

selbe mitteilte, wurde die Verbrennung in einer vollständig mit Platin ausgekleideten Bombe unter einem Sauerstoffdrucke von 25 Atm. in der von ihm früher⁴⁾ beschriebenen Weise ausgeführt. Jedoch erfolgte die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure auf gewichtsanalytischem Wege. Bemerken möchte ich noch, daß die Bestimmung auf beiden Seiten ohne Kenntnis des von dem Anderen gefundenen Wertes erfolgte; erst nachträglich wurden die Analysenergebnisse ausgetauscht.

Die von W. Hempel⁵⁾ beschriebene Methode der Bestimmung des Schwefels in der Kohle kommt im Prinzip auf die Verbrennung in der Bombe heraus und unterscheidet sich von dieser eigentlich nur durch die einfachere Apparatur.

Die Sauersehe⁶⁾ Methode kann zum Vergleiche nicht herangezogen werden, da sie nur den sogenannten verbrennlichen Schwefel und nicht den Gesamtschwefelgehalt der Kohle liefert. A. Gritter⁷⁾ hat schon darauf hingewiesen, daß es unmöglich sei, nach Sauer den gleichen Schwefelgehalt zu finden wie nach Eschka, wie dies von Rothe⁸⁾ behauptet wurde. Wenn nun neuerdings auch C. Bender (l. c.) erklärt, daß er nach dem von ihm etwas modifizierten Eschka'schen Verfahren Werte erhalten habe, welche mit den bei Anwendung der Sauersehe'schen Methode erhaltenen gut übereinstimmen, so ist dies nur dadurch erklärlich, daß entweder die eine oder die andere der beiden Methoden mit einem konstanten Fehler behaftet ist, oder daß die betreffenden Analytiker zufällig Kohlen unter den Händen hatten, die beim Verbrennen eine Asche lieferten, deren Schwefelgehalt, auf unverbrannte Kohle bezogen, nur minimal war.

Obwohl die Kobaltoxydmethode schon seit Jahren im hiesigen Laboratorium mit bestem Er-

folge angewendet wird, habe ich neuerdings nochmals eine Serie von Schwefelbestimmungen in Kohlen mit sehr wechselndem Schwefelgehalte einmal nach dieser Methode, das andere Mal nach Eschka ausgeführt und die Ergebnisse in vorstehender Tabelle zusammengestellt. Die dritte Spalte enthält die von Herrn Dr. Langbein durch Verbrennung in der Bombe erhaltenen Werte. Die Kohlensorten sind nach steigendem Schwefelgehalte geordnet.

Im allgemeinen stimmen die nach der Kobaltoxydmethode erhaltenen Werte gut mit denen nach Eschka überein. Nur bei 4 und 7 zeigt sich eine größere Differenz. In beiden Fällen spricht aber das durch Verbrennen der Kohle in der Bombe erhaltene Resultat zugunsten der ersteren. Das Gleiche ist der Fall bei 8, wenn auch hier die Differenz 0,1% kaum überschreitet. Als Vorzüge der Verbrennung mit Kobaltoxyd betrachte ich die wesentlich kürzere Zeitdauer gegenüber der mit dem Eschka'schen Gemische, ferner die Unmöglichkeit einer Aufnahme von Schwefel aus den Flammgasen, besonders aber die Möglichkeit, in zweifelhaften Fällen die Verbrennungsgase auf einen eventuellen Schwefelgehalt zu prüfen. Erwähnen möchte ich, daß diese Prüfung bei allen oben angeführten Analysen mit negativem Erfolge ausgeführt wurde. Man hat beim Arbeiten das Gefühl, sich auf einem sicheren Boden zu bewegen. Die Kosten stehen der Einführung der Methode in die Praxis nicht hindernd im Wege. Der Sauerstoffverbrauch ist gering; er beträgt etwa 3—4 l. Das für eine Analyse erforderliche Kobaltoxyd kostet 4 Pf; so groß ist aber nahezu die Ersparnis an Gas gegenüber der Methode von Eschka.

Ich bezweifle nicht, daß das Kobaltoxyd auch in anderen Fällen mit Vorteil zur Verbrennung sehr schwer verbrennlicher organischer Substanzen verwendet werden kann, und ich möchte nicht ermangeln, das Augenmerk der organischen Chemiker auf dasselbe als vorzüglichen Sauerstoffüberträger zu lenken. Ich habe nur einen diesbezüglichen Versuch gemacht zur Bestimmung des Schwefels in Keratin. Zwar erhielt ich Werte, die mit den Angaben der Literatur gut übereinstimmen; doch verlief die Verbrennung nicht so glatt wie bei der Kohle. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen dürfte sich aber auch hier ein befriedigender Erfolg erzielen lassen.

Über die Schwefelbestimmung im Pyrit.

Mitteilung aus dem chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.

Von M. DENNSTEDT und F. HASSLER.

(Eingeg. 16./8. 1905.)

Obwohl Silberbergers¹⁾ Einwände gegen Lunge's Methode der Schwefelbestimmung im Pyrit durch die Arbeiten der Unterkommission IX der Internationalen Analysenkommission²⁾ schon

Nr.	Kohlensorte	Prozente S bei der Verbrennung		
		Nach Eschka	Mit Kobaltoxyd	In der Bombe
1.	Javanische Braunkohle	0,28	0,30	—
2.	Böhmische Braunkohle	0,59	0,59	—
3.	Anthracit von Brandau	0,60	0,59	—
4.	Schlesische Steinkohle Ia	1,17	1,51	—
	„ „ Ib	1,14	1,45	—
	„ „ Mittel	1,15	1,48	1,35
5.	Schlesische Steinkohle II	1,62	1,62	—
6.	Waschk. v. Zauckerode a	2,20	—	—
	„ „ b	2,12	—	—
	„ „ Mittel	2,16	2,17	2,28
7.	Kalkk. v. Zauckerode a	3,04	—	—
	„ „ b	2,95	—	—
	„ „ Mittel	2,99	2,86	2,87
8.	Flötz Marie a	4,88	4,93	—
	„ „ b	4,88	5,04	—
	„ „ Mittel	4,88	4,98	5,00
9.	Bayrische Kohle a	6,00	5,98	—
	„ „ b	6,17	6,07	—
	„ „ Mittel	6,08	6,03	6,09

⁴⁾ Diese Z. **13**, 1227 u. 1259 (1900).

⁵⁾ Walter Hempel, Gasanalytische Methoden. Braunschweig 1900.

⁶⁾ Z. anal. Chem. 1873, 12, 32.

⁷⁾ Diese Z. **15**, 170 (1892).

⁸⁾ M.-Vers., Berlin 1891, 107.

¹⁾ Berl. Berichte **36**, 2755, 3387 und 4259.

²⁾ Diese Z. **18**, 449 (1905).

jetzt als widerlegt angesehen werden können, so ist doch gerade durch diese Arbeiten zutage getreten, daß noch irgend ein geheimnisvoller Umstand obwalten muß, der selbst bei peinlicher Beobachtung der von L u n g e gegebenen Vorschrift die gewöhnlichen Versuchsfehler übersteigende Differenzen veranlaßt.

Bei Gelegenheit von Versuchen, die Methode der vereinfachten Elementaranalyse auch auf die Bestimmung des Schwefels im Pyrit auszudehnen, wobei zur Kontrolle auch stets L u n g e s Methode benutzt wurde, ist es uns gelungen, die erwähnte Fehlerquelle aufzufinden; sie besteht, wie das schon in dem Vortrage über die Verwendung der vereinfachten Elementaranalyse für technische Zwecke auf der diesjährigen Hauptversammlung in Bremen kurz erwähnt wurde, in der Bildung in verdünnter Salzsäure unlöslicher basischer Eisensulfate bei der Oxydation mit Salpetersalzsäure.

Wegen der Wichtigkeit, die der L u n g e s schen Schwefelbestimmung für den Pyrithandel zukommt, ist es nötig, etwas näher auf diesen Umstand einzugehen.

Bei der Untersuchung des internationalen Pyritmusters³⁾ hat eine Reihe bewährter Analytiker nach L u n g e s Methode Differenzen im Schwefel erhalten — gefunden wurden 48,41—49,16% —, die zu groß sind, um in den gewöhnlichen Versuchsfehlern genügende Erklärung zu finden.

Wir selbst haben bei der Analyse verschiedener Pyrite, auch bei dem internationalen Pyritmuster, obwohl wir sorgfältig nach L u n g e s Vorschrift arbeiteten, ebenfalls zuweilen weit auseinandergehende Zahlen erhalten.

Wir beobachteten jedoch dabei, daß oft in größerer oder geringerer Menge ein zarter gelber Rückstand blieb, der nach dem zweiten Eindampfen wenn man genau nach L u n g e verfährt, d. h. „... 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser“ zusetzte, nicht vollständig gelöst wurde.

Dieser Niederschlag erwies sich als basisch schwefelsaures Eisenoxyd, von sehr wechselnder Zusammensetzung; das Verhältnis von Eisen zu Schwefel wurde gefunden von 1:0,13 bis zu 1:0,29.

Auf jeden Fall kann auf diese Weise ein Teil des Schwefels der Wägung entgehen, wodurch sich die übermäßigen Differenzen erklären.

Die Umstände, die die Bildung der basischen Eisensalze veranlassen, haben wir nicht mit voller Sicherheit feststellen können. Es scheint zwar, daß sie in um so größerer Menge entstehen, wenn man beim Verdampfen der Salpetersäure den trockenen Rückstand sehr lange auf dem Wasserbade erhitzt; trotzdem hat man es nicht sicher in der Hand, eine größere oder geringere Menge des basischen Salzes zu erzeugen oder die Bildung ganz zu verhindern.

Auch die Art des Pyrites, ferner die Menge der beim Zusatz der vorgeschriebenen 5 ccm Salzsäure noch vorhandenen Salpetersäure u. a. m. scheint von Einfluß zu sein.

Wir haben es auch nicht für erforderlich gehalten, auf die Aufklärung dieses Punktes noch mehr Arbeit zu verschwenden, da man den dadurch

bedingten Fehler der L u n g e s schen Methode unschwer vermeiden kann.

Alle diese basischen Salze sind nämlich in heißer konz. Salzsäure sehr leicht löslich, man braucht daher den trockenen Rückstand nach dem Verjagen der Salpetersäure nur ganz kurze Zeit mit dem vorgeschriebenen 1 ccm konz. Salzsäure zu erhitzen, ehe man die 100 ccm heißes Wasser zusetzt, um alles, bis auf die überhaupt vorhandene unlösliche Gangart in Lösung zu bringen.

Ändert man in diesem Sinne die L u n g e s che Vorschrift ab, so bekommt man für den gleichen Pyrit auch stets dieselben, nur innerhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler schwankenden Zahlen.

So haben wir beim internationalen Pyritmuster gefunden 48,69—48,86%.

Die von den verschiedenen Analytikern gefundenen stärkeren Differenzen erklären sich daraus, daß bald mehr, bald weniger basisches Salz gebildet wurde, wohl auch, daß der eine oder der andere mit der konz. Salzsäure auch vor dem Zusatz des heißen Wassers erwärmte, oder daß der Zusatz erfolgte, als das Becherglas mit seinem Rückstande noch sehr heiß war u. a. m.

Jedenfalls läßt sich der Fehler in sehr einfacher Weise wie angegeben vermeiden, so daß dann gegen die Genauigkeit der L u n g e s schen Methode nichts mehr einzuwenden ist.

Trotzdem haben wir geglaubt, auch der Schwefelbestimmung im Pyrit durch Verbrennung, zumal sie besonders zuverlässig ist und uns im vorliegenden Falle zuerst den richtigen Schwefelgehalt des internationalen Musters erbrachte, erneute Aufmerksamkeit zuwenden zu sollen.

L u n g e selbst empfiehlt sie in seinen Untersuchungsmethoden, obgleich sie in der Praxis für Schwefelkies nicht angewendet werde, wenigstens für gemischte Kiese und dgl.

Das Verfahren hat bei richtiger Durchführung gegenüber den sonst empfohlenen trockenen Methoden durch Schmelzen, die übrigens sämtlich mehr Zeit in Anspruch nehmen und niemals einen Verlust an Schwefel ausschließen, den Vorteil, daß man nicht den Gesamtschwefel, sondern nur den „nutzbaren“ Schwefel bestimmt, wie das auch bei L u n g e s Methode der Fall ist; dieser gegenüber hat man aber den Vorteil, daß man das Arbeiten mit der stark rauchenden Salpetersäure vermeidet, deren Dämpfe namentlich in primitiv eingerichteten Laboratorien doch sehr unbequem werden können.

Von den bisher beschriebenen Verbrennungsmethoden können wir keine empfehlen, und selbst die von L u n g e in seinen Untersuchungsmethoden aufgenommene Z u l k o w s k y sche, immerhin noch die beste, ist für diesen Zweck völlig unbrauchbar, selbst wenn man den dort noch empfohlenen platierten Asbest, der stets Schwefelsäure zurückhält, durch den von Z u l k o w s k y selbst vorgeschlagenen Platingquarz ersetzt.

Ein Hauptübelstand der Z u l k o w s k y schen Methode besteht darin, daß die Oxyde des Schwefels, namentlich das Trioxyd, indem es mit dem stets vorhandenen Wasserdampf Nebel bildet, unabsorbiert durch die Absorptionsapparate hindurchstreichen.

Wir verfahren wie folgt:

³⁾ Diese Z. 18, 459 (1905).

Der feingepulverte Pyrit wird im Porzellanschiffchen im hinten offenen mit Einschnürung versehenen Einsatzrohr in das in dem einfachen Verbrennungsgestell ruhende, 86 cm lange Verbrennungsrohr⁴⁾ bis an die schon glühende Platinlocke geschoben und nun bei lebhaftem Sauerstoffstrom verbrannt. Die Absorption geschieht durch vier mit Bleisuperoxyd oder calcinierter Soda gefüllte Schiffchen, die mit einem Mikrobrenner oder besser mit dem von uns angegebenen, etwa 20 kleine Flämmchen besitzenden, horizontalen Brenner auf etwa 300° erhitzt werden. Die Absorption ist so vollständig, daß es nicht nötig ist, das aus dem Rohr austretende Gas noch durch eine Absorptionsflüssigkeit treten zu lassen; nur um die Stärke des Gasstroms beobachten zu können, legt man einen beliebigen Apparat mit wenig Wasser oder verdünnter Sodalösung vor.

Nachdem der Schwefel verbrannt ist, ist der Rückstand noch einmal stark durchzuglühen, trotzdem bleibt in ihm stets eine beträchtliche und zwar wechselnde Menge Schwefel von 0,2—4% zurück. Da dieser Rückstand aber leicht in Salzsäure löslich ist, wobei die etwa schwefelhaltige Gangart (Baryt, Blei, auch Kieselsäure) zurückbleibt, so läßt sich der darin noch enthaltene „nutzbare“ Schwefel leicht extrahieren, und nachdem man aus der Lösung, wie bei der Lunge'schen Methode, das Eisen entfernt hat, mit der übrigen Lösung vereinigen.

Diese erhält man wie folgt:

Hat man das Bleisuperoxyd⁵⁾ als Absorptionsmittel verwendet, so schüttet man den Inhalt der Schiffchen in einen Meßzylinder von 200 ccm, erwärmt die leeren Schiffchen mehrere Male in Reagensgläsern mit 5%iger Sodalösung und gibt die Flüssigkeit in den Zylinder.

Man füllt auf 200 ccm auf und schüttelt von Zeit zu Zeit kräftig um. Ein aliquoter Teil, etwa 190 ccm, wird abfiltriert.

Der Rückstand im Verbrennungsschiffchen wird in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak gefällt, ebenfalls in einen Meßzylinder filtriert, das gleich noch zu erwähnende „Spülwasser“ aus dem Verbrennungsrohr hinzugefügt, umgeschüttelt und das Volumen abgelesen. Von dieser Lösung wird zu der Sodalösung (190 ccm) die proportional entsprechende Menge hinzugegeben, wenn noch nicht sauer, weiter Salzsäure zugefügt und wie gewöhnlich mit Chlorbaryum gefällt usw.

Das Ausspülen des Verbrennungsrohrs ist nötig, weil das jetzt in den Handel kommende (Jenaer) Verbrennungsrohr geringe Mengen Schwefelsäure in Gestalt von Alkalisulfat zurückhält.

4) Siehe M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1903, Otto Meißner, und Chem.-Ztg. 1905, 52.

5) Das Bleisuperoxyd ist stets, auch wenn es als schwefelsäurefrei verkauft wird, auf Schwefelsäure zu prüfen. Wir haben jüngst ein von Kahlbäum bezogenes, als Bleisuperoxyd nach Dennstedt bezeichnetes Bleisuperoxyd stark schwefelsäurehaltig gefunden. Eine andere Probe von de Haën-Hannover war zwar schwefelsäurefrei, enthielt aber Chlor, ist also für die Elementaranalyse mit gleichzeitiger Halogenbestimmung erst noch zu reinigen.

Benutzt man zur Absorption calcinierte Soda, was einfacher und daher vorzuziehen ist, weil man beim Erhitzen der Schiffchen nicht so vorsichtig zu sein braucht und ruhig bis 400° und darüber gehen kann, so braucht schließlich der Inhalt nur in Wasser gelöst und diese Lösung mit den anderen beiden vereinigt werden.

Wenn diese Methode auch etwas umständlicher zu sein scheint als die Lunge'sche, in Wirklichkeit ist sie es nicht, höchstens wenn eine große Zahl von Bestimmungen nebeneinander gemacht werden soll, so vermeidet sie doch das unangenehme Verjagen der Salpetersäure und zeichnet sich durch ihre absolute Genauigkeit aus.

Das tritt namentlich den anderen trockenen Verfahren gegenüber hervor, die außerdem wegen dem meist nur langsam vor sich gehenden Auflösen der Schmelzen weit mehr Zeit in Anspruch nehmen und immer nur den Gehalt an Gesamtschwefel, nicht aber an „nutzbarem“ Schwefel ergeben.

Automatische abgekürzte Quecksilberluftpumpe.

Mitteilung aus dem königl. Materialprüfungsamt zu
Groß-Lichterfelde.

Von Dr. LEO UBBELOHDE.

(Eingeg. den 29./7. 1905.)

Quecksilberluftpumpen werden in chemischen Laboratorien in neuerer Zeit immer mehr benutzt, da in sehr vielen Fällen das tiefe Vakuum, welches sie erreichen lassen, äußerst vorteilhaft ist. Nur hinweisen möchte ich auf die große Erniedrigung des Siedepunktes, die stattfindet, wenn man das Vakuum der gewöhnlich verwendeten Wasserstrahlpumpe durch das Vakuum der Quecksilberluftpumpe ersetzt.

Es machte sich indessen der Mangel an einer einfachen, automatisch und genügend schnell wirkenden, besonders auch leicht transportablen, Pumpe bemerkbar.

Diesem Bedürfnis entsprang die Konstruktion der nachfolgend beschriebenen Hubpumpe, die als Modifikation der alten Töpfer'schen Pumpe aufzufassen ist.

Die Quecksilberhöhe der neuen Pumpe wurde dadurch auf weniger als die halbe Barometerhöhe abgekürzt, daß auf das untere Niveau des Quecksilbers abwechselnd atmosphärischer Druck und durch eine Wasserstrahlpumpe verminderter¹⁾ Druck wirkt, wodurch einmal das Quecksilber in den Stiefel O hineingedrückt, das andere Mal herausgesaugt wird. Die automatische Umsteuerung wird bewirkt, indem eine kleine Quecksilbermenge in c von U abgezweigt ist und mit einem Gegengewicht abwechselnd durch eine einfache Hebelvorrichtung einen Dreiweghahn in Bewegung setzt.

Handhabung.

Anstellen: Bei a wird eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen und in Betrieb gesetzt, nach-

1) Dieses Prinzip wurde öfters angewandt s. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, und Stock, Berl. Berichte 38, 2182 (1905).