

Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen in Folge Verwendung von Gasflammen

von

Ad. Lieben.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1892.)

Vor einiger Zeit bin ich in den Fall gekommen, eine flüchtige organische Säure (Ameisensäure) in der Weise quantitativ zu bestimmen, dass ich sie durch Phosphorsäure frei machte und mit Wasserdampf abdestillirte. Wenn nichts verloren gehen soll, ist es nothwendig die Destillation ziemlich lang fortzusetzen, wodurch eine beträchtliche Menge (es waren etwa 5 Liter) Destillat erhalten wird. Dies Destillat wurde durch Schütteln mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt und bei Gegenwart von etwas überschüssigem kohlen-sauren Kalk in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Dann wurde in Wasser gelöst vom unlöslichen kohlen-sauren Kalk abfiltrirt, das Filtrat in einer kleinen Platinschale abermals zur Trockne gedampft und der Rückstand nach Trocknen bei 110° gewogen. Eine an einem Theil des erhaltenen Salzes durch Überführung in Calciumsulfat ausgeführte Calciumbestimmung stimmte genau für ameisen-saures Calcium. Dennoch war das Salz nicht ganz rein, denn als ich eine Partie davon in Wasser löste, blieb eine kleine Menge eines schwerlöslichen Salzes zurück, das ich als Calciumsulfat erkannte.

In der Meinung, dass es sich hier um eine Verunreinigung mit Schwefelsäure handle, welche im Laufe der langen Reihe von Operationen, die mit dem Abdestilliren und Bestimmen der Ameisensäure abschloss, hineingekommen war, wiederholte ich die Bestimmung der Ameisensäure mit der kleinen Abänderung zum Absättigen der Säure kohlen-sauren Baryt statt Calcium-

carbonat zu verwenden. In dieser Weise glaubte ich sicher reines ameisensaures Baryum auch dann zu erhalten, wenn etwa Spuren von Schwefelsäure in dem die flüchtige Säure enthaltenden wässerigen Destillat als Verunreinigung vorhanden wären. Zu meiner Überraschung stellte sich jedoch beim Auflösen des schliesslich erhaltenen und gewogenen ameisensauren Baryums heraus, dass auch dieses Salz mit Baryumsulfat (wenn auch nur in kleiner Menge) verunreinigt war. Als ich dann den überschüssigen kohlelsauren Baryt untersuchte, von dem ich den ameisensauren Baryt nach Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser abfiltrirt hatte, zeigte sich, dass derselbe erhebliche Mengen von Baryumsulfat beigemischt enthielt.

Ich verfolgte nun, um mir Rechenschaft von dem räthselhaften Auftreten der Schwefelsäure zu geben, Schritt für Schritt die ganze Reihe von Operationen, die ich ausgeführt hatte und fand, dass alle angewandten Materialien frei von Schwefelsäure waren, dass auch das ameisensäurehaltige wässerige Destillat, das ich früher, da es sich um quantitative Operationen handelte, nicht hatte prüfen können, in der That frei von Schwefelsäure war, und dass also die Schwefelsäure schlechterdings erst beim Absättigen des sauren Destillates mit Calcium- oder Baryumcarbonat und dem darauf folgenden Eindampfen auf dem Wasserbade hineingekommen sein konnte. Das für die Operation verwendete Baryumcarbonat löste sich völlig klar in Salzsäure auf und enthielt also kein beigemischt Baryumsulfat.

Da mit der abdampfenden Lösung von ameisensaurem Salz kein Agens in Berührung kam als Luft, so konnte auch die Schwefelsäure nur durch die Luft zugeführt worden sein.

Die Luft des Laboratoriumsraumes, in dem ich arbeitete, war frei von Schwefelsäuredämpfen, wovon ich mich zum Überflusse noch durch aufgestellte flache Schalen mit reiner Sodaauslösung, die nach mehrtägiger Exposition sich frei von Schwefelsäure erwies, überzeugte.

Es kann sich also nur um eine locale Verunreinigung der Luft mit Schwefelsäure gerade über der abdampfenden Flüssigkeit handeln und diese Verunreinigung konnte nur durch die

(übrigens nur kleine) Gasflamme bewirkt werden, die unter dem Wasserbade brannte.

Seit langer Zeit ist es bekannt, dass das Leuchtgas, auch abgesehen von dem Schwefelwasserstoff, von dem es in den Fabriken mit Sorgfalt befreit zu werden pflegt, kleine Mengen von Schwefelverbindungen (unter denen speciell Schwefelkohlenstoff nachgewiesen ist) enthält, aber man stellt sich gewöhnlich vor, dass die sehr kleinen Mengen schwefeliger Verbrennungsproducte sich dem grossen Luftmeer beimischen und für die mit der Flamme erhitzten Körper keinerlei Bedeutung haben. Diese Meinung hat sich nun als entschieden unrichtig herausgestellt. Doch schien es mir von Interesse die angeführte Beobachtung weiter zu verfolgen, um zu sehen, ob es sich hier um eine Erscheinung ganz allgemeiner Art handelt, so dass also alle Körper, die mit der Gasflamme erhitzt werden, einer Verunreinigung, sei es mit Schwefelsäure, sei es etwa mit schwefeliger Säure ausgesetzt sind, oder ob besondere Umstände als massgebend in Betracht kommen.

Es wurde daher eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen einerseits reines destillirtes Wasser, andererseits wässrige Lösungen verschiedener Körper unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers durch etwa 30—40 Stunden abgedampft wurden.

Fast alle Versuche wurden in grossen Platinschalen ausgeführt, die 400—500 c. c. fassten und einen oberen Durchmesser von 12—13 *cm* hatten. Die Platinschale stand auf einem Wasserbade, das durch eine mässige (eher kleine) Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt wurde. Der Abstand des Schalenrandes von der Mündung des Brenners betrug etwa 15 *cm*. Bei etwa der Hälfte der folgenden Versuche war zum Schutz gegen Staub ein grosser Glastrichter frei schwebend über der Platinschale befestigt, während bei den anderen Versuchen, die Schale ganz unbedeckt blieb. Es schien mir nämlich möglich, dass durch den Trichter eine Aspiration der Flammengase erfolgen könne, die für das Resultat der Versuche vielleicht von Belang sein konnte.

Es wurden verdünnte Lösungen folgender Körper den Abdampfungsversuchen unterworfen: Ameisensaures Calcium,

ameisensaures Baryum, Barytwasser, essigsäures Baryum, Natronlauge, essigsäures Natrium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Salzsäure, mit Salzsäure schwach angesäuerte Chlorbaryumlösung. Ausserdem wurde destillirtes Wasser, und Wasser, dem kohlen-saures Baryum zugesetzt war, der Abdampfung unterworfen.

Alle Proben waren vorher geprüft und frei von Schwefelsäure gefunden worden; alle, mit einziger Ausnahme der Salzsäure, enthielten nach dem Abdampfen Schwefelsäure, resp. Sulfate.

Immerhin wurden in Bezug auf die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure nicht unerhebliche Unterschiede beobachtet. Am meisten Schwefelsäure wird von den basischen Lösungen, oder den Salzen flüchtiger organischen Säuren aufgenommen, weniger von den Lösungen der neutralen Salze starker Säuren (Chlornatrium, Chlorbaryum), noch weniger von destillirtem Wasser; am wenigsten Schwefelsäure war, dem Augenschein nach, von der mit Salzsäure schwach angesäuerten Chlorbaryumlösung aufgenommen worden. Die reine Salzsäure endlich war beim Abdampfen schwefelsäurefrei geblieben.

Zwischen den Abdampfungsversuchen, die mit über der Schale befestigtem Trichter, oder mit ganz unbedeckter Schale vorgenommen wurden, hat sich qualitativ kein Unterschied ergeben, doch scheint unter dem Trichter (wohl durch Ansaugen der Flammengase) mehr Schwefelsäure bei sonst gleichen Umständen absorbirt zu werden, als in der unbedeckten Schale.

Von den Schwefelsäuremengen, um die es sich in diesen Versuchen handelt, mögen die folgenden Zahlen einen Begriff geben:

Zwei Liter eines schwefelsäurefreien, aber etwas Ameisensäure enthaltenden wässerigen Destillates, mit Baryumcarbonat geschüttelt und mit etwas überschüssigem Carbonat auf Wasserbad unter dem Trichter zur Trockne gedampft, lieferten bei Auflösung des Rückstandes in verdünnter Salzsäure 0.0763 g BaSO_4 .

Baryumacetatlösung, auf Wasserbad unter dem Trichter durch 42 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdunsteten Wassers abgedampft, lieferte 0.213 g in Salzsäure unlöslichen Baryumsulfatniederschlag.

Stark verdünntes Barytwasser, auf Wasserbad, unter Trichter, unter Ersatz des verdunsteten Wassers durch

35 Stunden abgedampft, lieferte bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure 0.109 g Ba SO₄.

Verdünnte Natronlauge, auf Wasserbad in unbedeckter Schale durch 35 Stunden abgedampft, hatte genug Schwefelsäure aufgenommen um 0.036 g Ba SO₄ zu liefern.

In all den vorstehenden Versuchen, in welchen, wie man sieht, nicht unerhebliche Mengen Schwefelsäure in die abdampfenden Flüssigkeiten gelangt sind, waren gleichwohl die Bedingungen für die Aufnahme von Schwefelsäure nicht günstig, denn die Gasflamme war nur klein und verhältnissmässig weit (durch das Wasserbad getrennt) von der abdampfenden Flüssigkeit entfernt. Wenn wirklich die Gasflamme die Schwefelsäure producirt, so muss noch mehr von der letzteren zugeführt werden, wenn man die Einrichtung trifft, dass die Verbrennungsproducte über die Oberfläche der Lösungen hinstreichen.

Ich realisirte diese Bedingung, indem ich der Reihe nach drei Schalen in einen horizontal verlaufenden gemauerten Luftzugscanal von 16 *cm* im Gevierte stellte, der zu einem vertical aufsteigenden gut ziehenden Ventilationsschlauch führte. Vor die Mündung des horizontalen Canales wurden drei Bunsenbrenner gestellt, deren Flammen hineingezogen wurden. Von den Schalen, deren Durchmesser nur wenig kleiner als der des Canales war, wurde die erste, den Flammen am nächsten stehende, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium, die zweite und dritte mit Natriumacetatlösung gefüllt. Das verdampfende Wasser wurde zeitweilig durch nachgossenes destillirtes Wasser ersetzt.

Es zeigte sich, dass alle drei Schalen nach beendetem Versuche erhebliche Mengen Schwefelsäure aufgenommen hatten, und zwar mehr als in der gleichen Zeit bei den früher beschriebenen Abdampfungsversuchen aufgenommen worden war. Dabei war gewiss nicht alle Schwefelsäure des verbrannten Gases absorbirt worden und würden weitere aufgestellte Schalen ohne Zweifel noch Schwefelsäure aufgenommen haben.

In einem zweiten ähnlichen Versuche wurde die erste und dritte Schale mit reiner Sodalösung, die zweite Schale mit

verdünnter Salzsäure gefüllt. Das Ergebniss des Versuches war, dass alle drei Schalen Schwefelsäure aus den darüber streichenden Verbrennungsproducten des Leuchtgases aufgenommen hatten, aber die Salzsäure in der zweiten Schale ganz auffallend weniger als die Sodalösung nicht nur der ersten, sondern auch der dritten Schale. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem früher mitgetheilten Befund, dass unter Umständen, die für die Aufnahme der Schwefelsäure minder günstig sind, nämlich beim Abdampfen auf dem Wasserbade, gar keine Schwefelsäure in die Salzsäure gelangt war, und zeigt zur Evidenz, wie gross der Einfluss der in Lösung befindlichen Substanz auf die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure ist. Auch darf man wohl daraus schliessen, dass auch beim Abdampfen, wenn dieses lang fortgesetzt, oder etwa eine grössere Gasflamme angewendet wird, die Aufnahme von Schwefelsäure in abdampfende Salzsäure nicht ganz ausgeschlossen ist.

Aus sämmtlichen angeführten Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, dass bei Verwendung einer Gasflamme zum Abdampfen von Flüssigkeiten Schwefelsäure in dieselben gelangt, die nur von der Verbrennung der im Gas enthaltenen Schwefelverbindungen stammen kann. Die Menge der Schwefelsäure hängt nicht nur von der Grösse der Flamme, der Dauer des Abdampfens und der Disposition, welche den Verbrennungsproducten mehr oder weniger Gelegenheit gibt mit der abdampfenden Flüssigkeit in Berührung zu kommen, sondern auch in erheblichem Masse von der chemischen Beschaffenheit der abdampfenden Lösung ab und ist im Allgemeinen, namentlich bei längerer Dauer des Abdampfens, viel zu bedeutend, um vernachlässigt werden zu können. Auch darf nicht übersehen werden, dass der Einfluss dieser Verunreinigung sich nicht nur bei Schwefelsäurebestimmungen geltend macht, sondern, dass auch flüchtige Säuren beim Abdampfen verdünnter Lösungen ihrer neutralen Salze ausgetrieben werden, dass überhaupt Zersetzungen mannigfacher Art durch die Schwefelsäure hervorgerufen werden können. Besonders wird ihr Einfluss dann hervortreten, wenn grössere Flüssigkeitsmengen, in denen nur wenig Substanz gelöst ist, dem Abdampfen unterworfen werden. Ich halte es für wahrscheinlich, dass die gelbliche oder bräunliche

Färbung, die so oft beim Abdampfen von Lösungen organischer Substanzen beobachtet wird, in vielen Fällen auf die Wirkung der aus den Flammgasen hineingelangenden Schwefelsäure zurückzuführen ist. Auch dürfte die starke Abnützung, welcher Metallgefäße, die mit der Gasflamme erhitzt werden, unterliegen, nicht allein, wie man gewöhnlich annimmt, der Wirkung der Hitze und Oxydation durch Luft, sondern zum Theil auch der zerstörenden Einwirkung der Schwefelsäure zuzuschreiben sein.

Zur Controle und zur Ergänzung der bereits mitgetheilten Beobachtungen wurden noch folgende weitere Versuche ausgeführt.

Eine Lösung von essigsauerm Baryum wurde über der Berzelius'schen Weingeistlampe auf dem Wasserbade unter einem über der Schale schwebenden Glastrichter durch 38 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdunstenden Wassers abgedampft. Sie hatte während dieser Zeit keine Schwefelsäure aufgenommen.

Das verwendete Leuchtgas erwies sich als frei von Schwefelwasserstoff; die bei der Verbrennung entstehende Schwefelsäure muss also aus anderen im Gas enthaltenen Schwefelverbindungen hervorgehen.

Kohlensaurer Kalk, aus Oxalat dargestellt und völlig frei von Schwefelsäure, nahm bei fünfständigem, mässigem Glühen über der Gasflamme, gleichviel ob im offenen oder mit seinem Deckel zugedeckten Platintiegel, etwas Schwefelsäure auf. Dagegen fand dies bei heftigem Glühen vor dem Gebläse nicht statt; ja die bei mässigem Glühen aufgenommene Schwefelsäure wurde wieder abgegeben.

Ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat, wie es zum Aufschliessen von Silicaten oder unlöslichen Sulfaten verwendet zu werden pflegt, und das keine Spur Sulfat enthielt, nahm beim Glühen sowohl vor dem Bunsenbrenner als vor dem Gebläse Schwefelsäure in kleiner, aber doch sehr merklicher Menge auf. Dieser Umstand verdient bei der Analyse unlöslicher Sulfate in Betracht gezogen zu werden.

Es wird vielleicht dem Leser ebenso wie mir selbst aufgefallen sein, dass in der vorstehenden Darlegung immer nur

von Schwefelsäure als Verbrennungsproduct der Schwefelverbindungen des Leuchtgases die Rede ist, während man doch gewohnt ist, Schwefeldioxyd als das Verbrennungsproduct von Schwefel und seinen Verbindungen zu betrachten. In der That habe ich in den beschriebenen Versuchen niemals schweflige Säure mit Sicherheit nachweisen können. Um zu prüfen, ob nicht doch schweflige Säure in der Gasflamme entsteht, habe ich eine Bunsenflamme unter einem Glascylinder brennen lassen, der unten offen, oben verjüngt und an eine zweimal gebogene Röhre gelöthet war. Die Verbrennungsproducte wurden mit Hilfe eines Wassertrommelgebläses durch Waschflaschen durchgesaugt. Wenn diese mit destillirtem Wasser gefüllt waren, konnte schweflige Säure (durch Stärke und Jodlösung, Entfärbung von übermangansaurem Kalium, Calombildung mit Quecksilberchlorid) neben Schwefelsäure nachgewiesen werden. Ebenso gelang der Nachweis von schwefliger Säure neben Schwefelsäure, wenn Chlorbaryumlösung vorgeschlagen war. Dagegen konnte nur Schwefelsäure aufgefunden werden, wenn Soda- oder Natriumacetatlösung vorgeschlagen war, wahrscheinlich, weil unter diesen Umständen die schweflige Säure noch rascher als in destillirtem Wasser zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Wenn sonach auch schweflige Säure (neben Schwefelsäure) als Verbrennungsproduct der Schwefelverbindungen des Leuchtgases nachgewiesen worden ist, so wäre doch die Ansicht unzulässig, dass sie das Hauptproduct oder gar einzige Product der Verbrennung darstellt, und dass die Schwefelsäure erst nachträglich in den Lösungen durch Oxydation aus ihr hervorgeht. Man kann das unmittelbare Auftreten von Schwefelsäure in den Verbrennungsproducten der Gasflamme in folgender höchst einfachen Weise darthun.

Man lässt eine Bunsenflamme ganz kurz unter einem mit Wasser gefüllten Glaskolben oder um die Wirkung, welche die alkalische Beschaffenheit des Glases üben könnte, auszuschliessen, unter einer mit kaltem Wasser gefüllten Platinschale brennen. Der kalte Körper beschlägt sich mit feinen Thautropfchen. Diese zeigen gegen Lackmuspapier saure Reaction und geben, mit wenig Wasser abgespült, auf Zusatz von

Baryumsalz eine schwache, aber deutliche Trübung von in Salzsäure unlöslichem Baryumsulfat.

Lässt man die Flamme länger, z. B. eine Viertelstunde, unter der mit Wasser gefüllten Platinschale brennen, so verschwindet der abgesetzte Thau, aber Schwefelsäure bleibt in Folge ihres hohen Siedepunktes auf der unteren Fläche der Platinschale zurück und gibt nach Abspülen mit Wasser eine starke Reaction mit Baryumsalz.

Der Grund, warum die Schwefelverbindungen des Gases in der Flamme hauptsächlich Schwefelsäure bilden, während brennender Schwefel lediglich Schwefeldioxyd gibt, mag wohl in der höheren Temperatur der Gasflamme im Vergleich zur Schwefelflamme und der Anwesenheit von reichlichem Wasserdampf im ersteren Falle liegen. Vielleicht könnte man zur Erklärung der Erscheinung auch an die von Deville beobachtete Dissociation des Schwefeldioxydes bei höherer Temperatur in Schwefeltrioxyd und Schwefel denken, wobei anzunehmen ist, dass bei Gegenwart von Luft der für einen Augenblick ausgeschiedene Schwefel wieder verbrennt.

Ich habe übrigens eine schon ältere Angabe von Young¹ gefunden, die dahin geht, dass der im Leuchtgas enthaltene Schwefel bei der Verbrennung fast vollkommen zu Schwefelsäure oxydirt wird, und nur Spuren von schwefeliger Säure sich nachweisen lassen.

Dass bei meinem Abdampfversuchen nur Schwefelsäure gefunden wurde, mag übrigens auch damit zusammenhängen, dass heisse Flüssigkeiten nur wenig Schwefeldioxyd absorbiren und dieses Wenige, soweit es sich nicht zu Schwefelsäure oxydirt, beim weiteren Abdampfen wieder ausgetrieben wird.

Was die Menge des Schwefels betrifft, die in dem von Schwefelwasserstoff befreiten Leuchtgas enthalten ist, so lässt sich wohl von vorn herein erwarten, dass der Schwefelgehalt in verschiedenen Städten und vielleicht in derselben Stadt zu verschiedenen Zeiten nicht immer der gleiche sein wird. Es liegen darüber zahlreiche Angaben vor, von denen ich zur Orientirung hier einige anführen will.

¹ Jahresber. 1876, S. 970.

Per 100 Cubikmeter hat gefunden.

A. W. Hofmann¹ 1860 im Londoner Gas circa 20 g Schwefel, — Valentin² 1868 im Londoner Gas 30—80 g Schwefel, — Knublauch³ 1882 im Kölner Gas 31—39 g Schwefel, — Poleck⁴ 1883 im Breslauer Gas circa 27.6 g Schwefel.

Als ich nach vorläufigem Abschluss meiner Beobachtungen behufs Publication die vorstehenden Daten sammelte, war ich zugleich bemüht in der Literatur zu suchen, ob nicht ähnliche Beobachtungen wie die von mir angestellten bereits von Anderen gemacht worden sind, denn gerade je auffälliger meine Resultate waren, desto mehr musste es mich wundern, dass bei der allgemeinen Verwendung des Gases in chemischen Laboratorien eine Fehlerquelle, die für so viele chemische Operationen von Bedeutung ist, gänzlich übersehen worden sein sollte. Dem ist auch in der That nicht so. Es liegt bereits eine Anzahl von Beobachtungen vor, die nach derselben Richtung gehen wie die meinigen aber, wie ich vermuthen darf, vielen Anderen ebenso unbekannt geblieben sind, wie mir. Auch scheint es den meisten meiner Vorgänger sowie mir bei Anstellung meiner Versuche ergangen zu sein, insofern Jeder etwas ganz Neues zu finden glaubte.

Die erste einschlägige Beobachtung, die ich finden konnte, rührt von Price⁵ her, der angibt, dass auf der äusseren Seite einer kleinen Platinschale geschmolzener Salpeter, über der Bunsenflamme durch $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt, 12 mg Schwefel in Form von Schwefelsäure aufnimmt. Er räth daher bei Schwefelbestimmungen, die mit Anwendung von geschmolzenem Salpeter gemacht werden, Weingeistflammen statt Gasflammen zu verwenden. Dieselbe Anempfehlung, wahrscheinlich mit Rücksicht auf Price's Notiz, macht Fresenius⁶ gelegentlich der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen mit An-

¹ Annal. d. Ch. u. Pharm. 115, S. 293.

² Jahresber. 1868, S. 849.

³ Ber. d. deutsch. ch. Ges. 15, S. 2397 (1882).

⁴ Ber. d. deutsch. ch. Ges. 16, S. 1390.

⁵ Zeitschr. f. anal. Chemie (1864) 3, S. 483.

⁶ Quant. Analyse, 6. Aufl. II, S. 4 u. S. 74.

wendung von geschmolzenem Salpeter. Andere Hinweise auf die aus dem Schwefelgehalt des Gases erwachsenden Fehler, die ja, wie man aus meinen obigen Versuchen sieht, sehr allgemeiner Art sind, habe ich in Fresenius' trefflichem Werke nicht finden können.

Gunning¹ macht aufmerksam, dass Leuchtgas stets Ammoniak enthält, das durch die Flamme nicht verbrannt wird. Er findet schwefelsaures Ammon im destillirten Wasser, nachdem es mit einer Bunsenflamme durch eine Stunde in einer Platinschale erhitzt worden ist. Er empfiehlt daher Vorsicht bei Ammoniakbestimmungen. Über den Ursprung und die Bedeutung der Schwefelsäure spricht sich der Verfasser in dem citirten Auszug seiner Arbeit nicht aus.

Ulex² gibt an, dass sich an einer Platinschale, in der grössere Mengen Wasser über dem Bunsenbrenner verdampft werden, aussen, da wo die Flamme den Boden berührt hat, eine schmierige Flüssigkeit ansammelt, die nichts anderes als concentrirte Schwefelsäure ist.

A. Vogel³ bestätigt diese Angabe und führt an, dass schon zehn Minuten des Erhitzens für den Nachweis der an der Schale aussen angesetzten Schwefelsäure genügend sind. Er findet Schwefelsäure in dem schwarzen Überzug, der sich beim Erhitzen über der Gaslampe auf einem blanken Kupferkessel ansetzt, und gleicherweise Schwefelsäure auf den Fensterscheiben eines mit Gas beleuchteten Locales. Auch erwähnt er eine mündliche Mittheilung Liebig's, wonach Wöhler auf der trüben Oberfläche eines Gaslampencylinders schwefelsaures Natron nachgewiesen hätte. Vogel gibt ferner an, dass Baryumcarbonat, auf einem Drahtgitter mit der Gasflamme erhitzt, beim Auflösen in Salzsäure einen unlöslichen Rückstand hinterlässt. Er schreibt auch der Schwefelsäure den schädlichen Einfluss der Gasbeleuchtung auf Pflanzen zu.

Dass in Folge des Schwefelgehaltes von Leuchtgas sich Schwefelsäure und schwefelsaures Ammon auf die Aussen-

¹ Zeitschr. f. analyt. Chemie (1868) 7, S. 480.

² Jahresb. 1871, S. 207.

³ Jahresb. 1871, S. 208 und ferner Chem. Centralbl. III. Folge (1884) 15, S. 719.

fläche einer mit Gasflamme erhitzten Platinschale absetzen, hat später auch A. Wagner,¹ wohl ohne von seinen Vorgängern Kenntniss zu haben, beobachtet.

Church und Davies² geben an, dass in mit Gas erleuchteten Räumen lederne Einbanddecken durch die schweflige Säure des Gases, die absorbiert wird und in Schwefelsäure übergeht, in ziemlich kurzer Zeit zerstört werden.

G. Witz³ findet schweflige Säure in den Wassertropfen, die sich in mit Gas beleuchteten Räumen condensiren, und macht aufmerksam, dass in Folge der Steinkohlenfeuerung die Luft der Städte mit schwefliger Säure verunreinigt ist, wodurch mit Minium hergestellte rothe Placate allmählig weiss werden.

In directerer Beziehung zu dem Inhalt der vorliegenden Mittheilung steht eine Notiz von O. Binder,⁴ dem von den früheren Arbeiten nur die oben erwähnte Angabe Wagner's bekannt geworden zu sein scheint. Binder war, so viel ich finden konnte, der erste, (wenn nicht vielleicht Gunning?) der beim Abdampfen über Gasflammen einen Übergang von Schwefelsäure in die abdampfende Flüssigkeit beobachtet hat. Er findet, dass beim Abdampfen von 1 Liter mit etwas Natriumcarbonat versetztem Wasser (einmal auch von reinem Quellwasser) etwa 0·02—0·04 g SO₂ aufgenommen werden. Dabei erhitzt er über der freien Gasflamme und hält die Schale mit einem darüber gestülpten Glastrichter bedeckt, welchem Umstande er für die Absorption der Schwefelsäure Bedeutung beimisst.

E. v. Meyer⁵ endlich, macht auf Grund von Versuchen, die in seinem Laboratorium von Holtzwardt und Bechert ausgeführt worden sind, die Mittheilung, dass destillirtes Wasser, welches auf dem Wasserbade mit Hilfe einer Gasflamme abgedampft wird, Schwefelsäure aufnimmt, die nur aus den Verbrennungsproducten des Gases herkommen kann. 2 l Wasser durch sechs Stunden abgedampft lieferten 0·0426 g Ba SO₄.

¹ Jahresber. 1881, S. 1162.

² Jahresber. 1877, S. 1215.

³ Bull. de la soc. chim. (1885). 44, S. 6.

⁴ Zeitschr. f. anal. Chemie (1887) 26, S. 607.

⁵ J. f. pr. Ch. Neue Folge 42, S. 270. (1890.)

1 l Wasser durch zwölf Stunden abgedampft, lieferte 0.0309 g Ba SO₄. Er mahnt daher zur Vorsicht bei Ausführung von Wasseranalysen und Schwefelbestimmungen.

Es ist mir selbst nicht anders gegangen, als E. v. Meyer, der offenbar von den vorangegangenen ähnlichen Beobachtungen keine Kenntniss gehabt hat, und das ist auch der Grund, warum ich meine Versuche, die sich nicht an die vorangegangenen anschliessen, sondern ganz unabhängig und ohne Kenntniss von diesen ausgeführt worden sind, in der vorliegenden Mittheilung vorangestellt, und die auf den Gegenstand bezügliche Literatur, die mir erst nach Abschluss meiner Versuche bekannt geworden ist, daran angeschlossen habe.

Wie man aus der vorstehenden Zusammenstellung sieht, sind über diesen Gegenstand bereits nicht wenige Versuche, ausgeführt worden, und wenn ich unter solchen Umständen meine Versuche überhaupt noch zur Veröffentlichung bringe, so geschieht es, weil sie z. B. in Bezug auf den wesentlichen Einfluss, den die chemische Beschaffenheit der abdampfenden Lösung auf die Aufnahme der Schwefelsäure aus den Flammgasen äussert, in Bezug auf das Verhalten von Kalk und von geschmolzenen Alkalicarbonaten zur Gasflamme u. s. f. einiges Neue enthalten. Vielleicht werden diese Versuche in Verbindung mit der daran geschlossenen Zusammenstellung der Versuche Anderer die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als es bisher der Fall war, auf eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen richten, die mir nicht nur bei Schwefelsäurebestimmungen, sondern auch in sehr zahlreichen anderen Fällen von erheblicher Bedeutung zu sein scheint.
