschwefel
2. 1,172 < < <
3. 1,132 < < <

Wie ersichtlich sind alle Werthe zu niedrig und kann deshalb die Campbell'sche Methode¹⁾ durchaus nicht auf alle Arten der Schlackencemente übertragen werden.

Bessere Resultate werden erhalten, wenn man Bromwasser längere Zeit (24 Stunden) langsam einwirken lässt. Es darf dabei nicht versäumt werden, die Substanz durch häufiges Umrühren der Flüssigkeit in innigen Contact mit letzterer zu bringen. Zum Schluss wird zu der Lösung concentrirte Salzsäure hinzugesetzt, wobei keine Gasentwicklung mehr eintreten darf. Das Brom wird nach vollendeter Oxydation durch Kochen verjagt und die Schwefelsäure nach dem Fällen der Sesquioxyde und des Calciumcarbonates auf übliche Weise bestimmt.

Entgegen der Behauptung des Herrn Waage kam ich zu der Ueberzeugung, dass in der Reihe der Oxydationsmittel für Sulfide dem

¹⁾ Chem. News, 55, 74, (1887).

Brom durchaus nicht die erste Stelle einzuräumen ist. Obwohl die Resultate häufig genau ausfallen, kann man sich doch nicht vollkommen sicher auf das Ergebniss der Analyse verlassen. Sechs Proben, die gleichzeitig angesetzt und vollkommen gleich behandelt wurden, zeigten folgende Schwefelgehalte:

1.	1,272	%	Gesamtschwefel
2.	1,265	<	<
3.	1,283	<	<
4.	1,162	<	<
5.	1,258	<	<
6.	1,202	<	<

Ausserdem ist der langen Dauer der Oxydation zu gedenken, 24 Stunden im Vergleich zu 4 bis 5, in welcher eine Analyse nach der Königswassermethode ausgeführt werden kann, bedeuten sehr viel. Die Vertreibung des gelösten Broms aus der Lösung ist auch keine schnelle Operation, in der Regel muss man fast $\frac{9}{10}$ der ganzen Flüssigkeitsmenge verdampfen, bis man keinen Bromgeruch mehr wahrnimmt.

Schliesslich musste noch untersucht werden, ob bei dem langen Erhitzen der bromhaltigen Lösungen kein Eisen verflüchtigt wird; in diesem Falle wäre die Methode noch weniger lebensfähig. Ich versuchte auch hier die Frage über die Flüchtigkeit des Eisens als Eisenbromid durch directe Versuche zu entscheiden. Dabei wurde in der Weise verfahren, dass vier Proben reinen Eisendrahtes in einem geringen Ueberschuss an Salzsäure gelöst, dann mit 25 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 5 cc Brom versetzt und längere Zeit im Sieden erhalten wurden, bis kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar war. Jetzt wurden sämtliche Proben mit Wasserstoff reducirt und das Eisen durch genau eingestelltes Kaliumpermanganat bestimmt.

Die Ergebnisse der Versuche sind folgende: Abgewogene Gramme

Eisen	1.	0,0365	(kohlenstofffrei)
	2.	0,0396	<
	3.	0,0394	<
	4.	0,0369	<

gefunden durch Titration:

1.	0,0366
2.	0,0395
3.	0,0399
4.	0,0369

Die Behauptung Bodewig's wird demnach nicht bestätigt.

Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd.

Als sehr energisches Oxydationsmittel für Sulfide wird häufig Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung empfohlen. Ich unternahm daher auch einige Versuche, um mich zu überzeugen, inwiefern die Anwendung dieses Reagenses für die Gesamtschwefelbestimmung in Schlackencementen etc. vortheilhaft ist.

Das Ergebniss dieser Versuche ist kurz dieses, dass die gehegten Hoffnungen durchaus nicht gerechtfertigt werden; die Oxydation nimmt sehr viel Zeit in Anspruch und ist dann auch noch nicht vollständig.

Die Ausführung der einzelnen Versuche war folgende: Die abgewogene Substanz wurde mit 30 cc Wasser überschichtet, 50 cc schwefelsäurefreie Wasserstoffsperoxydlösung und 30 cc concentrirte Ammoniaklösung zugesetzt und das Gemisch für längere Zeit in Ruhe gelassen; nun wurde zum Sieden erhitzt, bis alles Wasserstoffsperoxyd zersetzt war, stark angesäuert und filtrirt. Das Filtrum wurde verbrannt, mit Soda aufgeschlossen und auf Schwefelsäure geprüft. Nachdem sich dieses als schwefelsäurefrei erwies, wurden im ersten Filtrate Calcium und Sesquioxyde auf gewöhnliche Art ausgefällt, und nun die Schwefelsäure in der Siedhitze mit Baryumchlorid gefällt. Die erhaltenen Resultate sind:

1. 1,168 % S (Gesamtschwefel)
2. 1,159 < < <
3. 1,172 < < <

Die Oxydation ist also unvollständig.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde von Cloëz und Guignet¹⁾ empfohlen. Die Methode dieser Chemiker, welche besonders für die Oxydation des Schiesspulverschweifels zweckmässig sein soll, wird nach folgender Vorschrift ausgeführt. Etwa 1 g der Substanz wird mit einer concentrirten Lösung von reinem Kaliumpermanganat in einem kleinen Kölbchen gekocht; von Zeit zu Zeit wird etwas Kaliumpermanganatlösung hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende violette Färbung angenommen hatte. Nun wird reine Salzsäure zugesetzt und erhitzt, bis das ausgeschiedene Manganhyperoxyd gelöst und das Chlor ausgetrieben ist, dann mit Wasser verdünnt und, nachdem Calcium,

¹⁾ Comptes rendus 46, 1100; Fresenius, quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 298.

Eisen, Aluminium und Mangan abgeschieden sind, im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt. Die Methode, auf Schlackencemente übertragen, gab genaue Resultate:

- | | | |
|----|---------|----------------|
| 1. | 1,271 % | Gesamtschwefel |
| 2. | 1,268 < | < |
| 3. | 1,257 < | < |
| 4. | 1,259 < | < |

Anderen genauen Methoden ist jedoch die Methode von Cloëz und Guignet nicht vorzuziehen, da sie durch das unumgängliche lange Auswaschen des, sehr viel Mangan enthaltenden, Niederschlages und das spätere Eindampfen der Waschwasser sehr zeitraubend ist.

Oxydation auf trockenem Wege.

Methode von Fresenius. Dieselbe gehört bekanntlich neben der Salpetersalzsäuremethode zu den genauesten Sulfidbestimmungsmethoden. Ich habe nur eine einzige Analyse meines Vergleichsmaterials ausgeführt, und zwar nicht um über die Brauchbarkeit der Methode ein Urtheil fällen zu wollen, sondern um den Schwefelgehalt meines Schlackencementes noch durch diese Methode zu erhärten.

Der erhaltene Werth war:

1,273 % Gesamtschwefel.

Zum Schluss der Betrachtungen über die indirecten Methoden zur Sulfidbestimmung in Schlacken- und Portlandcementen sei es mir gestattet, kurz darauf hinzuweisen, dass, wenn auch einige von ihnen, wie die Königswassermethode, die Chloratmethode, Fresenius'sche Methode, sehr genaue Resultate liefern, dieselben dennoch, ihrer langen Ausführungsdauer wegen, nur beschränkte Anwendung, besonders in der Technik, finden dürften. Die Dauer der Ausführung dieser Methoden zu verkürzen wäre ohne Zweifel von grosser Wichtigkeit. Indess scheint es mir, als ob diese Möglichkeit einzig und allein von schnellen Schwefelsäurebestimmungsmethoden erwartet werden darf, da die Oxydationsprocesse leider aus einer Reihe von hinter einander folgenden Operationen bestehen, deren Umgehung schwerlich durchzuführen sein wird.

Schnelle Schwefelsäurebestimmungsmethoden sind nun von mehreren Chemikern angegeben worden; inwiefern dieselben die Bezeichnung »schnelle« und »genaue« beanspruchen dürfen, glaubte ich ermitteln zu sollen und führe ich, bevor die directen Methoden der Sulfidbestimmung

besprochen werden, die Ergebnisse meiner Versuche in dieser Richtung im Folgenden an.

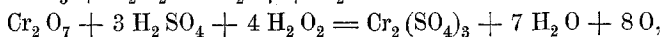
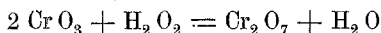
Gasvolumetrische und maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Es wurden folgende Methoden geprüft und verglichen:

1. Die gasvolumetrische Methode von Baumann,
2. « maassanalytische « « Clemm,
3. « « « « Wilsing,
4. « « « « Gawalovski,
5. « « « « Knöfler,
6. « « « « Bohlig,
7. « « « « Andrews.

Gasvolumetrische Methode.

Die gasvolumetrische Schwefelsäurebestimmungsmethode von Baumann¹⁾ ist eine indirecte; man bestimmt nicht die Schwefelsäure selbst, sondern eine ihr äquivalente Menge Chromsäure. Letztere Bestimmung wird durch Messen des Sauerstoffs, welcher beim Zusammentreten der Chromsäure mit Wasserstoffsperoxyd entwickelt wird, ausgeführt. Die Reaction zwischen Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd soll nach Baumann folgenden Gleichungen gemäss verlaufen;



das heisst zwei Moleculé Chromsäure oder ein Molecul Kaliumbichromat entwickeln 8 Atome Sauerstoff.

Diese Auffassungsweise der sich abspielenden chemischen Vorgänge soll mit älteren Versuchen von Aschoff übereinstimmen.

Meine eigenen Versuche führten mich ebenfalls zur vollen Anerkennung der Aschoff'schen Versuchsergebnisse, nur muss ich leider, gerade auf Grund dieser Uebereinstimmung, die Baumann'sche Methode zur Schwefelsäurebestimmung als unbrauchbar bezeichnen. Den Beweis dieses paradox klingenden Satzes habe ich in der Zeitschrift für angewandte Chemie (1891) geliefert und möchte daher auf die genannte Zeitschrift verweisen.²⁾

1) Zeitschrift für angew. Chemie 1891, Seite 139; diese Zeitschrift **31**, 436 und 441.

2) Vergl. auch Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, zur gasvolumetrischen Bestimmung des Jods.

Maassanalytische Methoden.

Die alte Mohr'sche Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure auf maassanalytischem Wege wird in der Weise ausgeführt, dass man zu der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit einen Ueberschuss von Baryumchlorid zusetzt, das nicht verbrauchte Baryumchlorid durch Ammoncarbonat fällt, Baryumsulfat und -carbonat abfiltrirt und nun das im Niederschlag vorhandene Baryumcarbonat alkalimetrisch bestimmt. Die Resultate dieser Methode sind nur dann brauchbar, wenn die sulfathaltige Flüssigkeit nicht zu viel freie Säure enthält, da in letzterem Fall das zur Neutralisation verbrauchte Ammoniak als Ammonsalz etwas kohlen-sauren Baryt in Lösung erhält.

Methode von Clemm.

Um das Mohr'sche Verfahren praktisch zu machen, hat Clemm dasselbe in folgender Weise modificirt. Die in einem Messkolben enthaltene Lösung wird zunächst genau neutralisirt, dann fügt man eine abgemessene Menge Chlorbaryumlösung hinzu, welche mehr als hinlänglich ist alle Schwefelsäure zu fällen, und schliesslich ein dem Volum der zugesetzten Chlorbaryumlösung gleiches Volum der Normal-Lösung des kohlen-sauren Natrons, füllt bis zur Marke, schüttelt, filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theil des Filtrates den Gehalt an kohlen-saurem Natron durch Titration mit Salzsäure.

Zur Ausführung der Methode sind zwei Maassflüssigkeiten nöthig: Normale Baryumchlorid-Lösung und normale Natriumcarbonat-Lösung. Erstere wird erhalten durch Lösen von 121,96 g Baryumchlorid (frisch umkrystallisirt) in einem Liter Wasser und letztere durch Lösen von 53,04 g schwach geglühter, absolut reiner Soda in einem Liter Wasser.

Als Versuchsflüssigkeit wurde eine etwa $\frac{1}{5}$ normale Natriumsulfatlösung angewandt. Der Schwefelsäuregehalt wurde gravimetrisch bestimmt. 50 cc der Lösung enthielten:

1. 0,5010 g SO_4H_2
2. 0,5014 « «

Bei den Versuchen wurde die Clemm'sche Vorschrift ganz genau befolgt. Der Kürze wegen gebe ich nur die Endresultate an; es wurden in 50 cc gefunden:

1. 0,5009 g SO_4H_2
2. 0,4956 « «
3. 0,4995 « «
4. 0,5017 « «

Der Unterschied der gefundenen Werthe von dem gravimetrisch ermittelten ist demnach folgender:

1. — 0,0003 g SO_4H_2
2. — 0,0056 < <
3. — 0,0007 < <
4. + 0,0005 < <

Wenn man den zweiten Werth, als mit einem grösseren Versuchsfehler behaftet, weglässt, so gelangt man zu dem Schluss, dass die Methode hinreichend genaue Resultate liefert und wegen ihrer schnellen Ausführung wohl empfohlen werden kann.

Indess scheint es, dass für Schlacken und Portlandcemente die Methode kaum verwendet werden kann; sie liefert zu niedrige Resultate wenn Ammonsalze zugegen sind und diese lassen sich bei der Analyse dieser Substanzen absolut nicht vermeiden.

Methoden von Wilsing.

Diese Methode besteht darin, dass man eine neutrale Lösung eines Sulfates mit einem Ueberschuss von Baryumchlorid fällt und letzteren mit Sodalösung und Phenolphthaleïn als Indicator zurücktitrirt. Sobald alles überschüssig zugesetzte Baryumchlorid sich mit Natriumcarbonat in Baryumcarbonat und Natriumchlorid umgesetzt hat, färbt der erste überschüssige Tropfen Sodalösung das Phenolphthaleïn roth.

Ist die zu titirende Schwefelsäurelösung neutral und enthält sie keine durch Soda fällbaren Verbindungen, so verfährt man einfach so, dass man 20—50 cc der Lösung in einer Porzellanschale kochend mit einem Ueberschuss von Baryumchlorid fällt, dann einige Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleïnlösung zufügt und die kochende Flüssigkeit mit einer Sodalösung titrirt. Ist die zu prüfende Flüssigkeit sauer, so fügt man zu der kochenden Flüssigkeit, nach Zusatz von Phenolphthaleïnlösung, so lange Sodalösung bis eben Röthung eintritt; ebenso verfährt man bei Gegenwart von durch Soda fällbaren Verbindungen in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Alsdann verfährt man wie oben angegeben. Reagirt die schwefelsäurehaltige Lösung alkalisch, so wird sie zuvor mit Salzsäure neutralisirt.

Bei der Prüfung der Wilsing'schen Methode wurden die bei der Clemm'schen Methode nöthigen Flüssigkeiten benutzt.

Die Versuche ergaben folgende Resultate;

1. 50 cc Na_2SO_4 -Lösung enthalten: 0,4996 g SO_4H_2
2. < < < < < 0,4948 < <
3. < < < < < 0,4973 < <

Die Abweichungen vom gravimetrisch gefundenen Werth, auf den Gesamtbetrag an Schwefelsäure berechnet, sind folgende:

1. 0,2 %
2. 1,0 «
3. 0,6 «

Die Methode liefert demnach nicht ganz genaue Resultate. Die Fehler sind jedoch von solcher Grössenordnung, dass man die Methode, in Fällen, wo es nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, mit Vortheil anwenden kann, besonders wegen ihrer wirklich äusserst kurzen Ausführungsdauer.

Methode von Gawalowski.

Diese Methode beruht ebenfalls auf der Umsetzung der schwefelsauren Salze mit überschüssigem Baryumchlorid oder Baryumnitrat und Bestimmung des Ueberschusses an Baryumchlorid mittelst kohlsauren Alkalis.

Die Maassflüssigkeiten sind: $\frac{1}{2}$ normale Baryumchloridlösung und $\frac{1}{2}$ normale Sodalösung. Das zu analysirende, nothwendig neutrale, schwefelsaure Salz wird in Wasser gelöst. Liegt ein saures oder freie Schwefelsäure enthaltendes Salz vor, so muss vorher neutralisirt werden; stellt sich dagegen die Lösung als alkalisch reagirend heraus, so wird sie mit Salzsäure oder Salpetersäure neutral gemacht. Man setzt für alle Fälle Phenolphthaleïn zu und neutralisirt nun erst, sofern dies erforderlich ist.

Nun setzt man, ähnlich wie auch Mohr oder Clemm verfahren, überschüssige Barytlösung zu, verdünnt mit 30 bis 40 cc destillirtem Wasser, rührt gut durch, lässt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, gibt sodann noch einige Tropfen reinsten Alkohol zu und titrirt nun mit der Sodalösung zurück, bis deutliche, bleibende Rosafärbung eintritt. Dies Zuwarten ist nothwendig, da der Niederschlag von schwefelsaurem und kohlsaurem Baryt Chlorbaryum mit niederreisst, und in Folge dessen die Umsetzung der letzten Reste desselben mit Soda etwas verzögert wird. Der Niederschlag setzt sich übrigens, in Folge des Antheils an Baryumcarbonat, verhältnissmässig schnell ab.

Die einfallenden Tropfen der Sodalösung färben die milchig weisse Flüssigkeit sehr deutlich roth und verschwinden nach dem Umschwenken anfangs langsam, gegen den Endpunkt der Titration sehr rasch.

Es ist empfehlenswerth, die Titration in einem Becherglase oder Erlenmeyer-Kölbchen vorzunehmen und dieses, behufs schärféerer Beobachtung des Eintrittes der Rosafärbung, auf ein violblaues Papier

zu stellen. Auch wird die Titerstellung ungemein erleichtert, wenn auf das blaue Papier neben dem Erlenmeyer-Kölbchen ein zweites, möglichst gleich geformtes und eben so grosses Gefäss gestellt wird, welches frisch gefällten, in einem entsprechenden Quantum Flüssigkeit suspendirten, schwefelsauren und kohlsauren Baryt als Vergleichstypus enthält.

Die Fehlerquellen, welche gegen die Methode sprechen könnten, sind nach Gawalowski:

1. Die Löslichkeit des kohlsauren Baryts im Wasser.
2. Die Umsetzung des bereits entstandenen schwefelsauren Baryts mit dem Sodaüberschusse.
3. Die Lösungsverminderung des Barytsalzes und der Soda der Titirflüssigkeiten in Alkohol enthaltendem Wasser.

Nach Versuchen von Gawalowski sind diese Fehler für die Methode kaum merkbar. Die Beleganalysen des Urhebers der Methode stimmen bis auf ein Procent des Gesamtbetrages an Schwefelsäure überein. Ich kann die angeführte Gruppe von Fehlern nur bestätigen, damit aber die Methode selbst als keine der genauesten bezeichnen.

Was die Benutzung dieser Methode für die Bestimmung der Schwefelsäure in Portland- und Schlackencementen anbetrifft, so ist hervorzuheben, dass dieselbe bei Anwesenheit von alkalischen Erden, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Thonerde, sowie anderen Metalloxyden, mit Ausnahme der Alkalien, ausgeschlossen ist. Will man also die Schwefelsäure nach dieser Methode in den genannten Materialien bestimmen, so darf dies nur im Filtrat von dem Niederschlag von kohlsaurem Kalk und den Sesquioxyden geschehen.

Schliesslich muss daran gedacht werden, dass, im Falle Ammoniumsalze zugegen sind, statt Phenolphthaleins — Lackmoid als Indicator anzuwenden ist, und die Titration bei monochromatischem Licht vorgenommen werden muss. Letztgenannter Umstand scheint mir die Verbreitung der Methode für Schlacken- und Cementanalysen, bei welchen Ammoniaksalze nicht auszuschliessen sind, zu verhindern.

Methode von Bohlig.

Das Princip der Methode ist folgendes: Die schwefelsauren Alkalien setzen sich in Berührung mit kohlsaurem Baryt, je nach der Quantität beider, nur zum Theil um in schwefelsauren Baryt und kohlsaures Alkali. Bei Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure ist diese Umsetzung vollständig und geht noch bei Temperaturen nahe dem Siedepunkte des Wassers vor sich, ohne dass im letzteren Falle grössere Mengen Baryt

in Lösung gehen. Nach der Einwirkung der Kohlensäure auf das Gemenge von schwefelsaurem Alkali und kohlen-saurem Baryt hat man also das an Schwefelsäure gebundene Alkali nunmehr als doppeltkohlen-saures Salz in Lösung und bestimmt solches, nach geeigneter Entfernung des gelösten Baryts durch Kohlensäure, mittelst einer Normalsäure, um sofort den Gehalt an Schwefelsäure zu kennen. Enthält die auf Schwefelsäure zu untersuchende Flüssigkeit Schwermetalle, Erden oder alkalische Erden, so ist sie frei von den diese Methode beeinflussenden Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure etc.

Man gibt eine passende Menge (etwa 1—1,5 g) in einen bis zur Marke im Hals 500 cc fassenden Kolben, fügt Wasser hinzu, bringt zum Kochen und lässt eine Lösung von kohlen-saurem Kali zur Ausfüllung der Basen und darüber noch so viel nachfließen, dass dessen Menge etwa doppelt oder dreimal so viel beträgt, wie diejenige des vermuthlichen schwefelsauren Salzes. Nach dem Verdünnen bis zur Marke und Schütteln werden durch ein Faltenfilter sofort 50 cc in eine Porzellanschale filtrirt und mittelst Normalsäure titirt. Weitere 100 cc des Filtrates gibt man in eine starke Flasche (250 cc), fügt noch etwa 100 cc warmes Wasser und aus der Bürette diejenige Menge Normalsäure zu, welche der Vorversuch ergab. Man verdünnt schnell bis zur Marke, setzt etwa 1 g trockenen (alkalifreien) kohlen-sauren Baryt hinzu, verstopft luftdicht und schüttelt gut. Nach Verlauf von einigen Minuten ist die Umsetzung des schwefelsauren Alkalis sicher vollzogen. Man öffnet deshalb die Flasche, bewirkt durch kräftiges Schütteln mit aufgesetztem Finger das Entweichen der überschüssigen Kohlensäure, gibt etwa $\frac{1}{2}$ g gepulverten Aetz-baryt unter Schütteln hinzu und filtrirt von der Flüssigkeit eine Probe ab; zeigt dieselbe weder mit Schwefelsäure noch mit angesäuertem Chlorbaryum die geringste Veränderung, auch bei längerem Stehen, so filtrirt man weitere 50 cc ab und titirt diese. Die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure entsprechen der aequivalenten Menge schwefelsaurer Salze. Man verschafft sich auf diese Weise die Kohlensäure innerhalb der zu analysirenden Flüssigkeit selbst und ist, sofern man den Ueberschuss des kohlen-sauren Kalis nicht allzugerung nimmt, ohne Prüfung sicher, dass die vollständige Umsetzung des schwefelsauren Salzes bewirkt ist.

Der zuletzt zuzusetzende Aetz-baryt hat, wie leicht zu ersehen, nur den Zweck, die nach geschehener Einwirkung übrige, barytlösende Kohlensäure zu binden; da aber deren Menge in der heissen Flüssigkeit

gering ist, so genügt die kleinste Menge Baryt schon, ohne dass man mit dessen Zusatz ängstlich zu sein braucht, denn alles an Schwefelsäure gebunden gewesene Alkali ist nunmehr als doppeltkohlensaures Salz zugegen; immerhin überzeugt man sich an einem kleinen Theil des Filtrates von der gänzlichen Abwesenheit von Schwefelsäure sowohl als von Baryt, ehe man zur Titration schreitet.

Die Methode kann bedeutend vereinfacht werden, wenn man wie folgt verfährt. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, welche keine Erdalkalien, Erden etc. enthalten darf, wird mit gefällttem, reinem Baryumcarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und ein Strom reiner Kohlensäure hindurchgeleitet. Es bildet sich Baryumbicarbonat, welches sich mit dem Alkalisulfat umsetzt unter Bildung von Baryumsulfat und Alkalibicarbonat. Nach etwa einer halben Stunde wird der Kohlensäurestrom unterbrochen und die gelöste Kohlensäure durch weiteres Kochen verjagt. Nun füllt man bis zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem bestimmten Volum des Filtrates die Alkalinität durch Titration mit $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure und Methylorange als Indicator.

Die erhaltenen Werthe differiren bis gegen 1 % des Gesamtbetrages von dem gravimetrisch ermittelten Werthe.

1.	0,4993 g	SO ₄ H ₂
2.	0,4954 <	<
3.	0,4962 <	<
	anstatt 0,5012 < <	

Die Ausführungsdauer der Methode ist übrigens nicht besonders kurz; die Methode selbst kann bei Anwesenheit von Ammonsalzen nicht benutzt werden und besitzt daher für Laboratorien, die sich mit Analysen von Baumaterialien beschäftigen, kein Interesse.

Methode von Knöfler.

Die mit Phenolphthaleïn-Methylorangeflösung und mit $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure bis eben zur sauren Reaction versetzte Lösung wird aufgekocht und mit einigen Zehntel-Cubikcentimetern $\frac{1}{5}$ Normal-Sodalösung versetzt, so dass eine deutlich alkalische Reaction vorhanden ist. Nun lässt man unter Umschwenken $\frac{1}{5}$ Normal-Chlorbaryumlösung zufließen. So lange sich noch Schwefelsäure in Lösung befindet, bindet diese das Baryum, sobald sie aber ausgefällt ist, setzt sich weiter zukommendes Chlorbaryum mit der Soda um, und die alkalische Reaction verschwindet. Der Punkt der Entfärbung lässt sich zwar nicht so scharf erkennen,

dass man direct aus der Menge der verbrauchten Chlorbaryumlösung die Schwefelsäure berechnen kann, doch hat man so ein Maass für die Menge des zu verwendenden Chlorbaryums. Man setzt nun von letzterem noch einen Cubikcentimeter zu, kocht nochmals auf und gibt ohne zu filtriren wieder $\frac{1}{5}$ Normal-Sodalösung hinzu bis zur alkalischen Reaction. Nach der Filtration durch ein Faltenfilter und einmaligem Auswaschen titrirt man das Filtrat mit $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure zurück. Die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{5}$ Normal-Chlorbaryumlösung + $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure, vermindert um die insgesamt verwendeten Cubikcentimeter $\frac{1}{5}$ Normal-Sodalösung, mit 0,008 multiplicirt, geben sofort Gramme SO_3 .

Die Genauigkeit der Methode ist dieselbe wie die der früher beschriebenen, nämlich gegen 1 % des Gesamtbetrages.

Anstatt 0,5012 g wurde gefunden:

1. 0,5004 g

2. 0,4962 «

Die Methode kann übrigens bei Anwesenheit von Ammonsalzen auch nicht in Anwendung kommen.

Das Resultat der Untersuchungen über die maassanalytischen Methoden ist also kurz dieses, dass es keine einzige gibt, welche mit voller Sicherheit zur Bestimmung der Schwefelsäure in Schlacken- und Portlandcementen angewandt werden kann. Dies gilt wenigstens für sämtliche alkalimetrischen Methoden.

Methode von Andrews.

Die Methode von Andrews¹⁾ ist anwendbar in Gegenwart von Magnesia, Kalk, Thonerde, Zink, Mangan, Eisenoxyd, Nickel, Kobalt und Silbersalzen.

Die Lösung des Sulfates wird mit einer überschüssigen Lösung von chromsaurem Baryt in Salzsäure versetzt, hierauf mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und im Filtrate, nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zufügen von Jodkalium, das freie Jod bestimmt. Letzteres geschieht in bekannter Weise durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron, von welcher 1 cc 12,7 mg Jod oder 2,622 mg SO_3 entspricht. Der zur Verwendung kommende chromsaure Baryt darf schwefelsauren Baryt enthalten; er muss dagegen vollständig frei sein von löslichen Chromaten, von Chlorbaryum,

1) American chemical Journal **11**, 567; diese Zeitschrift **29**, 684.

von salpetersaurem und kohlsaurem Baryt. Man wäscht zu diesem Zwecke den chromsauren Baryt zunächst längere Zeit mit heissem, schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser und schliesslich mit reinem Wasser aus, bis das Waschwasser mit Schwefelsäure keine Fällung mehr gibt, und 100 cc desselben mit Salzsäure, Jodkalium und Stärkekleister versetzt, nur eben eine sichtbare Reaction zeigen.

Eine geeignete Lösung des chromsauren Baryts ergibt sich durch Digestion desselben mit einer Salzsäure, welche im Liter 36 g Chlorwasserstoff enthält: in die Lösung gehen, je nach der Temperatur, 2 bis 4 % chromsaurer Baryt über.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure verfährt man in folgender Weise: Die Lösung des Sulfates wird so weit verdünnt, dass sie nicht mehr wie höchstens 2 % SO_3 enthält, alsdann annähernd neutralisirt und zum Kochen erhitzt. Die kochende Flüssigkeit versetzt man nach und nach mit überschüssiger Baryumchromatlösung und kocht eine Minute lang; für den Fall, dass Carbonate vorhanden waren, etwas länger. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ist stets gelb gefärbt durch mitgerissenen chromsauren Baryt, wenn das letztere Reagens in genügender Menge vorhanden war.

In die kochende Flüssigkeit bringt man jetzt weiter kohlsauren Kalk in kleinen Portionen, bis keine weitere Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar ist, und erhält noch eine bis zwei Minuten im Kochen. Der kohlsaure Kalk muss vollständig frei von schwefelsaurem Kalk und von kohlsaurem Baryt und Strontian sein. Die noch heisse Lösung wird filtrirt und der Niederschlag zunächst mit kleinen Mengen heissen Wassers ausgewaschen, bis dasselbe farblos abläuft und dann noch etwas länger. Der chromsaure Baryt hat bei dieser Art des Operirens weder die Neigung durch das Filter zu gehen, noch hält derselbe lösliche Chromate zurück. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage über Nacht stehen, so ist ein längeres Auswaschen nöthig, da chromsaurer Kalk zurückgehalten wird. Hierdurch werden die Resultate zu hoch, weil bei dem längeren Auswaschen auch eine merkliche Menge chromsauren Baryts mit in Lösung geht, welcher Fehler bei richtiger Ausführung nicht in Betracht kommt.

Nach dem Erkalten fügt man zu dem Filtrate eine genügende Menge Jodkalium und auf je 100 cc Flüssigkeit 5 bis 7 cc rauchende Salzsäure. Das in Freiheit gesetzte Jod bestimmt man nun durch

Titration mit einer $\frac{1}{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron; zur Feststellung des Endpunktes fügt man, wenn derselbe nahezu erreicht ist, Stärkekleister zu. Bei Gegenwart von Eisenoxyd, Nickel oder Zinksalzen muss die Methode abgeändert und zur Neutralisirung der Flüssigkeit statt des kohlensauren Kalks — Ammoniak verwendet werden. In diesem Falle macht man die Flüssigkeit mit Ammoniak deutlich alkalisch und kocht den Ueberschuss desselben nahezu weg, bevor man filtrirt. Die Anwendung des kohlensauren Kalkes verbietet sich hier deswegen, weil Eisenoxyd, Nickel und Zinksalze mit einem Chromat und kohlensaurem Kalk gekocht, basische Chromate bilden, aus welchen die Chromsäure durch Auswaschen nicht oder nur schwierig zu entfernen ist. Der aus sanrer Lösung mittelst Ammoniaks gefällte chromsaure Baryt besitzt, abweichend von dem durch Fällung mit kohlensaurem Kalk erhaltenen, die Eigenschaft, dass derselbe viel feiner vertheilt ist und daher leicht durch das Filter geht, weshalb es sich in solchen Fällen empfiehlt, ein doppeltes Filter anzuwenden. Ausserdem hält der mit Ammoniak gefällte chromsaure Baryt die löslichen Chromate hartnäckiger zurück und macht ein langes Auswaschen nöthig. Es ist in Folge dessen Ammoniak nur zu benutzen, wenn die Anwendung des kohlensauren Kalkes unzulässig ist.

Zur Prüfung dieser Methode wandte ich eine verdünnte Schwefelsäure an, deren Zusammensetzung auf gravimetrischem Wege ermittelt wurde:

1. 50 cc der Lösung enthielten 0,0325 g SO_4H_2
2. « « « « « 0,0327 « «

Nach der oben beschriebenen Methode von Andrews, unter Anwendung des Calciumcarbonates als Neutralisationsmittel, erhielt ich:

1. 50 cc Lösung lieferten 0,0328 g SO_4H_2
2. « « « « « 0,0326 «

Die Uebereinstimmung dieser Werthe mit den gravimetrisch ermittelten ist ausgezeichnet. Was nun die Ausführung der Methode anbetrifft, so kann ich alle Angaben von Andrews bestätigen, dieselbe dauert nicht lange und ist reinlich und sicher.

Zur Bestimmung der Sulfate bei Anwesenheit von Eisen (in Cementen beispielsweise) scheidet man am besten letzteres mit Ammoniak ab und verfährt dann wie oben angegeben. Ammoniaksalze sind bei dieser Methode, im Gegensatz zu der alkalimetrischen, nicht zu befürchten.

Directe Methoden.

Untersucht und verglichen wurden folgende Methoden:

1. Wasserstoffsuperoxydmethode,
2. Salpetersäuremethode,
3. Salpetersalzsäuremethode,
4. Jodometrische Methode,
5. Erste Methode von de Koninck,
6. Zweite « « « «
7. Methode von Weil,
8. Kaliumpermanganatmethode,
9. Methode von v. Berg,
10. Colorimetrische Methode von Osmond,
11. « « « Arnold und Hardy.

Ehe zu den Besprechungen der einzelnen Methoden übergegangen wird, mögen hier einige Bemerkungen allgemeiner Natur Platz finden.

Als Apparat, in welchem die Zersetzung des Sulfids vorgenommen wird, ist besonders der Classen'sche zu empfehlen. Derselbe besteht bekanntlich aus einem Erlenmeyerkölbchen, durch dessen dreifach durchbohrten Kork ein Kühler, ein Scheidetrichter und eine bis zum Boden des Kolbens führende Gaszuleitungsröhre treten. Der Kühler steht mit irgend einem Absorptionsapparate in Verbindung; letztere sind sehr mannigfaltig. Classen empfiehlt beispielsweise eine von ihm construirte Perlröhre, Thörner ein etwas modificirtes Lunge-Pettenkofferrohr etc. Auf Grund ziemlich ausgedehnter Untersuchungen, die ich schon früher¹⁾ auf Veranlassung von Herrn Professor Lunge ausgeführt habe und welche den Vergleich der verschiedensten bekannten Absorptionsapparate zum Zwecke hatten, habe ich im vorliegenden Falle fast ausschliesslich das Zehnkugelrohr von Lunge benutzt. Die Construction desselben ermöglicht eine absolut sichere Absorption und ist ausserdem auch für solche Methoden anwendbar, bei welchen das Perlrohr gänzlich versagt, wie z. B. bei der Kaliumpermanganat-Methode.

Die Zersetzung des Schlackencementes geschah mit einer verdünnten Salzsäure (1 : 10), das Verdrängen des Schwefelwasserstoffs aus dem Entwicklungsapparate mit Kohlensäure, beziehungsweise Wasserstoff,

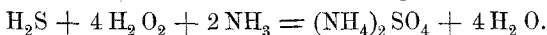
¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 567.

welche Gase sorgfältig von etwa beigemengtem Schwefelwasserstoff durch Hindurchleiten durch Kaliumpermanganat-Lösungen befreit wurden.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass ich (übereinstimmend mit von Reis) ganz gleiche Resultate erhielt, ob vor dem Beginn der Zersetzung des Schlackencementes die Luft aus dem Apparate durch ein, in Bezug auf Schwefelwasserstoff, indifferentes Gas vertrieben wurde oder nicht.

Wasserstoffsperoxydmethode.

Die Grundlage dieser Methode bildet die Erkenntniss, dass alkalisches Wasserstoffsperoxyd freien Schwefelwasserstoff quantitativ zu Schwefelsäure oxydirt. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Zur Analyse zersetzbarer Sulfide wurde diese Reaction von George Craig¹⁾ und Classen²⁾ vorgeschlagen.

Das zu analysirende Material wird in dem Zersetzungskolben abgewogen, mit 150 cc Wasser versetzt, und dann durch den oben erwähnten Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Nun wird bis zum Sieden erhitzt und das Kochen so lange fortgesetzt, bis durch das Absorptionsrohr keine Gasblasen mehr streichen; nun öffnet man vorsichtig den Quetschbahn vom Kipp'schen Kohlensäureapparat oder Wasserstoffapparat und setzt einen ruhigen, regelmässigen Gasstrom in Gang. Sobald dies geschehen, löscht man die Flamme unter dem Zersetzungskolben. Den Gasstrom lässt man weitere 15 bis 20 Minuten (je nach dem Inhalt des Zersetzungsapparates, Kühlers u. s. w.) durch den Apparat gehen. Nach dieser Zeit ist der Schwefelwasserstoff sicher schon in den Absorptionsapparat gelangt und kann letzterer entleert werden. Hat man eine Perlröhre, so kann man sich ein ziemlich langwieriges Auswaschen nicht ersparen, was natürlich eine bedeutende Vergrösserung des Flüssigkeitsvolumens, in welchem nun die Schwefelsäure bestimmt werden soll, mit sich bringt. Bei Anwendung dieser Absorptionsröhre gelingt es niemals ein Abdampfen grösserer Wassermengen zu umgehen.

Nachdem die Hauptmenge des Wassers abgedampft ist, wird die Schwefelsäure auf übliche Art gefällt und bestimmt. Die Filtration des Baryumsulfates kann aber leider nicht sofort nach dem Fällen vorgenommen werden, und zwar aus dem Grunde, weil hier in der Regel

¹⁾ Chem. News **46**, 199.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1883, S. 1061; diese Zeitschrift **23**, 212.

nur minime Mengen Schwefelsäure zu bestimmen sind, welche sich nur nach längerer Zeit vollkommen absetzen.

Bei Anwendung einer Kugelröhre anstatt einer Perlröhre erspart man sich zwar das Eindampfen nicht vollständig, bekommt aber jedenfalls ein bedeutend kleineres Volum Flüssigkeit und spart dadurch mindestens 1—1,5 Stunden.

Die nach der Wasserstoffsuperoxydmethode erhaltenen Resultate sind, wie vorauszusehen war, äusserst genau und könnte die Methode, wenn sie nicht 4 bis 5 Stunden zu ihrer Ausführung für jede Bestimmung in Anspruch nehmen würde, zu den besten Methoden gezählt werden.

Die mit dem Versuchsschlackencement ausgeführten Versuche erwiesen folgenden Schwefelgehalt;

1. 1,260 % S
2. 1,255 < <
3. 1,262 < <
4. 1,255 < <

Jodometrische Methode.

Die Grundlage dieser Methode bildet die stöchiometrische Gleichung:



Man kann also aus einer »verbrauchten« Jodmenge auf die Menge des Schwefelwasserstoffs schliessen.

Die zur Ausführung der Methode nothwendigen Flüssigkeiten sind $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung und $\frac{1}{10}$ normale Thiosulfatlösung. Erstere wird bekanntlich durch Abwiegen von 12,7 g Jod und Lösen desselben durch Vermittelung von Jodkalium in einem Liter Wasser dargestellt. Besser ist das Verfahren, bei welchem man erst eine $\frac{1}{10}$ normale Thiosulfatlösung und mit Hilfe dieser eine Jodlösung herstellt.

Das Stellen der Thiosulfatlösung kann besonders genau auf folgenden zwei verschiedenen Wegen ausgeführt werden.

Nach Fresenius verfährt man wie folgt:

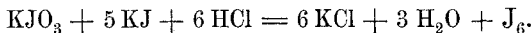
Zwei in einander gut passende Glasröhrchen werden erhitzt, im Exsiccator abgekühlt und gewogen.

Man bringt alsdann in das innere Röhrchen etwa 0,2 g reines sublimirtes Jod, schmilzt, entfernt alsdann das Röhrchen vom Sandbade, lässt es in stark geneigter Lage etwas erkalten, so dass man es mit der Hand anfassen kann, schiebt das äussere Röhrchen über, wägt nach völligem Erkalten im Exsiccator und erfährt so die Menge des in dem Röhrchen enthaltenen Jods genau. Man lässt nun das innere

Röhrchen in eine Stöpselflasche gleiten, welche etwa 10 cc Jodkaliumlösung enthält. Sobald alles Jod gelöst ist, verdünnt man mit Wasser, lässt von der in einer Bürette befindlichen Lösung des Natriumthiosulfats zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist, setzt etwas Stärkelösung hinzu und titrirt bis farblos. Aus den erhaltenen Daten berechnet man die Wirkungsfähigkeit der Thiosulfatlösung und indirect den Gehalt der Jodlösung.

Eine andere, früher häufig angewandte, sehr genaue Methode ist die Kaliumbichromatmethode. Da sie gegenwärtig nur selten benutzt wird, mag sie hier nur Erwähnung finden.

Sehr bequem und genau ist die zuerst von Bunsen, dann von Topf und Gröger¹⁾ empfohlene Jodatmethode. Das Verfahren basiert auf der Gleichung:



Zur Gehaltsbestimmung einer circa $\frac{1}{10}$ normalen Thiosulfatlösung werden nach Gröger in einem Wägefläschchen ungefähr 0,15 g Kaliumjodat bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten im Exsiccator genau abgewogen, in wenig Wasser gelöst, etwa mit dem sechsfachen Quantum reinen Kaliumjodids und überschüssiger reiner Salzsäure versetzt und aus einer Bürette die Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung zufließen gelassen.

Nach der obigen Gleichung entsprechen 127 g Jod 35,66 g Jodat. Hat man also für p g Kaliumjodat v cc Thiosulfatlösung gebraucht, so zeigt je 1 cc derselben $\frac{127 p}{v \cdot 35,66}$ g Jod an und ihr Normalfactor ist $\frac{1000 p}{35,66 v} = a$.

Das Kaliumjodat wird nach Gröger auf folgende Weise dargestellt. Man trägt sublimirtes Jod in mässig starke, möglichst kohlenstofffreie, erhitzte Kalilauge so lange ein, als es sich noch farblos auflöst, dampft die Lösung zur Trockne ein, zieht den Trockenrückstand mit Weingeist aus und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus kochendem Wasser um, so lange, bis die Lösung auf empfindliches Lackmuspapier nicht mehr einwirkt und sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkelösung auch bei längerem Stehen nicht mehr bläut. Hierauf wird das Salz getrocknet und für spätere Verwendung aufbewahrt. Die Jodatmethode ist ausserordentlich bequem. Man hat es hier mit einem Körper zu thun, der beim Abwägen keinerlei Schwierigkeiten macht, was von dem Jod durchaus nicht zu behaupten ist.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 385.

Folgende numerische Werthe beweisen die Genauigkeit der Jodatmethode.

1. Jodlösung nach F r e s e n i u s ' Verfahren untersucht ergab pro 1 cc :
 - a) 0,012575 g Jod
 - b) 0,012578 < <
2. Jodlösung nach der Jodatmethode untersucht ergab pro 1 cc :
 - a) 0,012575 g Jod
 - b) 0,012571 < <

Schliesslich wurde eine kürzlich von B a u m a n n angegebene gasvolumetrische Methode zur Titerstellung von Jodflüssigkeiten untersucht.

Die Grundlagen der gasvolumetrischen jodometrischen Methode von B a u m a n n bilden die Arbeiten von S c h ö n b e i n und B e r t h e l o t über das Verhalten der Halogene zu Alkalien.

Nach diesen Forschern soll Jod in Kalilauge gebracht Kaliumhypoiodit und Kaliumjodid bilden, ersteres geht aber schon nach kurzer Zeit in Jodat über. Will man also das Hypoiodit durch den bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd frei werdenden Sauerstoff bestimmen, so muss dafür gesorgt werden, dass dasselbe nach seiner Bildung sofort mit Wasserstoffsperoxyd in Berührung kommen kann.

Demgemäss gibt B a u m a n n folgende Vorschrift für die Bestimmung des Jods auf gasvolumetrischem Wege ¹⁾.

In den weiteren Raum des Entwicklungsgefässes bringt man die betreffende Lösung des Jods in Jodkalium, deren Volum 40 bis 50 cc betragen soll. In den eingeschmolzenen Glaszylinder bringt man zunächst 5 cc Wasserstoffsperoxyd (2 procentiges) und dann 10 cc einer Kalihydratlösung (1 Theil Kalihydrat in 2 Theilen Wasser). Nachdem das Entwicklungsgefäss 10 bis 15 Minuten im Wasser gestanden hat, lässt man Wasser aus der Messbürette des Azotometers abfliessen, fasst das Entwicklungsgefäss am oberen Rand und versetzt die Flüssigkeit in drehende Bewegung mit der Vorsicht, dass aus dem Glaszylinderchen von der Zersetzungsflüssigkeit nichts verschüttet wird.

Wenn sich die Jodlösung in rascher Bewegung befindet, mischt man plötzlich die beiden Flüssigkeiten, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen und schüttelt nun so lange, als sich noch eine Gasvermehrung in der Bürette wahrnehmen lässt. Die grösste Menge des Sauerstoffs entwickelt sich sofort in den ersten Secunden, und fährt man noch

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 205.

eine Minute mit dem Schütteln fort, so ist die Zersetzung vollständig beendet.

Die beschriebene Vorschrift muss nach Baumann unbedingt befolgt werden, da andernfalls die Resultate ungenau seien. Wenn man es unterlässt die Jodlösung vor der Zersetzung in die lebhaft kreisende Bewegung zu versetzen, so sind die Resultate zu niedrig; ist die Kalilauge zu verdünnt, so sind die Resultate zu hoch, weil dann eine Reaction zwischen Jodmetall und Wasserstoffsperoxyd eingeleitet wird (Schöne).

Obige Vorschrift ganz genau befolgend, habe ich eine Anzahl von Versuchen ausgeführt. Die erhaltenen Resultate waren die denkbar schlechtesten.¹⁾

In einer Notiz von Baumann²⁾, welche auf meine Abhandlung folgte, wirft mir derselbe nicht genügende Uebung bei der Ausführung seiner Methode vor und erklärt damit die von mir erhaltenen schlechten Resultate. Ich muss indessen annehmen, dass Baumann gegenwärtig seine Meinung geändert hat und das Misslingen der Jodbestimmungen in meinen Händen nicht auf Mangel an Uebung zurückführen wird, sonst könnte ich mir das Erscheinen seiner neuen³⁾, sehr wesentlich von der älteren abweichenden Vorschrift für die gasvolumetrischen Bestimmungen des Jods nicht erklären. Ich habe diese neue Vorschrift ebenfalls geprüft und fand nun, dass besonders die Präcisirung derselben die gasvolumetrische Bestimmung des Jods brauchbar gemacht hat.⁴⁾

Beim Ausführen einer Sulfidbestimmung nach der jodometrischen Methode muss berücksichtigt werden, dass beim Hindurchleiten eines Gasstroms durch eine $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung ein kleiner Theil des Jods verflüchtigt wird und man zu hohe Resultate bekommt, falls man diese Thatsache ausser Acht lässt. Das sich verflüchtigende Jod wird am zweckmässigsten durch eine Thiosulfatlösung aufgefangen.

Die Bestimmung des Sulfidschwefels wird demnach folgendermaassen ausgeführt. Der Apparat besteht aus dem gewöhnlichen, aus einem Kolben und Kühler bestehenden Zersetzungsapparat und einer Zehnkugelsorptionsröhre, welche mit einer Waschflasche in Verbindung steht. Die Ab-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 450.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 70.

4) Vergl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1892. Ueber die Einzelheiten der Polemik zwischen Baumann und mir muss auf die Jahrgänge 1891 und 1892 der genannten Zeitschrift verwiesen werden.

sorptionsröhre wird mit 50 cc $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung und 50 cc Wasser beschickt und die Waschflasche mit 50 cc $\frac{1}{10}$ normaler Thiosulfatlösung. Als Verdrängungsgas verwendet man Wasserstoff. Nach Beendigung des Versuches wird der Inhalt der Absorptionsröhre mit demjenigen der Waschflasche vereinigt. Das Gemisch erscheint jedenfalls farblos; man versetzt nun mit Stärkelösung und titirt mit Jod bis blau. Die bei dieser Titirung verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung entsprechen den durch den Schwefelwasserstoff reducirten Cubikcentimetern Jodlösung.

Die erhaltenen Resultate sind äusserst genau. Mit dem Versuchsschlackencement wurden folgende Werthe erhalten:

1.	1,259 %	Sulfidschwefel
2.	1,253 <	<
3.	1,258 <	<
4.	1,254 <	<
5.	1,252 <	<

Mittel 1,255 % Sulfidschwefel.

Wie ersichtlich, sind die Resultate von einer Genauigkeit, welche von nur wenigen analytischen Methoden erreicht wird.

Dennoch findet die jodometrische Methode ziemlich starke Opposition. Classen kritisirt sie beispielsweise in der neuen Auflage der »Mohr'schen Titirmethoden« ungünstig. Der Nachtheil der Methode soll darin bestehen, dass der sich abscheidende Schwefel, das Resultat der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Jod, hartnäckig letzteres zurückhält und man daher bei der Titration solcher Flüssigkeiten mit Thiosulfat keine scharfe Einstellung des Endpunktes erzielen kann. Baumann bringt seine Abneigung gegen jodometrische Titrationen dadurch zum Ausdruck, dass er eine Methode, welche auf dem maassanalytischen jodometrischen Princip beruht, nur aus diesem Grunde verwirft.¹⁾

Auf den Ungrund dieser Opposition hat Friedheim²⁾ hingedeutet. Friedheim behauptet, dass die von Classen vermutheten Ungelegenheiten der Methode thatsächlich nicht bestehen, wenn man hinreichend verdünnte Jodlösungen anwendet. Diese Behauptung kann ich, gestützt auf viele Versuche, nur unterstützen.

Salpetersäuremethode.

Diese von C. Müller³⁾ vorgeschlagene Methode besteht darin, dass man den aus dem Sulfid durch Säurezusatz entwickelten Schwefelwasser-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, Heft 5.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 1484.

3) Dingler's polyt. Journ. **240**, 384.

stoff durch concentrirte Salpetersäure leitet. Der Schwefelwasserstoff wird zu Schwefelsäure oxydirt. Nach der Beendigung des Versuches wird die Salpetersäure in eine Porzellanschale gebracht und vorsichtig verdampft; sobald nur noch ein kleines Volumen Säure zurückgeblieben ist, verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und dampft einigemal, bis zur vollkommenen Zersetzung der Nitate, mit concentrirter Salzsäure ein. Der Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Bei der Ausführung dieser Methode bemerkte ich, dass die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch vorgelegte Salpetersäure in der Kälte unvollständig ist. Es schieden sich immer kleine Mengen elementaren Schwefels ab, die aus dem Absorptionsapparate nicht heraus zu schaffen waren. Die Resultate fielen daher durchweg zu niedrig aus.

Erhalten wurden:	1.	1,150 % S
	2.	1,189 « «
	3.	1,192 « «

Die Resultate fielen besser aus, als die Salpetersäure im Wasserbad auf 80° erwärmt wurde. Die Absorptionsröhre wurde in einen kupfernen Trog gesetzt, letzterer mit warmem Wasser beschiekt und die Temperatur des Wassers mit einem kleinen Flämmchen constant erhalten. Die Absorptionsröhre wurde mit einer Waschflasche in Verbindung gesetzt, welche den Zweck hatte, die Salpetersäuredämpfe zu condensiren.

In diesem Falle waren die Resultate besser:

	1,249 % S
	1,252 « «

Die Methode, wie sie zuletzt beschrieben wurde, ist äusserst unständig, sie benöthigt eines sehr complicirten Apparates und die Ausführungsdauer ist noch länger als bei der Wasserstoffsperoxydmethode sie kann demnach durchaus nicht empfohlen werden.

Salpetersalzsäuremethode.

Der Vollständigkeit wegen versuchte ich die Salpetersäuremethode zu vereinfachen; es lag die Möglichkeit vor, dass Königswasser auch ohne Erwärmung den zugeleiteten Schwefelwasserstoff quantitativ oxydirt.

Als Vorlegefüssigkeit wurde ein Gemisch von 1 Theil concentrirter Salzsäure und 3 Theilen concentrirter Salpetersäure angewandt. Die Betrachtung der Flüssigkeit nach der Beendigung des Versuches lehrte, dass in diesem Falle kein elementarer Schwefel zurück blieb, die Oxydation war vollständig.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit wurde auf bekannte Art ausgeführt.

Die Methode bietet absolut keine Vortheile gegenüber anderen bewährten Sulfidbestimmungsverfahren. Abgesehen davon, dass der Apparat durch das Anhängen einer Absorptionsröhre für Chlor an die Zehnkugelhöhre complicirt wird, ist die Methode schon wegen ihrer langen Ausführungsdauer zu verwerfen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind übrigens recht genau:

1. 1,258 % S
2. 1,262 « «

Kaliumpermanganatmethode.

Einem Vorschlage von Peter¹⁾ gemäss ersetzt man die üblichen Oxydationsmittel durch 5 procentiges Kaliumpermanganat. Die schwefelwasserstoffhaltigen Gase werden durch die genannte Lösung hindurchgeleitet, der Schwefelwasserstoff wird oxydirt, und sobald die Entwicklung und Absorption vollendet sind, entleert man die Vorlage in ein Becherglas, zersetzt das überschüssige Kaliumpermanganat mit Salzsäure und bestimmt in der jetzt farblosen und klaren Lösung die Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumchlorid.

Ich habe die Methode mit der Abänderung ausgeführt, dass ich das überschüssige Kaliumpermanganat statt durch Salzsäure, durch Wasserstoffsperoxyd zersetzte. Hierdurch wird die Zersetzung viel schneller bewirkt und die Ausführungsdauer der Methode selbst bedeutend verkürzt, da in diesem Falle ein Auskochen der Lösung, welches die Vertreibung des gelösten Chlors zum Zwecke hat, fortbleibt. Die erhaltenen Werthe sind indessen zu hoch, was seinen Grund wahrscheinlich darin hat, dass das gefällte Baryumsulfat etwas Mangansalz mit sich reisst, welches durch späteres Waschen nicht vollständig zu entfernen ist. Erhalten wurden folgende Werthe:

1. 1,292 % S
2. 1,308 « «

Die Methode könnte ohne Zweifel ganz genaue Resultate liefern, wenn man vor dem Fällen der Schwefelsäure das Mangan aus der Lösung abscheiden würde. Die Ausführungsdauer würde aber dadurch so erhöht, dass die Methode in dieser Gestalt keine Anwendung finden dürfte.

1) Bull. de la soc. chim. de Paris **44**, 16.

Erste Methode von de Koninck.

Die Methode beruht darauf, dass man den aus dem Sulfid entwickelten Schwefelwasserstoff durch drei 2 procentige Silbernitratlösung enthaltende Flaschen leitet. Das gefällte Silbersulfid wird abfiltrirt und ausgewaschen, dann vom Filter mit bromhaltigem Wasser abgespült und mit letzterem längere Zeit digerirt. Schliesslich wird das Silberbromid abfiltrirt und im Filtrat die Schwefelsäure auf gewöhnliche Art bestimmt.

Die nach dieser etwas langwierigen Methode erhaltenen Resultate sind recht genau:

1. 1,252 % S
2. 1,258 « «

Zweite Methode von de Koninck

de Koninck bemühte sich, das oben angegebene Verfahren dadurch zu vereinfachen, dass er das Silbernitrat durch ein Quecksilbersalz ersetzte. Da das Brom mit Quecksilber eine lösliche und flüchtige Verbindung bildet, konnte so die Filtration und das Auswaschen des Silberbromids erspart und doch der Vortheil des Verfahrens beibehalten werden.

Das Mercuronitrat, sowie das Mercurchlorid geben mit Schwefelwasserstoff, so lange sie diesem gegenüber im Ueberschusse sind, weisse sulfobasische Niederschläge, welche sich schwer auf Filtern sammeln lassen und für den beabsichtigten Zweck nicht passen. Dagegen reagirt Quecksilbercyanid normal, das heisst es gibt Quecksilbersulfid, selbst dann, wenn nur Spuren von Schwefelwasserstoff vorhanden sind; aber wenn man eine einfach wässrige Lösung anwendet, ist das Quecksilbersulfid colloidal und geht durch das beste Filtrirpapier.

Mit einer ammoniakalischen Lösung ist das Resultat ungefähr dasselbe.

Durch eine frühere Beobachtung geleitet, dass colloidales, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Jodcadmium erhaltenes Cadmiumsulfid durch Hinzufügen der Lösung eines Neutralsalzes flockig gefällt wird, hat de Koninck mit Erfolg die einfache Lösung des Quecksilbercyanids durch eine gemischte ersetzt, welche neben genannter Verbindung Chlorammonium enthält. Eine solche Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff einen schönen, schwarzen, flockigen Niederschlag, welcher leicht auf Filtern gesammelt und ausgewaschen werden kann. Mit Bromwasser behandelt, löst er sich leicht und voll-

1) Bull. de la Soc. chim. **44**, S. 16.

ständig, besonders unter Mitwirkung der Wärme und gibt dabei Schwefelsäure und Mercurbromid.

Diese Methode ist viel bequemer als die erste de Koninck'sche Methode und liefert eben so genaue Resultate. Bei zwei Versuchen wurden erhalten:

1. 1,247 % S

2. 1,262 « «

Methode von Weil.

Diese Methode besteht im Wesentlichen in einer Kupfertitration nach dem von Weil¹⁾ angegebenen volumetrischen Verfahren. Die zu analysirende Probe wird in einen kleinen Glaskolben gebracht, welcher mit einer Gasableitungsröhre versehen ist; letztere taucht in eine überschüssige, genau gemessene Menge einer normalen Kupferlösung, welche man mit überschüssigem Ammoniak versetzt, bis sie vollständig klar und schön blau erscheint. Man übergiesst nun die Probe im Kolben rasch mit Salzsäure und verschliesst wieder. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff bewirkt einen Niederschlag von Kupfersulfid. Der Kolben wird erhitzt, bis die austretenden Dämpfe in der Kupfersulfatlösung keinen Niederschlag mehr hervorbringen. Die Lösung, welche, da sie überschüssiges Kupfer enthält, blau geblieben ist, trennt man durch Filtration vom Niederschlag oder bringt sie mit diesem in einen graduirten Cylinder, wo man sie sammt den Waschwassern auf ein bestimmtes Volum ergänzt. Nach dem Absetzen titrirt man einen Theil der blauen, völlig klaren Flüssigkeit. Zu diesem Zwecke nimmt man mittelst einer Pipette 10 bis 20 cc heraus, bringt sie in einen Glaskolben, versetzt mit 50 cc reiner Salzsäure, erhitzt zum Sieden und lässt aus einer Pipette eine Lösung von Zinnchlorür, welche zuvor mit reinem Kupfer titrirt war, einfließen, bis die blaue Farbe vollständig verschwunden und durch den grossen Ueberschuss von Salzsäure gelb geworden ist. Das hierzu verbrauchte Volum von Zinnchlorür gibt die in 10 oder 20 cc enthaltene Menge Kupfer an, und hieraus lässt sich die Menge des durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelkupfers berechnen. Multiplicirt man letztere mit 0,50393, so erhält man den in der Probe enthaltenen Schwefel. Es ist rathsam, zugleich mit der Probe ein wenig gekörntes Zink in den Kolben zu bringen. Hierdurch wird Wasserstoff entwickelt, welcher den Schwefelwasserstoff verdünnt und die Entfernung der letzten Spuren desselben erleichtert.

¹⁾ Compt. rend. **102**, 1487—1489.

Die Methode von Weil wurde durch Friedheim¹⁾ geprüft. Er sagt darüber: »Abgesehen davon, dass dieses Verfahren keine einfache und bequeme Operation zu nennen ist, zum Beispiel Veränderlichkeit des Titors der Zinnchlorürlösung, Titriren einer zum Sieden erhitzten sauren Lösung, und schon aus diesem Grunde die vorgeschlagene Methode der so exacten, viel einfacheren jodometrischen wesentlich nachstehen würde, verläuft jedoch die Reaction wesentlich anders, als dies von Weil angenommen wird.«

Schon Pelouze fand, dass Kupfersulfid beim Digeriren mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung Kupferoxyd aufnehme und dass bei 70° eine Verbindung von der Zusammensetzung 5 CuS, CuO entstehe, welche dann bei weiterem Erhitzen, vollends bei 100°, noch mehr Kupferoxyd aufnehme, und dass die Lösung unter Bildung von Kupferoxydulsalz entfärbt werde.

Raschig bestätigte diese Angabe und zeigte, dass beim Kochen, je nach der Dauer des Versuches, verschiedene Mengen Kupferoxyd in den Niederschlag eingehen und dass neben Oxydulsalz in der Lösung auch Schwefelsäure, jedenfalls nach der Gleichung:

$$\text{CuS} + 7 \text{CuCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{HCl}$$

gebildet werde.

Schon beim Fällen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung durch Schwefelwasserstoff in der Kälte erhält man, sobald ein Theil der Kupferlösung unzersetzt bleibt, je nach der Dauer der Einwirkung der überschüssigen Lösung auf das Fällungsproduct, ein mit mehr oder weniger Kupferoxyd verbundenes Schwefelkupfer. Diese Behauptung wird durch Analysen so erhaltener Niederschläge bewiesen.

Bei der Ausführung der Weil'schen Methode sind nun vollständig die hier erörterten Versuchsbedingungen vorhanden. Der Inhalt des Absorptionsgefässes erwärmt sich bei dem Uebertreiben des Schwefelwasserstoffs, welches bekanntlich ziemlich geraume Zeit in Anspruch nimmt, beträchtlich, und es war daher zu erwarten, dass nicht, wie angegeben, reines Kupfersulfid, sondern ein Gemenge von Oxydsulfiden entstehen müsse, neben der Bildung von Schwefelsäure und Kupferoxydulsalz. Demgemäss musste entweder weniger überschüssiges Kupfer zurückbleiben, der Schwefelgehalt also zu hoch ausfallen, welcher Fehler sich noch dadurch vergrössern musste, dass ein Theil des Kupfers sich infolge der Bildung von Oxydul der Titration mit Zinn entzog, oder zu niedrig,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 20, 59.

falls durch die Oxydationswirkung mehr Kupfer in Lösung geht, als derselben durch die Bildung von Oxysulfid entzogen wird.

Friedheim bekam zu niedrige Resultate, weil das Kupfersulfid im Momente der Bildung jedenfalls besonders leicht oxydirt wird. In einer Erwiderung gegen Friedheim hebt Weil hervor, dass er schon in seiner ersten Publication erwähnte, dass er den entwickelten Schwefelwasserstoff anstatt in ammoniakalische Kupferlösung auch in eine überschüssige von ihm modificirte, titrirte Fehling'sche Lösung leitete und nachher den Rest des Kupfers in dieser kein Ammoniak enthaltenden Lösung nach seinem Verfahren durch Titration mit Zinnchlorür bestimmte. Die zur Ausführung der Methode nöthige Lösung besteht aus:

39,3375 g Kupfersulfat,
197,0000 « Seignettesalz,
125,0000 « Aetznatron.

Die Versuche, welche die Brauchbarkeit dieser Methode erweisen sollten, wurden mit Antimonglanz von Japan wie folgt ausgeführt. Der abgewogene fein pulverisirte Antimonglanz wurde, in Filtrirpapier eingewickelt, schnell in den Gasentwicklungskolben, der 50 cc reine Salzsäure enthielt und auf dem Sandbad erhitzt wurde, eingetragen.

Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wurde in 50 cc der oben angegebenen modificirten Fehling'schen Lösung geleitet, welche in der Vorlage mit ungefähr 100 cc destillirtem Wasser, in welchem noch 7—8 g kaustisches Natron gelöst waren, verdünnt wurde. Die Destillation soll nach 5 Minuten beendigt gewesen sein. Der Inhalt der Vorlage wurde gleich nach Beendigung der Destillation in einen Messkolben filtrirt. Filtration und vollständiges Auswaschen des Kupfersulfids mit kaltem Wasser dauerten nur wenige Minuten. Die filtrirte Lösung mit dem Waschwasser wurde auf 300 cc gebracht und wie gewöhnlich mit Zinnchlorür titirt.

Weil¹⁾ erhielt folgende Resultate für Antimonglanz aus Japan:

nach Fresenius	28,15 % S
« Weil	28,38 « «
« «	28,18 « «
« «	28,59 « «

In der auf diese Arbeit folgenden Mittheilung hebt Friedheim²⁾ mit Recht hervor, dass obige Berichtigung von Weil durchaus nicht

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 695.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 1483.

zweckentsprechend ist, da dieselbe auf der von Friedheim nicht angegriffenen Methode basirt. Die veröffentlichten Beleganalysen beweisen jedoch, dass auch diese Methode recht schwankende Werthe ergibt, denn Resultate, die bis 0,45 % von dem berechneten Werthe abweichen, können bei einem Körper, welcher so genau bestimmt werden kann, wie es bei Schwefelwasserstoff der Fall ist, als befriedigend nicht angesehen werden.

Sie waren die Veranlassung, auch diesen Theil der Methode zu prüfen, obgleich nach den früher gemachten Auseinandersetzungen von vornherein zu erwarten war, dass ebenso wie in ammoniakalischer Kupferoxydlösung auch in Fehling'scher Lösung die Umsetzung des Schwefelwasserstoffs nicht normal verlaufen würde.

Die Controlversuche wurden mit Antimonglanz aus Japan ausgeführt.

Nach beendigter Absorption des Schwefelwasserstoffs wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, sofort filtrirt, das Schwefelkupfer mit schwefelsäurehaltigem, mässig warmem Wasser ausgewaschen, wobei eine Oxydation desselben nicht zu befürchten ist, und der Niederschlag entweder direct als Kupfersulfür nach Rose, oder der Rest des Kupfers in der Lösung nach dem Abrauchen der überdestillirten Chlorwasserstoffsäure elektrolytisch bestimmt.

Das Versuchsmaterial wurde erst nach der jodometrischen Methode untersucht und der Schwefelgehalt zu 28,59 % bestimmt. Statt dessen erhielt Friedheim:

29,24 %, 32,65 %, 32,11 %, 31,45 % und 30,42 %.

Die Kritik Friedheim's habe ich als vollständig richtig gefunden.

Was zunächst die Methode mit ammoniakalischem Kupfersulfat betrifft, so glaube ich aus der Handlungsweise des Herrn Weil schliessen zu müssen, dass er die von Friedheim hervorgehobenen Fehlerquellen selbst anerkennt und habe deshalb eine nochmalige Prüfung dieser Methode unterlassen.

Anders verhält es sich mit der zweiten Methode. Die Behauptung Friedheim's, Kupfersulfid verhalte sich gegenüber alkalischer Fehling'scher Lösung analog wie gegenüber ammoniakalischer Kupferlösung, ist, meiner Ansicht nach, durch die analytischen Belege von Friedheim nicht streng erwiesen, obwohl sehr wahrscheinlich gemacht. Ich unterzog daher die letzterwähnte Frage einem näheren Studium. Die Frage kann ganz sicher nur durch die Analyse von Kupfersulfid-

niederschlägen entschieden werden, welche bei Anwesenheit von überschüssiger Fehling'scher Lösung entstanden sind.

Die Methode, deren ich mich daher bediente, war folgende: In eine stark alkalische, nach Weil's Vorschrift zubereitete Fehling'sche Lösung wurde reiner Schwefelwasserstoff eingeleitet, und zwar nur in solcher Menge, dass nach dem Unterbrechen der Schwefelwasserstoffzufuhr Fehling's Lösung im Ueberschuss vorhanden war.

Das Einleiten des Schwefelwasserstoffs dauerte ungefähr 15 Minuten. Nach dieser Zeit wurde der Schwefelwasserstoffstrom unterbrochen, die Fällung absetzen gelassen, dann die überstehende blaue Flüssigkeit mit der Vorsicht abgegossen, dass der schwarze Niederschlag nicht aufgewühlt und nicht entblösst wurde, also vor Oxydationswirkungen der Luft geschützt war. Nun wurde mit ähnlichen Vorsichtsmaassregeln, mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser decantirt, und zwar so lange, bis die abgegossenen Wassermengen sich als kupferfrei erwiesen. Nun wurde das Kupfersulfid mit Königswasser auf gewöhnliche Art oxydirt. (Die Oxydation wurde in einem der auf Seite 3 beschriebenen Kolben ausgeführt.) Nach dem vollständigen Vertreiben der überschüssigen Salpetersäure wurde etwas Salzsäure zugesetzt, die Lösung in ein 100 cc-Kölbchen gespült und in den ersten 40 cc das Kupfer, in weiteren 40 cc die Schwefelsäure bestimmt. Die Kupferbestimmung geschah nach Rose, die Schwefelsäure bestimmte man durch Fällen mit Baryumchlorid.

Das Verhältniss von Kupfer zu dem aus der Schwefelsäure berechneten Schwefel sollte gleich 1,98 : 1 sein, wenn die Fällung des Kupfersulfids, bei Gegenwart von überschüssiger Fehling'scher Lösung, normal verläuft. Thatsächlich ist das Verhältniss grösser, was die folgenden Analysen beweisen:

1. Versuch:

in 40 cc wurden gefunden	0,0321 g Cu ₂ S,
	entsprechend 0,0256 < Cu,
in 40 cc wurden gefunden	0,0854 < Ba SO ₄ ,
	entsprechend 0,0117 < S,

das Verhältniss von Kupfer zu Schwefel ist demnach

$$\frac{0,0256}{0,0117} = 2,18.$$

Die Kupferfällung aus überschüssiger Fehling'scher Lösung besteht nicht aus reinem Kupfersulfid, sondern aus einem Oxysulfid, die Vermuthung von Friedheim wird hiermit streng bewiesen und die zweite Methode Weil's ebenfalls als unzuverlässig gefunden.

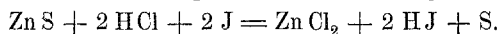
Methode von v. Berg.

v. Berg¹⁾ publicirte eine Abhandlung über die jodometrische Bestimmung des Schwefelzinks und Schwefelcadmiums, die ich für die Schwefelwasserstoffbestimmung im Allgemeinen zu verwerthen versuchte.

Die Methode ist, wie angedeutet, eine jodometrische und könnte im Vergleich mit der »reinen« jodometrischen Methode folgende zwei Vorzüge besitzen: 1) sie erfordert einen weniger complicirten Apparat und 2) sie verbraucht weniger Jod als die letzterwähnte Methode.

Im Nachfolgenden möge die Beschreibung der Versuche von v. Berg, welche mir als Directive bei meinen Analysen diene, Platz finden.

Lässt man auf frisch gefälltes Schwefelzink eine Jodlösung von bekanntem Gehalt und verdünnte Salzsäure einwirken, so erfolgt fast momentan Lösung, es bildet sich Zinkchlorid, während der gleichzeitig frei werdende Schwefelwasserstoff durch das Jod unter Bildung von Jodwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zerlegt wird;



Titriert man nun nach erfolgter Reaction das noch vorhandene freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron, so ergibt die Differenz die zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs verbrauchte Jodmenge, woraus sich leicht das Gewicht des Schwefelzinks, respective Schwefelwasserstoffs, berechnen lässt. Die ersten Versuche v. Berg's gaben nicht genügend übereinstimmende Resultate; es wurde stets zu wenig Zink gefunden, also mehr unterschwefligsaurer Natron zum Zurücktitriren verbraucht, als der berechneten Menge entsprach. Der Grund des Misslingens lag hauptsächlich darin, dass der ausgeschiedene Schwefel einen Theil des Schwefelzinks umhüllte und dadurch die vollständige Lösung verhinderte. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, hielt v. Berg bei den folgenden Versuchen nachstehendes Verfahren ein.

Das frisch gefällte Schwefelzink wurde nach dem Abtropfen der Flüssigkeit sogleich in eine Stöpselflasche gespült, aus welcher die Luft durch Durchleiten von Kohlensäure ausgetrieben und die mit circa 800 cc frisch ausgekochten und in einer verschlossenen Flasche erkalteten Wassers beschickt war, das Filter ebenfalls hineingeworfen und das Ganze nun mehrmals stark durchgeschüttelt. Hierdurch wurde bewirkt, dass der Niederschlag in gleichmässiger und feiner Vertheilung in dem

¹⁾ Diese Zeitschrift 26, 23.

Wasser suspendirt wurde; darauf fügte man mässig concentrirte Salzsäure hinzu, mischte die Flüssigkeiten durch Umschwenken (es erfolgt hierdurch nur eine theilweise Lösung des Niederschlages) und liess nun mit Hülfe einer Bürette Jodlösung hinzuziessen.

Nach kurzem Umschwenken war die Reaction beendet, was an der gleich bleibenden Färbung der Lösung erkannt wurde.

Bei dieser Art des Operirens schied sich der Schwefel nicht in grossen, compacten Stücken, sondern in feiner Vertheilung aus, und war daher die Lösung des Schwefelzinks auch eine vollständige. Das freie Jod wird nun mit unterschwefligsaurem Natrium gemessen.

Auf obige Versuchsbedingungen Bezug nehmend, habe ich bei den Sulfidbestimmungen wie folgt manipulirt.

Vor dem Zersetzen des Sulfids wurde der ganze Apparat, bestehend aus Zersetzungskolben, Kühler und zwei Waschflaschen, mit Wasserstoff gefüllt.

Jede Waschflasche wurde mit 50 cc einer ganz schwach mit Essigsäure angesäuerten, 5 procentigen Zinksulfatlösung beschickt. Nach dem Zusatze des Sulfids und vollständiger Vertreibung des Schwefelwasserstoffs aus dem Zersetzungsapparat wurde der Inhalt beider Waschflaschen zusammen gegossen und auf circa 1 l mit luftfreiem Wasser verdünnt; nun wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt, sofort ein Ueberschuss an Jod zugesetzt und schliesslich mit Thiosulfat zu Ende titirt.

Die Resultate sind recht befriedigend und die gehofften Vorzüge dieser Methode kamen ebenfalls zur Geltung. Erhalten wurden folgende Werthe:

1. 1,242 % S
2. 1,257 « «

Colorimetrische Methoden.

Verfahren von Osmond.

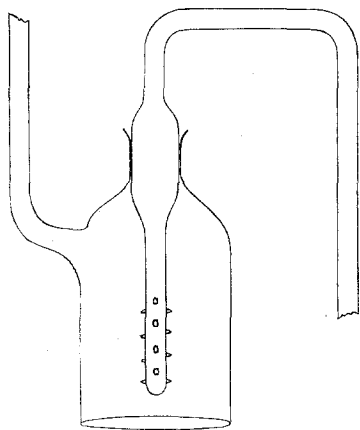
Zur Absorption kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff zum Zwecke der quantitativen Bestimmung verfährt Osmond¹⁾ in der Art, dass er das Gasmisch in einen Kugelapparat leitet, in dessen einzelne Kugeln gleich grosse, bestimmte Mengen Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte gebracht worden sind.

Der Schwefelwasserstoff wird unter Bildung von Silbersulfid zerlegt, und zwar so, dass überhaupt nicht eher eine Schwefelsilberfällung in einer der folgenden Kugeln eintritt, bis in den vorhergehenden alles

1) Bull. de la soc. chim. de Paris 43, 70.

Silber niedergeschlagen ist. Da man die Menge des von einer Kugel absorbirbaren Schwefelwasserstoffs kennt, hat man nur nöthig, am Ende der Bestimmung zu zählen, in wie vielen Kugeln eine Schwärzung eingetreten ist. Handelt es sich um die äusserste Genauigkeit, so filtrirt man nach Osmond den Inhalt der letzten Kugel, in welcher sich Silbersulfid abgeschieden hat, fällt das noch gelöste Silber mit Salzsäure und bestimmt es in bekannter Weise. Ich muss gestehen, dass in solchem Falle der Vorzug der Methode sehr problematisch sein würde. Der Verfasser empfiehlt das Verfahren zum Beispiel für die Bestimmung des Schwefels nach der Methode von Rollet,¹⁾ die darin besteht, dass man die betreffende Substanz in einem Strom von Wasserdampf und Kohlensäure zur Rothgluth erhitzt, wobei der nicht etwa schon vorher verflüchtigte Schwefel sämmtlich in Form von Schwefelwasserstoff erhalten wird.

Fig. 1.



Diese Methode kann gute Resultate liefern, wenn die Behauptung: »der Schwefelwasserstoff wird unter Bildung von Silbersulfid zerlegt, und zwar so, dass überhaupt nicht eher eine Schwefelsilberfällung in einer der folgenden Kugeln eintritt, bis in der vorhergehenden alles Silber niedergeschlagen ist«, stichhaltig ist. Ich habe einige Versuche zur Entscheidung dieser Frage ausgeführt. Als Absorptionsgefässe habe ich Fläschchen von nebenstehender Form (Fig. 1) benutzt, dieselben bewirken eine möglichst gute Absorption des Gases. Mehrere Fläschchen dieser Art wurden communicirend, übereinander, gestellt, und jedes mit 5 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung beschickt. Nun wurde durch diese Vorrichtung ein Strom ganz verdünnten Schwefelwasserstoffs hindurch geleitet. Letzterer wurde durch Zersetzung von 1 g des Versuchsschlackencementes mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Verdrängung des Gases aus dem Zersetzungsapparat geschah durch reine Kohlensäure.

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. **233**, 124.

Es liegt auf der Hand, dass die vollständige Erschöpfung der Silbernitratlösung in den Absorptionsfläschchen, ausser von der Construction der letzteren, auch in hohem Maasse von der Gasgeschwindigkeit abhängt. Ich habe daher meine Versuche mit einer Geschwindigkeit von circa 3 Blasen in der Secunde angefangen. Sobald eine Spur einer Färbung in dem zweiten Absorptionsfläschchen bemerkbar wurde, wurde der Strom unterbrochen und der Inhalt des ersten Fläschchens untersucht. Zu diesem Zwecke wurde das gebildete Silbersulfid abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es entstand eine Fällung von Silberchlorid, was darauf hindeutete, dass der oben citirte Satz für die eingehaltene Gasgeschwindigkeit nicht zutrifft.

Ich habe nun weitere Versuche mit geringeren Gasgeschwindigkeiten vorgenommen und gelangte schliesslich zu der Ueberzeugung, dass die Behauptung von *Osmond* nur dann zutrifft, wenn die Gasgeschwindigkeit eine äusserst geringe ist. Bei meinem Apparate war das nur dann der Fall, wenn in 2 bis 3 Secunden nur eine Gasblase durch den Apparat strich. Die Geschwindigkeit wird natürlich für jeden Apparat besonders zu bestimmen sein, obwohl die angegebene Maximalgeschwindigkeit selten überschritten werden wird.

Beim Innehalten der letztgenannten Gasgeschwindigkeit dauerte die Zersetzung von 0,1 g Schlackencement beinahe 2 Stunden, und kann daher diese Methode als »Schnelligkeitsmethode«, als welche sie empfohlen wird, nicht bezeichnet werden. Sie besitzt deshalb auch keinen Vortheil gegenüber den vielen anderen directen Sulfidschwefelbestimmungsmethoden.

Verfahren von **Hardy** und **Arnold** ¹⁾

Das Verfahren wird von den Verfassern zur Bestimmung des Schwefels im Eisen empfohlen.

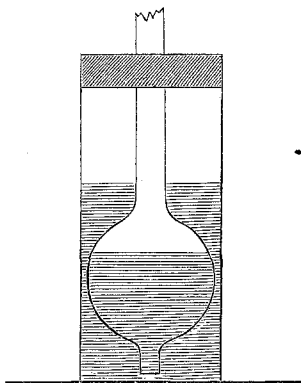
Ich habe die Prüfung dieses Verfahrens in ähnlicher Weise durchgeführt wie die des *Osmond*'schen.

Folgender Apparat wird vorgeschlagen: Die zur Aufnahme der Substanzprobe dienende Flasche von etwa 250 cc Inhalt steht einerseits durch eine bis in die Flüssigkeit tauchende Röhre mit einem Gasometer, der mit reinem, mit Natronlauge gewaschenem Wasserstoff gefüllt ist, in Verbindung. Andererseits communicirt die Flasche mit dem Absorptionsapparate und weiter trägt sie einen kleinen Zutropftrichter. Der Ab-

¹⁾ Chem. News 58, 41.

sorptionsapparat besteht aus 15, durch dickwandige Kautschukröhren mit einander verbundenen Cylindern von etwa 75 mm Länge und 12 mm innerem Durchmesser, welche sämtlich genau je 2 cc einer Bleiacetatlösung enthalten, die gewonnen wird durch Lösen von 1,802 g kristallisiertem Bleiacetat in schwacher Essigsäure und Verdünnung auf 1 l.

Fig. 2.



Jeder Cylinder enthält dann die zur Bindung von 0,01 % Schwefel in 2 g Stahl erforderliche Menge Blei. Behufs vollständiger Absorption des Schwefelwasserstoffs versieht man die Einleitungsröhren der Cylinder am unteren Ende mit einer Kugel (vergl. Abbildung Fig. 2), deren Durchmesser etwa 1 mm kleiner ist als derjenige des Cylinders. Hierdurch soll erreicht werden, dass Schwefelwasserstoff immer erst dann in einen Cylinder eintritt, wenn in dem vorhergehenden alles Blei gefällt ist. Der Durchgang des Gases durch die Bleilösung muss langsam und regelmässig erfolgen. Ist die Reaction im Zersetzungskolben beendet, so leitet man 1 l Wasserstoff durch den Apparat. Die Anzahl der Cylinder, in denen das Blei gefällt ist, gibt die Hundertstel-Procente Schwefel in der Substanz an.

Eine schwache Färbung des letzten Cylinders kann vernachlässigt werden, während man für eine stärkere 0,005 % annehmen kann. Die völlig gefällte Flüssigkeit ist schwarzbraun, die halb gefällte dunkel rothbraun, wogegen eine Spur Schwefelwasserstoff gelbbraune Färbung erzeugt.

Die Prüfung dieser Methode, unter Anwendung der vorgeschriebenen Bleiacetatlösung und des Absorptionsgefässes führte zu dem Schluss, dass auch bei dieser Methode nur durch grösseren Aufwand von Zeit die Resultate genau werden können. Die Schwärzung des nächsten Fläschchens trat nur dann erst nach vollständiger Erschöpfung des Vorhergehenden ein, wenn die Gasgeschwindigkeit in 2—3 Secunden einer Blase entsprach. Die Dauer eines Versuches wird daher kaum weniger als 2 Stunden betragen. Uebrigens mögen die Methoden von Osmond und Arnold und Hardy in dem Hüttenlaboratorium ihrem Zweck gut entsprechen, denn ihre Ausführungsdauer ist beispielsweise viel kürzer als die der Wasserstoffsuperoxydmethode, und die jodometrische Methode

kann nach H i b s c h ¹⁾ für Schwefelbestimmungen im Eisen nicht benutzt werden, weil die sich mit dem Schwefelwasserstoff ausscheidenden Kohlenwasserstoffe jodirt werden und in Folge dessen etwas Jod in Anspruch nehmen. In Fällen aber, wo man keine derartigen Hindernisse zu befürchten hat, sind die colorimetrischen Methoden nicht zu empfehlen, weil sie entschieden zu complicirt und zu langwierig sind. Ausserdem wurden noch die Methoden von Sauer, Zulkowsky, Jannasch etc. geprüft, welche auf der Oxydirbarkeit des Sulfidschwefels durch einen Sauerstoffstrom in der Hitze beruhen, sowie auch die Methoden von Gröger, Föhr und Treadwell. Die Ergebnisse gedenke ich demnächst in dieser Zeitschrift mitzutheilen.

Eine rasche Methode zur vollständigen Fällung des Arsens als Pentasulfid und zur Trennung desselben von Wismuth, Blei, Antimon und ähnlichen Metallen.

Von

Fred. Neher.²⁾

Als ich vor einiger Zeit Le Roy W. Mc. Cay's ausgezeichnete Methode zur Bestimmung des Arsens als Pentasulfid ³⁾ bei der Analyse einer Speise anwandte, erwies es sich als nöthig kleine Mengen Wismuth aus der Arsenlösung abzuscheiden. Da mich die üblichen Methoden nicht befriedigten, machte ich Versuche darüber, ob es nicht gelinge aus einer Arsen und Wismuth enthaltenden Lösung das Arsen allein, frei von Wismuth, durch Schwefelwasserstoff auszufällen, und zwar einfach durch Vermehrung der freien Salzsäure in der Lösung. Bei diesen Versuchen fand ich, dass, wenn man in die Lösung eines Arsensulfates in sehr starker Salzsäure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas einleitet, die Ausfällung des Pentasulfids fast augenblicklich beginnt und in verhältnissmässig kurzer Zeit nahezu vollständig erfolgt. Ich machte es mir nun zunächst zur Aufgabe, die Bedingungen für die vollständige Ausfällung reinen Arsenpentasulfids nach dieser Methode festzustellen.

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 1877.

²⁾ In englischer Sprache eingesandt. Aus dem Englischen übersetzt von der Redaction.

³⁾ American chemical Journal vol. IX No. 3; Chem. News 56, 262; vergl. auch diese Zeitschrift 26, 635.