

eine der wichtigsten Eigenschaften des Glases: auf seine Widerständigkeit gegen die Wirkung der Feuchtigkeit und anderer Agentien.

Für diese subtilen, überaus leicht vergänglichen Mikroskop-Präparate ist besonders widerständiges Glas, d. h. mit sehr hohem Kalkgehalte, unbedingt nöthig, obschon seine Herstellung dadurch sehr erschwert wird. Wie aus den früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. E. Sauer ausgeführten Arbeiten <sup>1)</sup> hervorgeht, kann für gute Apparatengläser der erforderliche Kalkgehalt ein geringerer sein, dessen angemessene Höhe von uns bezeichnet wurde.

Bei den mangelhaften Hohlgläsern gelangt das durch den Angriff des Glases sich ausscheidende alkalireiche Silikat in den Inhalt; bei den Objectträgern und Deckgläschen kommt es mit dem zarten Objecte in Contact, und oft reichen schon minimale Mengen zu dessen Zerstörung hin. Demzufolge ist hier die Widerstandsfähigkeit jener Gläser, wie oben bemerkt, ein wesentliches Moment.

Man vergewissert sich der guten Beschaffenheit dieser mikroskopischen Hilfsmittel, indem man ihr Verhalten bezüglich des Beschlagens bei längerer Einwirkung staubfreier Luft beobachtet.

Expeditiver noch ist der vom Verfasser vor einer längeren Reihe von Jahren vorgeschlagene Prüfungsmodus, bestehend in der Beobachtung des Einflusses von Salzsäure-Dunst (während 24 Stunden) auf die Gläser, hinsichtlich der Stärke des dabei entstehenden Beschlages.

Berlin, im Juli 1892.

### 339. F. P. Treadwell: Beitrag zur Schwefelbestimmung. II.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> theilte ich mit, dass man leicht den Schwefel in unlöslichen Sulfiden bestimmen kann, wenn man diese mit Eisenpulver im Kohlensäurestrom bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, dann mittelst Salzsäure zersetzt und den entwickelten Schwefelwasserstoff entweder mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oxydirt und die gebildete Schwefelsäure nach der üblichen Methode als Baryumsulfat bestimmt, oder den entwickelten Schwefelwasserstoff in eine titrirte Jodlösung leitet und das nicht verbrauchte Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurück titrirt. Letztere Bestimmungsart ist jedoch

<sup>1)</sup> Diese Berichte v. 1892, S. 71 u. S. 1814.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, S. 1937.

nur anwendbar bei Abwesenheit von Arsen- und Antimonwasserstoff. Ich hoffte damals nach dieser Methode den Pyrit im Dachschiefer bestimmen zu können, aber wie ich zeigte, werden beim Erhitzen mit Eisen auch Sulfate reducirt, so dass nicht nur der Schwefel des Pyrites, sondern auch der des manchmal vorkommenden Gypses mit bestimmt wird. Enthält der Dachschiefer keinen Gyps, so liefert diese Methode recht gute Resultate.

Herr Brentano führte nach meiner Angabe folgende Versuche mit einem Dachschiefer aus. Zunächst bestimmte er nach den üblichen Methoden, einerseits durch Oxydiren mit Königswasser, andererseits durch Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat den Gesamt-Schwefel und erhielt folgende Resultate:

	Nach der Königswasser-Methode	Nach der Schmelz-Methode	Nach der »Eisen-Methode«
S	0.344	0.348	1) 0.344 pCt. 2) 0.333 »

Der untersuchte Dachschiefer war völlig frei von Sulfaten, sodass in diesem speciellen Falle man den richtigen Pyrit-Schwefel bestimmt hat.

Um mir aber Gewissheit zu verschaffen, wie sich die »Eisenmethode« bewähren würde bei Gegenwart von Calciumsulfat, liess ich Hrn. Brentano in einem Gyps von bekanntem Schwefelgehalt, den Schwefel nach dieser Methode bestimmen. Es fand sich:

	nach der gewöhnl. Schmelz-Methode	nach der »Eisen-Methode«
S	13.55	13.53 pCt.

Daraus geht hervor, dass die sogenannte Pyritbestimmung in einem Dachschiefer recht gut nach dieser Methode ausgeführt werden kann. Sie birgt jedoch in sich denselben Fehler, den die beiden anderen Methoden gemein haben: man bestimmt nach ihr Sulfid- und Sulfatschwefel<sup>1)</sup>. Nur eine einzige Methode (ausgenommen die Chlormethode) ist mir bekannt, nach welcher, in allen Fällen, richtige Pyritbestimmungen im Dachschiefer ausgeführt werden können und das ist die Harding'sche<sup>2)</sup>. Harding behandelt das Sulfid mit nascentem Wasserstoff (entwickelt aus Kupferamalgalam und concentrirter Bromwasserstoffsäure). Allein wegen des hohen Preises des Bromwasserstoffs hat seine Methode wenig Eingang gefunden.

<sup>1)</sup> Auch wenn man nach G. Craig (Chem. News 1891, Bd. 64, S. 266) verfährt und statt des Eisens mit Zinkstaub aufschliesst, wird man wohl Sulfid- und Sulfatschwefel bestimmen, obwohl er behauptet, Sulfate werden durch Zink nicht merklich angegriffen. Er führt keine Beleganalysen an.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2085.

Klobekow<sup>1)</sup> erwähnt, dass Sulfidschwefel, sowie auch elementarer Schwefel durch nascirenden Wasserstoff (entwickelt aus Zink und Salzsäure) quantitativ in Schwefelwasserstoff verwandelt wird, so dass ich glaubte, durch seine Methode den Schwefel im Pyrit oder vielmehr den Pyrit im Dachschiefer bestimmen zu können. Ich liess deshalb durch Hrn. Brentano eine Reihe von Versuchen mit Pyrit von bekanntem Schwefelgehalt anstellen. Der Pyrit wurde mit Zink und Salzsäure in dem von mir beschriebenen Apparat behandelt. Es trat wohl eine Schwefelwasserstoffentwicklung ein, aber es gelang nicht, den ganzen Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, trotzdem wir das Zink und die Salzsäure 3—4 Stunden auf den Pyrit einwirken liessen. Damit die Säure nicht zu schnell vom Zink verbraucht würde, wurden eine Anzahl Versuche mit amalgamirtem Zink ausgeführt, aber ohne besseren Erfolg. Es gelang mir also nicht, nach der Klobekow'schen Methode den Sulfidschwefel in unlöslichen Schwefelverbindungen zu bestimmen.

Nun versuchte ich den Sulfidschwefel durch Zinn und concentrirte Salzsäure in Schwefelwasserstoff überzuführen, und das Resultat einer langen Reihe von Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wolkowicz ausführte, ist, dass der Sulfidschwefel des Pyrites, sowohl als auch der aller anderen unlöslichen Sulfidverbindungen (auch der elementare Schwefel) mit Leichtigkeit quantitativ in Schwefelwasserstoff verwandelt und bestimmt werden kann.

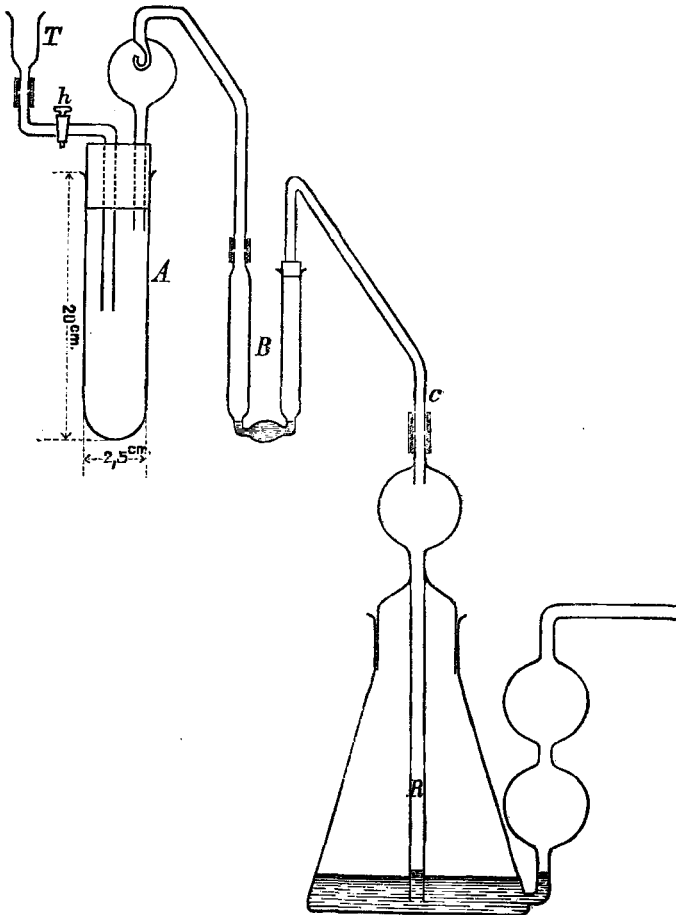
Die ersten Versuche führten wir an dem von mir früher beschriebenen Apparate<sup>2)</sup> aus. Der Boden des Kolbens wurde mit einer 0.5 cm dicken Schicht von fein granulirtem Zinn<sup>3)</sup> bedeckt, dann die Substanz, nach Harding's Angabe, in einer Staniolkapsel abgewogen und in den Kolben geworfen. Nach Verdrängung der Luft mittelst Wasserstoff wurde concentrirte Salzsäure zugelassen. Es trat jedes Mal eine mässige Wasserstoffentwicklung ein, die bald sehr träge wurde, so dass sie durch Erwärmung aufrecht erhalten werden musste. Der entweichende Schwefelwasserstoff wurde zuerst durch eine kleine Péligot-Röhre, welche etwa 2 ccm verd. Salzsäure (man könnte eben so gut reines Wasser anwenden) enthielt, geleitet, dann in ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd. Der Versuch wurde jedes Mal so lange im Gange gehalten, bis in der Röhre R, welche in die ammoniakalische Wasserstoffperoxydlösung taucht, keine Gelbfärbung mehr wahrgenommen werden konnte; dann wurde noch etwas concentrirte Salzsäure zuge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1865.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 1937.

<sup>3)</sup> Von Kahlbaum in Berlin bezogen, frei von Schwefel, aber etwas arsen- und antimonhaltig.

lassen, aufgeköcht und, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu entfernen,  $\frac{1}{2}$  Stunde Wasserstoff hindurch geleitet. Der Inhalt der Péligot-Röhre wurde gegen Ende des Versuches zum Sieden erhitzt, so dass hier kein Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden konnte. Auf diese Art ausgeführt, dauert der Versuch sehr lange (2—4 Stunden) und dann kommt es vor, dass etwas von der Substanz an der Gefäßwandung emporkriecht und so der reducirenden Wirkung des Zinns und der Salzsäure entgeht. Giebt man dem Apparat aber folgende Form, so dauert die Zersetzung höchstens  $1\frac{1}{2}$  Stunden und geht immer glatt vor sich.



Man bringt auf den Boden des Zersetzungsgefäßes A eine 0.5 cm dicke Schicht von Zinnpulver, hierauf die Substanz in Stanniol verpackt, dann eine etwa 6 cm hohe Schicht von reinstem wie Gewehr-

schrot granulirtem<sup>1)</sup> Zinn. Hierauf wird 3—5 Minuten Wasserstoff durch e bei offenem Hahn h geleitet, dann Hahn h geschlossen und der Zersetzungsapparat mit den Vorlagen in Verbindung gebracht (in der Zeichnung ist nur eine Vorlage angegeben; meistens wende ich 2 an), dann concentrirte Salzsäure durch den Trichter T zugelassen, bis die Zinnschicht höchstens bis zur Hälfte damit bedeckt wird. Man fängt sofort zu erwärmen an. In wenigen Minuten löst sich die Zinnkapsel auf und man sieht die Substanz in der Säure schwimmen. Meistens verschwindet die erstere ganz nach 10—20 Minuten; man setzt aber das Erhitzen so lange fort, bis in dem Rohr R der ersten Vorlage keine Gelbfärbung mehr sichtbar ist. Dann giesst man noch Säure hinzu, bis die Zinnschicht völlig bedeckt wird, setzt das Erhitzen  $\frac{1}{2}$  Stunde lang fort und leitet gleichzeitig einen Wasserstoffstrom durch, nachdem man zuvor die Flüssigkeit in der Péligot-Röhre B zum Sieden erhitzt hat. Die Behandlung des Wasserstoffperoxydes nach Beendigung des Versuches ist dieselbe wie früher angegeben<sup>2)</sup>.

Man erhitzt 5 Minuten zum Sieden dampft im Wasserbad ein, und wenn der grösste Theil des Ammoniaks verjagt ist, säuert man mit Salzsäure an und dampft zur Trockne<sup>3)</sup>, säuert mit Salzsäure an, nimmt mit Wasser auf, filtrirt, verdünnt auf 150—200 cem und fällt die siedende Lösung mit einem geringen Ueberschuss von siedender Baryumchloridlösung.

Als Belege theile ich hier die Resultate mit, welche Hr. Wolkowicz nach obiger Methode mit dem alten Apparate erhielt.

In einem arsenfreien Pyrit wurde gefunden:

	Nach Lunge	Nach der »Zinnmethode« und mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd	Nach der »Zinnmethode« und Titrirung des Schwefelwasserstoffs mittelst Jod <sup>4)</sup>
Schwefel	51.92	51.87 51.74	51.74 pCt.

1) Das Zinn granulirt man, indem man es bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und durch ein Sieb (ein Eisenblech mit nur wenigen Löchern), das dicht über kaltes Wasser gehalten wird, giesst. Man erhält so massive birnförmige Körner von nahezu gleicher Grösse, etwa wie eine halbe Erbse.

2) Diese Berichte XXIV, 1939.

3) Um das gebildete Ammoniumnitrit resp. -nitrat zu zersetzen und auch, falls man mit Wasserstoffperoxyd arbeitet, das mit Hülfe von  $H_2SiF_6$  bereitet ist, dieses zu entfernen.

4) Bei grossen Mengen von Schwefelwasserstoff ist die Titrirung mit Vorsicht auszuführen, denn der ausgeschiedene Schwefel umhüllt eine nicht unbedeutende Menge von Jod, die beim Zurücktitriren mit Natriumthiosulfat-Lösung übergangen

In einem anderen Pyrite, welcher nach Lunge 49.95 pCt. Schwefel hatte, fand Hr. Wolkowicz nach der Zinnmethode und mit dem neuen Apparate:

	I.	II.	III.
S	50.00	49.88	49.95 pCt.

Reines Arsentrisulfid mit 39.03 pCt. Schwefel gab nach der »Zinnmethode« 39.03 pCt. Schwefel.

Ein Fahlerz von unbekanntem Schwefelgehalt gab nach der gleichen Methode:

	I.	II.
S	14.74	14.68 pCt.

Da die Resultate so günstig ausfielen, so wurde die Methode zur Bestimmung des Pyrites in einem Dachschiefer versucht.

Hr. Wolkowicz fand:

	I.	II.
S	0.268	0.277 pCt.

Dieser Dachschiefer gab an verdünnte Salzsäure eine deutlich nachweisbare Menge Schwefelsäure ab, so dass die Pyritbestimmung nach den üblichen Methoden höher ausgefallen wäre.

Diese Methode würde sich jedenfalls sehr gut eignen, um den Sulfidschwefel in Pyritabbränden zu bestimmen.

Bei Arsen und Antimon haltenden Substanzen entweicht sehr viel Arsen- und Antimonwasserstoff. Die Reaction scheint eine quantitative zu sein. Ich bin noch mit der Ausarbeitung dieser Bestimmung beschäftigt und werde später näheres berichten.

Zum Schluss möchte ich den HHrn. Brentano und Wolkowicz, welche mir bei der Ausführung dieser Arbeit mit grossem Geschick behülflich waren, meinen besten Dank sagen.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

wird, so dass man einen zu hohen Jodverbrauch resp. Schwefelwasserstoffgehalt findet. Ich verfare daher so: Nach Entfärbung der durch Stärke gebläuten Jodlösung mittelst Natriumthiosulfatlösung, bringe ich den Schwefel, der sich während der Titration zu einem Kuchen zusammengeballt hat, mittelst eines Glasstabes in einen Cylinder mit gut schliessendem Glasstöpsel, füge etwa 2 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttele tüchtig, wobei der Schwefelkohlenstoff nach kurzer Zeit das Jod auflöst, das dann bestimmt wird durch tropfenweisen Zusatz von Natriumthiosulfatlösung (unter beständigem Schütteln bis zur Entfärbung). Es wurde häufig  $0.9-1.6 \text{ ccm } \frac{1}{20} \text{ n}$  Natriumthiosulfatlösung verbraucht, um das Jod zu entfärben.