

allein massive Elektroden in Betracht kämen²⁰⁾, scheint mir, z. B. nach den Mitteilungen von Paweck²¹⁾ und F. M. Perkin²²⁾, zurzeit ebenso wenig erwiesen, wie die allgemeine Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der sogenannten Schnellelektroanalysen überhaupt.

Im folgenden will ich die bei Benutzung von Drahtnetzkathoden und von ruhenden Sulfatlösungen als Elektrolyten im Dresdener Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie seit längerer Zeit, zum Teil seit Jahren, bewährten Verfahren zur elektroanalytischen Bestimmung von Nickel (Kobalt), Zink, Kadmium und Kupfer zusammenstellen. Ich folge dabei mehrfachen Anregungen von Fachgenossen und möchte zeigen, wie außerordentlich einfach auf dem von der Theorie als dem sichersten bezeichneten Wege mit geeigneten Hilfsmitteln diese Bestimmungen sich durchführen lassen.

Die hierbei benutzten Winkler'schen Drahtnetzkathoden vermögen im aufgerollten Zustande 50 qcm zu bedecken. Die Versuchsanordnung ist stets die, daß der Kathodenzylinder bis nahezu auf den Boden der Zelle in diese eingesetzt wird; in seiner Achse befindet sich die die Anode bildende Drahtspirale. Beide Elektroden werden an den Armen eines Classen'schen Elektrolysiergestelltes befestigt. Zur Aufnahme des Elektrolyten dient, wenn dieser etwa 100 ccm beträgt, ein zylindrischer Becher von 4,5 cm Durchmesser und etwa 10 cm Höhe. Bei erheblich größeren Mengen des Elektrolyten werden weitere, aber auch etwa 10 cm hohe Becher benutzt; gewöhnliche Trinkgläser können hier unter Umständen gute Dienste leisten.

(Schluß folgt.)

Bestimmung der Kohlensäure für sich oder in Gemischen mit anderen, durch Alkalilaugen absorbierbaren Gasen (Schwefelwasserstoff, Chlor).

Von G. LUNGE und A. RITTENER.

(Eingeg. d. 11./8. 1906.)

Der eine von uns hatte vor einer Reihe von Jahren mit einem Mitarbeiter¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in deren Salzen auf gasvolumetrischem Wege ausgearbeitet, die dann auch Anwendung auf die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl fand²⁾. Sie beruhte auf der Austreibung der Kohlensäure unter Beihilfe von Hitze, von luftverdünntem Raum und von Wasserstoff, der in der Flüssigkeit selbst mit Hilfe von Aluminium entwickelt wurde³⁾, und Bestimmung

der Kohlensäure in den in einem Lunge'schen Gasvolumeter über Quecksilber angesammelten Gasen mittels Absorption durch Natronlauge. Diese Methode hat sich, wenn man einmal den dazu nötigen Apparat angeschafft hat, als ungemein bequem, schnell ausführbar und dabei gerade auch in bezug auf Genauigkeit mit den besten sonst bekannten Methoden mindestens gleichberechtigt erwiesen. Unter anderem wird sie namentlich zur Bestimmung der Kohlensäure in Zementen sehr viel angewendet.

Diese Methode ist natürlich auch noch brauchbar, wenn neben Kohlensäure andere durch Natronlauge absorbierbare Gase vorhanden sind, falls zwei Bedingungen erfüllt werden, nämlich erstens daß diese anderen Gase für sich bestimmbar sind, zweitens, daß sie nicht mit dem Absperrungsquecksilber in Reaktion treten. Die letztere Bedingung verhindert von vornherein, daß die Methode in ihrer bisherigen Gestalt für Gase angewendet wird, die neben Kohlensäure z. B. noch Schwefelwasserstoff, Chlor oder Oxyde des Stickstoffs enthalten.

Wir haben nun die Methode von Lunge und Marchlewski, soweit es die Gasmessung betrifft, durch eine andere ersetzt, die nicht nur nicht mit dem eben erwähnten Mangel behaftet ist, weil dabei keine Quecksilberabsperzung vorkommt, sondern die auch mit viel einfacherer, weniger Raum einnehmender, bequemer zu handhabender und billigerer Apparatur arbeitet, wie sie aus den in jedem Laboratorium ohnehin vorhandenen Geräten zusammenstellbar ist. Wir glauben deshalb annehmen zu dürfen, daß sie jedenfalls zur Bestimmung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und von Kohlensäure und Chlor nebeneinander großen Nutzen stiften wird, daß sie aber auch für die Bestimmung der Kohlensäure für sich in deren Salzen sich einbürgern wird; vielleicht auch zu der des Kohlenstoffs im Eisen.

Der Apparat ist in umsteh. Fig. gezeigt, in der Zusammenstellung, wie sie zur Bestimmung von gebundener Kohlensäure angewendet wird. Soll ein fertig vorliegendes Gas untersucht werden, z. B. elektrolytisches Chlorgas, so läßt man es direkt in die Gasbürette A eintreten, nach bekannten Vorschriften der technischen Gasanalyse. Für die Bestimmung von gebundener Kohlensäure aber kombiniert man damit das von Lunge und Marchlewski angewendete ca. 30 ccm fassende Kölbchen B mit dem Trichterhahn C und der langen Kapillare D, die mit der Seitenkapillare des Doppelbohrungshahnes E der Gasbürette in Verbindung steht. D soll durchaus nicht über die Unterfläche des Kautschukstopfens herausragen. Hahn E (am besten von der von Greiner und Friedrichs eingeführten Form mit zwei Schrägbohrungen) muß natürlich dicht schließen und am besten mit ein wenig Hahnfett geschmiert sein. Man bringt in das Kölbchen B eine solche Menge von fester oder aufgelöster Substanz, daß sie nicht über 80 ccm CO₂ im Maximum abgeben kann, und dazu etwa 15 cm dünnsten Aluminiumdrahtes (0,17 mm Dicke), zu einer Spirale aufgewickelt. Wenn eine wässrige Lösung vorliegt, so kann man diese auch erst später durch C einführen. Man schließt B durch seinen Stopfen und verbindet D mit dem Hahn E der Bürette A. Diese ist eine

²⁰⁾ Vgl. A. Fischer u. R. J. Boddaert, Z. f. Elektrochem. 10, 946 (1904)..

²¹⁾ Elektrochem. Z. 1904.

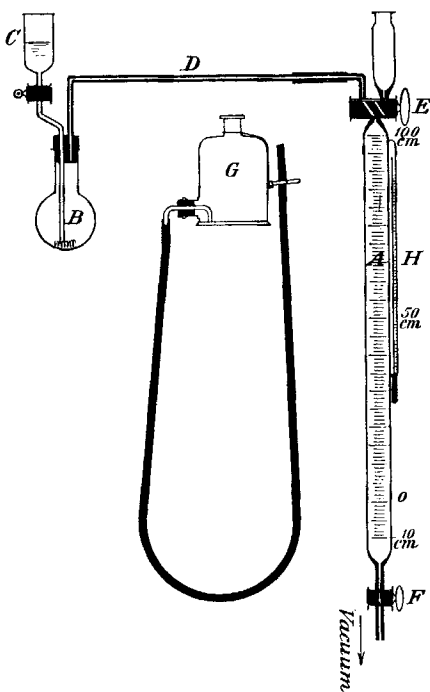
²²⁾ Chem. News 88, 102 (1903).

¹⁾ Lunge u. Marchlewski, diese Z. 4, 220 (1891); 6, 395 (1893).

²⁾ Dieselben, diese Z. 4, 412 (1891); Stahl u. Eisen 11, 666 (1891); 13, 655 (1893); 14, 624 (1894).

³⁾ Petterson.

gewöhnliche Buntebürette, geht also unter dem Hahne E von 100 cem bis 0°, dann wieder bis —10 und hat darunter noch einige Kubikzentimeter ungetheilten Raum bis zum unteren Hahn F. (Wir ziehen dies den Büretten vor, die zwischen zwei Hähnen genau 100 cem fassen sollen, was praktisch kaum genau durchzuführen ist; doch kann man natürlich auch solche anwenden.) Eine Niveauflasche G ist in bekannter Weise mit F zu verbinden; sie enthält als Sperrflüssigkeit eine gesättigte Kochsalzlösung. Zunächst stellt man aber diese Verbindung nicht her, sondern verbindet F mit einer Wasserstrahlpumpe, die man 2—3 Minuten gehen läßt, um den Apparatkomplex B-D-A zu evakuieren. Man schließt nun F und verbindet die Kapillare unter diesem Hahne mit der Flasche G. Durch vorsichtiges Öffnen von F läßt man jetzt ein wenig von der



Sperrflüssigkeit aus G durch F durchtreten, bis eben oberhalb des Hahnes F, also noch in den darüber befindlichen Kapillarraume von A. Dies geschieht, um des Dichthaltens des Hahnes F sicher zu sein.

Will man nun eine Lösung untersuchen, die sich noch nicht im Kölbchen B befindet so gießt man sie in den Trichter G, läßt sie durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes C in B eintreten, spült zwei- oder dreimal mit einigen Kubikzentimetern Wasser nach und läßt schließlich genügend Salzsäure eintreten, um das Carbonat zu zersetzen und das Aluminium aufzulösen. Hat man in B eine feste Substanz oder schon von vornherein eine Lösung, so wird auf dem eben beschriebenen Wege natürlich nur die Säure eingelassen. Jedenfalls geschieht das Einfließen der Säure nur Tropfen für Tropfen, um eine heftige Gasentwicklung zu vermeiden. Beim Nachlassen derselben erwärmt man

B, bis alles Aluminium aufgelöst ist, und bringt dann die Lösung zum Kochen, bis bei E sich Wassertropfen kondensieren. Nun schließt man E und läßt durch C Wasser eintreten, welches das Kölbchen B und die Kapillare D vollständig anfüllen wird. Sollten in dieser noch einige Gasbläschen zurückbleiben, so bringt man diese durch vorsichtiges Öffnen von E nach A hinüber. Jetzt nimmt man die Kapillare D von E ab und wartet, bis das Gas in A die äußere Lufttemperatur angenommen hat, wozu 20—25 Minuten meist genügen werden. Hierauf liest man das mit Kautschukringen angeschlossene, neben dem freien Gasraume befindliche Thermometer H ab, ebenso das Barometer, öffnet langsam den Hahn F, bis die Flüssigkeit in G und A das gleiche Niveau angenommen hat, schließt F und liest das Gasvolumen in der Bürette ab.

Selbstverständlich wird der Apparat nicht so aufgestellt, daß er den Sonnenstrahlen, einem kalten Luftzuge oder der direkten Einwirkung von Gasflammen oder Heizkörpern ausgesetzt ist. Bei der beschriebenen Art der Ablesung kann man (wie direkte Versuche gezeigt haben) völlig sicher sein, daß die Temperatur des Gases ebenso genau wie bei Anwendung eines Wassermantels bestimmt wird, und man erspart sich die großen Unbequemlichkeiten, die ein Wassermantel für das Schütteln und für die Ablesung mit sich bringt. Bei Abwesenheit desselben kann man das Gasvolumen in A ganz genau mittels einer G ö c k e l'schen Visierblende ablesen — viel genauer als dies bei Vorhandensein eines Mantels möglich ist, wo man ja keine solche Blende verwenden kann.

Die Löslichkeit des CO_2 in der Sperrflüssigkeit, die ohnehin gering ist, kann als Null betrachtet werden, wenn man ohne unnötigen Zeitverlust abliest, da das Gas nur mit einer ganz kleinen Oberfläche der Kochsalzlösung in Berührung ist und bis zu dem Zeitpunkte der Ablesung kein Schütteln geschieht.

Nun läßt man durch den Trichter und Hahn E eine Lösung von Ätznatron (1 Teil auf 2 Wasser) einfließen, ohne sich um den bei Verwendung von gewöhnlichem Kochsalz dadurch in A entstehenden Niederschlag von CaCO_3 zu kümmern. Man schließt E, schüttelt die Bürette zur Erleichterung der Absorption der Kohlensäure, stellt das Niveau durch die Flasche G ein, liest ab, läßt mehr Natronlauge eintreten und überzeugt sich, ob keine weitere Kontraktion des Gasvolumens mehr stattfindet.

Der Unterschied zwischen der ursprünglichen Ablesung (a) und der nach Absorption des CO_2 geschehenen (b) entspricht dem Volumen des CO_2 , das man in bekannter Weise auf 0° und 760 mm reduziert, am bequemsten durch die von einem von uns berechneten Tabellen, die z. B. in Lunge's „Taschenbuch für die Sodaindustrie“ 3. Aufl., 38 ff. und im Tabellenanhang zu den „Technisch-chemischen Untersuchungsmethoden“ (Tab. V, VI, VII) abgedruckt sind. Man muß natürlich dabei Rücksicht darauf nehmen, daß die Tension einer gesättigten Kochsalzlösung nicht so groß, wie die des Wassers ist; man kann sie für die gewöhnlichen Temperaturen = 80% von der des reinen Wassers annehmen, wird also z. B. für 18° statt 15 mm nur 12 mm setzen.

Was nun die Berechnung der Resultate betrifft, so würde man ganz merkwürdige Fehler begehen, wenn man die Volumina des CO_2 auf die Gewichte mit Hilfe der neuerdings für die vollkommenen Gase als maßgebend angenommenen Konstante 22 412 berechnen wollte. Vielmehr darf man, da CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr ein vollkommenes Gas ist, nur das wirklich experimentell gefundene Litergewicht anwenden. Die neuesten Bestimmungen der Dichte von CO_2 rühren her von Rayleigh = 1,529 09 und Leduc 1,528 74. (Landolt-Börnstein-Mayerhoff, S. 223). Wir nehmen als Mittel 1,528 92, woraus sich das Litergewicht 1,9765 ableitet, das ja von dem aus der Gaskonstante 22 412 berechneten = 1,9652 gar nicht unbedeutend abweicht. Wenn wir nun die auf Normalzustand berechneten Volumina mit a_1 und b_1 und das angewendete Gewicht Substanz mit n bezeichnen, so ist deren Prozentgehalt an CO_2 =

$$\frac{0,197\,65(a_1 - b_1)}{n}$$

Wir wollen gleich hier anführen, daß wir aus den gleichen Erwägungen das Litergewicht des Schwefelwasserstoffs (Dichte für Luft = 1 nach Leduc 1,1895) setzen: 1,5378 (nicht, wie aus der Gaskonstante zu errechnen = 1,523) und das des Chlors, in Übereinstimmung mit Treadwell und Christie (siehe diese Z. 18, 1934 [1905]) = 3,219 (aus der Gaskonstante würde 3,1666 folgen).

Bei der Untersuchung von Soda, von Bicarbonat oder von Lösungen geschieht die Gasentwicklung ganz regelmäßig. Bei Zement muß man vorsichtig verfahren; man verteilt ihn in einigen Kubikzentimeter Wasser und schüttelt während des Einlaufens der Säure, damit sich keine Klumpen bilden, welche noch nicht aufgeschlossene Teile einhüllen. Deshalb ist es in diesem Falle besser, für die Säure einen mit Glasstopfen verschlossenen Kugeltrichter anzuwenden.

Die stark alkalisch gewordene Sperrflüssigkeit läßt sich nicht wieder verwenden, was um so weniger ausmacht, als man dazu eine Lösung von gewöhnlichem (nicht chemisch reinem) Kochsalz nimmt, das wegen seines Gipsgehaltes mit der Natronlauge und Kohlensäure einen Niederschlag von Calciumcarbonat gibt.

Der Temperaturengleich ist nach 20 Minuten Warten genügend beendet, wie die folgenden Analysen sub C zeigen.

Man kann bei Anwendung einer gewöhnlichen Buntebürette so viel Substanz anwenden, daß sie 80 ccm CO_2 abgibt, was Raum für die trotz des Evakuierens zurückbleibende Luft und den durch das Aluminium entwickelten Wasserstoff läßt.

Beleganalysen.

- A. Ein Zement ergab in 5 Proben:
Lunge-Rittener 0,491—0,486—0,487
nach Lunge-Marchlewski 0,49—0,49% CO_2 .
- B. Ein Mergel ergab in 5 Proben:
nach Lunge-Rittener 13,31—13,27—13,33
nach Lunge-Marchlewski 13,30—13,44% CO_2
- C. Chemisch reine Soda enthält nach Theorie 41,47% CO_2 . Gefunden nach unserer Methode

nach 5 Min. Warten: 41,83 (also nicht ganz abgekühlt!), weiterhin:

nach 20 Minuten	41,53
„ 30 „	41,45
„ 20 „	41,51
„ 30 „	41,48
„ 15 „	41,48

(Für jede Bestimmung wurde so viel Substanz verwendet, daß 25—46 ccm Gas erhalten wurden; die Ablesung konnte mit Sicherheit bis auf 0,05 ccm gemacht werden).

D. Chemisch reines Natriumcarbonat, unter Verwendung einer Bürette mit Wassermantel. Gefunden: 41,24—41,08% CO_2 . Diese Zahlen sind nicht so gut, wie die bei ohne Wassermantel gefundenen. Der Grund davon ist, daß der durch den Wassermantel erreichte Vorteil der schnelleren und ganz sicheren Temperaturengleichung bei unserem Verfahren gegenüber der beschriebenen Arbeitsweise ohne Wassermantel nicht hervortritt, während die Nachteile bleiben, nämlich verlangsamte und kaum vollständige Absorption der Kohlensäure wegen der Unmöglichkeit eines gründlichen Schüttelns, sowie die Unmöglichkeit der Ablesung mittels einer Visierblende. Das könnte zwar durch Ablesung mittels eines Fernrohrs mit Fadenkreuz vermieden werden, was aber wohl für technische Laboratorien außer Betracht fällt. Man wird also weit besser ohne Wassermantel arbeiten.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nebeneinander.

Diese Aufgabe stellt sich 1. bei der Untersuchung von Sodarohlaugen usw., 2. bei der von Abgasen des Claus-Chance-Verfahrens usw. In beiden Fällen wird man das (bei Nr. 1 in dem oben beschriebenen Apparate entwickelte) Gas in eine Buntebürette leiten, ganz wie bei der Bestimmung von Kohlensäure für sich. Im vorliegenden Falle braucht man aber noch eine zweite Buntebürette, bei der man auch den nicht eingeteilten unteren Raum kennen muß. Man kann diesen sehr einfach ermitteln, indem man $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bis zum Teilstreiche 0 oder —10 der Bürette ansaugt, auslaufen läßt, nachwäscht und mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert. Bei den späteren Ablesungen wird also dieser Raum immer mit verrechnet. Man muß auch den Inhalt der oberen Kapillaren der Büretten I und II kennen und ermittelt ihn am besten durch Anfüllen mit Quecksilber und Wägen desselben. Wenn die Bürette I die Temperatur des Raumes angenommen hat, so saugt man durch die obere Hahnkapillare in die (vorher sorgfältig getrocknete) Bürette II so viel $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung ein, daß ihr Volum zunächst mindestens die Hälfte des in Bürette I enthaltenen Gasvolumens ausmacht und außerdem so viel mehr, als den in diesem Gasvolum enthaltenen H_2S zu oxydieren vermag. Man verbindet die oberen Kapillaren der beiden Büretten (Glas an Glas) durch einen dicken Kautschukschlauch und öffnet beide Hähne der Bürette II, während der obere Hahn von Bürette I geschlossen bleibt. Wenn dabei ein wenig Jodlösung ausfließt, so tut dies nichts. Nun öffnet man den unteren Hahn der Bürette I, bringt das Gas auf Atmosphären-

druck und liest den Stand der Flüssigkeit ab (b). Dann hebt man die Niveauflasche, öffnet den oberen Hahn von I und stellt so zwischen I und II die Verbindung her. Das Gas tritt von I nach II hinüber, und eine entsprechende Menge Jodlösung fließt unten bei II ab, die, wie die Beobachtung gezeigt hat ganz unverändert ist und deshalb wieder als frisch gebraucht werden kann, obwohl oben auf die Lösung in II schon der H_2S einwirkte.

Diese Lösung zählt also beim späteren Titrieren nicht mit. Wenn etwa die Hälfte des Gases aus I nach II hinübergetreten ist, so schließt man die Hähne und liest den Flüssigkeitsstand in I nach Einstellen der Niveauflasche beim Atmosphärendruck ab (d). Wir wissen also, wieviel Gas nach II hinübergetreten ist. In I absorbiert man $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$, wie früher die CO_2 allein, durch Ätznatron und liest ab (e). In II liest man das darin gebliebene Volumen Jodlösung (f) ab (das wie oben abgelassene zählt ja für die Titration nicht mit; wohl aber muß man, wie oben angegeben, beim Ablesen den unter dem Teilstrich O vorhandenen Raum mitzählen) und schüttelt, um den H_2S zu oxydieren. Sollte die Jodlösung ganz entfärbt werden, so saugt man, da ja jetzt teilweises Vakuum vorhanden ist, mehr Jodlösung ein. Nun läßt man die teilweise verbrauchte Jodlösung aus II in einen Erlenmeyerkolben ablaufen, wäscht nach und ermittelt das zum Rücktitrieren nötige Volumen von $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung (g). Sollten sich Klumpen von Schwefel bilden, die Jod zurückhalten, so entfernt man sie mittels eines Eisendrahtes aus der Bürette, extrahiert das Jod durch Schwefelkohlenstoff, titriert das darin enthaltene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat und fügt diese Zahl zu g hinzu. Die Berechnung geschieht wie folgt. Wir haben vier Gasvolumina: $100 - b$, $d - b$, $e - d$, $100 - d$. Da $(100 - d) = (100 - b) - (d - b)$, so braucht man nur die drei ersten Volumina auf 0° und 760 mm zu reduzieren. $d - b$ ist das Volumen, in dem wir H_2S bestimmen; wir müssen hiervon das Volumen der oberen Kapillaren der beiden Büretten abziehen. Nach Abzug dieses Volumens und Reduktion auf Normalzustand erhalten wir die korrigierten Volumina, die wir weiterhin mit denselben Buchstaben bezeichnen, wie vorher die unkorrigierten. $(d - b)$ ccm Gas haben also $(f - g)$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht; also braucht das Gesamtvolumen des aus a Gramm Substanz entwickelten Gases, nämlich $(100 - b)$ ccm:

$$\frac{(100 - b)(f - g)}{d - b} \text{ ccm Jodlösung} = k \text{ ccm.}$$

Nun entspricht

20 000 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung 1 Mol. = 34,06 g H_2S und

$$k \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. Jodlösung} = \frac{k \times 34,06}{20\,000} \text{ g } \text{H}_2\text{S}$$

$$\text{oder } \frac{k \times 22\,160}{20\,000} \text{ ccm } \text{H}_2\text{S} = m.$$

(Die Zahl 22 160 bedeutet die ccm, welche ein Mol H_2S wirklich einnimmt, also berechnet aus der beobachteten Dichte des $\text{H}_2\text{S} = 1,5378$ für Luft = 1, die allein hier in Frage kommen kann; vgl. unten bei Chlor). Ferner ist k ccm

$$= \frac{k \times 79,11}{20\,000} \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$(100 - d)$ ccm Gas enthalten $(e - d)$ ccm $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Die aus a g Substanz im ganzen entwickelten $(100 - b)$ ccm Gas enthalten

$$\frac{(e - d)(100 - b)}{100 - d} = l \text{ ccm } \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}.$$

Dieselben $(100 - b)$ ccm Gas enthalten

$$\frac{k \times 22\,160}{20\,000} = m \text{ ccm } \text{H}_2\text{S}.$$

Also enthalten $(100 - b)$ ccm Gas, d. h. a g Substanz: $(l - m)$ ccm CO_2

$$\text{oder } \frac{(l - m) 1,9765}{1000} \text{ g } \text{CO}_2$$

$$\text{oder } \frac{(l - m) 1,9765 \times 106,10}{1000 \times 44} \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Bemerkungen.

1. Wenn man es nur mit H_2S zu tun hat, so arbeitet man entweder ganz wie bei CO_2 allein, oder aber wie eben beschrieben; die durch Titration und gasvolumetrisch erhaltenen Resultate sollen gleich sein.

2. Im Falle von Gasanalysen (z. B. Abgasen des Claus-Chanceverfahrens) läßt man das Gas durch die zwei Büretten I und II hintereinander streichen. In I bestimmt man $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ zusammen unter Anwendung der Niveauflasche. In II, die ganz mit Gas erfüllt ist (ihr Gesamtvolum einschließlich des ungeteilten Raumes ist ja bekannt) läßt man durch den oberen Trichter $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung einfließen, schüttelt, läßt mehr einfließen, bis Jod im Überschuß ist, liest das in der Bürette enthaltene Volumen Lösung ab und titriert mit Thiosulfat zurück. Da 20 000 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bei Zimmertemperatur mehr als 23 000 ccm H_2S entspricht, so wird das entstehende Vakuum stets hinreichen, um genügend Jodlösung eintreten zu lassen.

Beispiele.

A. Lösung von reinem Schwefelnatrium. 5 ccm davon brauchen 17,71 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure; in 100 ccm ist also 1,633 g Na. 5 ccm der Lösung geben 40,8 ccm Gas. Von diesem wird übergeführt in Bürette II 21,1 ccm. Diese brauchen 17,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod. also die sämtlichen 40,8 des Gases: 33,7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod, was für 100 ccm der Lösung 1,080 g S ergibt. Die in Bürette I zurückgebliebenen 19,7 ccm Gas ergeben 18,3 ccm H_2S (durch Absorption mit Natronlauge) also die ursprünglichen

$$40,8 \text{ ccm Gas: } 37,9 \text{ ccm } \text{H}_2\text{S, d. h.} \\ 100 \text{ ccm der Lösung} = 1,096 \text{ g S.}$$

Demnach hatte die Bestimmung durch Jodtitrierung 1,080, diejenige durch Absorption mit NaOH 1,096 gezeigt, was jedenfalls von einem kleinen Gehalt von Na_2CO_3 im Schwefelnatrium herrührt.

Bei einem Versuche mit einer anderen Lösung von Schwefelnatrium wurde durch Titrieren mit Jodlösung 0,0543 g S, durch Absorption 0,0544, durch Oxydation und Füllen des Sulfats mit Benzidinchlorhydrat 0,0536 g S gefunden.

B. Gemischte Lösungen von Schwefelnatrium und Natriumcarbonat von bekannter Zusammensetzung.

a)	Angewendet Na_2S	1,35	gefunden	1,34
	„ Na_2CO_3	1,82	„	1,84
b)	„ Na_2S	0,25	„	0,27
	„ Na_2CO_3	3,29	„	3,27
c)	„ Na_2S	2,46	„	2,45
	„ Na_2CO_3	0,33	„	0,37

Die Methode gibt also ganz genügende Resultate, sowohl wenn viel Sulfid mit wenig Carbonat, als wenn wenig Sulfid mit viel Carbonat, oder beide in annähernd gleichen Mengen vorhanden sind.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß man die zweite Bürette ersparen könne, indem man in der ersten $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ zusammen durch Natronlauge absorbiert, die Flüssigkeit abläßt, durch Essigsäure neutralisiert und darin durch Jodlösung das Sulfid bestimmt. Viele in dieser Richtung angestellte Versuche haben aber keine brauchbaren Resultate ergeben. Die Übereinstimmung zwischen der jodometrischen und der absorptiometrischen Bestimmung des H_2S war immer eine ganz ungenügende. Wir sind deshalb für diesen Fall bei der Kombination zweier Büretten in der beschriebenen Weise stehen geblieben.

Besondere Versuche haben gezeigt, daß bei unserem Verfahren die Löslichkeit des H_2S in der Kochsalzsperrflüssigkeit einen Fehler von verschwindend kleinem Betrage ausmacht, selbst wenn, was ganz unnötig ist, zwischen der ersten Ablesung *b* und der zweiten *d* mehrere Minuten verstreichen.

Bestimmung von Chlor und Kohlensäure nebeneinander.

Dies kann in Frage kommen 1. bei festen Körpern (Chlorkalk) oder 2. bei Lösungen (Bleichflüssigkeiten) oder 3. bei Gasen (elektrolytisch Chlor). Die Fälle 1. und 2. werden in gleicher Weise behandelt. In allen Fällen braucht man hier nur eine Buntebürette (A).

Man verwendet auch hier den erwähnten Apparat. Man setzt also im Kölbchen B das Chlor und die Kohlensäure durch Einlassen von Säure aus C in Freiheit und führt alles ganz wie im Anfange dieser Mitteilung beschrieben aus; nur darf man zur Austreibung des Gasrestes kein Aluminium verwenden, sondern läßt statt dessen am Schluß 2 oder 3 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung durch C einfließen und erwärmt zum Kochen, so daß sich Sauerstoff entwickelt. Allerdings wird dabei auch etwas Chlorat gebildet, das nicht wieder völlig zersetzt wird. Aber da das Hypochloritchlor in allen Fällen schon vorher durch Titrieren nach Penot ermittelt wird, und es nur auf das CO_2 ankommt, so schadet dies nichts. Das Gas findet sich also in der Bürette A vor, wo sein Volumen = *b* nach mindestens 20 Minuten Abkühlung durch Einstellen der Niveauflasche G gemessen wird. Man soll übrigens nur so viel Substanz anwenden, daß man nicht über 50–60 ccm Gas erhält. Man bringt nun in den Bürettentrichter einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Arsen-

lösung = *d* ccm, öffnet den Hahn E und läßt die Lösung langsam nach A eintreten, wo sie sich, wegen des großen Unterschiedes im spez. Gew. fast unvermischt auf die Sperrflüssigkeit (konz. Kochsalzlösung) auflagert. Man wäscht den Trichter noch zwei- bis dreimal mit wenigen Kubikzentimetern Wasser nach, die also sämtlich nach A hineinfließen. Nun schließt man die Verbindung mit der Niveauflasche durch den Hahn F ab. Jetzt läßt man durch den oberen Hahn E eine 30%ige Lösung von Ätznatron einlaufen, schließt E, schüttelt die Bürette nun und läßt mehr Natronlauge eintreten, solange sie noch einlaufen will. Auf diesem Wege kann man leicht so arbeiten, daß nur ganz wenig Lauge im Trichter bleibt, und deren Druck zu vernachlässigen ist. Man liest nun den Stand der Bürette ab = *c*, und *c* — *b* (nach Reduktion auf 0° und 760 mm = *c*₁ — *b*₁) zeigt nun die absorbierten Kubikzentimeter $\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$ an. Die vielen nach diesem Verfahren angestellten Versuche haben gezeigt, daß bei dieser Art der Operation keine merkliche Menge von Chlorat gebildet wird, da das Chlor augenscheinlich schon vor Eintreten der Natronlauge durch die Arsenlösung gebunden wird.

Nachdem die Ablesung *c* geschehen ist, läßt man den Inhalt der Bürette in einen Erlensmeyerkolben auslaufen, wäscht zwei- oder dreimal mit Wasser nach, säuert mit Salzsäure an, setzt Natriumbicarbonat bis zu dessen Vorwalten zu und titriert den Überschuß der Arsenlösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zurück; die von letzterer verbrauchten Kubikzentimeter nennen wir *e*.

Wenn man nicht mehr als 50–60 ccm Gas hatte, so braucht man nur die Bürettenflüssigkeit zu titrieren, da von der Arsenlösung bei dem oben beschriebenen Verfahren dann nichts in die Sperrflüssigkeit gelangen wird. Hatte man aber mehr Gas, so könnte doch etwas Arsenlösung in die durch F abgeschlossene Sperrflüssigkeit gelangt sein, und man müßte auch diese mit titrieren, was immerhin mehr Umstände macht und eine jedemale Erneuerung bedingt.

Die Ausrechnung beruht auf folgender Basis. Bei Zugrundelegung der wirklichen (beobachteten) Gasdichte des Chlors⁴⁾ entsprechen 20 000 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Arsenlösung 22 030 ccm Cl_2 . Folglich haben

$$\text{wir} = \frac{22\,030}{20\,000} \times (d - e) \text{ ccm Chlor in der Bürette,}$$

und daneben:

$$(c_1 - b_1) - \frac{22\,030}{20\,000} \times (d - e) \text{ ccm CO}_2.$$

Belege.

Zu einer Chlorkalklösung wurden genau bekannte Mengen von Natriumcarbonatlösung zugegeben und nach der beschriebenen Methode die Menge des CO_2 bestimmt, die gleichzeitig aus der bekannten Menge des Na_2CO_3 auf Kubikzentimeter berechnet worden war.

⁴⁾ Wie große Fehler man macht, wenn man statt dieser den aus der Gaskonstante für vollkommenes Gas berechneten Wert einsetzt, haben Treadwell u. Christie gezeigt (diese Z. 18, 1934 (1905)).

a)	Angewendet	3,71	gefunden	3,71	ccm CO ₂
b)	„	5,74	„	5,85	„ „
c)	„	2,94	„	2,91	„ „
d)	„	1,47	„	1,46	„ „
e)	„	3,42	„	3,50	„ „

Die Methode ist also sehr gut. Sie läßt sich natürlich ganz ebenso auf elektrolytisches Chlor anwenden, das man in bekannter Weise in die Bürette einführt und mittels der Niveauflasche darin abmißt, worauf dann genau wie oben darin Chlor neben Kohlensäure bestimmt wird.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, Juli 1906.

Zur Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 1./10. 1906.)

In dieser Z. 19, 1668 (1906) findet sich eine Mitteilung: „Zur Schwefelbestimmung im Pyrit“, von **Dennstedt & Haßler**, die mit einem Kalauer der ödesten Art schließt, nämlich einem auf den Namen des Gegners gemachten Wortwitzchen, das noch dazu an den Haaren herbeigezogen werden mußte, da es nur unter der grotesken Voraussetzung stimmt, daß man Aufschließungen mit Königswasser auf dem gewöhnlichen Arbeitstische offen vornehme. Das Urteil über den Geschmack eines solchen Tones in einer wissenschaftlichen Zeitschrift überlasse ich natürlich ganz und gar deren Lesern. Auch fällt es mir nicht ein, mit jenen Herren über die mir mehr als zweifelhaft vor kommende Behauptung zu streiten, daß man nach ihrer Methode gegenüber der meinigen Zeit erspare, geschweige denn, daß man in der gleichen Zeit die doppelte Zahl von Analysen anstellen könne. Auch darüber will ich nicht reden, daß der Versuch jener Herren, die gewöhnlich mit meinem Namen bezeichnete und nunmehr in allen Einzelheiten von einer großen Anzahl von Chemikern der Hauptländer vereinbarte Methode zur Pyritanalyse durch die ihrige zu verdrängen, der Lage der Sache nach keinerlei Nutzen, sondern nur Verwirrung und Schaden im Pyrithandel anrichten kann. Aber dagegen muß ich mich denn doch bestimmt verwahren, daß sie eine ungehörige Reklame für ihr Verfahren durch direkte Entstellung von Tatsachen zu machen versuchen. Ich muß also folgendes konstatieren:

1. **Dennstedt und Haßler** stellen die Sachlage so hin, als ob noch heute, nachdem alle Umstände bei der Pyritanalyse nach **Lunge** durch die Arbeiten von **Hintz und Weber** einerseits, die von **Lunge und Stierlin**¹⁾ andererseits ausgeführten Arbeiten aufgeklärt worden sind, Abweichungen bis 0,3% im Schwefelgehalt, wie sie früher unter verschiedenen Beobachtern auftraten, als leicht vorkommend anzusehen seien. Dazu

haben sie nicht das mindeste Recht, nachdem ich auf Grund meiner Erfahrungen erklären konnte²⁾, daß jetzt die Abweichungen 0,1% nicht übersteigen können, was doch wahrlich allen Anforderungen entspricht. Kommen denn etwa **Dennstedt** und **Haßler** weiter als dies?

2. **Dennstedt und Haßler** wollen die Sache sogar so wenden, als ob jene 0,3% mir „fehlten“, und ich mir „über deren Verbleib keine Rechenschaft geben könne“, während sie behaupten, die 0,3% steckten in von mir übersehenen schwefelhaltigen Aufschließungsrückständen oder in basischem Ferrisulfat (oder beiden), was ich für mich und für alle meine Mitarbeiter als völlig ausgeschlossen erklärt habe und noch heute erkläre. Leute, die so etwas übersehen können, sind nicht zu Mitgliedern, geschweige denn Vorsitzenden der Internationalen Analysenkommission gewählt worden. Für ihre, hiermit also direkt als falsch zurückweisende Behauptung, jene 0,3% seien von mir übersehen worden, geben **Dennstedt** und **Haßler** keinerlei Zahlenbelege. Wohl aber ver raten sie die Unstichhaltigkeit ihrer Argumente unwillkürlich selbst, indem sie angeben, sie hätten den Rückstand von der Aufschließung „entweder mit Soda und Salpeter geschmolzen oder mit Soda-lösung extrahiert oder endlich am besten im Sauerstoffstrom verbrannt“ und „fast in allen Fällen“ noch Schwefelsäure gefunden, bis 0,3% Schwefel entsprechend. Ich will davon absehen, daß bei so minimen Mengen unbedingt stets genaue Kontrollversuche mit den verwendeten Reagenzien ausgeführt werden müssen, wovon wir kein Wort hören. Aber wie konnten die Herren vergessen, daß sowohl nach der **Lungeschen**, wie nach der **Dennstedtschen** Verbrennungsmethode nur der „nutzbare“ Schwefel bestimmt wird (was sie ja selbst in dieser Z. 18, 1563 (1905) betont haben!), während sie nach obigem bei einigen ihrer, im einzelnen gar nicht beschriebenen Versuche, durch das Schmelzen mit Soda und Salpeter doch den „Gesamt-schwefel“ bekommen!

3. Während es sonst üblich und von mir und meinen Mitarbeitern stets eingehalten worden ist, die Berichte über Analysenmethoden derart abzufassen, daß der Leser über die Genauigkeit der Arbeit ein Urteil gewinnen kann, muten uns die Herren **Dennstedt** und **Haßler** zu, ausschließlich auf ihr „ipse dixit“ hin zu glauben, daß ihre Verbrennungsmethode die beste, wenn nicht gar die einzig gute sei. Zwar sagen sie jetzt (S. 1668), sie hätten bereits früher (diese Z. 18, 1562 [1905]) gezeigt, „daß die Verbrennung nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse im Sauerstoffstrom zu absolut genaueren Resultaten führt“. Aber diese Behauptung steht im schroffen Widerspruch mit den Tatsachen. In jenem Aufsatz vom September 1905 beschäftigten sich **Dennstedt** und **Haßler** zunächst ausführlich mit der „**Lungeschen** Methode“, an der sie glaubten, den Fehler entdeckt zu haben, daß beim Aufschließen des Pyrits basisches Ferrisulfat entstehen könne, dessen Schwefel nicht in Lösung gehe, wenn man nach der Vorschrift 1 ccm konz. Salzsäure und zugleich schon 100 ccm heißes Wasser zusetze. Man könne aber diesen Fehler ver-

1) Diese Z. 18, 1921 (1905).

2) Diese Z. 18, 1656 (1905).