

459. Alexander Classen: Entgegnung.

(Eingegangen am 14. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei Durchsicht der in Heft 13 von mir gemachten Mittheilung¹⁾ wird man wohl kaum die Ueberzeugung gewinnen können, dass ich die Absicht hatte, das von Hrn. Wöhler in No. 6 vorgeschlagene Verfahren zu tadeln; ich habe nur ganz gelegentlich bemerkt, dass sich dieses Verfahren nicht zur quantitativen Abscheidung von Kobalt und Nickel eigne. Hr. Wöhler sagt nun in der im vorigen Hefte enthaltenen Berichtigung, dass sein Verfahren nur die Reindarstellung und nicht die quantitative Abscheidung von Kobalt und Nickel bezwecke. Ich habe die Mittheilung des Hrn. Wöhler nur so auffassen können, dass es sich um ein analytisches Verfahren zur raschen Abscheidung von Kobalt und Nickel in Erzen, bei Gegenwart von Arsen, Eisen u. s. w. handle, denn es heisst S. 546, eingangs wörtlich: Den bekannten Methoden, Arsen von Nickel zu scheiden, kann noch die folgende hinzugefügt werden u. s. w. Hr. Wöhler sagt in seiner Berichtigung ferner, dass sich seine Mittheilung nur auf Trennung des Arsens von Kobalt und Nickel bezöge, von einer Trennung des Eisens von diesen Metallen sei kein Wort gesagt. Die betreffende Notiz enthält aber wörtlich: Hierbei werden beide Metalle (nämlich Kobalt und Nickel) in Oxalate verwandelt, während alle Arsensäure getrennt wird und nebst dem Eisenoxyd in Lösung geht.

Aachen, October 1877.

460. G. Lunge und F. Salathe: Ueber die Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid beim Rösten von Schwefelkies.

(Eingegangen im September.)

Das Auftreten von Schwefelsäureanhydrid bei der Röstung von Pyriten ist schon längst bekannt, und erscheint es daher unnöthig die sämtliche Literatur über diesen Gegenstand hier anzugeben. Der wichtigste Theil derselben ist namentlich von Bode (Dingler's Journal CCXVIII, 322) besprochen worden. Quantitative Untersuchungen über diesen Gegenstand scheinen jedoch nicht in grosser Anzahl zu existiren. Zuerst wäre Fortmann zu erwähnen (Dingler's Journal CLXXXVII, 155), welcher jedoch nur zwei „vorläufige“ Versuche veröffentlicht, welchen die versprochene Ausdehnung nicht gefolgt zu sein scheint. Fortmann, welcher Pyrit im Kleinen in

¹⁾ Quantitative Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate.

einer Verbrennungsröhre röstete und die Gase durch Aetznatron absorbirte, fand das überraschende Ergebniss, dass in dem einen Falle die als Schwefeltrioxyd auftretende Menge Schwefel nahezu viermal, in dem anderen Falle ein und zwei Drittel mal so viel betrug, als die als Schwefeldioxyd auftretende. Seine Resultate sind gerade wegen ihrer auffälligen Nichtübereinstimmung mit der täglichen Praxis wenig beachtet worden, und E. Kopp (Bull. Soc. Chim. IX, 65) macht auch schon darauf aufmerksam, dass feuchtes Natriumsulfit begierig Sauerstoff absorbirte und dadurch in Sulfat übergeht, dass also das von Fortmann angewendete Absorptionsmittel zu Irrthümern führen musste.

Dieselbe Frage ist von Scheurer-Kestner aufgenommen worden (Bull. Soc. Chim. XXIII, 437), aber nicht durch Versuche im kleinen Maassstabe, sondern durch Beobachtungen an Pyritöfen selbst; aus dem Sauerstoffdeficit der Röstgase im Vergleich zu demjenigen Sauerstoffgehalt, welchen man aus der vorhandenen schwefligen Säure u. s. w. berechnen kann, schliesst er (Dingler's Journal CCXIX, 517), dass von dem Schwefel des Pyrites bei der Röstung im Grossen 65.5 pCt. als schweflige Säure, 32.5 pCt. als Schwefelsäure und 2.0 als Ferrisulfat in den Abbränden auftrate. Er giebt übrigens zu, dass er bei directen Bestimmungen nur 2—3 pCt., statt der 32.5 pCt. erhalten habe, ohne den Grund dieser ganz auffallenden Verschiedenheit erklären zu können.

Die bedeutenden im vorigen entwickelten Widersprüche schienen dazu aufzufordern, einen für die Praxis der Schwefelsäurefabrication so wichtigen Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterziehen, was wir denn auch unternahmen, nachdem Herr Scheurer-Kestner auf Anfrage bereitwilligst Verzicht darauf geleistet hatte, diese Untersuchung für sich zu reserviren. Wir mussten übrigens wiederum im kleinen Maassstabe, wie Fortmann, operiren, und lag es uns hauptsächlich ob eine Versuchsmethode zu wählen, welche uns nicht zu irrthümlichen Schlüssen verleiten konnte.

Es schien das Nächstliegende zu sein, wie es auch u. A. Scheurer-Kestner gethan hat, die Gase durch eine Lösung von Chlorbarium zu leiten, um daselbst die Schwefelsäure zurückzuhalten; wenn man die Lösung stark sauer machte und heiss erhielt, so durfte man hoffen, dass die schweflige Säure nicht daselbst, sondern erst in einem darauf folgenden Gefäss absorbirte und besonders bestimmt werden könnte. Die Gefahr lag aber immer vor, dass bei der leichten Oxydirbarkeit der schwefligen Säure und ihrer Salze in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff auch diese Absorptionsmethode eine Fehlerquelle enthalten könnte, und eine Reihe von Versuchen bewiesen denn auch die Richtigkeit dieser Voraussetzung auf das Bestimmteste. Reines Schwefeldioxyd, dargestellt aus völlig schwefelsäurefreiem Natrium-

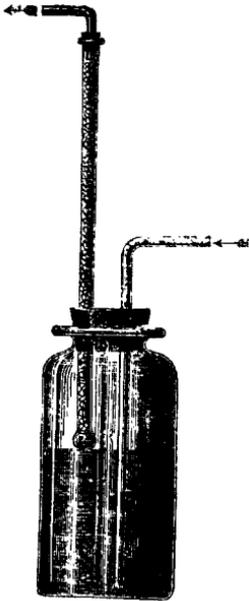
sulfid mit reiner Salzsäure, gemengt mit etwa 5 Volum Luft, brachte in angesäuerter Chlorbariumlösung sowohl in der Hitze als in der Kälte einen Niederschlag von BaSO_4 hervor, die Gasmischung mochte kalt angewendet oder vorher durch ein erhitztes Glasrohr geleitet werden. Dieses Resultat steht in directem Widerspruche mit der Angabe von Scheurer-Kestner, dass ein Gemisch von SO_2 und 2 Vol. Luft, durch ein zur Rothgluth erhitztes Platinrohr geleitet, eine hinten vorgeschlagene Lösung von Chlorbarium nicht getrübt habe. Aber folgender Versuch, welchen wir mehrfach anstellten, scheint jedweden Verdacht einer Selbsttäuschung vollständig auszuschliessen und mit aller Strictheit zu beweisen, dass die Absorption durch Chlorbarium bei der Analyse von Pyritröstgasen unthunlich ist. Es wurde reine SO_2 durch Chlorbariumlösung geleitet, nachdem aus dem ganzen Apparate die Luft durch Wasserdampf verdrängt worden war. An das Verbindungsrohr war ein Schenkel angeschmolzen, welcher durch Kautschukverbindung und Quetschhahn mit einem Luftgasometer communicirte. So lange der Quetschhahn geschlossen war, trat in der Chlorbariumlösung nicht die geringste Trübung ein; sowie aber der Lufthahn geöffnet wurde, entstand fast momentan ein Niederschlag von BaSO_4 .

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man zur Untersuchung der Pyritröstgase eine Methode wählen muss, bei welcher der schwefeligen Säure keine Gelegenheit gegeben ist, sich auf Kosten des Luftsaauerstoffs höher zu oxydiren, und das zweckmässigste sich darbietende Mittel war dies, die schweflige Säure auf Kosten eines in bekannter Menge anwesenden Oxydationsmittels höher zu oxydiren, und den nicht verbrauchten Antheil des letzteren zurückzubestimmen; dann musste die Luft unschädlich sein. Das bequemste Oxydationsmittel für diesen Zweck ist wohl Jodlösung, welche ja auch regelmässig zur Bestimmung der schwefeligen Säure in den Pyritgasen nach der Reich'schen Methode angewendet wird, und welche sich somit von selbst darzubieten schien.

Man konnte dann in der resultirenden Lösung die gesammte vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbarium gewichtsanalytisch bestimmen, und durch Abziehen des dem verschwundenen Jod entsprechenden musste man den schon als Schwefeltrioxyd bei der Röstung gebildeten Antheil finden. Auch Scheurer-Kestner hat, wie wir aus einer kurzen Notiz desselben (a. a. O. S. 441) erst nach Beendigung unserer Arbeit bemerkten, sich dieser Methode in einigen Fällen bedient und gerade damit sehr niedrige Verhältnisszahlen für SO_3 gefunden. Uebrigens hätten wir, auch wenn wir dies früher bemerkt hätten, uns der von uns angestellten Vorversuche nicht enthalten, um zu ermitteln, ob denn wirklich beim Einleiten eines Gemenges von SO_2 und Luft in Jodlösung die erstere ausschliesslich auf Kosten des Jods

oxydirt wird. Wir leiteten in mit Stärkelösung versetzte Zehntel-Normal-Jodlösung das Gemisch von reiner SO_2 mit 5 Vol. Luft ein und unterbrachen im Moment der Entfärbung der Flüssigkeit den Gasstrom, was sich ebenso genau, wie bei dem Reich'schen Verfahren, thun lässt. In der entfärbten Jodlösung wurde nunmehr die durch Oxydation der SO_2 entstandene SO_3H_2 bestimmt und mit der angewendeten Menge von Jod verglichen. Angewendet wurden 150 Cc. Jodlösung, welche (da sie ein wenig zu stark war) = 152.2 Cc. Arsenlösung und somit 0.2435 Gr. S als SO_2 entsprachen. Gefunden wurden in zwei Versuchen 0.2444 resp. 0.2429 Gr. S (nämlich 1.7801 resp. 1.7688 Gr. BaSO_4), was also beweist, dass die Methode völlig genau ist und dass in der That auf diesem Wege sämtliche SO_2 auf Kosten des Jods, nicht des Luftsauerstoffs, oxydirt wird.

Es wurde daher diese Methode bei der Ausführung der Versuche gewählt, weil hier gar keine Fehlerquellen vorzuliegen scheinen. Um jedoch einer Schwierigkeit vorzubeugen, welche öfter bemerkt worden ist, dass nämlich das Schwefelsäure-Anhydrid weder von Wasser noch



von alkalischen Flüssigkeiten leicht vollständig absorbiert wird, wählten wir einen Absorptionsapparat, welcher eine viel grössere Berührung des Dampfes von SO_3 mit der Flüssigkeit gewährt als gewöhnliche Absorptionsflaschen oder selbst Kugelröhren, und einigermaassen nach der Art des Kokesthurmes für Salzsäure-Condensation wirkt. Es ist dies eine Reihe von Flaschen, wie sie beistehende Figur zeigt. Das Gas tritt durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr in vielen feinen Oeffnungen ein, zur besseren Vertheilung in der Flüssigkeit. Es tritt dann durch ein hohes und weites Glasrohr aus, welches unten zu einer Kugel aufgeblasen und daselbst mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versehen ist; das Innere des Rohres ist mit Glasperlen oder nicht zu feinen Glasbrocken gefüllt. Man schiebt das Gasausführungsrohr bis gerade zum Niveau der Flüssigkeit nieder; es

wird dann stets ein Theil der letzteren durch den Gasstrom mit durch die feinen Oeffnungen in das Rohr gerissen, und es bildet sich dann vermittelst der Glasstücke ein fortwährend erneuter Schaum von Gas und Flüssigkeit, in welchem die Gasblasen sich vielfach zertheilen und in innige Berührung mit der Flüssigkeit kommen. Das Ausführungsrohr sollte mindestens 30 Cm. hoch genommen werden, und auch dann

muss man noch nach Beginn des Einleitens zuweilen durch weiteres Herausziehen aus dem Korke sich davor schützen, dass nicht etwa der Inhalt übersteigt, indem die feinen Oeffnungen der unteren Kugel nicht das Gas und die Flüssigkeit gleichzeitig durchlassen wollen. Drei Flaschen dieser Art hinter einander wurden für jeden Versuch angewendet.

Zu den Versuchen wurde ein spanischer, etwas kupferhaltiger Pyrit angewendet, von derselben Art wie sie in England allgemein zur Fabrikation der Schwefelsäure dienen. Zwei Analysen davon ergaben einen Schwefelgehalt von 48.64 und 48.61 pCt. Dieser wurde sehr fein gepulvert, und eine genau gewogene Menge desselben in einem Porzellanschiffchen in ein böhmisches Verbrennungsrohr von 80 Cm. Länge etwa bis zur Mitte eingeführt. Das letztere war an einem Ende mit den erwähnten Absorptionsflaschen, am anderen Ende mit einem Gasometer in Verbindung, aus welchem getrocknete Luft durchgeleitet werden konnte. Dies geschah in ziemlich schnellem, aber regelmässigem Strome, während das Schiffchen mit dem Pyrit erst sehr gelinde, dann aber bis zur völligen Rothglut erhitzt wurde. Es treten sofort nach Beginn der Operation in der Röhre weisse Dämpfe auf, welche wohl nur SO_2 sein konnten, wie es auch Fortmann bemerkt hat.¹⁾ Nachdem angenommen werden konnte, dass sämmtlicher Schwefel des Pyrits, so weit möglich, verbrannt sei, wurde die Erhitzung unterbrochen, aber noch einige Zeit Luft durch den Apparat geleitet, um sämmtliche Röstgase zur Absorption zu bringen.

In den Vorlagen wurde je 500 Cc. Jodlösung ($\frac{1}{10}$ Normal) angewendet, von der der grösste Theil schon in der ersten Flasche, der Rest, mit viel Wasser verdünnt, in den zwei anderen Flaschen enthalten war. Zuletzt wurden die Flüssigkeiten vereinigt, die Röhren und Flaschen nachgespült, auf 1 Liter gebracht und je zwei Portionen von 100 Cc. zur Rücktitrirung des Jods, je zwei von 250 Cc. zur Bestimmung der SO_4H_2 benutzt. Resultate:

1. Versuch. Angewendet 1.5000 Pyrit mit 48.62 pCt. Schwefel = 0.7293 S.

Zurückgebraucht für je 100 Cc. : 19.8 — 19.7 im Mittel 19.75 Arsenlösung, entsprechend für das Ganze 0.6419 Gr. S.

Gesamtschwefel mit Chlorbarium bestimmt; für je 250 Cc. 1.2405 — 1.2515 BaSO_4 ; im Ganzen 0.6844 S.

Der Rückstand im Schiffchen wurde ebenfalls noch auf seinen Schwefelgehalt untersucht und darin gefunden 0.0250 pCt. S. Also im Ganzen:

¹⁾ Viel dickere Dämpfe zeigten sich in den Vorlagen, augenscheinlich von ausgetriebener Jodwasserstoffsäure stammend, wie mit Silbernitrat nachgewiesen wurde.

erhalten als SO ₂	0.6419 =	88.02 pCt.	vom Schwefel d. Pyrits.
- - SO ₃	0.0423 =	5.80 - - -	-
im Rückstand	0.0250 =	3.43 - - -	-
Verlust	0.0201 =	2.75 - - -	-
	0.7293	100.00	

Von dem überhaupt als Röstgase entwickelten und absorbirten Schwefel sind vorhanden gewesen 93.83 pCt. als SO₂ und 6.17 pCt. als SO₃.

2. Versuch. Pyrit wie vorher. Gefunden: 100 Cc. brauchen zurück 19.1—19.0, im Mittel 19.05 Cc. Arsenlösung, entsprechend im Ganzen 0.6475 S. Für den Gesamtschwefel: 250 Cc. geben 1.2579—1.2594 Ba SO₄, im Ganzen 0.6916 S. Daraus berechnet sich:

	Schwefel d. Pyrits	Schwefel d. Röstgase
erhalten als SO ₂	0.6475 = 88.78 pCt.	= 93.63 pCt.
- - SO ₃	0.0441 = 6.05 -	= 6.37 -
		100.00 -
Rückstand und Verlust	0.0377 =	5.17 pCt.
	0.7293	100.00 -

Es macht demnach bei diesen Versuchen der als Schwefelsäureanhydrid auftretende Schwefel etwas über 6 pCt. des gesammten in den Röstgasen enthaltenen Schwefels aus.

Um nun zu ermitteln, wie sich der Fall stellt, wenn die Röstgase eine Schicht von glühendem Eisenoxyd zu durchstreichen haben, wie es ein Theil derselben im Grossen allerdings zu thun hat, wurden in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre 50 Gr. von im Grossen erhaltenen Röstrückständen desselben Pyrits in Stücken von Erbsengrösse eingeführt und in einem Luftstrome so lange geglüht, bis durchaus keine sauren Dämpfe mehr auftreten. Dann wurde das Schiffchen mit 1.5000 Gr. hinter den Rückständen eingeführt und wie vorher verfahren; die Gase mussten also die glühenden Abbrände passiren.

1. Versuch. 100 Cc. brauchen zurück 27.5—28.0, im Mittel 27.75 Arsenlösung; im Ganzen also 0.5780 Schwefel als SO₂. Gesamtschwefel 250 Cc. = 1.2638—1.2670 Ba SO₄; also = 0.6948. Mithin erhalten:

	Schwefel d. Pyrits	Schwefel d. Röstgase
S als SO ₂	0.5780 = 79.25 pCt.	= 83.18 pCt.
S - SO ₃	0.1168 = 16.02 -	= 16.82 -
		100.00 -

Rückstand und Verlust $\frac{0.0345}{0.7293} = \frac{4.73}{100.00}$ pCt.

2. Versuch. 100 Cc. brauchen zurück 29.8—30.0, im Mittel 29.9 Arsenlösung, also 0.5608 S als SO₂. 250 Cc. geben 1.2487—1.2402 Ba SO₄, also Gesamtschwefel = 0.6836. Mithin erhalten:

	Schwefel d. Pyrits		Schwefel d. Röstgase
S als SO ₂	0.5608	=	76.90 pCt. = 82.00 pCt.
S - SO ₃	0.1228	=	16.84 - = 18.00 -
			100.00 pCt.

$$\text{Rückstand u. Verlust} \frac{0.0457}{0.7293} = \frac{6.26}{100.00}$$

In diesen beiden Versuchen sind also 16.82 resp. 18.00 pCt. des Schwefels der Röstgase als SO₃ erhalten worden, gegenüber nur wenig über 6 pCt., wo kein Eisenoxyd vorgelegt war. Der Einfluss des letzteren, welcher schon längst bekannt ist und welchen auch Scheurer-Kestner hervorhebt, ist mithin sehr deutlich. Es ist aber zu bezweifeln, dass im Grossen ein erheblicher Theil der Röstgase verhältnissmässig eben so lange und mit einer so grossen Quantität von glühendem Eisenoxyd in Berührung kommt als bei unseren Versuchen; im Pyritofen brennt fast nur die oberste Schicht und die Gase werden schnell abgesaugt, so dass sie keine tiefe Schicht glühenden Eisenoxydes zu durchstreichen haben. Es wäre sehr zu wünschen, dass solche Beobachter, welche in der Lage sind, an Fabrications-Apparaten arbeiten zu können, die Röstgase in der oben angegebenen Weise auf SO₃ direct untersuchten, und zu gleicher Zeit den Sauerstoff in denselben nicht mit Pyrogallat, sondern auf eudiometrischem Wege bestimmten; alsdann würde aller Wahrscheinlichkeit nach die noch immer vorhandene grosse Divergenz zwischen den Resultaten der Sauerstoffbestimmung und der directen Bestimmung der SO₃ ganz oder grösstentheils verschwinden. Die Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallat ist keinesfalls eine so genaue Operation wie die eudiometrische Analyse und wenn auch die erstere Methode für technische Zwecke genau genug ist und oftmals bei Gasanalysen selbst für wissenschaftliche Zwecke gebraucht werden muss, so sollte man doch die letztere vorziehen, wo es, wie hier, auf ein Procent sehr ankommt.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

461. W. Stædel: Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe.

(Mittheilungen aus dem neuen chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)
(Eingegangen am 8. September.)

I. Chloracetylbenzol.

Zur Darstellung des Chloracetylbenzols leitet man trocknes Chlorgas in raschem Strom in den Dampf siedenden Acetophenons und sorgt dafür, dass die sich entwickelnde Salzsäure rasch und ohne mit unverändertem Acetophenon in längere Berührung zu kommen entfernt wird. Zu dem Zweck erhitzt man das Acetophenon