

**Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41**

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 78. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königsstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

G. Lunge u. R. Stierlin: Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen 1921.

F. F. Treadwell u. W. Christie: Zur Analyse von elektrolytischem Chlor 1930.

Dieselben: Neubestimmung der Dichte des Chlorgases 1934.

H. Precht: Über die im Kalisalzlager stattgefundene Oxydation des Eisenchlorürs durch Wasserzersetzung unter Bildung von Wasserstoff 1935.

H. Henkel u. A. W. Roth: Chemische und physikalische Methoden zur Analyse verdünnter rein wässriger Glycerinlösungen 1936.

H. Rühle: Über Obst und Obstverwertung (Schluß) 1941.

M. Wendriner: Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech und ähnlichen Stoffen 1946.

Emilie Wöhler: Aus Berzelius' Tagebuch während seines Aufenthaltes in London im Sommer 1812 1946.

## Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung 1948; — Gärungsgewerbe 1956; — Ätherische Öle und Riechstoffe 1958.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Zuckererzeugung und Zuckerverbrauch im Steuerjahr 1904/05 1960; — London; — Bukarest; — Wien; — Basel; — Essen; — Bonn; — Hamburg 1961; — Berlin; — Halle; — Handelsnotizen 1962; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1964; — Patentlisten 1965.

## Verein deutscher Chemiker:

Märkischer Bezirksverein: Dr. Michaelis: Das Ultramikroskop und seine Anwendung in der Chemie 1958.

## Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen.

Von G. LUNGE und R. STIERLIN.

(Eingeg. den 5./11. 1905.)

So alt und allgemein verbreitet auch die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure (der Sulfationen) durch die Fällung als Baryumsulfat ist, so zeigen doch die zahlreichen Arbeiten, welche über diesen Gegenstand seit einer Reihe von Jahren ausgeführt worden sind, daß diese, so zu sagen „klassische“ Methode der Bestimmung der Sulfationen keineswegs so glatt vor sich geht, als man sonst annahm. Sie ist vielmehr mit einer Reihe von Fehlerquellen behaftet, die man sorgfältig beachten muß, wenn man genaue Resultate erzielen will. Daß diese Tatsache solange übersehen oder doch nicht genügend eingeschätzt worden ist, kommt jedenfalls daher, daß die bei der Baryumsulfatfällung sich einstellenden Fehler zum Teil einander entgegengesetzt wirken, und daher das Endresultat lange nicht so stark beeinflussen, als dies bei einseitiger Richtung der Fehler der Fall sein müßte, ja daß unter

gewissen Umständen die algebraische Summe der Fehler so klein sein kann, daß man sie nicht nur für praktische Zwecke vernachlässigen kann, sondern daß sie keine größeren Abweichungen von der Wahrheit ergibt, als sie selbst bei analytischen Methoden für wissenschaftliche Zwecke in der großen Mehrzahl der Fälle auftreten.

Die in Frage stehenden Fehler werden verursacht einerseits durch die unvollkommene Ausfällung des Baryumsulfats, d. h. dessen Löslichkeit in den Mutterlaugen, was natürlich in allen Fällen ein Minus im Resultate zur Folge hat. Andererseits entstehen Fehler durch die Mitfällung anderer Salze, die aber das Resultat in verschiedener Richtung beeinflussen kann. Handelt es sich nämlich um ein einfaches Mitreißen von indifferenten und in der Hitze beständigen Salzen, wie Chlorbaryum, Alkalichloriden und dgl., was man gewöhnlich als „Okklusion“ oder „Adsorption“ bezeichnet<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Es ist hier nicht der Ort, darüber zu reden, ob ein wirklicher Unterschied zwischen „Adsorption“ und „Absorption“ besteht, wie es neuerdings bezweifelt worden ist; der Deutlichkeit wegen verwenden wir die erstere Bezeichnung.

so kommt das Endergebnis entsprechend zu hoch heraus. Sind es aber Salze, die selbst das Sulfation enthalten, sei es als einfache oder Doppelsalze, und die beim Glühen im Tiegel  $\text{SO}_3$  oder  $\text{SO}_2$  und O abgeben, so wird natürlich ein Minus auftreten; aber auch, wenn schon in geringerem Grade, in solchen Fällen, wo das entsprechende Sulfat (z. B. das von K oder Na) zwar feuerbeständig ist, aber ein geringeres Molekulargewicht als  $\text{BaSO}_4$  hat.

Es wäre unter diesen Umständen freilich erwünscht, eine andere Methode zur Bestimmung des Sulfations zu besitzen, welche von den besprochenen Einwürfen frei wäre; das heißt bei der ein in der Rückstandsflüssigkeit völlig unlöslicher und leicht filtrierbarer Niederschlag entsteht, der keinerlei Fremdkörper mit zu Boden reißt. Daß dies durch die Methode der Fällung mit Chlorstrontium nicht geleistet wird, und daß diese Methode auch sonst wesentliche Nachteile gegenüber der Barytfällung besitzt, ist in dem Berichte des einen von uns (diese Z. 1904, 913 u. 949; 1905, 449) eingehend nachgewiesen worden. Von den Benzidinsulfat-Methoden wird es von ihren eigenen Urhebern kaum behauptet werden, daß sie genauer als die Baryumsulfatmethode seien, und ebenso kann man wohl von allen übrigen Methoden zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure sagen, daß sie mindestens ebenso große Fehlerquellen, wie die Barytmethode, meist aber wohl noch erheblichere aufweisen. Bis heutigen Tages steht die Sache so, daß noch immer die Barytmethode als die maßgebende festgehalten werden muß, und es sich wesentlich nur darum handelt, ihre Fehlerquellen möglichst genau zu erkennen und die Fehler entweder durch Veränderung der Manipulation überhaupt zu beseitigen oder aber durch ausreichende Kompensation unschädlich zu machen.

Die Aufgabe einer wirklichen Beseitigung aller Fehler ist anscheinend noch nicht gelöst worden, wo es sich um wirklich genaue Bestimmungen handelt, und es ist auch kein gangbarer Weg dafür in Aussicht, da eben die natürlichen Eigenschaften der fraglichen Salze im Wege stehen. Nur auf einem Umwege kann man ein richtiges Endergebnis dadurch anstreben, daß man einerseits das in Lösung bleibende  $\text{BaSO}_4$ , andererseits die dem Niederschlage anhaftenden Fremdkörper bestimmt. Das ist aber so zeitraubend und teilweise so schwierig, daß man diesen Weg für technische Bestimmungen überhaupt kaum je, und auch für wissenschaftliche Zwecke nur ausnahmsweise, eben z. B. für Untersuchungen der hier vorliegenden Art,

einschlagen wird. Es bleibt daher zu untersuchen, ob nicht die Lösung der Aufgabe durch Kompensation einander entgegengesetzter Fehler gefunden werden kann.

Die Untersuchungen über das „internationale Pyritmuster“, die auf Veranlassung des einen von uns von einer größeren Anzahl hervorragender Chemiker ausgeführt worden sind, und worüber in dieser Z. S. 449ff. ausführlich berichtet ist, machen einen erheblichen Schritt auf diesem Wege aus. Es stellte sich zunächst dabei heraus, daß ein nicht mit der Sulfatbestimmung als solcher zusammenhängender, aber speziell bei der Pyritanalyse früher oft auftretender Fehler, nämlich das Zurückbleiben von Sulfat in der vor der Sulfatbestimmung anzuwendenden Eisenfällung, ohne alle Schwierigkeit durch richtige Ausführung der dafür gegebenen Vorschriften vollständig vermieden oder doch auf einen verschwindend kleinen und deshalb zu vernachlässigenden Betrag gebracht werden kann. Die Sulfatbestimmung durch Fällung mit Chlorbaryum in der eisenfreien, nun aber stark ammoniumsalzhaltigen Lösung zeigte die schon angeführten Fehler der Okklusion von etwas Chlorbaryum und der Löslichkeit von ein wenig Baryumsulfat im Filtrate, die aber an sich sehr klein waren und einander scheinbar wieder so gut wie vollständig kompensierten. Immerhin blieb, abgesehen von ganz vereinzelter größeren Abweichungen, deren Ursache bisher nicht klargestellt werden konnte, der auffallende Umstand bestehen, daß eine Gruppe von Chemikern den Schwefelgehalt des Pyrits um 0,2–0,3% höher als die andere fand, was ein gegenüber den sonst häufig vorkommenden Divergenzen<sup>2)</sup> relativ kleiner Betrag ist, aber bei seiner Konstanz doch eine tiefer liegende Ursache haben mußte und der Aufklärung bedürftig erschien. Gerade zu diesem Zwecke hatte ja aber der Referent den erwähnten Bericht für die Internationale Analysenkommission schon so frühzeitig fertig gestellt, daß er von anderen diskutiert und infolge davon weitere Aufklärungsarbeiten vorgenommen werden konnten. Dies ist nun durch die Untersuchung geschehen, welche von dem damaligen Referenten (L.) zusammen mit dem anderen von uns angestellt worden ist. Es wird daraus ersichtlich sein, daß auch eine Anzahl anderer Punkte in Angriff genommen worden sind.

<sup>2)</sup> Auch bei der nach den neuesten Erfahrungen der Herren Hintz und Weber, von denen unten die Rede sein wird, im Laboratorium von Fresenius gemachten Untersuchungen desselben Pyrits bekam doch der eine Assistent 48,62%, der andere nur 48,41%, wie aus der Veröffentlichung hervorgeht.

## I. Bestimmung des Schwefels in kupferhaltigen Pyriten.

Wie bekannt, ist der größere Teil der in der Schwefelsäurefabrikation zur Verwendung kommenden Pyrite kupferhaltig, in erster Linie die meisten spanischen Pyrite, die 2—4% Cu zu enthalten pflegen. In Treadwells Lehrbuch der analytischen Chemie, 3. Aufl. II, 259, ist gesagt, daß bei der Schwefelbestimmung in Pyriten nach der Lunge'schen Methode der durch Ammoniak gefällte Eisenniederschlag nie Schwefelsäure zurückhalte, außer bei stark kupferhaltigen Kiesen. Dies würde also besagen, daß bei den gewöhnlichen, höchstens 4% Cu haltenden Kiesen dieser Fehler nicht auftritt, wie es in der Tat auch sonst überall angenommen wird. Bestätigt wird dies durch unsere ad hoc vorgenommene Untersuchung von Rio Tinto-Kies mit 2,1% Kupfer, bei dem sich aus dem rohen Baryumsulfatniederschlag folgende Schwefelgehalte ergaben:

Einwage	BaSO <sub>4</sub>	entspr. S	Proz. S.
0,4684	1,7240	0,2368	50,55
0,5011	1,8441	0,2532	50,54
0,5009	1,8433	0,2531	50,54

Diese Ergebnisse stimmen noch über alle Erwartung hinaus überein, und die Eisenniederschläge ergaben bei der Prüfung nach bekannter Methode (Schmelzen mit Soda usw.) keine Spur Schwefel.

Wir wollten uns jedoch überzeugen, wie es bei großen Kupfergehalten steht, und untersuchten deshalb einen wirklichen Kupferkies mit 27% Cu nach derselben Methode.

Einwage	BaSO <sub>4</sub>	entspr. S	Proz. S
1. 0,4676	0,9390	0,1290	27,58
2. 0,4220	0,8463	0,1162	27,54
3. 0,3593	0,7187	0,0987	27,47

Auch diese Resultate sind in durchaus genügender Übereinstimmung. Die Eisenniederschläge der beiden ersten Proben ergaben bei der Prüfung keine Spur von Schwefel, bei der letzten beim Stehen über Nacht 0,0002 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend einem völlig unwesentlichen Betrage von Schwefel.

Mithin ist die in den Veröffentlichungen von Lunge beschriebene Schwefelbestimmungsmethode auch bei Kiesen von beliebig großem Kupfergehalte mit keinem Fehler durch Rückhalt von Sulfaten im Eisenniederschlag behaftet.

## II. Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Pyriten.

Daß die Gegenwart erheblicher Mengen von Zink bei Kiesen einen Fehler verursache, hat Thiel (Z. anorg. Chem. **22**, 443; **36**, 85) behauptet. Es sollen in den Filtraten immer nicht unerhebliche Nachfällungen eintreten, und auch die gelbe Farbe des glühenden Baryumsulfatniederschlags deute auf darin enthaltenes Zinkoxyd, das durch die Bildung von komplexen Sulfaten bei der Barytfällung einen Verlust an Schwefel verursache. Vgl. auch Silberberger (Berl. Berichte **36**, 2755 [1903], und Monatshefte **25**, 247 [1904]; Centralblatt 1904, I, 1293).

Zur Prüfung, ob diese Fehler bei eigentlichen, nur etwas zinkhaltigen Pyriten auftreten, wurde ein westfälischer Pyrit mit 3,3% Zink untersucht. Die Schwefelbestimmungen nach Lunge (ohne Korrektion) ergaben:

Einwage	BaSO <sub>4</sub>	entspr. S	Proz. S
0,6168	1,8239	0,2392	40,61
0,6446	1,9047	0,2616	40,58
0,3886	1,1405	0,1566	40,62

Die Eisenniederschläge waren völlig schwefelfrei; in den Filtraten vom Baryumsulfat entstand keinerlei Nachfällung, und im BaSO<sub>4</sub> selbst konnte weder durch Gelbfärbung beim Glühen, noch auf gewöhnlichem analytischem Wege Zink nachgewiesen werden.

Mithin besteht bei wenige Prozente Zink enthaltenden Kiesen, wie es der westfälische Pyrit ist, keine Fehlerquelle durch den geringen Zinkgehalt bei Ausführung der Lunge'schen Methode.

## III. Bestimmung des Schwefels in Blenden.

Bei hohem Zinkgehalt, also bei eigentlichen Blenden, wirkt das Zink allerdings störend auf die Schwefelbestimmung ein. Schon beim Aufschließen einer Blende mit 40,8% Zink mit dem gewöhnlich bei Pyrit angewendeten Säuregemisch treten Auscheidungen von Schwefel ein, die aber vollständig vermieden werden, wenn man die Probe mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung behandelt, bis die erste, heftigste Reaktion vorbei ist, und dann unter gelindem Erwärmen tropfenweise konzentrierte Salzsäure zusetzt. Die Schwefelbestimmung wurde zunächst nach der gewöhnlichen Lunge'schen Methode vorgenommen und ergab, ohne Korrekturen:

Einwage	BaSO <sub>4</sub>	entspr. S	Proz. S
1. 0,4471	1,1912	0,1636	36,59
2. 0,4468	1,2015	0,1650	36,93
3. 0,2758	0,7463	0,1001	37,16

Die Abweichungen sind hier viel zu groß (bis 0,57%). Die heißen Niederschläge von BaSO<sub>4</sub> waren deutlich gelb gefärbt. Eine direkte Bestimmung des Zinks durch Auslaugen des geglühten Niederschlages mit verdünnter Salzsäure, Zusatz von Natriumacetat zu dem Filtrat und Fällung mit Schwefelwasserstoffgas ergab bei No. 2 und 3 folgende Korrekturen, unter der Annahme, daß das Zink ursprünglich als ZnSO<sub>4</sub> (wohl in Form eines Komplexsalzes) vorhanden war und beim Glühen in ZnO übergeht, das man nun auf S umrechnet:

Bei 2. 0,0005 g S = 0,21%.

Bei 3. 0,0002 g S = 0,11%.

Bei stark zinkhaltigem Material, d. h. bei Blenden, entstehen also in der Tat ganz merkliche Fehler bei der Schwefelbestimmung in der von Thiel angeführten Art.

Da Silberberger behauptet hatte, daß die Bildung von Komplexsalzen bei Anwendung alkoholischer Lösungen nicht eintrete, so wurden Versuche in dieser Richtung mit einer gemischten Lösung von Zinksulfat und Ferrisulfat angestellt, aber ohne Erfolg. Die Niederschläge mit alkoholischer Chlorbaryumlösung waren grauschwarz und enthielten sowohl Eisen wie Zink; bei Anwendung von alkoholischer Chlorstrontiumlösung waren zwar die Niederschläge zinkfrei, enthielten aber stets  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$ % Eisen und konnten durch Glühen nie auf konstantes Gewicht gebracht werden (vgl. diese Z. 1904, 951), so daß diese Methode ebenfalls zu verwerfen ist.

Auch die bekannte Schmelzmethode von R. Fresenius führt hier nicht zum Ziele. Bei der Aufschließung mit Soda und Salpeter geht Zink in die wässrige Lösung und fällt dann wieder zum Teil mit dem Baryumsulfat aus.

Thiel will den durch Zink verursachten Fehler dadurch beseitigen, daß er das von Eisenhydroxyd befreite, das Zink enthaltende Filtrat ansäuert, mit Phenolphthalein versetzt und tropfenweise Ammoniak zusetzt, bis schwache Rosafärbung eintritt, wo dann alles Zink als Hydroxyd ausgefällt ist. Ohne Abscheidung desselben wird nun in der Hitze die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt, Methylorange zugesetzt und Salzsäure bis zur Rotfärbung zugegeben; darauf wird das BaSO<sub>4</sub> wie gewöhnlich abfiltriert,

geglüht und gewogen. Wir erhielten aber auf diesem Wege nie zinkfreie Niederschläge.

Nach allen diesen Vorschlägen sind also bei Blenden keine ganz genauen Schwefelbestimmungen zu machen. Unsere eigenen Versuche in dieser Richtung werden unter Abschnitt IV angeführt werden; vorher müssen wir aber erst andere Versuche beschreiben.

#### IV. Einfluß der Ammoniumsalze bei der Baryumsulfatfällung.

Abgesehen von den früheren Arbeiten über diesen Gegenstand beziehen sich hierauf die in dem Berichte des einen von uns (diese Z. 1905, 458) angeführten Versuche, aus denen hervorging, daß bei Anwendung eines in gewissen Grenzen liegenden Ammoniaküberschusses<sup>3)</sup> bei der Ausfällung des Eisens der Verlust an Schwefel durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in der salmiakhaltigen Flüssigkeit durch die Okklusion von Chlorbaryum so gut wie vollständig kompensiert wird und daher die Bestimmung des Schwefels in Pyrit ganz genügend genau ausfällt. In der Tat hatten auch, wie a. a. O. gezeigt, nicht nur sämtliche zu verschiedenen Zeiten in Zürich ausgeführte Analysen des „internationalen Pyritmusters“ ein stets nur um wenige Hundertstel % schwankendes Ergebnis geliefert, sondern auch die in Budapest, Paris, Newcastle und Middlesbrough ausgeführten Analysen hatten damit durchaus übereingestimmt. Aber wie schon oben bemerkt, an einigen anderen Orten, nämlich in Mailand, Wiesbaden und Charlottenburg wurden doch um ca. 0,3%

<sup>3)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit noch eine kleine Vereinfachung des a. a. O. beschriebenen Verfahrens erwähnen. Ich hatte vorgeschrieben, daß man bei der Fällung des Eisenhydroxyds aus der Pyritlösung einen Überschuß von 5—7 cem Salmiakgeist (etwa 0,915 spez. Gew.) anwenden solle. Wenn man, wie gewöhnlich, etwa 0,5 g Pyrit anwendet (es kommt für vorliegenden Zweck gar nicht darauf an, ob es 0,4 oder 0,6 sind) und nach der Abdampfung zur Trockne 1 cem konz. Salzsäure zufügt, so wird zur Neutralisierung dieser Säure und Fällung des Eisens etwa 2 cem Salmiakgeist erforderlich sein. Einschließlich obigen Überschusses wird man also im ganzen 7—9 cem Salmiakgeist verwenden und braucht sich gar nicht damit aufzuhalten, erst zu neutralisieren und dann erst die überschüssigen 5—7 cem zuzufügen.

Was die von Dennstedt in dieser Z. 1905, 1134 ff. gegebene Vorschrift betrifft, man solle nach dem Abdampfen der Säuren zuerst mit 1 cem konz. Salzsäure bis zur Lösung des Ferrisulfats erwärmen und dann erst die 100 cem Wasser zugeben, so habe ich in dieser Z. 1905, 1656 gezeigt, daß diese Vorschrift zwar richtig ist, aber gar nichts Neues bringt und nicht nur von mir und meinen Schülern, sondern vermutlich auch von den meisten anderen Chemikern ohnehin immer ausgeführt worden ist.

Schwefel höhere Resultate erzielt, was zwar im Vergleich mit den vor Aufstellung der Lunge'schen Vorschriften vorkommenden Differenzen nur wenig ist<sup>4)</sup> und im Handel kaum irgend welche Schwierigkeiten verursachen würde, aber doch der Aufklärung bedürftig war.

In den meisten dieser Fälle ist eine solche Aufklärung noch jetzt nicht möglich, da die betreffenden Chemiker angeben, sich genau nach der Lunge'schen Vorschrift gerichtet zu haben. Wohl aber ist diese Aufklärung gelungen in bezug auf die in dem Laboratorium von Fresenius in Wiesbaden gemachten Analysen, wie sich im folgenden zeigen wird.

Nach Veröffentlichung des von Lunge abgestatteten Berichtes über das „internationale Pyritmuster“, der schon oft zitiert worden ist, empfing er von Herrn Prof. Dr. E. Hintz in Wiesbaden ein vom 3. Februar 1905 datiertes Schreiben, dem ein eingehender Bericht über eine von den Herren Prof. Hintz und Dr. Weber ausgearbeitete Abänderung der Lunge'schen Methode beigefügt war, welche Abänderung augenscheinlich einen Fehler verursachen muß und dies auch wirklich tut, welche aber merkwürdigerweise einen anderen nicht unerheblichen, früher übersehenen Fehler gerade kompensiert, so daß im Endergebnis durch Wägung des auf diesem Wege erhaltenen rohen Baryumsulfats ein der Wahrheit so gut wie vollständig entsprechendes Resultat erhalten wird, das ca. 0,3% höher als das bei der unveränderten Lunge'schen Vorschrift erhaltene ist. Die Erfahrungen der Herren Hintz und Weber werden von ihnen selbst veröffentlicht werden; wir durften sie aber mit ihrer gütigen Erlaubnis nachprüfen und zur Vervollständigung unserer Arbeit benutzen<sup>5)</sup>.

Das von den Herren Hintz und Weber eingeschlagene Verfahren zur Schwefelbestimmung im Pyrit ist im großen und ganzen dasselbe wie das Lunge'sche und zeigt nur eine erhebliche Abweichung davon. Während nämlich nach der Vorschrift von Lunge für ca. 0,5 g Pyrit je 20 ccm 10%ige Chlorbaryumlösung verwendet und zu der siedenden Lösung langsam unter Umrühren zugesetzt wird, geben Hintz und Weber diese 20 ccm Chlorbaryumlösung nach Verdünnung auf

100 ccm schnell, in einem Gusse zu.

Nun ist schon nach allen früheren Erfahrungen a priori anzunehmen, daß unter solchen Umständen wesentlich mehr Chlorbaryum durch Okklusion mit dem Baryumsulfat mitgerissen wird, als bei langsamem Zutropfen. Das hat sich auch vollkommen bestätigt. Aber es hat sich gezeigt, daß bei Gegenwart von Ammoniumsalz eine neue, bisher noch nicht in der Literatur erwähnte Fehlerquelle auftritt, nämlich Mitreißen von Ammoniumsulfat, jedenfalls in Form eines Komplexsalzes, was natürlich nach dem Glühen einen Verlust an Schwefel bedeutet. Wir haben dies mit aller möglicher Genauigkeit verfolgt und haben uns überzeugt, daß im Endergebnis die Vorschrift der Herren Hintz und Weber in der Tat den Schwefelgehalt im Pyrit am richtigsten angibt.

Um der Sache durchaus auf den Grund zu gehen, wurde zunächst bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen gearbeitet. Zu diesem Zwecke wurde als Ursubstanz reine verdünnte Schwefelsäure verwendet. Diese Säure wurde in genauester Weise auf titrimetrischem Wege untersucht mittels reiner bei 270 bis 300° getrockneter Soda und Methylorange (Verfahren von Lunge).

7 g dieser Schwefelsäure enthielten 0,2183 g Schwefel, also etwa so viel wie 0,5 g Pyrit, so daß hierzu die nach Lunge's Vorschrift anzuwendenden 20 ccm 10%iger Chlorbaryumlösung das richtige Fällungsquantum vorstellten.

Für jede Einzelprobe wurden also nahezu 7 g Schwefelsäure genau abgewogen und dann mit 20 ccm 10%iger Chlorbaryumlösung gefällt; dies gilt nicht nur für die jetzt zu beschreibenden Versuche mit reiner Schwefelsäure, sondern auch für die weiteren Versuche unter Zusatz verschiedener Salze.

#### Versuche mit reiner Schwefelsäure.

Die Tabelle I zeigt die auf folgendem Wege erhaltenen Resultate. Die abgewogene Säure (ca. 7 g) wurde auf ca. 400 ccm verdünnt, mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und in der Siedehitze mit 20 ccm 10%iger Chlorbaryumlösung gefällt. Bei den Versuchen A wurde der Zusatz in kleinen Portionen innerhalb einer halben Minute unter stetem Umrühren gemacht, nach 30 Minuten Stehens das Klare dekantiert, dreimal hintereinander mit heißem Wasser aufgewirbelt und dekantiert, dann der Nieder-

<sup>4)</sup> Vgl. darüber, was oben über die in Wiesbaden selbst auftretenden Differenzen von 0,2% gesagt ist.

<sup>5)</sup> Diese Veröffentlichung wird im 1. Hefte des 45. Jahrgangs der Ztsch. f. analytische Chemie (1906) geschehen.

schlag aufs Filter gebracht, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, getrocknet, das Filter im schief liegenden Platintiegel verbrannt und mit dem trocknen Niederschlage geglüht.

Bei den Versuchen B wurden die 20 ccm Chlorbaryumlösung auf 100 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt, in einem Akte zu der siedenden Schwefelsäure zugegeben, und im übrigen ganz wie oben verfahren.

Bei allen Versuchen wurde dann 1. das okkludierte Chlorbaryum durch Schmelzen

mit Soda, Auslaugen und Fällung des Filtrats mit Silbernitrat als AgCl bestimmt, 2. das Filtrat vom BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißer, sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Ungelöste getrocknet und geglüht, um das in Lösung gebliebene BaSO<sub>4</sub> zu bestimmen. Alle Resultate sind auf 7,0000 g der Schwefelsäure = 0,2183 g Schwefel umgerechnet, um sie unmittelbar miteinander vergleichen zu können (Tabelle I).

Tabelle I.

Versuchsreihe	BaCl <sub>2</sub> okkludiert	BaSO <sub>4</sub> gelöst	Korrektion +   -	BaSO <sub>4</sub> roh	BaSO <sub>4</sub> korrigiert	Schwefel roh	Mittel	Schwefel korrigiert	Mittel	Abweichung in Prozenten S für rohen Schwefelwert von 0,2183
A										
langsame	- 0,0008	+ 0,0006	- 0,0002	1,5896	1,5894	0,2183	0,2182	0,2183	0,2182	- 0,05
Fällung	- 0,0008	+ 0,0008	0	1,5889	1,5889	0,2182		0,2182		
B										
rasche	- 0,0066	+ 0,0011	- 0,0055	1,5952	1,5897	0,2191		0,2183		
	- 0,0087	+ 0,0011	- 0,0076	1,5973	1,5896	0,2194	0,2192	0,2184	0,2183	+ 0,41
Fällung	- 0,0079	+ 0,0012	- 0,0067	1,5962	1,5895	0,2192		0,2183		

Hieraus ergeben sich folgende Schlüsse. Bei reiner Schwefelsäure gibt die langsame Fällung (A) durch Wägung des rohen BaSO<sub>4</sub> mit der Titrierung übereinstimmende, also richtige Resultate, indem die Fehler durch Okklusion von BaCl<sub>2</sub> und durch Lösung von BaSO<sub>4</sub> sich so gut wie genau kompensieren. Bei rascher Fällung (B) ist die Okklusion von BaCl<sub>2</sub> viel größer, wodurch ein Fehler von ca. 0,4% entsteht. Auch setzt sich der Niederschlag in diesem Falle weniger schnell als bei langsamer Fällung ab; doch kann man auch hier nach 1/2 Stunde schon zum Dekantieren schreiten.

Die gefundene Löslichkeit des BaSO<sub>4</sub>, ca. 1 : 400 000, stimmt mit den früheren Resultaten von R. Fresenius (Z. anal. Chem. 9, 62 [1870]) und Fresenius und Hintz (ebend. 35, 180 [1896]) überein.

#### Versuche bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

Die soeben beschriebenen Versuche mit reiner Schwefelsäure können natürlich nicht maßgebend sein, wenn daneben noch Salze von Ammonium, Alkalien oder Schwermetallen zugegen sind. Bei der Pyritanalyse nach Lunge, wo das Eisen durch überschüssiges Ammonium ausgefällt wird, kommt Ammoniumchlorid in bedeutenden Mengen in Lösung, und dieses wirkt, wie längst bekannt, einigermaßen lösend auf Baryum-

sulfat ein. Durch die in dieser Z. 1905, 459 beschriebenen Versuche warargetan worden, daß die in Lösung gehende Menge von BaSO<sub>4</sub> das Endresultat so gut wie genau ebenso beeinflußt, wie in entgegengesetzter Richtung die Okklusion von BaCl<sub>2</sub> beim BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag nach der Lunge'schen Vorschrift, und daraus war der Schluß gezogen worden, daß der Schwefelgehalt durch Wägung des rohen Baryumsulfatniederschlags, ohne die umständlichen Korrekturen für die oben erwähnten, recht kleinen und einander gerade aufhebenden Fehler ermittelt werden könne.

Wie oben erwähnt, hatten die Herren Hintz und Weber, gemäß brieflicher Mitteilung an einen von uns, gefunden, daß dem nicht so ist, daß man vielmehr nur dann richtige Ergebnisse erhalte, wenn man, im übrigen nach Lunge verfahren, die Chlorbaryumlösung in einem Gusse zusetzt. Dies mußte zunächst nachgeprüft werden, was in der Art geschah, daß zu der wie oben hergestellten sehr verdünnten reinen Schwefelsäure von titrimetrisch genau bestimmten Werte noch ebenso viel Ammoniumchloridlösung zugesetzt wurde, als bei der Pyritanalyse normalerweise hineinkommt. Für 1/2 g Pyrit, sage 0,25 g Fe, braucht man im ganzen rund 9 ccm Salmiakgeist von 0,914; nach Zusatz davon wurde mit Salzsäure genau neutralisiert und noch 1 ccm konz. Salzsäure zugesetzt.

Mit den so hergestellten Flüssigkeiten wurden nun wie früher Parallelversuche, A mit langsamem, B mit plötzlichem Zusatz von Chlorbaryum gemacht. Das okkludierte  $\text{BaCl}_2$  wurde wie früher bestimmt; das gelöste  $\text{BaSO}_4$  durch Eindampfen des Filtrates in einer Platinschale, Verjagen der Ammoniumsalze, Auslaugen mit sehr verdünnter, heißer Salzsäure und Wägen des Rückstandes. Tab. II gibt die Resultate wieder, sämtlich umgerechnet auf 7 g unserer reinen Schwefelsäure = 0,2183 g Schwefel.

Die sehr starke Divergenz beider Versuchsreihen, 0,78% des Schwefels oder etwa 0,35% S für einen Pyrit von gewöhnlicher Stärke, ist nur zum kleinen Teil erklärlich durch die etwas größere Löslichkeit des  $\text{BaSO}_4$  in der Ammoniumchloridlösung. Da nun die Versuchsreihe B mit dem wirklichen Schwefelgehalte vollständig übereinstimmt, obwohl das okkludierte  $\text{BaCl}_2$ , das in Tab. I einen so großen Fehler verursacht hat, hier in derselben Menge auftritt, so muß ein Fehler in entgegengesetzter Richtung vor-

Tabelle II.

Versuchsreihe	$\text{BaCl}_2$ okkludiert	$\text{BaSO}_4$ gelöst	+ Korrektion -	$\text{BaSO}_4$ roh	$\text{BaSO}_4$ korrigiert	Schwefel roh	Mittel	Schwefel korrigiert	Mittel	Abweichung in Prozenten S von 0,2183 für rohen Schwefel berechnet.
A	- 0,0025	+ 0,0035	+ 0,0010	1,5765	1,5775	0,2165		0,2166		
langsame	- 0,0027	+ 0,0036	+ 0,0009	1,5776	1,5785	0,2167	0,2166	0,2168	0,2167	- 0,78
Fällung	- 0,0028	+ 0,0035	+ 0,0007	1,5772	1,5779	0,2166		0,2167		
B	- 0,0078	+ 0,0035	- 0,0043	1,5888	1,5845	0,2182		0,2176		
rasche	- 0,0080	+ 0,0035	- 0,0045	1,5905	1,5860	0,2184	0,2183	0,2178	0,2177	0
Fällung	- 0,0079	+ 0,0036	- 0,0043	1,5896	1,5853	0,2183		0,2177		

handen sein, durch den, abgesehen von der geringen Menge des gelöst bleibenden  $\text{BaSO}_4$ , eine gewisse Menge von Schwefel der Bestimmung entgeht. Daß das Endresultat dann doch richtig herauskommt, muß zunächst als Tatsache hingenommen werden. Es sei schon hier bemerkt, daß, als das „internationale Pyritmuster“ von uns nach der von Hintz und Weber gegebenen Vorschrift untersucht wurde, wir den Schwefelgehalt = 48,76% fanden, übereinstimmend mit dem Befunde der Herren H. und W. = 48,79%.

Nach ihrer schriftlichen Mitteilung wird bei Gegenwart von Ammonium-, Kalium- oder Natriumsalzen stets etwas der Sulfate dieser Basen mit dem  $\text{BaSO}_4$  ausgefällt, wohl in Form einer Doppelverbindung. Beim Glühen geht natürlich das Ammoniumsulfat weg und bewirkt ein Manko an Schwefel.

Um dem nachzugehen, wurden die nach beiden Methoden erhaltenen Niederschläge im Wasserbade getrocknet und in einem Glasrohr unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes erhitzt. In beiden Fällen entstand im kälteren Teile des Rohres ein Sublimat, das deutliche Schwefelsäurereaktion mit Chlorbaryum gab; aber die hieraus berechnete Menge von „adsorbierten“ Ammoniumsulfat deckte die Differenzen in Tab. II nicht ganz, weshalb später vorgezogen wurde, die getrockneten Baryumsulfatniederschläge mit sehr verdünnter Salzsäure auszuziehen.

Der in Rede stehende Fehler wurde nun durch Arbeiten mit reinem Ammoniumsulfat direkt bestimmt, nachdem wir uns vorher überzeugt hatten, daß dieses bei 120° entwässert werden und zur Gewichtskonstanz gebracht werden kann, ohne Eintreten einer sauren Reaktion (Entweichen von  $\text{NH}_3$ ). Mengen von ca. 7 g unserer reinen Schwefelsäure (genau gewogen) wurden mit Ammoniak gesättigt, eingedampft, bei 120° getrocknet und gewogen, was gleichzeitig eine Kontrolle des titrimetrisch ermittelten Gehaltes gab, und damit durchaus stimmte. Der Salzurückstand wurde in 400 ccm Wasser gelöst, 1 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und mit Chlorbaryum, A langsam, B plötzlich gefällt. Die Korrekturen für okkludiertes

Tabelle III.

	A langsam gefällt g	B rasch gefällt g
S titrimetrisch bestimmt . . .	0,2183	0,2183
S aus gewogenem Ammoniumsulfat berechnet . . . .	0,2182	8,2182
$\text{BaSO}_4$ roh gewogen . . . .	1,5839	1,5915
daraus berechneter Schwefel . . .	0,2175	0,2185

Korrekturen:

für okkludiertes $\text{BaCl}_2$ . . .	- 0,0030	- 0,0085
für gelöst. $\text{BaSO}_4$ . . . .	+ 0,0032	+ 0,0032
für adsorb. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , umgerechnet auf $\text{BaSO}_4$ . . . .	+ 0,0048	+ 0,0083
algebraische Summe $\text{BaSO}_4$ . .	+ 0,0050	+ 0,0020
korrigiertes Gewicht $\text{BaSO}_4$ .	1,5889	1,5895
entsprech. wirklicher Schwefelgehalt . . . . .	0,2182	0,2183
Abweich. d. rohen Wertes . . .	- 0,36%	+ 0,09%

Chlorbaryum und gelöstes Baryumsulfat wurden wie immer ausgeführt und das adsorbierte Ammoniumsulfat durch Auslaugen des Baryumsulfatniederschlags ermittelt. Die Resultate sind wieder auf 7 g Säure = 0,2183 g S umgerechnet.

Die Methode A zeigt also bei Wägung des rohen  $\text{BaSO}_4$  prozentisch 0,36% zu wenig (auf Pyrit etwa 0,18%), die Methode B 0,09% zu viel (auf Pyrit etwa 0,04%), soweit es die beschriebenen Korrekturen ermitteln lassen. V o l l s t ä n d i g erklären diese die Abweichungen der Tab. II noch nicht<sup>6)</sup>, so wenig wie die der Arbeit mit wirklichen Pyriten, aber sie erweisen doch immerhin, daß die rasche Fällung B durch Kompensation der verschiedenen Fehler der Wahrheit nähere Resultate als die langsame Fällung A ergibt.

#### V. Einfluß der Alkalichloride auf die Baryumsulfatfällung.

R. Fresenius und Hintz (Z. anal. Chem. 35, 176 [1896]) haben schon gezeigt,

daß Chlornatrium einen ähnlichen Einfluß auf die Löslichkeit des Baryumsulfats wie Chlorammonium ausübt. Daß dies auch für Chlorkalium zutrifft, wird daraus wahrscheinlich, daß der eine von uns bei der Analyse von reinem Kaliumsulfat nur 18,14% statt 18,39% Schwefel erhielt (diese Z. 1904, 951). Andere Fehler können aber auch hier durch Okklusion von Chlorbaryum oder von Alkalisulfaten entstehen. Wir wollten nun alledem nachgehen, wozu wir Mischungen von ca. 7 g unserer reinen Schwefelsäure mit ca. 400 ccm Wasser und 1,20% NaCl oder KCl mit Chlorbaryum ausfällten und dann das okkludierte Chlorbaryum und Alkalisulfat wie oben bestimmten. Das gelöst bleibende  $\text{BaSO}_4$  wurde bestimmt durch Eindampfen des Filtrates, Ausziehen des Rückstandes mit wässrigem Alkohol (1:1) und Verdampfen der Lösung. Die Resultate in Tab. IV sind wieder alle auf 0,2183 g Schwefel umgerechnet, um sie unmittelbar mit den früheren vergleichen zu können.

Tabelle IV.

Versuche mit reiner Schwefelsäure bei Anwesenheit von 1,2 Prozent Alkalichlorid in der Lösung umgerechnet auf 7 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 0,2183 S (titrimetrisch bestimmt).

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Bestimmung bei Gegenwart von 1,2 Prozent NaCl.			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Bestimmung bei Gegenwart von 1,2 Prozent KCl.		
Bestimmungen	langsame Fällung	rasche Fällung	Bestimmungen	langsame Fällung	rasche Fällung
BaSO <sub>4</sub> roh	1,5799	1,5945	BaSO <sub>4</sub> roh	1,5721	1,5877
BaCl <sub>2</sub> okkludiert	— 0,0021	— 0,0082	BaCl <sub>2</sub> okkludiert	— 0,0033	— 0,0083
BaSO <sub>4</sub> gelöst	+ 0,0036	+ 0,0039	BaSO <sub>4</sub> gelöst	+ 0,0080	+ 0,0075
Korrektur für adsorbiertes Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,0065	+ 0,0020	Korrektur für adsorbiertes K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,0116	+ 0,0019
BaSO <sub>4</sub> korrigiert	1,5879	1,5922	BaSO <sub>4</sub> korrigiert	1,5884	1,5888
Schwefel roh	0,2170	0,2190	Schwefel roh	0,2159	0,2180
Schwefel korrigiert	0,2181	0,2187	Schwefel korrigiert	0,2181	0,2182

Wir ersehen aus der Tabelle IV, daß ähnliche Fehler wie bei Ammoniumsalzen eintreten, vor allem auch Adsorption von Alkalisulfat; dieser Fehler wirkt zwar quantitativ lange nicht so schlimm wie beim Ammoniumsulfat, das sich vollständig ver-

flüchtigt, während bei  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nur das geringere Molekulargewicht gegenüber  $\text{BaSO}_4$  in Betracht fällt. Chlornatrium wirkt weniger stark lösend auf  $\text{BaSO}_4$  als Chlorkalium. Bei langsamer Fällung wird mehr Alkalisulfat mit dem  $\text{BaSO}_4$  ausgefällt, als bei rascher, aber umgekehrt weniger  $\text{BaCl}_2$  okkludiert; im Gesamtergebnis deckt sich das korrigierte Gewicht des Barytniederschlags auch hier bei plötzlicher Fällung weit besser als bei langsamer Fällung mit dem rohen Barytniederschlag, durch bessere Kompensation der verschiedenen Fehler. Die erwähnten Verhältnisse erklären sich

<sup>6)</sup> Es ist bei diesen Korrekturen eine Annahme gemacht, die mit der Wirklichkeit wohl nahe übereinstimmen wird, nämlich daß ein Teil des okkludierten Chlorbaryums beim Auslaugen des getrockneten Niederschlags, ganz ebenso wie beim Glühen desselben, mit Ammoniumsulfat unter Bildung von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reagieren wird. Völlig sicher in quantitativer Beziehung ist dies natürlich nicht.



dadurch, daß stets von demjenigen löslichen Salze am meisten mit in den Niederschlag übergeht, das anfangs im Überschuss ist, also bei langsamer Fällung von Alkalisulfat, bei rascher vom Chlorbaryum.

## VI. Einfluß des Zinks auf die Baryumsulfatfällung.

Zur Ermittlung dieses Einflusses wurde die stets benutzte reine Schwefelsäure (ca. 7 g) angewendet, in der so viel schwefelfreies Zinkoxyd aufgelöst wurde, als 0,5 g guter Zinkblende entspricht; ferner wurde so viel Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, als man bei Ausfällung des Eisens nebst dem nötigen Überschuß zugesetzt haben würde (9 ccm). Es wurde dann mit Salzsäure neutralisiert und 1 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt, also die Bedingungen hergestellt, welche bei der Analyse einer eisenhaltigen Zinkblende entstehen würden. Zur Kontrolle wurde auch

hier außerdem mit reiner Schwefelsäure und mit einer Lösung von Zinkoxyd in Schwefelsäure, aber ohne Ammoniumsalz, gearbeitet. Es wurde nun wieder das Sulfation A unter langsamem, B unter plötzlichem Zusatz des Chlorbaryums ausgefällt, und zwar in beiden Fällen sowohl nach der gewöhnlichen, wie auch nach der oben beschriebenen Methode von A. Thiel. Der durch das Zink (+  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) verursachte Fehler wurde bestimmt durch Auslaugen des stark geglühten Baryumsulfats mit verdünnter Salzsäure, Übersättigen des Filtrats mit Natriumacetat und Ausfällen des Zinks, durch  $\text{H}_2\text{S}$ . Das  $\text{ZnS}$  wurde dann auf  $\text{ZnO}$  umgerechnet und hieraus das Defizit an S (bzw.  $\text{BaSO}_4$ ) berechnet. Die Tabelle V zeigt die Versuchsergebnisse umgerechnet auf die stets benutzte Einheit 7 g unserer Schwefelsäure = 0,2183 g Schwefel; der prozentische Fehler ist umgerechnet auf 0,5 g reine Zinkblende mit 43,66% S.

Tabelle V.

Versuchsreihe	Versuch	Gefunden $\text{BaSO}_4$	Entsprechend Schwefel	Abweichung in Prozenten S von wirklichem Schwefelwert	Fehler in Prozenten S verursacht durch Zink	Fehler in Prozenten S umgerechnet auf 0,5g Blende berechnet = 43,66 Prozente S		Bemerkungen
						gefunden %	Fehler %	
A langsame Fällung	1.	1,5907	0,2184	+ 0,05		43,68 =	+ 0,02	für reine $\text{H}_2\text{SO}_4$
	2.	1,5888	0,2182	— 0,05	0,06	43,64 =	— 0,02	„ „ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$
	3.	1,5732	0,2161	— 1,01	0,47	43,22 =	— 0,44	„ „ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} + \text{NH}_4\text{Cl}$
	4.	1,5908	0,2184	+ 0,05	0,59	43,69 =	+ 0,02	„ „ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (Methode Thiel)
B rasche Fällung	5.	1,5932	0,2188	+ 0,23	0,21	43,76 =	+ 0,10	} für reine $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} + \text{NH}_4\text{Cl}$
	6.	1,5937	0,2189	+ 0,27	0,24	43,77 =	+ 0,11	
	7.	1,6077	0,2208	+ 1,14	0,83	44,16 =	+ 0,50	für reine $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (Methode Thiel).

Wir sehen aus dieser Tabelle folgendes: Wenn neben dem Zinksulfat und freier Säure kein Ammoniumsalz vorhanden ist, so erhält man bei l a n g s a m e r Fällung ganz genaue Resultate, ebenso wie bei Schwefelsäure allein. Die Gegenwart von Ammoniumsalz bewirkt aber einen erheblichen Fehler durch Lösung von  $\text{BaSO}_4$ , weshalb hier die r a s c h e Fällung fast genaue Resultate gibt, infolge der Kompensation durch okkludiertes  $\text{BaCl}_2$ . Bei langsamer Fällung nach der Thielschen Methode stimmte zwar das Endresultat, aber der Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$  enthält hier gerade sehr viel Zink, ist sehr voluminös und äußerst langsam zu filtrieren. Bei rascher Fällung nach der Thielschen Methode kommt das Resultat ganz falsch heraus, weil hier die Okklusionen durch das gelöste  $\text{BaSO}_4$  lange nicht kom-

pensiert werden. Wir schließen also, daß bei Blenden und stark zinkhaltigen Kiesen die Schwefelbestimmung am besten ebenfalls nach der Vorschrift von Hintz und Weber, d. h. mit plötzlichem Zusatz von überschüssiger, verdünnter heißer Chlorbaryumlösung zu der siedenden (eisenfreien) Lösung ausgeführt wird.

## Zusammenfassung.

1. Bei der Schwefelbestimmung in Pyriten verursacht die Gegenwart beliebiger Mengen von Kupfer keinerlei Fehler bei Anwendung der Lungeschen Methode.

2. Geringere Zinkgehalte, wie sie z. B. in westfälischem Kiese vorkommen, verursachen ebenfalls keinen Fehler, wohl aber hoher Zinkgehalt, wie in den eigent-

lichen Blenden. Bei Anwendung der raschen Fällung nach Hintz und Weber erhält man hier durch Kompensation der Fehler fast richtige Resultate.

3. Bei Gegenwart der Salze von Ammonium, Kalium und Natrium entstehen nicht nur die schon bekannten Fehler durch Okklusion von Chlorbaryum im Niederschlag und Löslichkeit merklicher Mengen von Baryumsulfat in den Filtraten, sondern es gehen auch Sulfate dieser Basen, wohl in Form von Komplexsalzen, in den Baryumsulfatniederschlag ein, wodurch die Wägung des rohen Niederschlages stets zu niedrige Resultate für Schwefel ergibt. Die verschiedenen Fehler werden aber so gut wie vollständig gegen einander kompensiert, und dadurch schon bei Wägung des rohen Baryumsulfatniederschlags ohne alle Korrekturen richtige Resultate bei der Bestimmung des Schwefels erhalten, wenn man wie folgt verfährt.

Unter sonstiger Beibehaltung aller früher und zuletzt (diese Z. 1905, 460) von Lunge für die Pyritanalyse gegebenen Vorschriften<sup>7)</sup> wird die Fällung mit Chlorbaryum nicht durch langsamen Zusatz, sondern nach der Vorschrift von Hintz und Weber ausgeführt, d. h. Zusatz der von Lunge angegebenen Menge Chlorbaryum, 20 ccm einer 10%igen Lösung, verdünnt mit 100 ccm heißem Wasser, in einem Gusse, wobei dann viel mehr Chlorbaryum okkludiert wird, und das Resultat der Wägung des rohen Niederschlages dem wahren Schwefelgehalte entspricht.

4. Die in früheren Zeiten meist für eine sehr genaue analytische Operation angesehene gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefelsäureions durch Ausfällung mit Chlorbaryum ist mit einer ganzen Reihe von Fehlern behaftet, deren Ausmittlung und Einzelbestimmung sehr umständliche und langwierige (dabei nicht einmal in allen Einzelheiten völlig sichere) Operationen erheischt. Für wissenschaftliche Zwecke wird man diese Operation da, wo es auf die größte Genauigkeit ankommt, nicht vermeiden können; für alle gewöhnlichen Zwecke der wissenschaftlichen und der technischen Analyse aber erzielt man durch Kompensation der verschiedenen Fehler durchaus genügende Resultate, wenn man wie im Vorangehenden beschrieben verfährt.

<sup>7)</sup> Damit stimmt auch die am Schlusse der bald zu publizierenden Abhandlung von Hintz und Weber gegebene Vorschrift überein.

## Zur Analyse von elektrolytischem Chlor.

Von F. P. TREADWELL  
und W. A. K. CHRISTIE<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 22./9. 1905.)

Treadwell kam früher häufig in die Lage, elektrolytisches Chlorgas, namentlich auf seinen Gehalt an Kohlendioxyd, zu untersuchen. Da es sich darum handelte, eine große Anzahl Analysen in möglichst kurzer Zeit auszuführen, verfuhr er, wie in seinem Lehrbuch, 1. Aufl., Bd. I, S. 514 angegeben: Das zu untersuchende Gas wurde, nach dem Passieren eines langen Chlorcalciumrohres, in eine vollkommen trockene, genau geeichte Bunte'sche Bürette geleitet, Chlor+Kohlendioxyd mittels 5%iger Natronlauge absorbiert, hierauf das entstandene Hypochlorit mittels  $\frac{1}{10}$ -n. arseniger Säure titriert und die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter dieser Lösung mit **1,11955** multipliziert, wodurch sich das Volumen des Chlors bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck ergab.

Ist dieses Volumen  $V_0$ , so war das Volumen bei der Versuchstemperatur  $t^\circ$  und dem Barometerstand  $B$ :

$$V_t = \frac{V_0 \cdot 760 : (273 + t)}{B \cdot 273}$$

Zieht man dieses Volumen von dem Gesamtvolumen des durch die 5%ige Natronlauge absorbierten Gases ab, so erhält man das Volumen des Kohlendioxyds.

Analysen nach dieser Methode sind außerordentlich rasch ausführbar, und ihre Resultate untereinander scharf übereinstimmend, aber stets um 0,7—0,77% zu niedrig.

Der Grund der zu niedrigen Resultate liegt darin, daß das durch die 5%ige Natronlauge absorbierte Chlorgas nicht quantitativ nach der Gleichung:  $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$  in Hypochlorit, sondern in meßbarer Menge in Chlorat übergeführt wird, das der Titration mit arseniger Säure entgeht. Nach Offerhaus<sup>2)</sup>, der auf diesen Fehler aufmerksam machte, beträgt derselbe sogar drei und mehr Prozent!

Um einwandfreie Resultate zu erhalten, empfiehlt Offerhaus die von Adolph<sup>3)</sup> angegebene Methode. Danach bestimmt man die Summe des Chlors+Kohlendioxyd durch Absorption mit kohlensäurefreier Natronlauge, zerstört hierauf das Hypochlorit mit neutralem Wasserstoffperoxyd und titriert das Carbonat nach C. Winkler, oder man bestimmt, nach Offerhaus, das Kohlendioxyd gasvolumetrisch nach Lunge und Marchlewski und ermittelt das Chlor aus der Differenz.

Außer dieser Methode empfiehlt Offerhaus so zu verfahren, daß man das zu untersuchende Gas in zwei Bunte'schen Büretten auffängt; in der einen läßt man das Chlor auf Jodkalium einwirken und titriert das ausge-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation des Herrn Christie, Basel 1905.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation. Zürich 1903, S. 58; ferner diese Z. **16**, 1033, (1903).

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochem. 1901, 44.