

viermal verschwindend kleine Fehler von wenigen Hundertstel Prozenten und 38 mal gar kein nachweisbarer Fehler gemacht.

Wenn man bedenkt, daß alle diese Studierenden überhaupt erst im dritten Semester analytisch arbeiteten, daß keiner derselben je vorher eine Pyritanalyse gemacht hatte und daß sie durchaus nur nach den gedruckten Vorschriften des „Taschenbuches“ gingen, daß endlich unter den Studierenden eines Kurses (es sind alle im Obigen berücksichtigt!) wohl meist einer oder der andere sich befinden wird, der späterhin keinen hervorragend guten Analytiker abgibt, so wird man gewiß meine eben gemachte Behauptung gerechtfertigt finden, wonach es wirklich keines ausnahmsweisen Grades von Geschicklichkeit bedarf, um nach meiner Methode schwefelsäurefreies Eisenhydroxyd zu erhalten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß bei allen jetzt zu beschreibenden Versuchen, die mein Assistent, Dr. Reinhardt, angestellt hat, die Eisenoxydniederschläge sich völlig frei von Schwefelsäure zeigten¹⁾. Es sollte nach allen diesen Nachweisen nunmehr doch die Behauptung aus der Literatur verschwinden, daß bei der nach meiner Vorschrift ausgeführten Entfernung des Eisens vor der Fällung der Schwefelsäure ein Fehler durch Zurückhaltung von Schwefelsäure im Eisenhydroxyd begangen werde, und daß dies eine Fehlerquelle bei der Analyse des Schwefelkieses oder in anderen Fällen sei.

Im folgenden werden nun die Versuche beschrieben werden, welche wir angestellt haben, um die Methode von Silberberger zu prüfen und sie mit der meinigen zu vergleichen. Solche Versuche wurden angestellt, erstens mit reinem Kaliumsulfat bei Abwesenheit von Eisen, zweitens mit Schwefelkies. Zur Urprüfung der Methode zog ich statt der von Silberberger gewählten Schwefelsäure aus folgenden Gründen Kaliumsulfat vor. Wie schon oben erwähnt, soll man (was Silberberger verfehlt hat) die Baryumsulfatfällung nicht aus stark saurer, sondern aus schwach saurer Lösung machen; man hätte also die Schwefelsäure doch fast ganz neutralisieren müssen. (Warum Silberberger

seine freie Schwefelsäure noch mit etwas Salzsäure „angesäuert“ hat, ist ganz unverständlich, da doch der erste Tropfen Chlorstrontiumlösung freie Salzsäure erzeugen mußte). Ferner muß man den Gehalt der freien Schwefelsäure erst auf ganz anderem Wege feststellen, was bei richtiger Arbeit allerdings auf volumetrischem Wege mittels reiner, Soda sehr genau geschehen kann. Wenn man aber dann, wie es Silberberger getan hat die zu analysierende Schwefelsäure mit einer 10-cm Pipette abmißt, so wird man infolge der unvermeidlichen Ungenauigkeit solcher Messungen erheblich größere Fehler als bei Wägungen begehen können. Für Urprüfungen solcher Art sollte man, wie ich dies bei Ausarbeitung meiner Methode getan habe, da, wo man mit Flüssigkeiten arbeiten muß, auch diese wägen, nicht messen (Zschr. anal. Ch. 19, 419). Man geht also besser gleich von festen Substanzen aus. Von diesen eignet sich hier das Kaliumsulfat am besten, weil man es ja durch Umkristallisieren leicht rein und wasserfrei erhält. Das von uns benutzte Salz zeigte bei der Prüfung im Spektroskop nur hier und da das Aufleuchten der Natriumlinie. Es wurde durch Erhitzen in einer Platinschale auf ca. 500° unter Umrühren bei zum völligen Aufhören des Knisterns von mechanisch anhängendem Wasser befreit und im Schwefelsäureexsikkator aufbewahrt. Es sollte der Theorie nach 18,39% Schwefel enthalten.

I. Bestimmung des Schwefels im Kaliumsulfat.

A. Nach Silberberger. Es stellte sich sofort heraus, daß die Anweisung von Silberberger (a. a. O. S. 2757) eine ganz unmögliche Vorschrift enthält. Man soll nämlich danach eine 10%ige alkoholische Lösung von Strontiumchlorid anwenden. Da er in der nächsten Zeile von 95%igem Alkohol spricht, so muß man annehmen, daß er diesen auch als Lösungsmittel für das Strontiumchlorid meint. Aber 95%iger Alkohol löst nicht entfernt 10% dieses Salzes auf. Nach Dammers Handb. der anorg. Chemie II. 2, 336 ist Strontiumchlorid in absolutem Alkohol ganz unlöslich, und in 100 Teilen 95%igem Alkohol lösen sich weniger als 3 Teile des Salzes. Wir verwendeten daher eine etwa 8½%ige Lösung von $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 80%igem Alkohol. Das Salz zeigte sich im Spektroskop als ganz frei von Baryum (Silberberger gibt von dieser Prüfung, die stets nötig ist, nichts an). Im übrigen wurde genau nach Vorschrift verfahren. Das abgewogene reine Kaliumsulfat (je 1,15 bis 1,30 g) wurde in 50 cm Wasser gelöst, die Lösung mit 1 cm konz. Salzsäure an-

¹⁾ Bei der Korrektur (12. Juni) kann ich einschalten, daß bei den vielen inzwischen von meinen Assistenten und von Mitgliedern der Internationalen Analysenkommission ausgeführten Pyritanalysen, über die später berichtet werden wird, nur einmal ein Rückhalt von Sulfat im Eisenhydroxyd vorgekommen ist. Aber auch hier berichtet der Betreffende, daß bei Wiederholung der Analyse in einem anderen Laboratorium derselben Stadt kein solcher Rückhalt auftrat.

gesäuert, zum Sieden erhitzt, 25 ccm der Strontiumlösung und darauf 100 ccm 96%iger Alkohol zugegeben, 15 Minuten mit dem Glasstabe umgerührt. Der Niederschlag war undeutlich kristallinisch. Nach völligem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit durch ein Filter dekantiert, dreimal je 100 ccm Alkohol aufgegossen und immer wieder dekantiert. Der Niederschlag wurde nun auf das Filter gespritzt und mit Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Hierbei wurden folgende Bemerkungen gemacht. Die erste Flüssigkeit und die Dekantationsflüssigkeiten gingen klar durch das Filter, aber die alkoholischen Waschflüssigkeiten gingen in allen Fällen trüb hindurch. Auch als man sie nach längerem Stehen nochmals filtrierte, gingen sie wieder trüb durch; eine minime Menge Strontiumsulfat blieb auf diesem zweiten Filter zurück und wurden zu einer Korrektur des Resultats verwendet, die übrigens nur 0,02—0,03% S betrug, aber nach dem eben Gesagten nicht den ganzen Betrag des Fehlers ausmachen kann. Es liegt also hier ein offensichtlicher Verlust vor, so daß man dieser Methode von vornherein nicht das Prädikat einer möglichst großen Genauigkeit geben kann. Wenn auch der Betrag dieses Verlusts bei höchst sorgfältiger Arbeit klein ist, so ist er ganz entschieden merklich, und es hat gewiß für jeden Chemiker etwas Beunruhigendes, mit stets trüben Filtraten operieren zu müssen.

Ein zweiter Übelstand ist es, daß die Filtration außerordentlich langsam von statten geht, obwohl nach Vorschrift 15 Minuten umgerührt worden war, um den Niederschlag grobkörniger zu machen; auch als Versuche mit längerem Rühren, bis zu einer Stunde, gemacht wurden, änderte sich dieses nicht, trotzdem der Niederschlag stets deutlich kristallinisch aussah. Die Filtration dauerte mindestens 4 Stunden, meist länger, bis 10 Stunden und ist gegenüber dem Manipulieren mit Baryumsulfat eine unerträglich lästige Arbeit, die von vornherein wohl die allermeisten Chemiker von dieser Methode abschrecken würde. Der einzige Kollege, von dem ich bisher gehört habe, daß er die Silberbergersche Methode nachgeprüft hat, hat in bezug auf das trübe Durchgehen und die äußerst langsame Filtration genau dieselben Beobachtungen wie ich gemacht.

Es ist kaum nötig zu bemerken, daß die Filter normale Beschaffenheit hatten. Es waren solche von Schleicher & Schüll, wie sie speziell für Baryumsulfat empfohlen werden und uns bei diesem nie versagt haben.

In einer Beziehung kann ich Silber-

bergers Angaben bestätigen. Das Strontiumsulfat ist chlorfrei und die eingedampften (klaren) Filtrate gaben kein Anzeichen von gelöstem SrSO_4 .

Die Ergebnisse von 5 Versuchen waren: 18,19 — 18,11 — 18,14 — 18,14 — 18,14% S im Kaliumsulfat; im Mittel 18,14%.

Weitere Versuche wurden nun bei Gegenwart von Eisen gemacht. Der Lösung von Kaliumsulfat (je ca. 1,2 g) in 50 ccm Wasser wurden immer 10 ccm einer 6%igen Eisenchloridlösung zugesetzt, um etwa dasselbe Verhältnis zwischen Fe und S wie im Pyrit herzustellen. Im übrigen wurde wie oben gearbeitet, teils mit, teils ohne Zusatz von etwas Salzsäure zu dem ersten Waschalkohol, was absolut keinen Einfluß auf das Aussehen oder den Eisengehalt des Niederschlages hatte.

Auch bei diesen Versuchen waren die Washwässer stets trüb, und ging die Filtration mit unerträglicher Langsamkeit von statten. Der Strontiumsulfatniederschlag war feucht (auf dem Filter) nie weiß, sondern immer lachsgelb, auch das Filter selbst färbte sich immer schmutziggelb. Die getrockneten Niederschläge verhielten sich beim Glühen verschieden; zuweilen wurde das Gewicht gleich nach dem ersten Glühen konstant, öfter aber mußte man zweibis dreimal je 1—2 Stunden glühen, ja in zwei Fällen kam man nach achtmaligem Glühen (je 1—2 Stunden) noch nicht bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht nahm dabei stets zu. Beim Veraschen der Filter im schräg gestellten Tiegel bröckeln die Niederschläge auseinander (ganz anders als bei Baryumsulfat) und fallen leicht aus dem Tiegel. Nach dem Glühen sind sie zusammengebacken und stets von roter oder grauer, unregelmäßiger Farbe. Sie sind in allen Fällen eisenhaltig. Das Eisen wurde stets quantitativ bestimmt, es betrug 0,23—0,35% des Niederschlages als Fe_2O_3 . Aus dem Gewicht des Niederschlages, ohne Abrechnung des Eisenoxyds berechnen sich bei den einzelnen Versuchen folgende Gehalte an Schwefel: 17,99 — 17,99 — 18,13 — 18,25 — 18,16 — 18,12, also durch eine Kompensation von ganz erheblichen Fehlern nahezu derselbe Gehalt wie bei Abwesenheit von Eisen. Diese ganze Bestimmung macht einen höchst unerquicklichen Eindruck und wird niemand zur Wiederholung einladen.

B. Nach Lunge. Kaliumsulfat (ca. 1,2 g) wurde in 100 ccm Wasser aufgelöst, 1 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm der 6%igen Eisenchloridlösung zugesetzt (Versuche mit eisenfreien Lösungen wurden hier gar nicht

angestellt, da mein Verfahren ja nur für eisenhaltige gilt.) Das Eisenhydroxyd wurde genau nach der Vorschrift im „Taschenbuche“ mit Ammoniak ausgefällt, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und 20—25 ccm einer 10%igen Chlorbaryumlösung (je nach der angewendeten Menge von Kaliumsulfat) zugesetzt. Die Chlorbaryumlösung war vorher ebenfalls erhitzt und wurde nach Vorschrift ganz langsam, unter fortwährendem Umrühren mit dem Glasstabe zugesetzt (wer ganz sicher gehen will, mag Tropfen für Tropfen zugeben). Die weitere Behandlung geschah ebenfalls genau nach dem „Taschenbuche“. Die Filtration ging stets außerordentlich leicht und rasch vor sich; die Dekantationswässer klärten sich sofort, und die Waschwässer waren stets vollkommen klar. Das Baryumsulfat war immer, nach einmaligem Glühen bei Gewichtskonstanz angelangt, vollständig weiß und war nie zusammengebacken oder bröckelnd.

Die Arbeit war durchweg eine normale und angenehme und dauerte alles in allem bis zum Wägen des Baryumsulfats etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der Zeit wie diejenige nach Silberberger. Die Resultate von 3 Versuchen, ohne irgend welche Korrektur, waren 1) 18,15%, 2) 18,12%, 3) 18,11% Schwefel; im Mittel 18,13%.

In allen Fällen wurden aber folgende Kontrollen, bezw. Korrekturen ausgeführt:

a) Untersuchung des ausgewaschenen Eisenhydroxyds auf Sulfate durch Trocknen, Schmelzen mit Soda, Auflösen, Filtrieren, Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure, Zusatz von Chlorbaryum und 24 stündiges Stehenlassen. Wie schon oben bemerkt, zeigte sich nie die Spur einer Trübung, also Fehler = 0.

b) Untersuchung der Filtrate auf gelöstes Baryumsulfat durch Eindampfen auf wenige ccm und Bestimmung des sich Ausscheidenden. Betrag desselben, ausgerechnet in Prozenten Schwefel im Kaliumsulfat (die Numerierung der Versuche ist wie oben): 1) 0,03%, 2) 0,03%, 3) 0,04%. Um soviel wurde also in den Hauptversuchen zu wenig gefunden.

c) Untersuchung des geglühten Baryumsulfats auf mitgerissenes Chlorbaryum durch Aufschließen mit Soda, Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure in Fällen mit Silbernitrat. (Diese auch von Th. W. Richards angewendete Methode, wobei man die Menge des mitgerissenen Chlorbaryums direkt als AgCl findet und bestimmt, ist der „Reinigung“ nach Fresenius

unbedingt vorzuziehen, bei der sehr leicht Verluste entstehen können). Man erhielt in allen Fällen nur einige (2—7) Zehntel eines Milligrammes BaCl_2 , so daß nie auch nur 0,01% herausgekommen wäre, weshalb dafür in diesen Fällen keine Korrektur gemacht wurde.

Wenn wir die unter b) angeführte Korrektur für das gelöst gebliebenen BaSO_4 ausführen, so kommen nur auf 1) 18,18%, 2) 18,15%, 3) 18,15%, im Mittel 18,16% Schwefel. Die Abweichung = 0,03% von den oben gegebenen, unkorrigierten Resultaten liegt innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen und beträgt nur einen kleinen Teil der Abweichungen, welche die Bestimmungen nach Silberberger untereinander zeigten.

Außer den angeführten drei Versuchen wurde noch ein vierter gemacht, bei dem absichtlich ein ganz großer Überschub von Ammoniak (das Mehrfache der nötigen Menge) zur Fällung des Eisens angewendet wurde. Dadurch entsteht natürlich später eine entsprechend größere Menge Chlorammonium, welche bekanntlich eine ganz merkwürdige Menge von Baryumsulfat löst. In der Tat betrug hier die Menge des direkt gefundenen Schwefels nur 18,09%, und die Korrektur durch Eindampfen der Filtrate 0,09%, zusammen 18,18%. Dies zeigt, daß man zwar nach meiner Vorschrift einen ganz deutlichen, aber doch keinen unsinnig großen Überschub von Ammoniak anwenden soll.

II. Bestimmung des Schwefels im Pyrit.

Der angewendete Schwefelkies war Aguas Teñidaskies und wurde in allen Fällen nach der Methode des „Taschenbuches“ abgeschlossen. Angewendet wurde immer ein wenig über 0,5 g Pyrit. Eine Ausscheidung von Schwefel trat dabei in keinem Falle ein. Die geringe Menge von unlöslicher Gangart wurde durch Filtrieren entfernt.

A. Bestimmung des Schwefels nach Silberberger. Die Erscheinungen hierbei zeigten genau dieselben Unannehmlichkeiten, wie oben beschrieben: enorm langsames Filtrieren, stets trübes Durchgehen beim Auswaschen, Gewichtskonstanz erst nach dreimaligem, in einem Falle erst nach zwölfmaligem Glühen im schrägen Tiegel je 1—2 Stunden lang, rote oder graurote Farbe des geglühten Strontiumsulfats. Ergebnisse: 1) 50,01%, 2) 49,63%, 3) 49,57% Schwefel im Pyrit. Die Bestimmung des Eisenoxyds im geglühten Strontiumsulfat ergab 1) 0,43%, 2) 0,27%, 3) 0,42% desselben an Fe_2O_3 .

Mithin waren ganz unzulässige Abweichungen der Einzelversuche voneinander und ein relativ enormer Fehler durch Einschluß von Eisenverbindungen im Strontiumsulfate vorhanden.

B. Bestimmung nach Lunge, genau nach den Vorschriften des „Taschenbuches“, wie oben beschrieben. Direkte Resultate, berechnet aus den Baryumsulfatniederschlägen ohne Korrektion:

1) 49,82%, 2) 49,87%, Mittel 49,84% S. Korrekturen, nach Bestimmung wie oben:

a) für Rückhalt von Schwefelsäure im Eisenhydroxyd, beide Male . . .	1) 0	2) 0
b) in Lösung gebliebenes BaSO ₄ . . .	1) + 0,06	2) + 0,07%
c) mitgerissenes Chlorbaryum	1) - 0,01	2) 0,04%
Im Ganzen	+ 0,05	+ 0,03%

Dadurch verändern sich die korrigierten Schwefelgehalte bei 1) auf 49,87, bei 2) auf 49,90%, Mittel 49,88%.

Der unkorrigierte Schwefelgehalt weicht also vom korrigierten nur um 0,04% ab; das ist ein für alle technischen und kommerziellen Zwecke (wo man nur eine Genauigkeit von Viertelprozenten braucht) völlig belangloser Wert, der so klein ist, daß er auch bei streng wissenschaftlichen Untersuchungen durchaus innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen bleibt. Dies kommt nicht etwa durch Kompensation irgend größerer Fehler, sondern nur solcher Fehler zustande, die ihrerseits einen ganz geringen, innerhalb der Abweichungen gewöhnlicher Bestimmungen liegenden Betrag erreichen. Die Methode erfüllt demnach alle vernünftigen Ansprüche auch an „wissenschaftliche Genauigkeit.“

Durch vorstehende Untersuchung ist Folgendes erwiesen worden:

1) Die von mir angegebene und allgemein angewendete Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten gibt durchaus befriedigende Resultate, auch ohne Korrektion für die Fehler durch Mitreißen von Chlorbaryum in den Niederschlag und durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in den Filtraten.

2) Die eben genannten Fehler sind an sich sehr gering und laufen zudem in entgegengesetzten Richtungen, so daß ihre Bestimmung für alle technischen und kommerziellen Zwecke unbedingt unterbleiben darf und selbst für wissenschaftliche Zwecke unnötig ist.

3) Der angebliche Fehler durch Einschluß von Sulfaten in dem Eisenhydroxyd existiert überhaupt gar nicht, wenn die von mir gegebenen Vorschriften befolgt werden.

4) Die Methode von Silberberger zur Schwefelsäurebestimmung gibt bei Abwesenheit von Eisen brauchbare Resultate, hat aber solche Unannehmlichkeiten, daß sie durchaus nicht empfohlen werden kann, nämlich trübes Durchgehen der Waschlösung, äußerst langsames Filtrieren und unangenehmes Verhalten des Strontiumsulfats beim Glühen. Bei Gegenwart von Eisen, also bei der Pyritanalyse, kommt hinzu das stets erfolgende Mitreißen von Eisenverbindungen bei der Fällung, die absolut nicht aus dem Strontiumsulfat herauszubringen sind und ein viertel bis fast ein halbes Prozent von dessen Gewicht ausmachen; ferner die damit jedenfalls zusammenhängende Schwierigkeit, beim Glühen des Niederschlages ein konstantes Gewicht zu erhalten, und unzulässig große Abweichungen der Endresultate von einander. Für die Pyritanalyse ist mithin diese übrigens durch den großen Verbrauch an Alkohol teure Methode unbedingt zu verwerfen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums.

Von Dr. ing. OSW. BRÜCK, Pardubitz.

Eingel. 25.5. 1904.

Zu dem Artikel „Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums“ von Engelbert Kettler in Nr. 21 erlaube ich mir zu bemerken, daß die vorgeschlagene Methode, das gefällte und geglühte Calciumoxalat durch Umwandlung in CaSO₄ zur Wägung zu bringen, überflüssige, zeitraubende und die Genauigkeit vermindemde Operationen mit sich bringt. Im Falle kein Gasgebläse oder Bunsenbrenner zur Verfügung stehen, und es daher nicht möglich ist, das gesamte Ca als CaO zur Wägung zu bringen, gelingt es in einfachster, vollkommen einwandfreier Weise, das Calciumoxalat quantitativ in CaCO₃ überzuführen und als solches zu bestimmen. Man hat nur nötig, in den durch gelindes Glühen des Oxalatniederschlags erhaltenen Tiegelrückstand ein Stückchen kohlenstoffsaures Ammonium zu werfen oder mit 1—2 Tropfen einer konzentrierten Ammoniumcarbonatlösung zu befeuchten, vorsichtig im Wasserbad einzudampfen und ganz schwach zu glühen. Dieser Vorgang ist event. bis zur Gewichtskonstanz zu wiederholen und fällt überhaupt ganz fort, wenn die Prüfung des ursprünglichen Tiegelinhaltes mit einem Curcuma oder rotem Lackmuspapier die Abwesenheit von Ätzkalk ergeben hat. (Vgl. Menschutkin, Lehrbuch der analytischen Chemie, § 118, S. 302, 3. Aufl.). Diese Methode liefert die genauesten