

die Anwendung von Wasser ausgeschlossen, um gefährliche Wasserstoffexplosionen durch Wasserzersetzung aususchließen. Jedenfalls haben verschiedene Feuerausbrüche in älteren, aus Holzkonstruktionen bestehenden Fabrikräumen, bei welchen die Feuerwehr Wasser zur Anwendung brachte, bewiesen, daß dadurch großer Schaden angerichtet wird. Durch die bisherigen Maßnahmen hat man bereits außerordentlich viel erreicht, und so steht zu hoffen, daß es baldigst gelingen wird, Explosionsvorgänge in den Aluminiumbronzefabriken völlig auszuschalten.

Experimente:

1. Grobe Aluminiumbronze brennt nicht.
2. Aluminiumschliff läßt sich durch ein brennendes Zündholz entzünden.
3. Aufspritzen von Wasser auf glimmenden Aluminiumschliff. Wasserstoffflammen.
4. Vorführung des Weberschen Zerstäubungsapparates.
5. Vorführung einer Aluminiumbronzestaubexplosion im Stockmeierschen Apparat.

Zur Schwefelbestimmung im Pyrit.

Mitteilung aus dem
Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.

Von M. DENNSTEDT und F. HASSLER.

(Eingeg. d. 30./7. 1906.)

Nach dem von Lunge und Stierlin an den VI. Internationalen Kongreß erstatteten Bericht über die Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen soll eine Aufklärung über die Differenzen, die bei den Analysen des internationalen Pyritmusters in den verschiedenen Laboratorien aufgetreten sind, noch jetzt nicht möglich sein, da die betreffenden Chemiker angeben, genau nach der Lunge'schen Vorschrift sich gerichtet zu haben.

Lunge selbst sagt, er habe sich überzeugt, daß im Endergebnis die Vorschrift von Hintz und Weber in der Tat den Schwefelgehalt im Pyrit am richtigsten angibt. Gefunden hatten diese 48,79%, d. h. genau dasselbe, was auch im Chemischen Staatslaboratorium durch Verbrennung gefunden worden ist, 48,69—48,86¹⁾.

Wir können daher Lunge's Meinung nur zustimmen, daß dies die richtige Zahl sei und es fragt sich nur noch, wie die übrigen, auch von Lunge selbst gefundenen zu niedrigen Zahlen zu erklären sind. Unsere Erklärung, daß beim Aufschließen des Pyrits mit Salpeter-Salzsäure in wechselnder Menge basische Sulfate entstehen können, wird von Lunge zurückgewiesen, weil selbst „ein ganz wenig geübter“ Chemiker den zarten, gelben Rückstand von basischem Ferrisulfat nicht mit unaufgeschlossener Gangart verwechseln könne.

Bekanntlich ist das von Lunge ausgewählte internationale Pyritmuster sehr leicht aufschließbar, trotzdem sind im Chemischen Staatslaboratorium von verschiedenen und nicht bloß „von ganz wenig geübten“ Chemikern nach der Lunge'schen Vorschrift fast nie ganz klare Lösungen erhalten worden.

¹⁾ Siehe diese Z. 18, 1563 (1905).

Wir haben die Lösungen, was an sich ja nicht nötig ist, doch stets von dem Ammonzusatz filtriert und den gut ausgewaschenen Rückstand auf dem Filter, der manchmal nur wenige Milligramme, manchmal etwas mehr betrug, auf Schwefelsäure geprüft. Er wurde zu dem Ende entweder mit Soda und Salpeter geschmolzen oder mit Sodälösung extrahiert oder endlich am besten im Sauerstoffstrom verbrannt; fast in allen Fällen wurde noch Schwefelsäure gefunden, und zwar bis 0,3% Schwefel entsprechend, das ist aber gerade die Menge, die Herrn Lunge noch fehlt, und über deren Verbleib er sich nicht Rechenschaft geben kann. Wir sind überzeugt, daß Herr Lunge, wenn er unsere Versuche nur wiederholen wollte, zu demselben Resultate gelangen wird.

Wir wollen, obwohl das eigentlich selbstverständlich ist, nicht unerwähnt lassen, daß man bei den geringen Mengen Baryumsulfat, um die es sich hier handelt, nach dem Zusatz des Chlorbaryums noch einige Stunden auf dem heißen Wasserbade und dann noch mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen lassen muß.

Wenn nun auch der bei der Analyse des internationalen Pyritmusters vorkommende Fehler an sich sehr gering und für die praktische Analyse ganz ohne Belang ist, so gibt es doch zahlreiche Pyrite, deren Aufschließen nicht so leicht gelingt, und die größere Mengen Rückstand liefern, bei denen dann der dadurch mögliche Fehler entsprechend größer werden kann.

Bedenkt man ferner, daß das Aufschließen mit Salpeter-Salzsäure eine sehr unangenehme und durch die unvermeidlichen Dämpfe belästigende Operation ist, die nebst dem Abdampfen, Filtrieren und Auswaschen verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nimmt, und dann doch noch nicht immer, wie gerade die Untersuchung des internationalen Pyritmusters durch anerkannte Analytiker beweist, ein absolut genaues Resultat gibt, so wird gewiß mancher gern diese Methode durch eine andere ersetzen, die diese Unannehmlichkeiten vermeidet.

Wir haben bereits früher gezeigt²⁾, daß die Verbrennung nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse im Sauerstoffstrom zu absolut genauen Resultaten führt. Im Hinblick auf die großen Vorzüge gegenüber der Lunge'schen Methode haben wir geglaubt, uns noch weiter mit dem Problem beschäftigen zu sollen, namentlich, um die Methode noch handlicher und vor allen Dingen weniger zeitraubend zu gestalten. Das ist dadurch gelungen, daß wir an Stelle der früher vorgeschlagenen beiderseits offenen Einsatzröhren nunmehr die doppelte Sauerstoffzuleitung³⁾ benutzen. Es hat sich gezeigt, daß man damit die Analyse derart beschleunigen kann, daß die eigentliche Verbrennung in einer halben Stunde beendet ist. Die Ausführung selbst, die für den, der die Methode der vereinfachten Elementaranalyse kennt, kaum einer Erläuterung bedarf, ist in der neuen Auflage der Anleitung⁴⁾ genau beschrieben worden. Hier wollen wir nur kurz erwähnen, daß die Absorption der

²⁾ Siehe diese Z. 18, 1562 (1905).

³⁾ Siehe diese Z. 19, 517 (1906).

⁴⁾ M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl. 1906, Hamburg, Otto Meissners Verlag.

Oxyde des Schwefels am besten durch in Schiffchen liegende calcinierte Soda geschieht, und daß der Rückstand einfach mit Sodalösung ausgekocht und diese der Hauptlösung zugefügt wird. Nur wenn der Pyrit bleihaltig ist, muß der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht werden, weil man sonst den an Blei gebundenen als nutzbaren Schwefel finden würde.

Da es sich im Rückstande immer nur um einen sehr geringen Teil des Gesamtschwefels handelt, so braucht dann das Ausfällen des Eisens nicht in so starker Verdünnung und das Auswaschen nicht so peinlich vorgenommen zu werden, wie bei Lunge. Das Ausspülen des Verbrennungs- und des Einsatzrohrs geschieht in wenigen Minuten, von dem Einsatzrohr braucht nur die Mündung etwa 1—2 cm mit Wasser abgespült zu werden, indem man diese zweimal je in ein wenig im Reagensglas befindliches Wasser taucht. Das Einsatzrohr wird dann mit Fließpapier abgewischt und ist sofort wieder für die nächste Verbrennung fertig. Das Verbrennungsrohr stellt man besser zum Abtropfen und Trocknen beiseite und hält sich, wenn man sofort eine zweite Analyse vorzunehmen hat, ein zweites Verbrennungsrohr bereit, das mit dem ersten abwechselnd benutzt wird.

Wenn man sich einmal für die Methode eingerichtet und eingeübt hat, wird man in der gleichen Zeit bei gleicher oder größerer Genauigkeit mindestens die doppelte Zahl Analysen fertigstellen, als nach L u n g e, man vermeidet dabei alle unangenehmen Operationen der L u n g e'schen Methode, vor allen Dingen die Belästigung durch die nitrosen Dämpfe; wer seine Lunge liebt, wird daher unbedingt die Verbrennung vorziehen.

Vakuumdestillierapparat für feste Stoffe.

Von Dr. HUGO HAEHN.

(Eingeg. d. 27./7. 1906.)

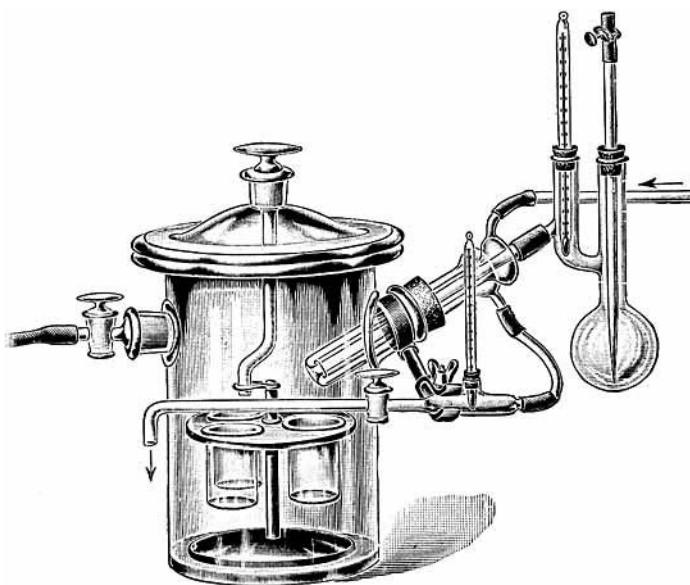
Destilliert man höher schmelzende Stoffe unter vermindertem Druck in E m e r y's¹⁾ Säbelkolben, so hat man verschiedene Schwierigkeiten, die recht lästig werden können, zu überwinden. So ist z. B. das Wechseln der Vorlage nur durch Unterbrechung des Vakuums möglich, oft kommt es dann auch vor, daß die Anschliffstelle zerspringt.

Diesen Übelständen geht man aus dem Wege, wenn man im Brühlschen²⁾ Apparate destilliert, nur muß man dafür Sorge tragen, daß das Absteige-

rohr des Fraktionierkolbens mit einer Heizvorrichtung umgeben wird. Ich führte einfach in den seitlichen Tubus des Rezipienten einen Kühler ein und verband denselben mittelst dickwandigen Gummischlauches mit dem kurzen, ca. 1 cm langen Absteigrohr eines Fraktionskolbens (vergl. Zeichnung). Durch angeheiztes Paraffinöl kann der Kühler, der hier als „Wärmer“ dient, auf den Schmelzpunkt der zu destillierenden Substanz erhitzt werden.

Man wählt zweckmäßig ein weites Absteigrohr am Fraktionierkolben, damit man den Kühler zum Teil in das Rohr hineinstecken kann, wodurch die nicht erwärmte Stelle zwischen Kolben und Kühler recht klein wird.

Das Paraffinöl wird in einem Metallgefäß erwärmt und durch den Kühler gehebert. Nachdem es den Apparat verlassen hat, fließt es durch ein mit einem Thermometer versehenes T-Rohr.



Bei der Destillation öffnet man zunächst den Glashahn am T-Rohr und läßt kaltes Paraffinöl durchlaufen. Dann erhitzt man das Reservoir, und wenn das Thermometer im Paraffinlauf den Schmelzpunkt der Substanz anzeigt, kann die eigentliche Destillation beginnen. Ist die Temperatur der Heizflüssigkeit nicht genügend hoch, so entstehen am Ende des Kühlers stalagmitenähnliche Gebilde.

Bei längerem Gebrauche wird der Gummistopfen im Tubus weich, weshalb der Kühler etwas in den Rezipienten hineingesogen wird. Um dies zu verhindern, bringt man zweckmäßig zwischen Gummistopfen und Glaswulst einen durchbohrten Korkstopfen. Die einzelnen Glasteile des Paraffinhebers werden durch kurze Druckschläuche verbunden.

Das Diphenyl, das bei 71° erstarrt, läßt sich z. B. ganz bequem in diesem Apparate fraktionieren. Ohne Heizvorrichtung des Destillierrohres wäre diese Operation unmöglich. Man kann mit der Temperatur der Heizflüssigkeit weit über 100° hinausgehen. Zimtsäure, die bei 133° schmilzt, wurde ohne Schwierigkeit destilliert.

¹⁾ Berl. Berichte **24**, 596 (1891).

²⁾ Berl. Berichte **21**, 3339 (1838).