

Nach Modification A. NB. Das Wasserstoffsuperoxyd hatte einen Gehalt von 3 Proc. H_2O_2 .

1 g = 40 Proc. Zink	+	2 Proc. Mn	+	10 cc H_2O_2	wiedergefunden Zink	40,00 Proc.
-	+	3	-	+ 10	-	39,80
-	+	5	-	+ 10	-	39,77
-	+ 5 Proc. Fe	+ 2	-	+ 10	-	40,00
-	+ 5 Proc. Fe	+ 3	-	+ 10	-	39,70
-	+ 5 Proc. Fe	+ 5	-	+ 10	-	39,40

Nach Modification B.

0,6 g = 40 Proc. Zink	+	2 Proc. Mn	+	10 cc H_2O_2	wiedergefunden Zink	39,68 Proc.
-	+	3	-	+ 10	-	39,68
-	+	5	-	+ 10	-	39,52

(J. pract. Chem. 43, 402) benutzen das Wasserstoffsuperoxyd zur quantitativen Trennung des Mangans vom Zink in ammoniakalischer Lösung, bemerken aber hierbei, dass stets beträchtliche Mengen von Zinkoxyd in den Manganniederschlag übergehen, und dass nur ein grosser Überschuss von Chlorammonium und Ammoniak eine solche Mitfällung verhindert.

Obwohl man nun, wie dies die vorliegenden Versuchsergebnisse beweisen, bei der volumetrischen Zinkbestimmung nach Schaffner verschiedenen Factoren Rechnung tragen muss, um gute Resultate zu erzielen, so erscheint sie uns doch geeignet — in der unter A. beschriebenen Abart — als Normalmethode für industrielle Zinkbestimmungen in Erzen und Hüttenproducten dienen zu können. Der hauptsächlichste Einwand, der stets gegen diese Methode erhoben wird, ist der nachtheilige Einfluss des Eisens, doch kann man auch diesem leicht begegnen, wenn man dem „Titer“ ebenso viel Eisen zusetzt als das betreffende Erz enthält, wodurch die Fehler sich ausgleichen müssen.

Es wäre zu wünschen, dass unter allen Chemikern welche sich an dieser Frage interessiren, eine Einigung betreffs endgültiger Annahme einer Untersuchungsmethode für Zinkerze zu Stande käme, ein Bestreben, welches sich ja auf den Gebieten der chemischen Grossindustrie, der Metallurgie des Eisens, der Agricultur u. s. w. allgemein geltend gemacht hat und mit Erfolg durchgeführt worden ist.

Lüttich, Februar 1892.

Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen.

Von

A. Griffner.

Die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels nach der Sauer'schen (Z. anal. 12 S. 32) Methode erfordert viel Zeit, da jede Analyse, wie die organische Verbrennung

der Steinkohlen, doppelt ausgeführt werden muss. Es wurden einige Versuche angestellt, ob sich die Methode nicht vereinfachen liesse. Dammer empfiehlt den Apparat, welchen Sauer für Schwefelbestimmung in Kokes angegeben hat, mit der Änderung, dass man hinter dem Schiffchen platinirten Asbest verwendet. Auf diese Art ausgeführte Bestimmungen gaben ein zu kleines Resultat, auch stimmten die Analysen untereinander nicht. Der Grund liegt darin, dass der platinirte Asbest die Destillationsproducte nicht vollständig verbrennt und daher ein Theil der schwefelhaltigen organischen Verbindungen sich verflüchtigt, zweitens wird der Asbest von der entweichenden Schwefelsäure angegriffen. Wurde der gebrauchte platinirte Asbest mit Wasser gekocht, so konnte im Filtrate die zurückgehaltene Schwefelsäure leicht nachgewiesen werden.

Statt platinirten Asbest versuchte ich ein Platindrahtnetz von 10 cm Länge hinter das Schiffchen zu legen, was sich aber nicht bewährte, da die flüchtigen Destillationsproducte nicht vollständig verbrannt wurden. Ich behielt daher die zweite Abart des Sauer'schen Apparates bei, wo die Verbrennungsröhre in der Mitte ausgezogen ist und der Sauerstoff von rückwärts zur eingegengten Stelle geführt wird. Die Verbrennung, genau nach Sauer's Vorschrift ausgeführt, erwies sich nicht zweckmässig, denn die Destillationsproducte wurden immer nach rückwärts gedrängt, wo sie dann schwer zu verbrennen waren. Es wurde daher nach Vorschlag von R. Fresenius von vorn zugleich ein langsamer Luftstrom durchgeleitet, wodurch man erreicht, dass der Theil der Röhre vor dem Schiffchen nie mit Destillationsproducten belegt wird. Führt man gleichzeitig von beiden Enden der Röhre Sauerstoff zu, so verläuft die Verbrennung viel rascher. Dadurch erfährt der Sauer'sche Apparat eine Änderung, indem nach dem Trockenapparat eine T-Röhre eingeschaltet wird, deren Schenkel zu zwei mit Hähnen versehenen und mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen führen. Die Zuführung des Sauerstoffs muss so angeordnet sein, dass von vorn nur so-

viel Sauerstoff zugeführt wird, dass die Verbrennungsproducte nicht nach rückwärts getrieben werden. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dass die eingeeugte Stelle der Röhre zur starken Rothglut erhitzt wird und der vordere Theil so warm sein soll, dass sich keine Schwefelsäure niederschlagen kann.

Bei Anwendung von Brom wird man in dem Falle von Bromdämpfen belästigt, trotzdem auch eine zweite mit Salzsäure gefüllte Pelouze-Röhre angewendet wird, wenn stark schwefelhaltige Kohlen untersucht werden. Ein grosser Nachtheil bleibt aber, dass nur Korkstöpsel verwendet werden können, die sehr oft gewechselt werden müssen. Statt Bromwasser verwendete ich mit gutem Erfolg Chamäleonlösung. Man füllt zwei Pelouze-Röhren mit je 20 cc ungefähr $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleonlösung, durch welche die Schwefligsäure vollständig oxydirt wird. Als ein Nachtheil kann nur der bezeichnet werden, dass sich Mangansuperoxyd ausscheidet, das mit erwärmter Salzsäure gelöst werden muss. Sollte die Chamäleonlösung Schwefelsäure enthalten, so ist diese selbstverständlich abzuziehen.

Einige auf diese Art ausgeführte Bestimmungen gaben folgende Resultate:

	Egereser Kohle	Csolnoker Kohle
	Proc.	Proc.
Gesamt-S nach Eschka	8,88	3,42
Verbrennlicher S nach Brom	8,27	3,24
Sauer mit Chamäleon	8,38	3,16

Trotzdem dass die Sauer'sche Methode gute Resultate liefert, wird sie bei uns, wegen der Umständlichkeit, nicht verwendet, sondern es wird der gesamte Schwefel nach Eschka bestimmt und ausser diesem der in der Asche enthaltene Schwefel. Die Differenz gibt denjenigen Schwefel, der bei Beurtheilung der Kohlen in Rücksicht gezogen wird.

Zur Bestimmung des Schwefels in der Asche wird soviel Kohle verbrannt, dass ungefähr 1 g Asche erhalten wird. Diese Asche wird mit Bromwasser befeuchtet und mit 100 cc Salzsäure auf dem Wasserbade soweit verdampft, dass ungefähr 10 cc Salzsäure verbleiben. Die salzsaure Lösung wird von dem Unlöslichen abfiltrirt, und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis eine Probe auch nach einiger Zeit keine Schwefelsäurereaction zeigt. Das Filtrat wird bis auf 100 cc eingedampft, Eisen und Thonerde nach Lunge gefällt. Die erwärmte Lösung wird mit mässigem Überschuss von Ammoniak versetzt. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird filtrirt und so lange gewaschen, bis die Schwefelsäurereaction ver-

schwindet. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt ist immer weiss und vollständig frei von Eisen.

Die Bestimmung des Schwefels in der Asche durch Schmelzen mit Soda, Lösen der Schmelze in Wasser und Oxydation mit Bromwasser gibt dieselben Resultate, wie folgende Analysen zeigen:

	Egereser Kohle	Csolnoker Kohle
Mit H Cl behandelt	0,51	0,20
Mit Soda geschmolzen	0,53	0,19

Es sei erwähnt, dass Rothe (M. Vers. Berlin 1891, 107) einige Analysen veröffentlicht, um zu beweisen, dass die Eschka-Methode gute Resultate gibt. Rothe zieht aus seinen Bestimmungen den Schluss, dass die Sauer'sche und Eschka-Methode übereinstimmende Resultate geben; die erhaltenen Schwefelmengen sind:

	Eschka	Sauer
Steinkohle	1,22	1,26
Braunkohle	0,80	0,77

Weiter unten wird bemerkt, dass die Steinkohle 0,23 Proc., die Braunkohle 0,07 Proc. Schwefel in der Asche enthält.

Bekanntlich gibt die Eschka-Methode den gesammten Schwefelgehalt. Die Sauer'sche Methode gibt nur denjenigen Schwefel, der verbrennt, während die Sulfate in der Asche bleiben; es sind daher die von Rothe erhaltenen Resultate nicht richtig, denn wenn wir die nach der Sauer'schen Methode erhaltenen Zahlen als richtig annehmen, so sind die Werthe nach Eschka um 0,23 bez. 0,07 Proc. zu gering, nämlich durch den Schwefel, der in der Asche verbleibt.

Budapest, Laboratorium der K. ung. Staats-eisenbahnen.

Zur Prüfung von Leinölrniss.

Von

Dr. W. Fahrion.

Unter obigem Titel habe ich im letzten Jahrgang d. Z. (S. 540) eine Methode zur Bestimmung der Oxyfettsäuren mitgetheilt und dabei erwähnt, dass ich in verschiedenen Sorten von Leinölrniss bis zu 31,6 Proc. dieser Oxyfettsäuren gefunden habe. Dies könnte den Anschein erwecken, als ob allgemein ein Leinölrniss um so besser wäre, je mehr Oxyssäuren er enthält. Letzteres gilt aber nur von den Producten, welche auf dem