

Studien über die quantitative Bestimmung von Schwefelsäure

von

Dr. techn. **Richard Silberberger.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen
Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1903.)

Es ist schon lange bekannt, daß die Bestimmung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid, insbesondere aber bei Gegenwart von Eisen-Chrom-Aluminium und Kalisalzen keine guten Resultate liefert. Der allgemein üblichen Methode, welche die Schwefelsäure als Baryumsulfat abscheidet, haften eine solche Reihe von Mängeln an, daß die Bestimmung, soll sie Anspruch auf Genauigkeit haben, viel Vorsicht beansprucht.

Die Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen ist von großer praktischer Bedeutung, wo es sich um die Ermittlung des Schwefelgehaltes im Pyrit handelt; die Häufigkeit dieser Bestimmung steht aber in keinem Verhältnis zur Genauigkeit der angewandten Methode und zur schnellen Ausführung derselben.

Bei den zahlreichen chemisch-analytischen Studien, welche auf dem Gebiete der Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen durchgeführt wurden, gebührt nur Jannasch und Richards¹ das Verdienst, angedeutet zu haben, in welcher Form das »mitgerissene« Eisen in das Baryumsulfat übergeht.

Die andern Forscher² haben wohl Bedingungen ausfindig gemacht, bei deren Einhaltung diese Komplikationen nicht

¹ Vgl. F. Jannasch, *Journal für prakt. Chemie*, 39, 321 bis 334.

² Vgl. Küster und Thiel, *Zeitschrift für anorgan. Chemie*, 19, 98 bis 103; 22, 424 bis 444.

eintreten, man hat aber nicht versucht, Verbindungen zu isolieren, welche bei dieser unregelmäßig verlaufenden Fällung auftreten und die Fehlerquellen bedingen.

In der folgenden Arbeit befaßte ich mich zunächst mit dem Studium und der Herstellung solcher Verbindungen, um dann eine Methode auszuarbeiten, welche speziell bei technischen Pyritanalysen rasch und genau durchführbar ist.

I. Teil.

Darstellung der Aluminiumschwefelsäure.

Auf Grund der verschiedenartigsten Versuchsbedingungen ergab sich für diesen Körper nachstehende Darstellungsart. 5 g feingepulvertes Aluminiumsulfat werden in einem weithalsigen Rundkolben mit 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Nach längerem Digerieren in der Kälte erhält man eine Lösung des Salzes in der konzentrierten Schwefelsäure.

Der Kolben wird unter häufigem Umschwenken vorsichtig über freier Flamme erhitzt, solange bis ein weißer voluminöser Niederschlag sich abscheidet. Um die überschüssige freie Schwefelsäure zu entfernen, läßt man nach dem Erkalten in die Flüssigkeit unter Kühlung tropfenweise Äther einfließen; der Niederschlag kann nun leicht abgesaugt werden. Man wäscht mit 20 cm^3 Äther nach und trocknet den Niederschlag auf Ton über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

| | | | | |
|----------|----------|---------|----------|----------------------------------|
| 0·1875 g | Substanz | ergaben | 0·3429 g | BaSO ₄ ; |
| 0·2013 g | » | » | 0·3706 g | BaSO ₄ ; |
| 0·2312 g | » | » | 0·0313 g | Al ₂ O ₃ ; |
| 0·3401 g | » | » | 0·0456 g | Al ₂ O ₃ ; |
| 0·3231 g | » | » | 0·0754 g | H ₂ O. |

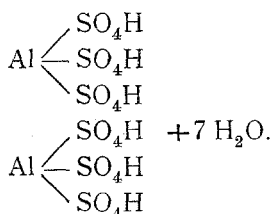
Die Wasserbestimmung wurde durch mäßiges Erhitzen der Substanz mit Bleioxyd durchgeführt.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für | Gefunden | |
|-------------------------------|---|----------|-------|
| | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | I. | II. |
| Al_2O_3 | 13·38 | 13·56 | 13·41 |
| SO_3 | 62·99 | 62·70 | 62·58 |
| H_2O | 23·63 | 23·36 | — |

Atomverhältnis: 1:5·96:9·86.

Aus diesem Atomverhältnisse läßt sich die Konstitution der Aluminiumschwefelsäure durch folgende Formel ausdrücken:



Sie bildet ein wasserlösliches weißes Pulver, das, an feuchter Luft liegen gelassen, sich rasch zersetzt.

In wässriger Lösung zerfällt sie ziemlich bald in Aluminiumsulfat und Schwefelsäure.

Wir haben es hier mit einer komplexen Verbindung zu tun, deren komplexes Aluminiumschwefelsäureanion $\text{Al}(\text{SO}_4)_3'''$ ist.

Schon Recoura¹ hat verschiedene komplexe Chromschwefelsäuren aus Chromsulfat und Schwefelsäure hergestellt. Es war schon lange bekannt, daß Chromsalzlösungen, die im gewöhnlichen Zustande eine violette Färbung besitzen, beim Erwärmen ihre Farbe ändern, indem sie grün werden. Wenn eine Lösung der grünen Verbindung abgedampft wird, so erhält man einen dunkelgrünen Sirup von klebriger Beschaffenheit.

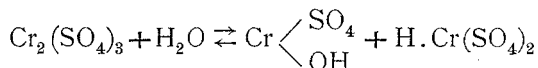
Die Natur der beschriebenen Farbenveränderungen bildeten Gegenstand der zahlreichsten Forschungen. Recoura fand schließlich auf Grund seiner Untersuchungen, daß innerhalb der Grenzen einer mäßigen Konzentration die grüne Lösung

¹ Vgl. Ann. de Phys. et de Chim., 494; Comptes rendus, 116, 1367.

ein Molekül freier Schwefelsäure für je zwei Moleküle des früheren Chromsulfats enthält. Auf Grund dieser Untersuchungen nahm Recoura an, daß der Prozeß auf Abspaltung von Schwefelsäure beruht und daß hiebei grüne komplexe Chromschwefelsäuren entstehen. Aus einer grünen Lösung des Sulfats konnte Recoura nur ein Drittel der Schwefelsäure durch Baryumchlorid direkt fällen.

Th. W. Richards¹ gibt für diese Erscheinung eine andere Erklärung an, indem er sagt:

»Im Maße als durch die fortschreitende Hydrolyse des normalen violetten Chromsalzes Säure freigemacht wird, muß durch eben diese Säure zum Teile Chromschwefelsäure gebildet werden. Es muß also etwa die folgende Reaktion stattfinden:



Diese Schreibweise stimmt mit der quantitativen Beobachtung Recoura's überein, der gefunden hat, daß nur ein Drittel der Schwefelsäure sofort fällbar sei.

Anschließend an diese Untersuchungen hat nun Recoura verschiedene komplexe Chromschwefelsäuren isoliert, für die er folgende Darstellungsmethode angibt:²

Man erwärmt eine Lösung von einem Molekül violettem Chromsulfat mit einem Molekül Schwefelsäure auf dem Wasserbade und erhitzt die hinterbliebene Masse mehrere Tage lang auf 110 bis 120°. Man erhält auf diese Art die Chromschwefelsäure $[\text{Cr}_2 4\text{SO}_4]\text{H}_2 + n \text{H}_2\text{O}$, deren Wassergehalt mit der Dauer des Erhitzens variiert.

In analoger Weise stellt Recoura die Chromdi- und Chromtrischwefelsäure dar, indem er zwei, beziehungsweise drei Moleküle Schwefelsäure anwendet.

Alle drei Säuren sind wasserlösliche grüne Pulver, die in wässriger Lösung ziemlich rasch in Schwefelsäure und Chromsulfat zerfallen.

¹ Zeitschrift für anorgan. Chemie, 23, 387.

² Comptes rendus, 116, 1367.

Belegzahlen für die dargestellten Verbindungen sind nicht angegeben.

An dem Umstande, daß beim Erhitzen von Chromsulfat und Schwefelsäure komplexe Chromschwefelsäuren entstehen, ist wohl nicht zu zweifeln. Wenn aber Recoura Chromsulfat und Schwefelsäure in bestimmten Verhältnissen mengt und das Gemenge auf 120° erhitzt, also auf eine Temperatur, wo Schwefelsäure sich nicht verflüchtigen kann, so wird man leicht einsehen, daß das Verhältnis von Chromsulfat und Schwefelsäure immer aufrecht erhalten bleiben muß und man auf diese Art nicht zu analysereinen Substanzen gelangen und dieses Mischprodukt kein chemisches Individuum nennen kann.

Ich habe nun versucht, analog der Darstellungsart der Aluminiumschwefelsäure, die Chromschwefelsäure herzustellen. 5 g Chromoxydsulfat wurden mit 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die Mischung vorsichtig über freier Flamme erhitzt, bis sich ein roter Niederschlag gebildet hatte. Um die überschüssige freie Schwefelsäure zu entfernen, wurde in den Kolben unter Kühlung tropfenweise Äther einfließen gelassen.

Nach Absaugen des Niederschlages wurde derselbe mit 20 cm^3 Äther gewaschen und auf Ton über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Art wurde ein rotviolett gefärbtes, leicht zersetzliches Pulver erhalten, welches in Wasser, Salzsäure und Schwefelsäure vollständig unlöslich war.

Analyse. Ein Teil der Substanz wurde mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure angesäuert und die stark salzsaure Lösung mit Alkohol reduziert. Aus der Lösung wurde das Chrom als Hydroxyd durch Zusatz von Ammoniak gefällt, abfiltriert und nach dem Auswaschen im Filtrate die Schwefelsäure wie üblich bestimmt.

Für die Chrombestimmung wurde eine gewogene Menge der Substanz in einem Platintiegel erst vorsichtig über einer Flamme erhitzt, schließlich stärker geglüht bis zum konstanten Gewicht.

Nachstehend die Analysenresultate.

| | | | | |
|----------|----------|---------|----------|---------------------------|
| 0·5040 g | Substanz | ergaben | 0·1266 g | Cr_2O_3 . |
| 0·3812 g | » | » | 0·0961 g | Cr_2O_3 . |
| 0·2501 g | » | » | 0·3374 g | BaSO_4 . |
| 0·4429 g | » | » | 0·5997 g | BaSO_4 . |

In 100 Teilen:

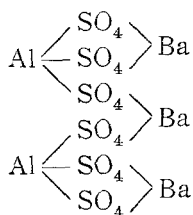
| | Gefunden | |
|-----------------------------------|----------|-------|
| Cr_2O_3 | 25·11 | 25·21 |
| SO_3 | 46·20 | 46·43 |

Atomverhältnis: 1:35·5.

Aus diesen Zahlen läßt sich keine Formel für die Chromschwefelsäure ermitteln; vielmehr zeigt das Atomverhältnis an, daß der erhaltene Körper mit einer von Traube und Schrötter erhaltenen Verbindung identisch ist.¹ Diese Forscher erhielten nämlich durch Erhitzen von Chromoxydhydrat mit Vitriolöl das »unlösliche rote schwefelsaure Chromoxyd«.

Die Chromschwefelsäure konnte also nicht auf analoge Art dargestellt werden wie die Aluminiumschwefelsäure und führten auch die Versuche, durch Erhitzen von Ferrisulfat mit konzentrierter Schwefelsäure die Eisenschwefelsäure zu erhalten, nicht zum Ziele.

Es wurde nun versucht, das Baryumsalz der Aluminiumschwefelsäure herzustellen, welchem entsprechend der Säure die Zusammensetzung



zukommen müßte.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde zu einer konzentrierten Lösung von Aluminiumsulfat, die eine entsprechende Menge freier Schwefelsäure enthielt, eine solche von Baryumchlorid zugefügt.

¹ Ann. Pharm., 66, 87.

Verwendet wurden:

- 5 g Aluminiumsulfat,
 1·2 *cm*³ konzentrierte Schwefelsäure,
 5 g Baryumchlorid.

Beim Versetzen der Lösung von Aluminiumsulfat und Schwefelsäure mit Baryumchlorid fällt sofort ein weißer kristallinischer Niederschlag zu Boden, der trocken abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure getrocknet wird. Man erhält so ein weißes zersetzliches Pulver, welches in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist.

Analyse. Hiezu wurde ein Teil des Salzes mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und im Wasserauszug der Schmelze die Schwefelsäure durch Fällern mit Baryumchlorid bestimmt. Der Rückstand wurde in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, das Aluminium als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt und im Filtrate das Baryum durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

| | | | | | |
|-----|----------|----------|---------|----------|----------------------------------|
| I. | 0·5051 g | Substanz | ergaben | 0·0395 g | Al ₂ O ₃ . |
| | 0·5051 g | » | » | 0·4719 g | BaSO ₄ . |
| | 0·5051 g | » | » | 0·3958 g | BaSO ₄ . |
| II. | 0·5157 g | » | » | 0·0386 g | Al ₂ O ₃ . |
| | 0·5157 g | » | » | 0·4844 g | BaSO ₄ . |
| | 0·5157 g | » | » | 0·4019 g | BaSO ₄ . |

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Atom- verhältnis |
|--|----------|-------|---------------------|
| | I. | II. | |
| Al ₂ O ₃ | 7·84 | 7·49 | 1 |
| SO ₃ | 32·04 | 32·21 | 5·3 |
| BaO | 51·41 | 51·22 | 4·2 |

Aus diesen Zahlen läßt sich, wie ersichtlich, keine Formel ableiten. Vielmehr muß man annehmen, daß dieses Salz ein Zersetzungsprodukt der Baryumaluminiumschwefelsäure ist. Diese zerfällt nämlich bei der Darstellung teilweise in Baryumsulfat und Aluminiumsulfat; letzteres geht in Lösung, während der schwefelsaure Baryt das Baryumsalz der Aluminiumschwefelsäure verunreinigt.

Es wurde nun auf analoge Art versucht, das Baryumsalz der Chromschwefelsäure herzustellen.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde zu einer konzentriert wässrigen Lösung von Chromsulfat, der freie Schwefelsäure zugesetzt war, eine solche von Baryumchlorid zugesetzt.

Verwendet wurden:

5 g Chromsulfat,
3·5 g Baryumchlorid und
1 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure.

Beim Versetzen der Lösung von Chromsulfat und Schwefelsäure mit Baryumchlorid erhält man einen grünen pulverigen Niederschlag, der sofort abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure vollends getrocknet wird.

Man erhält ein grünes zersetzliches Pulver, welches in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist.

Analyse. Ein Teil des Salzes wurde mit Natriumcarbonat unter Zusatz von wenig Natriumchlorat aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Im Wasserauszuge wurde nach Abscheidung des Chroms und Reduktion der sauren Lösung mit Alkohol die Schwefelsäure wie üblich mit Baryumchlorid bestimmt. Der Rückstand wurde in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und das Baryum als Baryumsulfat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Die Chrombestimmung wurde jodometrisch durchgeführt. Hiezu wurde ein Teil des Salzes mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von Jodkalium und Stärkekleister mit Natriumthiosulfat titriert.

Der Titer dieser Lösung wurde mit einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalte gestellt.

I. 0·4927 g Substanz ergaben 0·5190 g $BaSO_4$.
0·4927 g » » 0·3351 g $BaSO_4$.
0·3041 g » verbrauchten 7·1 cm^3 $\frac{n}{10}$ Thiosulfat-
lösung.

II. 0·3740 g Substanz ergaben 0·3951 g $BaSO_4$.
0·3740 g » » 0·2534 g $BaSO_4$.

0·2591 g Substanz verbrauchten $6\cdot23 \text{ cm}^3 \text{ } ^n/_{10}$ Thio-
sulfatlösung. $1 \text{ cm}^3 \text{ } ^n/_{10}$ Thiosulfatlösung entspricht
 $0\cdot0024997 \text{ g Cr}_2\text{O}_3$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Atom- verhältnis |
|-----------------------------------|----------|-------|---------------------|
| | I. | II. | |
| Cr_2O_3 | 5·92 | 6·01 | 1 |
| SO_3 | 36·11 | 36·23 | 11·5 |
| BaO | 44·70 | 44·53 | 7·4 |

Aus diesen Analysenzahlen kann jedoch keine plausible Formel abgeleitet werden. Wie aus dem Atomverhältnisse zu ersehen ist, ist der Niederschlag durch Baryumsulfat verunreinigt, welches bei der Dissoziation der komplexen Baryumchromschwefelsäure in Chromsulfat und schwefelsauren Baryt, beim Niederschlage verblieben ist.

Um diese Dissoziation zu verhindern, wurden beim nächsten Versuche die fünffache Menge Chromsulfat auf die gleiche Menge Baryumchlorid und Schwefelsäure verwendet. Sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie früher. Die Analyse des auf diese Art erhaltenen grünen Niederschlages wurde auf dieselbe Art wie oben angegeben durchgeführt.

I. 0·3555 g Substanz verbrauchten $9\cdot25 \text{ cm}^3 \text{ } ^n/_{10}$ Thio-
sulfatlösung.

0·3977 g Substanz ergaben $0\cdot4204 \text{ g BaSO}_4$.

0·3977 g Substanz ergaben $0\cdot2628 \text{ g BaSO}_4$.

II. 0·2638 g Substanz verbrauchten $6\cdot9 \text{ cm}^3 \text{ } ^n/_{10}$ Thio-
sulfatlösung.

0·2463 g Substanz ergaben $0\cdot1635 \text{ g BaSO}_4$.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | |
|-----------------------------------|----------|-------|
| | I. | II. |
| Cr_2O_3 | 6·50 | 6·53 |
| SO_3 | 36·25 | — |
| BaO | 43·43 | 43·61 |

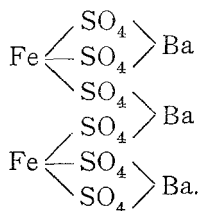
Trotz des großen Überschusses an Chromsulfat wurde ein Salz erhalten, welches mit geringer Abweichung die gleichen Analysenresultate ergab wie früher.

Unter den wechselndsten Versuchsbedingungen gelang es mir nicht, aus konzentriert wässriger Lösung das reine Baryumsalz der Aluminium- und Chromschwefelsäure zu erhalten. Vielmehr war der so erhaltene Körper immer durch Baryumsulfat verunreinigt, welches bei der Dissoziation der komplexen Verbindungen in Aluminium- und Chromsulfat einerseits und Baryumsulfat andererseits, beim Niederschlage verblieben ist.

Die Existenz der von mir dargestellten Aluminiumschwefelsäure gestattet, das Wesen der verunreinigten Niederschläge, welche bei der Fällung von Schwefelsäure neben Eisen entstehen, zu ergründen.

Schon Küster und Thiel¹ gaben als die das Baryumsulfat verunreinigende Substanz das Baryumsalz der Ferrischwefelsäure an, welcher Substanz sie die Formel $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2$ zuschreiben.

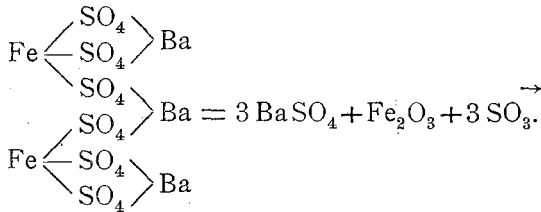
Zur Begründung derselben führt Küster und Thiel nur die Analogie mit dem Chrom an, welche bei den ähnlichen Eigenschaften der Chrom- und Eisensalze wohl ziemlich zutreffend ist, aber nur dann Anwendung finden dürfte, wenn die von Recoura hergestellten komplexen Chromschwefelsäuren genauer identifiziert wären. Dies ist aber, wie ich früher bei der Besprechung der Darstellungsmethode dieser Verbindungen angegeben habe, nicht der Fall. Vielmehr ist anzunehmen, daß, entsprechend der Aluminiumschwefelsäure, der den Niederschlag verunreinigenden Substanz die folgende Zusammensetzung zukommt:



¹ Zeitschrift für anorgan. Chemie, 22, 437.

Jannasch¹ hat auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen nachgewiesen, daß der eisenhaltige rote Baryumsulfatniederschlag beim Glühen SO_3 abgibt, während die dem entweichenden SO_3 äquivalente Menge Fe_2O_3 im Niederschlag zurückbleibt.

Obige Annahme ist mit dieser Tatsache übereinstimmend:



Die Bildung der komplexen Ferrischwefelsäure und des Baryumsalzes sind also Ursache zweier Fehlerquellen bei der Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen.

Ein Teil der Schwefelsäure wird nicht gefällt, sondern bleibt als komplexe Ferrischwefelsäure in Lösung, während das Baryumsalz, welches beim Glühen mehr SO_3 abgibt als Eisenoxyd zurückbleibt, den Niederschlag verunreinigt und so zur Quelle bedeutender Verluste wird.

II. Teil.

Herstellung von Verbindungen, welche bei der Fällung von Schwefelsäure neben Kalisalzen störend auftreten.

Bei der Bestimmung von Schwefelsäure neben viel Alkali erhält man meist viel zu hohe Resultate.

Der mit Alkali stark verunreinigte Niederschlag schmilzt mitunter beim Glühen und läßt sich durch Auskochen mit Salzsäure nicht vollständig reinigen.

Bei den nun folgenden Versuchen wurden die Verbindungen isoliert, welche bei dieser unregelmäßig verlaufenden quantitativen Fällung störend auftreten.

¹ Journal für prakt. Chemie, 39, 321 bis 334.

1.

Zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3 g Kaliumsulfat und 2 g Kaliumnitrat wurde eine solche von 4·5 g Baryumnitrat zugesetzt und der ausfallende weiße Niederschlag trocken abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure völlig getrocknet. Man erhält ein weißes zersetzliches Salz, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure leicht löst.

Analyse. Hiezu wurde ein Teil mit Natriumcarbonat abgeschlossen und in der wässrigen Lösung der Schmelze wie üblich die Schwefelsäure, im Rückstande das Baryum bestimmt.

Eine andere Portion des Salzes wurde für die Bestimmung von Kalium in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst, das Baryumsulfat durch Verdünnen mit Wasser gefällt und filtriert. Die Lösung, welche nur Kaliumsulfat enthält, wurde in einer Platinschale eingedampft, die Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand nach wiederholter Reinigung als Kaliumsulfat gewogen.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Vortmann¹ elektrolytisch durchgeführt; hiezu wurde das Salz in einer Platinschale mit Wasser aufgeschlemmt, eine gewogene Menge Kupfersulfat und 10 cm^3 titrierter $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zur Bindung des entstehenden Ammoniaks zugefügt und in der Wärme mit 0·6 Ampère elektrolysiert.

Der Überschuß der $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 wurde mit $\frac{n}{4}$ NH_3 unter Zusatz von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Nachstehend die Analysenresultate.

- I. 0·355 g Substanz ergaben 0·2846 g $BaSO_4$.
 0·355 g » » 0·2886 g $BaSO_4$.
 0·3728 g Substanz ergaben 0·0604 g K_2SO_4 .
 0·649 g Substanz, 0·215 g $CuSO_4$ und 10 cm^3 $\frac{n}{2}$ H_2SO_4
 wurden elektrolysiert. Zum Zurücktitrieren wurden
 8·4 cm^3 NH_3 ($\frac{n}{4}$) verwendet.
- II. 0·4012 g Substanz ergaben 0·3234 g $BaSO_4$.
 0·4012 g » » 0·3249 g $BaSO_4$.
 0·4016 g » » 0·0660 g K_2SO_4 .

¹ Berl. Ber., 1890, 2798.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für Ba < NO ₃ SO ₄ Ba < SO ₄ K | Gefunden | |
|-----------------------|--|----------|-------|
| | | I. | II. |
| SO ₄ | 33·86 | 32·99 | 33·17 |
| Ba..... | 48·31 | 47·86 | 47·67 |
| K..... | 6·89 | 7·28 | 7·38 |
| NO ₃ | 10·93 | 11·0 | — |

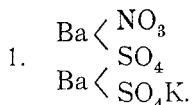
Um mit Sicherheit obige Formel annehmen zu können, wurde das Salz ein zweitesmal dargestellt; es wurde die doppelte Menge Kaliumsulfat auf die gleiche Menge Kaliumnitrat und Baryumnitrat verwendet. Sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie früher. Die Analyse des erhaltenen Salzes führte zu nachstehenden Werten:

- I. 0·2943 g Substanz ergaben 0·2465 g BaSO₄.
 0·2943 g » » 0·2388 g BaSO₄.
 0·2956 g » » 0·0460 g K₂SO₄.
 0·9196 g Substanz und 0·2412 g CuSO₄ wurden mit
 10 cm³ ⁿ/₂ H₂SO₄ elektrolysiert und 7·6 cm³ ⁿ/₄ NH₃
 zum Zurücktitrieren verbraucht.
- II. 0·315 g Substanz ergaben 0·2535 g BaSO₄.
 0·3358 g Substanz ergaben 0·0533 g K₂SO₄.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für Ba < NO ₃ SO ₄ Ba < SO ₄ K | Gefunden | |
|-----------------------|--|----------|-------|
| | | I. | II. |
| SO ₄ | 33·86 | 34·46 | 34·20 |
| Ba..... | 48·31 | 47·77 | — |
| K..... | 6·89 | 7·04 | 7·13 |
| NO ₃ | 10·93 | 10·57 | — |

Die auf beide Arten der Darstellung gewonnenen Resultate stimmen mit der angenommenen Formel genügend überein, um dieselbe als bewiesen betrachten zu können und bestätigen das Vorliegen einer Verbindung von der Zusammensetzung:



Diese Verbindung, welche in wässriger Lösung nur teilweise dissoziiert ist, bildet die Verunreinigung des Baryumsulfatniederschlags, wenn man Schwefelsäure bei Gegenwart von viel Kaliumnitrat mit Baryumnitrat fällt.

0·8421 g dieses Salzes wurden mit 100 cm^3 Wasser und 10 cm^3 verdünnter Salzsäure ausgekocht, abfiltriert und im Filtrate eine Kalibestimmung durchgeführt.

0·8421 g Substanz ergaben 0·0375 g K_2SO_4 , entsprechend 2 $\frac{0}{0}$ K.

Aus diesem Resultate ist zu ersehen, daß diese komplexe Verbindung in wässriger Lösung nur teilweise dissoziiert ist, es ist aber gleichzeitig zu erkennen, daß die bisher angewendeten Reinigungsmethoden bei den durch Alkali verunreinigten Baryumsulfatniederschlägen, welche zu diesem Zwecke mit verdünnter Salzsäure ausgekocht wurden, nicht zum Ziele führen.

Auf diese Art ist wohl ein Teil, aber nur der 3·45^{te} Teil des Alkalis zu entfernen.

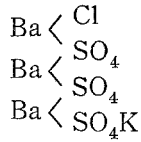
2.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde die Verbindung isoliert, welche bei der Fällung von Kaliumsulfat mit Baryumchlorid bei Gegenwart von Kaliumchlorid störend auftreten. Sie ergaben das interessante Resultat, daß dieser Verbindung eine andere Konstitutionsformel zugrunde liegt als der vorigen.

Zu einer konzentrierten Lösung von 3 g Kaliumsulfat und 3 g Kaliumchlorid wurde in der Kälte eine solche von 4·2 g Baryumchlorid zugefügt, der weiße Niederschlag trocken abgesaugt und auf Ton über Schwefelsäure völlig getrocknet.

Analyse. Hiezu wurde ein Teil der Substanz mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Schwefelsäure sowie das Baryum wie früher bestimmt.

Für die Chlorbestimmung wurde eine andere Portion des Salzes aufgeschlossen und im Wasserauszuge der Schmelze das Chlor als Silberchlorid bestimmt. Die Analyse ergab das Vorliegen folgender Substanz:



und führte zu folgenden Werten:

| | | | | | |
|-----|----------|----------|---------|----------|----------------------------------|
| I. | 0·3559 g | Substanz | ergaben | 0·3280 g | BaSO ₄ . |
| | 0·3559 g | » | » | 0·3182 g | BaSO ₄ . |
| | 0·4417 g | » | » | 0·0825 g | AgCl. |
| | 0·4536 g | » | » | 0·0472 g | K ₂ SO ₄ . |
| II. | 0·3651 g | » | » | 0·3366 g | BaSO ₄ . |
| | 0·4417 g | » | » | 0·3963 g | BaSO ₄ . |
| | 0·4010 g | » | » | 0·0431 g | K ₂ SO ₄ . |

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---------------------------|-----------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| SO ₄ | 37·18 | 38·01 | 37·94 |
| Ba | 53·18 | 52·63 | 52·81 |
| Cl | 4·57 | 4·62 | — |
| K | 5·09 | 4·68 | 4·83 |

Für die zweite Darstellung dieses Salzes kamen zur Anwendung:

6 g Kaliumsulfat,
9 g Kaliumchlorid,
4 g Baryumchlorid.

Sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen wie früher.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

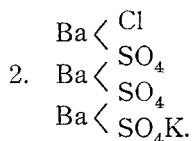
| | | | | | |
|----|----------|----------|---------|----------|----------------------------------|
| I. | 0·4143 g | Substanz | ergaben | 0·3790 g | BaSO ₄ . |
| | 0·4143 g | » | » | 0·3717 g | BaSO ₄ . |
| | 0·3972 g | » | » | 0·0684 g | AgCl. |
| | 0·4265 g | » | » | 0·0495 g | K ₂ SO ₄ . |

II. 0·3972 g Substanz ergaben 0·3572 g BaSO₄.
 0·4357 g » » » 0·0495 g K₂SO₄.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---------------------------|-----------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| SO ₄ | 37·18 | 37·64 | — |
| Ba | 53·18 | 52·82 | 52·94 |
| Cl | 4·57 | 4·26 | — |
| K | 5·09 | 5·21 | 5·10 |

Die Analysen dieser auf zweifache Art dargestellten Verbindung charakterisieren dieselbe hinlänglich als ein Salz von der Zusammensetzung:



Ein Vergleich der Analysenresultate der Verbindungen 1 und 2 ergibt, daß letztere einen geringeren Kaligehalt hat als erstere, aber mehr Schwefelsäure und Baryum enthält. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß bei der Fällung von Kaliumsulfat mit Baryumnitrat bei Gegenwart von Kaliumnitrat der Fehler höher ausfallen wird als bei der Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid bei Gegenwart von Kaliumchlorid, indem im ersteren Falle der zu wägende Niederschlag eine größere Verunreinigung enthalten wird.

Diese Tatsache ist übrigens längst bekannt und wird man in allen analytischen Lehrbüchern die Vorschrift finden, Nitrate oder Salpetersäure vor der Fällung der Schwefelsäure durch wiederholtes Eindampfen der Lösung mit Salzsäure zu entfernen. Begründen läßt sich dies aber erst mit dem Studium der beiden oben hergestellten Verbindungen, deren Konstitutionsformeln diesen Schluß leicht ermöglichen und das vorhandene Tatsachenmaterial bestätigen.

Zum Schlusse will ich die Resultate der Untersuchungen über die Bestimmung der Schwefelsäure neben Alkali zusammenfassen:

1. Fällt man Schwefelsäure neben Alkalisalzen, so gehen die Verbindungen 1 und 2 in den Niederschlag über.

2. Das Gewicht des bei derartigen Analysen ausgewogenen Baryumsulfats fällt zu hoch aus und ändert sich auch nach dem Glühen desselben nicht.

3. Die Verunreinigung des Niederschlages ist bei der Fällung von Schwefelsäure neben Kaliumnitrat größer als bei der Fällung derselben neben Kaliumchlorid.

4. Die Verbindungen 1 und 2 sind in wässriger Lösung nur teilweise dissoziiert; die auf diese Art verunreinigten Baryumsulfatniederschläge können deshalb durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure nicht gereinigt werden, weil auf diese Art nur ein Drittel Alkali entfernt werden kann.

Vielmehr können die Verunreinigungen entfernt werden durch Lösen des Niederschlages in konzentrierter Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen mit viel Wasser. Hierbei geht das Alkali als Sulfat in Lösung und reines Baryumsulfat scheidet sich ab.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die Niederschläge bei der Fällung von Schwefelsäure neben Natronsalzen nicht verunreinigt sind. Es wurde deshalb bei allen Analysen, wo die Substanz aufgeschlossen werden mußte, um im Wasserextrakt der Schmelze die Schwefelsäure zu bestimmen, Natriumcarbonat und nicht wie üblich Natriumkaliumcarbonat verwendet. Bei derartigen Analysen kann dieser Fehler wenigstens von Anfang an vermieden und alkalifreie Niederschläge erhalten werden.

III. Teil.

Man war bisher der Ansicht, daß die Fällung von Schwefelsäure neben Platinsalzen unrichtige Resultate liefert und daß die Ursache dieser Ungenauigkeit dem störenden Einflusse von Platin zuzuschreiben sei.

Die diesbezüglichen Vorschriften in analytischen Lehrbüchern verlangen, Baryumsulfatniederschläge, welche bei der Fällung von Schwefelsäure neben Platin erhalten werden, mit Natriumcarbonat aufzuschließen, die Schmelze mit Wasser

auszulaugen und in der Lösung die Schwefelsäure mit Baryumchlorid zu fällen.

Auch dieser Fall wurde näheren Untersuchungen unterzogen, welche ergaben, daß die Anwesenheit von Platinsalzen bei der Bestimmung von Schwefelsäure die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflussen können.

40 cm^3 10prozentige Platinchlorwasserstoffsäure wurden in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade erhitzt, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert.

Zu dieser konzentrierten Lösung von Platinsulfat wurde 1 g Baryumchlorid, in wenig Wasser gelöst, zugefügt.

Nach Absaugen des Niederschlages wurde derselbe auf Ton über Schwefelsäure getrocknet und eine Platinbestimmung durchgeführt.

Hiezu wurden 0·276 g Substanz mit Natriumcarbonat abgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, filtriert und im Rückstand das Baryumcarbonat in Salzsäure gelöst. Das hinterbleibende Platin wurde nach dem Einäschern des Filters gewogen.

0·276 g Substanz ergaben 0·0027 g Pt, entsprechend 0·99% Pt.

Hätte Platin die Neigung, mit Schwefelsäure komplexe Verbindungen einzugehen, so hätte die Analyse 22% Platin, oder im Falle der leichten Zersetzlichkeit des entstehenden Salzes einen etwas niederen Prozentgehalt ergeben müssen. Aus obigem ist aber zu ersehen, daß kaum 1% Platin in den Baryumsulfatniederschlag übergegangen ist.

Wenn man also, wie dies gewöhnlich der Fall ist, die Schwefelsäurebestimmung in verdünnter Lösung vornimmt, so wird die Anwesenheit von Platin keinen störenden Einfluß ausüben.

Die nächste Versuchsreihe bestätigt diese Annahme.

Je 10 cm^3 titrierte Schwefelsäure wurden mit 250 cm^3 Wasser verdünnt, 15 cm^3 Platinchlorwasserstoffsäure zugefügt, zum Kochen erhitzt und mit 15 cm^3 einer 10prozentigen heißen

Lösung von Chlorbaryum gefällt und weiter ganz nach der Vorschrift von Fresenius¹ behandelt.

Zwei Versuche ergaben:

1. 1·2652 g BaSO₄
2. 1·2637 g BaSO₄.

Der Niederschlag 1 wurde mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und im Wasserauszug der Schmelze die Schwefelsäure noch einmal bestimmt.

Der Niederschlag wog 1·2641 g, war also vollständig platinfrei. Eine Reinigung der ursprünglich erhaltenen Baryumsulfatniederschläge von Platin ist daher nicht notwendig.

IV. Teil.

Methode zur Bestimmung von Schwefelsäure neben Eisen, mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung.

Bei der bisher üblichen Methode, welcher zufolge die Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden wird, bilden die Löslichkeit des Sulfats in saurer wässriger Lösung und der Einschluß von Baryumchlorid durch den Baryumsulfatniederschlag unvermeidliche Fehlerquellen.²

Diese Methode kann daher nur Anspruch auf Genauigkeit machen, wenn man nach der Fällung, Filtration und dem Auswaschen des Niederschlages die Filtrate auf ein kleines Volumen eindampft, längere Zeit stehen läßt und durch ein kleines Filter gießt, um das gelöst gebliebene Baryumsulfat zu sammeln. Die vereinigten Niederschläge müssen dann erst entsprechend der Vorschrift von Fresenius³ oder Th. W. Richards⁴ gereinigt werden.

Wenn man ohne Anwendung der oben angeführten Vorsichtsmaßregeln und Reinigungsverfahren trotzdem brauchbare Resultate erhält, so rührt dies von dem Umstande her, daß

¹ Fresenius, Quant. Analyse, 1, 3917.

² Vgl. Th. W. Richards, Zeitschrift für anorgan. Chemie, 8, 413 bis 423.

³ Zeitschrift für analyt. Chemie, 16, 22.

⁴ Zeitschrift für anorgan. Chemie, 8, 423.

der von der Einschließung durch Baryumchlorid herrührende Fehler manchmal den durch die Löslichkeit des Sulfats verursachten aufwiegt. Eine Methode aber, die durch Kompensation vorhandener Fehler unter Umständen richtige Resultate liefert, kann wohl nicht als wissenschaftlich genaue Methode angesehen werden.

Weit komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei der Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Das Ergebnis der Studien über die Verbindungen, welche bei dieser unregelmäßig verlaufenden quantitativen Fällung auftreten und die Fehlerquellen bedingen, wurde im ersten Teile dieser Arbeit dargelegt.

Lunge¹ und Küster² haben zwar Methoden ausgearbeitet, um das Baryumsulfat in solchen Fällen eisenfrei abzuscheiden, doch werden diesen Methoden immer jene Mängel anhaften, welche durch die Löslichkeit von Baryumsulfat in saurer wässriger Lösung und durch den Einschluß von Baryumchlorid durch den Baryumsulfatniederschlag bedingt sind.

Das Ergebnis der nun folgenden Versuchsreihen wird den Beweis erbringen, daß bei der Fällung von Schwefelsäure neben Eisen mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung chlor- und eisenfreie Niederschläge erhalten werden und die Methode, insbesondere für die Schwefelbestimmung im Pyrit, rasch und genau durchführbar ist; für die erste und zweite Versuchsreihe kam eine Schwefelsäurelösung von bekanntem Gehalt zur Anwendung. Der Titer dieser Schwefelsäure wurde mit Natriumcarbonat gestellt:

$1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ entsprach $0.05757 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$,

$1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ enthielt $0.05321 \text{ g H}_2\text{SO}_4$.

Erste Versuchsreihe.

Je 10 cm^3 Schwefelsäure wurden mit 150 cm^3 Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und mit 15 cm^3 einer 10prozentigen heißen Lösung von Chlorbaryum gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde

¹ Lunge, I. Bd., 244.

² Küster, Zeitschrift für anorgan. Chemie, 19, 97 bis 103.

die überstehende klare Lösung filtriert, der Niederschlag dreimal mit kochendem Wasser dekantiert, zuletzt aufs Filter gebracht und mit ebensolchem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Zwei Versuche ergaben nach dem Einäschern und Glühen des Niederschlages:

1. 1·2695 g BaSO₄, entsprechend 0·5329 g H₂SO₄,
2. 0·2700 g BaSO₄, entsprechend 0·5331 g H₂SO₄.

Die Filtrate wurden zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen und ergaben immer eine Ausscheidung von in Lösung gebliebenem Baryumsulfat. Dieses blieb hier unberücksichtigt.

Die Niederschläge wurden nach der Vorschrift von Fresenius gereinigt und wogen:

1. 1·2638 g, entsprechend 0·5304 g H₂SO₄,
2. 1·2644 g, entsprechend 0·5308 g H₂SO₄.

Diese Versuchreihe zeigt, daß man bei der Bestimmung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid nach dem Auswägen des noch ungereinigten Niederschlages durch Kompensation von Fehlern übereinstimmende, um ein geringes zu hohe Resultate erhält. Durch die Reinigung nimmt das Gewicht des Niederschlages ab. Das in den salzsauren Dekantierwässern in Lösung gebliebene Baryumsulfat müßte noch in Rechnung gezogen werden, um vollständig genaue Resultate zu erhalten.

Zweite Versuchsreihe.

Je 10 cm³ Schwefelsäure wurden mit 50 cm³ Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, bis nahe zum Kochen erhitzt und mit 15 cm³ einer 10prozentigen alkoholischen Lösung von Strontiumchlorid gefällt.

Der Überschuß an Strontiumchlorid war hier ziemlich beträchtlich.

Nach dem Hinzufügen von 100 cm³ 95prozentigen Alkohols wurde einige Minuten gut umgerührt; der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallinisch und setzt sich rasch zu Boden. Nach dem vollständigen Erkalten wurde die überstehende Lösung durch ein Filter gegossen, der Niederschlag

nach dem dreimaligen Dekantieren mit 100 cm^3 Alkohol aufs Filter gespritzt und mit Weingeist bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das Filter wurde samt dem Niederschlage bei niederer Temperatur eingäschert und das Strontiumsulfat schwach geblüht.

Zwei Versuche ergaben in guter Übereinstimmung:

1. $0\cdot9962\text{ g SrSO}_4$, entsprechend $0\cdot5315\text{ g H}_2\text{SO}_4$,
2. $0\cdot9957\text{ g SrSO}_4$, entsprechend $0\cdot5313\text{ g H}_2\text{SO}_4$.

Die Filtrate wurden zur Verjagung des Alkohols abgedampft und mit einigen Tropfen Baryumchlorid vermischt, ergaben aber keine Ausscheidung eines Niederschlages.

Das Strontiumsulfat ist also bei Einhaltung dieser Bedingungen vollständig unlöslich. Die Niederschläge selbst sind chlorfrei und brauchen nicht gereinigt zu werden. Das Strontiumchlorid wird durch das Strontiumsulfat nicht eingeschlossen und kann durch Waschen mit Alkohol aus dem Niederschlage mühelos entfernt werden. Bei der Bestimmung von Schwefelsäure mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung können also die Fehlerquellen, welche bei der Fällung mit Baryumchlorid unvermeidlich sind, vollständig eliminiert werden. Hier muß noch Erwähnung finden, daß der Niederschlag von Strontiumsulfat sehr gut zu filtrieren ist und die Flüssigkeit stets vollständig klar und ziemlich rasch durchs Filter läuft.

Dritte Versuchsreihe.

Zur Analyse wurde reiner Eisenvitriol $\text{FeSO}_4 + 7\text{ aq.}$ verwendet. Um mich von der Reinheit der Substanz zu überzeugen, habe ich zwei Eisenbestimmungen durchgeführt, wozu eine gewogene Menge des Salzes in einem Platintiegel erst vorsichtig entwässert, dann stärker geblüht wurde.

$1\cdot1029\text{ g Substanz: }0\cdot3164\text{ g Fe}_2\text{O}_3$; $1\cdot1231\text{ g Substanz: }0\cdot3228\text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | | Gefunden |
|----------|-----------|-------|----------|
| Fe | 20·14 | 20·09 | 20·12 |

Etwa 1 g Eisenvitriol wurde in 40 cm^3 Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von Bromwasser erwärmt, bis mit einigen Tropfen Ammoniak ein hellrostbrauner Niederschlag entstand. Das überschüssige Brom wurde durch Kochen verjagt und die heiße, schwach saure Lösung, unbekümmert um das vorhandene Eisen, mit alkoholischer Strontiumchloridlösung gefällt. Nach Zugabe von 120 cm^3 Alkohol wurde der Niederschlag in mäßiger Wärme eine Stunde lang digeriert, hierauf in der Kälte vollständig absitzen gelassen und die klare, kalte, alkoholische Lösung durch ein Filter gegossen. Der im Becherglase verbliebene Rückstand wurde mit 2 cm^3 Salzsäure (2:1) und 50 cm^3 Alkohol angerührt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgossen, hierauf noch dreimal mit Alkohol dekantiert, der Niederschlag auf ein Filter gespritzt und mit Weingeist gewaschen.

Das Strontiumsulfat ist nach dem Glühen weiß oder hell lachsfarben. Dies rührt von dem Umstande her, daß das Filter Spuren von Eisen zurückhält. Die geringsten Spuren von Eisen aber können dem Niederschlage schon obgenannte Färbung geben.

1·0357 g $FeSO_4 + 7 aq.$ ergaben 0·6816 g $SrSO_4$.

1·1510 g » » 0·7596 g »

1·0535 g » » 0·6496 g »

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden | | |
|--------------|-----------|----------|-------|-------|
| SO_4 | 34·53 | 34·42 | 34·51 | 34·48 |

Im Mittel: SO_4 34·47%, also um 0·06% weniger als die Theorie erfordert.

Bei der Fällung von Schwefelsäure neben Eisen, mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung, wird die Schwefelsäure als Strontiumsulfat quantitativ abgeschieden, ohne daß die Bildung von komplexen Verbindungen die Resultate beeinträchtigen könnte.

In der nächsten Versuchsreihe wird die Methode für die Schwefelbestimmung im Pyrit angewendet.

Vierte Versuchsreihe.

Für die Analyse wurde sowohl in dieser wie in den nächsten beiden Versuchsreihen lufttrockene, fein zerriebene und gebeutelte Substanz verwendet. Eine Feuchtigkeitsbestimmung wurde in einem separaten Teile der Probe durchgeführt und sind alle angegebenen Analysenresultate auf Trockensubstanz umgerechnet.

Etwa $\frac{1}{2}$ g Pyrit wurde in einem Erlenmayerkolben mit 20 cm^3 Königswasser übergossen, einige Minuten in der Kälte einwirken gelassen, hierauf am Wasserbade erwärmt, der Kolbeninhalt in eine Schale gespült und mit Salzsäure mehrmals eingedampft. Der Rückstand wurde mit 1 cm^3 Salzsäure befeuchtet, heißes Wasser zugefügt und von der Gangart abfiltriert. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure mit Strontiumchlorid gefällt und 100 cm^3 Alkohol zugefügt.

Der Niederschlag wurde genau so behandelt, wie es in der vorhergehenden Versuchsreihe beschrieben ist.

0·4947 g Substanz ergaben 1·1182 g $SrSO_4$.
 0·4888 g » » 1·0998 g »
 0·5101 g » » 1·1498 g »

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Im Mittel |
|--------|----------|-------|-------|-----------|
| S..... | 39·86 | 39·69 | 39·76 | 39·73 |

Die Resultate stimmen untereinander sehr gut überein und ergaben als größte Abweichung vom Mittel 0·15%.

Die Niederschläge waren chlorfrei und brauchten nicht gereinigt zu werden. Die Filtrate gaben keine Reaktion auf Schwefelsäure.

Fünfte Versuchsreihe.

In dieser Versuchsreihe wurde die Schwefelbestimmung des Pyrits nach der Methode von Lunge durchgeführt.

Das Lösen des Pyrits und die Abscheidung der Gangart geschah so, wie es in der vorigen Versuchsreihe angegeben wurde.

Aus der Lösung wurde das Eisen als Hydroxyd durch Zusatz von Ammoniak gefällt, abfiltriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen, dann wieder in Salzsäure gelöst, ein zweitesmal mit Ammoniak gefällt und nach dem Abfiltrieren mit siedendem Wasser gewaschen.

Beim Fällen, Filtrieren und Auswaschen wurde die Vorschrift von Lunge¹ genau beobachtet. Die vereinigten Filtrate wurden auf 300 *cm*³ eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt.

Die Niederschläge waren stark chlorhaltig und wurden nach der Vorschrift von Fresenius gereinigt; es beziehen sich alle hier und in der nächsten Versuchsreihe angegebenen Auswägen auf gereinigte Niederschläge.

Die Filtrate von der Schwefelsäurefällung ergaben alle nach dem Eindampfen und Zusatz von einigen Tropfen Chlorbaryum eine mehr oder minder starke Abscheidung von in Lösung gegangenen Baryumsulfats. Nachstehend die Analysenresultate:

0·5198 g Substanz ergaben 1·4593 g BaSO₄.

0·5453 g » » 1·5202 g »

9·5222 g » » 1·4589 g »

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Im Mittel |
|------------|----------|-------|-------|-----------|
| S. | 38·97 | 38·74 | 38·83 | 38·84 |

Bei der Analyse 2 wurde das beim Eindampfen der Filtrate abgeschiedene Baryumsulfat filtriert und gewogen.

Gefunden: 0·0119 g BaSO₄, entsprechend 0·29% S.

Ein Vergleich dieser Analysenwerte mit denen der vorigen Versuchsreihe ergibt, daß bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes nach der Methode von Lunge die Resultate um 0·89% niedriger gefunden werden, als dies bei der Wertbestimmung des Pyrits mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung der Fall war.

¹ Vgl. Lunge, I. Bd., p. 244.

Wenn man in Betracht zieht, daß der Niederschlag von Eisenhydroxyd trotz sorgfältigstem Auswaschen hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhält und bei der Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid immer nachweisbare Mengen Baryumsulfats in Lösung gehen (bei II 0·29%!), welche Fehler sich bei der Fällung von Schwefelsäure mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung nicht ergeben, so wird man diese Analysendifferenz bei der Anwendung der beiden Methoden für die Wertbestimmung des Pyrits leicht begreifen.

Sechste Versuchsreihe.

In dieser Versuchsreihe wurde die Schwefelbestimmung nach der Methode von Küster durchgeführt.

Hiezu wurde die Lösung des Pyrits in der Kälte mit einem Überschusse von Ammoniak versetzt, darauf unter Umrühren bis nahe zum Sieden erhitzt und, ohne Rücksicht auf den Eisenniederschlag, wie oben mit Baryumchlorid gefällt.

Im übrigen wurde genau nach der Vorschrift von Küster¹ verfahren. Die Niederschläge waren nach dem Glühen absolut eisenfrei und wurden vom anhaftenden Baryumchlorid gereinigt.

Die durch Eindampfen konzentrierten Filtrate schieden auch hier Baryumsulfat aus.

0·5397 g Substanz ergaben 1·5204 g BaSO₄.

0·5101 g Substanz ergaben 1·4414 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Im Mittel |
|------------|----------------|-----------|
| S. | 39·15 39·26 | 39·2 |

Die Resultate sind hier wohl um 0·36% höher als die nach der Methode von Lunge erhaltenen, differieren aber von den Resultaten der vierten Versuchsreihe noch um 0·53%.

Eine kurze Überlegung wird auch hier Aufklärung geben. Die mehrfachen Operationen, wie das Lösen und wiederholte Fällen des Eisenoxydniederschlages sowie die Eigenschaft

¹ Zeitschrift für anorgan. Chemie, 19, 100.

desselben, Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückzuhalten, bilden bei der Methode von Lunge unvermeidliche Fehlerquellen;¹ Küster vermeidet dieselben, indem er, ohne zu filtrieren, unbekümmert um den Eisenhydroxydniederschlag die Fällung der Schwefelsäure vornimmt. Der zweite Fehler aber, bedingt durch die Löslichkeit des Baryumsulfats, ist hier, wie bei jeder Bestimmung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid, nicht zu vermeiden.

Es ist leicht einzusehen, daß eine Schwefelbestimmung im Pyrit auf Grund der bisher angewandten Methoden nicht genau durchführbar ist. Bei Anwendung der hier vorgeschlagenen, ziemlich rasch durchführbaren Methode jedoch, die Fällung der Schwefelsäure neben Eisen mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung vorzunehmen, kann man die früher beschriebenen Fehlerquellen vermeiden und gut brauchbare Resultate erhalten.

Bei Anwendung der Methode für die Bestimmung von Schwefelsäure neben Chromoxydsalzen ist einige Vorsicht geboten. Die Lösung, die beispielsweise Kaliumbichromat neben Schwefelsäure enthält und in stark saurer Lösung mit Alkohol reduziert wird, darf nicht direkt mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung gefällt werden, weil sonst die Löslichkeit des Strontiumsulfats in der sauren, Chromchlorid enthaltenden Flüssigkeit Fehler verursachen würde.

Es wurde wie folgt verfahren.

Siebente Versuchsreihe.

Ungefähr 2 g Kaliumbichromat wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, mit Alkohol reduziert und vollständig zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit 100 cm^3 Wasser aufgenommen und filtriert.

Zu je 10 cm^3 titrierter Schwefelsäure (vgl. erste und zweite Versuchsreihe) wurden 50 cm^3 dieser Chromoxydsalzlösung und 1 cm^3 Salzsäure (1 : 2) zugefügt, die Lösung erwärmt und unbekümmert um das Chrom mit Strontiumchlorid unter Zugabe von Alkohol gefällt.

¹ Vgl. Küster, Zeitschrift für anorgan. Chemie, 19, 98.

Der Niederschlag wurde in mäßiger Wärme 3 Stunden lang digeriert, hierauf erkalten gelassen und die klare, kalte, alkoholische Lösung durch ein Filter gegossen. Der im Becherglase verbliebene Rückstand wurde mit 1 cm^3 Salzsäure (1 : 2) und 60 cm^3 Alkohol angerührt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgegossen, hierauf noch dreimal mit Alkohol dekantiert, der Niederschlag aufs Filter gespritzt und mit Weingeist gewaschen.

Das Strontiumsulfat war nach dem Glühen rein weiß und wog:

1. 0.9953 g , entsprechend $0.5311\text{ g H}_2\text{SO}_4$,
2. 0.9947 g , entsprechend $0.5308\text{ g H}_2\text{SO}_4$.

Bei Einhaltung der hier angegebenen Versuchsbedingungen gibt auch die Fällung von Schwefelsäure neben Chrom mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung gute Resultate.

Thiele ¹ hat bei seinen Versuchen über die Schwefelsäurebestimmung neben Eisen die Ferrisalze mit Zink reduziert, um die Schwefelsäure mit Baryumchlorid eisenfrei fällen zu können. Er erhielt auf diese Art Niederschläge, die zwar nur wenig Eisen, dagegen merkliche Mengen Zink enthielten. Thiele kam zu dem Schlusse, daß die Bestimmung von Schwefelsäure neben Zink durch Fällung mit Baryumchlorid an und für sich ungenaue Resultate liefert.

Ich habe nun die hier vorgeschlagene Methode auch auf die Bestimmung von Schwefelsäure im Zinksulfat angewendet und vollständig zufriedenstellende Resultate erhalten.

Achte Versuchsreihe.

Zur Analyse wurde reiner Zinkvitriol $\text{ZnSO}_4 + 7\text{ aq.}$ verwendet. Eine abgewogene Menge Zinksulfat wurde in 60 cm^3 Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und mit Strontiumchlorid gefällt. Nach Zugabe von 120 cm^3 Alkohol wurde der Niederschlag so behandelt, wie in der dritten Versuchsreihe angegeben.

¹ Zeitschrift für anorgan. Chemie, 22, 443.

0·9407 g ZnSO₄+7aq. ergaben 0·5992 g SrSO₄.

1·1020 g ZnSO₄+7aq. ergaben 0·7024 g SrSO₄.

In 100 Teilen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---------------------------|-----------|----------|-------|
| SO ₄ | 33·39 | 33·30 | 33·33 |

Die Analysenresultate dieser acht Versuchsreihen bestätigen die Brauchbarkeit der hier vorgeschlagenen Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure; dieselbe wird insbesondere zur Wertbestimmung des Pyrits vorteilhaft anzuwenden sein.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Vortman, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, für die mir bei der Ausführung jederzeit durch Rat und Tat gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.
