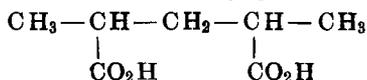


Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 92—93°. Wegen der geringen Substanzmenge wurde von weiterem Umkrystallisiren Abstand genommen, und statt dessen die

Umwandlung des Anhydrids in hochschmelzende
Dimethylglutarsäure

durchgeführt. Aus der Auflösung des Anhydrids in wenig heissem Wasser schieden sich beim Erkalten die bekannten durchsichtigen, langen Nadeln der schwer löslichen Dimethylglutarsäure ab. Der Schmelzpunkt derselben lag sofort bei 127°.

Aus der vorstehenden Untersuchung geht mit Sicherheit hervor, dass sowohl die aus Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester gewonnene Säure, wie auch die aus Methacrylsäureester dargestellte mit Zelinsky's leicht löslicher symmetrischer Dimethylglutarsäure



identisch ist.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

314. F. P. Treadwell: Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Schwefels.

(Eingegangen am 27. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei den Sulfiden, welche in verdünnten Säuren löslich sind, bestimmt man jetzt wohl allgemein den Schwefel entweder durch Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffes mittelst einer alkalischen Wasserstoffperoxydlösung und Fällen der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat, oder man bestimmt den Schwefelwasserstoff maassanalytisch nach Dufusquier und Bunsen¹⁾ auf jodometrischem, oder nach Eliasberg auf alkalimetrischem Wege²⁾. Diese eleganten Methoden sind jedoch auf die löslichen Schwefelverbindungen beschränkt. Der Schwefel in den unlöslichen Sulfiden konnte bisher nicht nach obigen Methoden ermittelt werden.

¹⁾ Diese Methode ist neuerdings von Nicolaus von Klobukow, diese Berichte XVIII, p. 1861, empfohlen worden.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 1887, p. 240.

Es sind Versuche in dieser Richtung angestellt worden: August Harding¹⁾ fand, dass eine Anzahl unlöslicher Sulfide sich in Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von amalgamirten Kupferstücken, also von nascirendem Wasserstoff, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflösen, und auf dieses Verhalten gründete er eine neue quantitative Schwefelbestimmungsmethode. Er bestimmte den entwickelten Schwefelwasserstoff durch Absorption in gewogenen Natronkalkröhren, wodurch aber die Methode nicht mehr anwendbar ist bei Anwesenheit von Carbonaten. Man könnte in diesem Falle den Schwefelwasserstoff nach einer der oben genannten Methoden bestimmen. Allein wegen der Unhaltbarkeit des Bromwasserstoffs hat dieses Verfahren bis jetzt nur wenig Eingang in der analytischen Chemie gefunden. Später versuchte M. Rollet²⁾, den Schwefel der unlöslichen Sulfide in der Art in Schwefelwasserstoff überzuführen, dass er das Mineral in einem Strome von Wasserdampf und Kohlensäure bei dunkel Rothglath erhitzte. Auch diese Methode wird wenig angewendet. Nun habe ich ein sehr einfaches Verfahren gefunden, nach welchem der Schwefel leicht aus allen unlöslichen Sulfiden in Form von Schwefelwasserstoff vertrieben und nach einer der obengenannten Methoden bestimmt werden kann. Das Verfahren besteht darin, dass man das Sulfid mit einem Ueberschuss von Eisen³⁾ im trockenen Kohlensäurestrom bei dunkel Rothglühhitze 5—10 Minuten erhitzt und nach dem Erkalten mittelst Salzsäure das gebildete Eisensulfür zersetzt. Das Aufschliessen des Sulfides mit Eisen führe ich in kleinen Glastiegeln⁴⁾ von 30 mm Länge und 10 mm im Durchmesser aus, welche leicht aus einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre herzustellen sind. Als Einleitungsrohr für die Kohlensäure dient ebenfalls eine schwer schmelzbare Glasröhre. Das verwendete Eisen ist das gewöhnliche »Ferrum reductum« des Handels, das vor dem Gebrauch in einem trockenen Wasserstoffstrom ausgeglüht wird. Vor der eigentlichen Schwefelbestimmung wird ein blinder Versuch mit den zu verwendenden Materialien ausgeführt, um den Schwefelgehalt derselben zu ermitteln, und zwar folgendermaassen:

Man bringt in den Glastiegel 3 g Eisenpulver (der Tiegel wird nach dem Vorschlage von Loewe von einem Stück Asbestpappe getragen, welches in der Mitte ein für den Tiegel genau passendes Loch hat) und erhitzt 10 Minuten lang bei angehender dunkler Rothglühhitze

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2085.

²⁾ Bull. soc. chim. 43, p. 70.

³⁾ Ein völlig schwefelfreies Eisen ist nicht im Handel zu haben, es genügt, den Schwefelgehalt zu kennen.

⁴⁾ Die Porcellanfabrik Bayeux stellt jetzt auf meine Veranlassung solche Tiegel aus Porcellan dar zum Preis von 30 Fres. das Hundert.

im Kohlensäurestrome. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrome wird das Tiegelchen sammt Inhalt in einen ca. 400 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben gebracht. Dieser Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummikork versehen. Durch die eine Durchbohrung geht die Gasentbindungsröhre, welche eine kleine Condensationskugel trägt, dann oberhalb der Kugel unter einem Winkel von 15° nach unten gebogen ist, so dass das untere Ende derselben tiefer zu stehen kommt als der Boden des Kolbens. Durch die andere Durchbohrung geht ein Rohr, das bis auf den Boden des Kolbens reicht und oben in einem Kugeltrichter mit Glashahn endet. Das untere Ende des Gasentbindungsrohres wird mit einem Kipp'schen Wasserstoffentwickler verbunden und 5 Minuten lang ein kräftiger Wasserstoffstrom bei offenem Hahne des Kugeltrichters durchgeleitet. Hierauf wird der Hahn des Kugeltrichters geschlossen, der Schlauch vom Entbindungsrohr entfernt und letzteres mit zwei Fresenius-Vollhard'schen Absorptionsgefässen in Verbindung gebracht. Das erste Absorptionsgefäss wird dann mit 50 ccm reiner 2 procentiger Wasserstoffperoxyd-Lösung und 10 ccm $\frac{2}{1}$ n. Ammoniak, das zweite Gefäss mit 10 ccm $\frac{2}{1}$ n. Ammoniak beschickt. In den Kugeltrichter bringt man 100 ccm verdünnte ausgekochte Salzsäure (1:5), welche langsam in den Entwicklungskolben hineingelassen wird. Es beginnt sofort die Gasentwicklung, die man durch gelindes Erwärmen unterstützt, so dass 3—4 Blasen per Secunde durch die Absorptionsgefässe streichen. Nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden ist die Entwicklung fertig, worauf man durch die Kugeltrichterröhre $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen Strom von reinem Wasserstoff streichen lässt. Der Inhalt der Absorptionsgefässe wird in ein Becherglas gegossen, mit einem Uhrglas bedeckt und $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, dann mit Salzsäure angesäuert und im Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Zu der trockenen Masse fügt man einige Tropfen concentrirter Salzsäure, löst in heissem Wasser, filtrirt und fällt mit Baryumchlorid.

Bei meinen Versuchen betrug die so gefundene Menge des Baryumsulfats bloss 5 mg, welche von den weiter unten mitgetheilten Versuchen in Abzug gebracht wurden. Bei der Ausführung des eigentlichen Versuches bringt man zuerst etwas Eisenpulver in den Zersetzungstiegel, hierauf die Substanz, dann wieder etwas Eisenpulver und mischt mit einem Platinspatel. Die Mischung deckt man mit Eisenpulver zu und verfährt nun, wie bei dem blinden Versuche angegeben.

Damit man sich von der Genauigkeit der Methode überzeuge, führe ich folgende Beleganalysen an:

I. Aus einem Pyrit, welcher nur Spuren von Blei und Baryumsulfat enthielt, fand Hr. Dr. E. Näf nach Lunge's Methode 45.03 pCt. Schwefel, nach Böckmann's Methode 45.33 pCt. Schwefel und nach der neuen Methode 45.35 pCt. Schwefel.

II. Aus einem anderen kupferhaltigen Pyrit erhielt Hr. Cerkez nach Böckmann's Methode 40.56 pCt. Schwefel, nach der neuen Methode 40.83 pCt. 40.56 pCt. und 40.56 pCt. Schwefel.

III. Aus einem Kupferkies erhielt Hr. E. Rieter nach Böckmann's Methode 32.26 pCt. Schwefel, nach Bunsen's Methode 32.50 pCt. Schwefel, nach Fresenius' Methode 32.34 pCt. Schwefel, nach der neuen Methode 32.27 pCt. Schwefel.

IV. Aus einem anderen Kupferkies erhielt Hr. Cerkez durch Titrirung des gebildeten Schwefelwasserstoffs nach der Jod-Methode:

- | | |
|---------------|---|
| 1) 31.62 pCt. | } gegenüber 31.57 u. 31.80 pCt. Schwefel nach Böckmann. |
| 2) 31.68 » | |
| 3) 31.58 » | |

V. Aus einem Bleiglanz fand Hr. Rieter:

- | | |
|-------------------------------------|---------------------|
| 1) nach Böckmann | 14.63 pCt. |
| 2) nach der neuen Methode | 14.51 u. 14.59 pCt. |

Um zu prüfen, ob die Methode eine allgemeine Anwendung habe, z. B. bei Arsensulfosalzen, bestimmte ich in einem schwefelhaltigen Arsentrisulfid den Schwefel nach der Oxydationsmethode von Classen, d. h. ich löste das Präparat in Ammoniak und fügte Wasserstoff-superoxyd hinzu, kochte, säuerte an, dampfte zur Trockne, um die im Wasserstoffperoxyd vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtete den Rückstand mit Salzsäure, nahm mit Wasser auf und filtrirte. Aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. Ich fand:

- | | |
|-------------------------------------|----------------------|
| 1) nach Classen | 40.35 pCt. Schwefel, |
| 2) nach der neuen Methode | 40.17 » » |

Diese Beleganalysen mögen genügen; um die Genauigkeit der Methode zu zeigen.

Ich will noch hinzufügen, dass auch Baryumsulfat durch das Eisen reducirt wird, allein es ist hier ein längeres Erhitzen nöthig, um grössere Mengen quantitativ zu reduciren:

Hr. Cerkez wandte an:

- | |
|--|
| 1) Baryumsulfat 0.1116 und fand 0.0715 |
| 2) » » 0.1005 » » 0.0820. |

Es mag dies daran liegen, dass das Baryumsulfat nicht in genügender Berührung mit dem Eisen war. Jedenfalls kann diese neue Methode nicht benutzt werden zur technischen Untersuchung von Pyriten und Kiesen, weil sowohl der Schwefel des Bleies als auch der des Baryumsulfates mit bestimmt wird²⁾. Allein zur Bestimmung des

¹⁾ Am besten nach der Modification von Lunge und Marchlewski.

²⁾ Schon 1877 machte C. Méhn auf ein billiges Verfahren, Schwefelwasserstoff darzustellen, aufmerksam. Er erhitzte Pyrit mit Eisen und erhielt Einfach-Schwefeleisen. M. Groeger wandte 1881 dasselbe Verfahren an, um den Schwefel im Pyrit quantitativ zu bestimmen, ohne indessen die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu erkennen.

gesamten Schwefels in geschwefelten Mineralien glaube ich diese Methode empfehlen zu dürfen.

Das nach der neuen Methode erhaltene Baryumsulfat war stets rein weiss und nicht zusammengebacken. Das Eindampfen der Wasserstoffperoxydlösung ist unumgänglich nothwendig, um die Kieselsäure abzuscheiden.

Bei Anwendung von arsenhaltigen Stoffen entweicht reichlich Arsenwasserstoff, weshalb ich das entweichende Gas in solchen Fällen in einer ammoniakalischen Silberlösung nach dem Verlassen der Absorptionsgefässe auffange ¹⁾).

Es wäre auch möglich, dass sich diese neue Methode auf die organischen Körper ausdehnen liesse, und Versuche in dieser Richtung sind schon im Gange.

Zürich. Analyt. Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

¹⁾ Bei Anwesenheit von Arsen oder Antimonwasserstoff darf selbstverständlich die jodometrische Methode nicht verwendet werden.
