

den 6^{fig}er Säure aus meinen eingebauten Pfannen, können vorteilhaft noch Verwendung finden zum Verdampfen und Einengen von Lösungen, Herstellung von destilliertem Wasser, Trocknen von Produkten und dgl. m. Ich selbst benutzte sie seinerzeit zur Gewinnung von Eisensulfat.

Sollten meine Erfahrungen und Vorschläge für ganz große Betriebe, besonders bei Intensivbetrieb, als zu störend oder geringwertig angesehen werden, so bliebe immer noch die Möglichkeit, die verlorene Wärme hier in elektrische Energie umzusetzen, z. B. durch die Abwärmelektromaschine. Schließlich wäre noch zu empfehlen, die große Hitze der aus dem Rösten kommenden Abbrände von Pyriten und besonders auch von Blenden als Erzeuger von Heißluft oder -wasser ins Auge zu fassen.

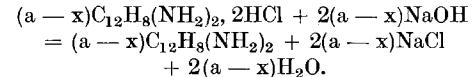
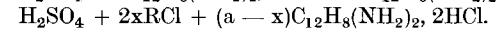
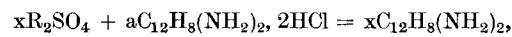
Damit würde ich meine heutigen Ausführungen für beendigt erachten, wenn mir nicht noch ein Punkt betonenswert erscheinen müßte. Ich möchte nämlich nur dann eine Ausnutzung verlorener Wärme in der erwähnten Richtung empfohlen haben, falls durch Reservekanäle, -leitungen, -apparate, die, wenn irgend möglich, automatisch funktionieren, jegliche wesentliche Betriebsstörung ausgeschlossen erscheint. Das ist eigentlich selbstverständlich und bei gutem Willen und einiger Intelligenz mit den heutigen Mitteln der Technik leicht zu erreichen.

zu einer gasanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure³⁾.

W. Müller nahm den Gedanken von Vabell, die Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin abzuscheiden und zu bestimmen, wieder auf und zeigte⁴⁾, daß — dem Massenwirkungsgesetz entsprechend — die Löslichkeit des Benzidinsulfates in Benzidin enthaltenden Lösungen bedeutend kleiner ist, als in reinem Wasser, und auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffssäure eine nahezu quantitative Abscheidung der Schwefelsäure möglich ist.

Die von ihm angegebene Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure beruht darauf, daß die betreffende neutrale Lösung mit einer gemessenen Menge überschüssigen Benzidinchlorhydrats von bekanntem Säuretiter gefällt und die nach der Ausfällung in der Lösung verbliebene Menge Benzidinchlorhydrat durch Titration mit Alkali ermittelt wird. Die Differenz zwischen dem Säuretiter der Benzidinlösung und demjenigen des Filtrates entspricht dann der als Benzidinsulfat gefallten Schwefelsäure.

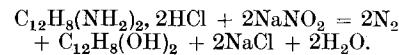
Dem Verfahren liegen also die Reaktionen zugrunde:



Diese Methode setzt absolut neutrale Lösungen voraus, hat also zur Bedingung, daß freie Säure oder saure Salze zuerst neutralisiert werden. Da sich aber Lösungen von Aluminium-, Eisen-, Zinksalzen usw. nicht neutral einstellen lassen, müssen in solchen Fällen vor der Abscheidung der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat die Hydroxyde zunächst ausgefällt werden.

W. Müller hat des weiteren ermittelt, daß bei der Fällung in der Kälte die Adsorption des Benzidinchlorhydrates durch das Sulfat ziemlich beträchtlich ist. Dieser Umstand würde zur Folge haben, daß im Filtrat zu wenig Benzidinchlorhydrat gefunden, der Gehalt an Schwefelsäure also zu hoch ermittelt werden würde. Um dies zu verhüten,

³⁾ Es wird eine Benzidinlösung, deren Wert gegen H_2SO_4 bekannt ist, im Überschuß zu der Lösung des Sulfates gegeben, der Niederschlag abfiltriert und ein aliquoter Teil des Filtrates diaziotiert.



Der Stickstoff wird gemessen und so der Überschuß der zugesetzten Benzidinlösung, also auch das zur Umsetzung der Schwefelsäure verbrauchte Volumen ermittelt.

Die von Couturier angeführten Resultate stimmen meist mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen, doch kommen auch Differenzen bis zu 2,5% vor.

Die spätere Entwicklung der maßanalytischen Bestimmungsart läßt diesem Vorschlag nur noch historische Bedeutung zukommen, doch wird er hier erwähnt, weil er unseres Wissens sonst nicht in die Journalliteratur übergegangen ist und immerhin Interesse verdient.

⁴⁾ Berl. Berichte 35, 1587 (1902).

Über die Bestimmung der Schwefelsäure durch Benzidin.

Von CARL FRIEDEMIR und OTTO NYDEGGER.

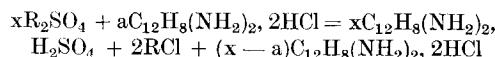
(Aus dem anorganischen Laboratorium
der Universität Bern.)

(Eingeg. d. 2./8. 1906.)

Zahlreiche ältere Vorschläge zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure haben keine Bedeutung erlangt, teils, weil sie zu komplizierte sind, teils weil die Methoden zu große Fehlerquellen einschließen und keinerlei Vorzüge vor dem gravimetrischen Verfahren der Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat besitzen.

Eine um so größere Bedeutung, auch für die Praxis, und vielleicht gerade in erster Linie für diese, scheint der sogen. Benzidinmethode zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure zuzukommen. Bei derselben wird nicht, wie bei den älteren Verfahren, ein Metallsalz, sondern Benzidin zur Abscheidung der Säure benutzt, welches, eine schwache Basis, mit starken Säuren beständige Salze bildet, von welchen sich das Sulfat durch geringe Löslichkeit in besonders Chlorwasserstoff enthaltendem Wasser auszeichnet.

Vabell¹⁾ hielt die Löslichkeit des Benzidinsulfates für eine zu große, um dasselbe als Abscheidungsform der Schwefelsäure zu benutzen, doch zeigte bereits Couturier²⁾, daß dem nicht so ist, und benutzte die Reaktion



¹⁾ Z. anal. Chem. 35, 163 (1896).

²⁾ Dissertation Tübingen 1897.

führt er die Fällung in der Wärme aus und filtriert nach dem Erkalten.

Raschig zeigte⁵⁾, daß bei Anwendung schwächerer Benzidinchlorhydratlösungen und eines größeren Reaktionsvolumens der Fehler der Adsorption beim Fällen in der Kälte nicht auftritt, so daß man in der Kälte arbeiten kann, was unter Umständen von Wert sein könne. Er vermeidet ferner die vorhergehende Neutralisation, indem er den aus saurer Lösung gefällten Niederschlag von Benzidinsulfat abfiltriert, mit wenig Wasser auswäscht, in Wasser mit dem Filter aufschwemmt und mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator in der Wärme titriert.

Nach diesem Verfahren kann die Schwefelsäure im Säuregemischen und sauren Metallsalzen, wie Kupfervitriol usw., direkt bestimmt werden, während die Methode von Müller, wie erwähnt, die Ausfällung derjenigen Basen erfordert, deren Salze sich nicht neutral einstellen lassen. Das Verfahren von Raschig hat ferner den Vorteil, daß auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, die ja in das Filtrat übergehen, in der schwefelsäurehaltigen Lösung Phenolphthalein als Indikator verwendet werden kann.

Dagegen findet Raschig, daß die Methode bei Gegenwart von Ferrisalzen versagt; er schreibt: „Offenbar geht in diesen Fällen wohl alle Schwefelsäure in den Niederschlag über, aber dieser besteht nicht mehr aus reinem Benzidinsulfat, sondern enthält Eisen in einer Form, welche die scharfe Titration des Benzidinsulfates verhindert. Der Niederschlag sieht auch schon ganz anders aus, wie gewöhnlich, mißfarben und etwas glänzend.“

Aus diesem Grunde erscheint ihm die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit ausgeschlossen, falls das Eisen nicht vorher reduziert oder mit Ammoniak gefällt wird.

W. Müller hält⁶⁾ die Ausführung des Raschig'schen Verfahrens für unangenehmer und zeitraubender als die von ihm empfohlene Titration der klaren Flüssigkeit und gibt des weiteren an, daß durch Anwendung geeigneter Reaktionsvolumina und einer Benzidinchlorhydratlösung von bestimmter Stärke das Arbeiten in der Kälte bei seiner Methode gleichfalls möglich sei. Er bestimmt ferner die Löslichkeit des Benzidinsulfates in reinem Wasser und schließt aus den erhaltenen Werten, daß durch das Auswaschen des Benzidinsulfates zu große Verluste entstehen, so daß die Resultate zu niedrig ausfallen müssen.

Demgegenüber stellt Raschig fest⁷⁾, daß bei Innehaltung zweckmäßiger Fällungs-, Filtrations- und Titrationsmethoden die von ihm vorgeschlagene Arbeitsweise zu befriedigenden Resultaten führt, und gibt eine genaue Beschreibung seines Verfahrens. —

Nähere Angaben über die bei der Methode von W. Müller innezu haltenden Bedingungen werden von Dürkess⁸⁾ gemacht. Es werden da-

selbst die Methoden zur Schwefelsäurebestimmung in Ammoniumsulfat, Kalialaun, Zinksulfat, Ferroammoniumsulfat und Manganosulfat beschrieben. —

v. Knorre hat sich⁹⁾ mit einer Prüfung der Methode von Raschig, insbesondere im Hinblick auf deren Anwendbarkeit zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten, beschäftigt. Auf die Resultate dieser Arbeit wird im Teil II dieser Studie zurückzukommen sein. —

Für die maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin in Abwesenheit größerer Mengen von Ferrisalzen kommen demnach zwei Verfahren in Betracht.

1. Methode von W. Müller: Fällung der neutralen, event. von Metallen durch Fällung mit Ammoniak befreiten Sulfatlösungen mit einer Benzidinchlorhydratlösung von bekanntem Säuretitrat, Abfiltrieren des Benzidinsulfates und Rücktitration des Filtrates mit Normalalkali und Phenolphthalein oder Luteol als Indikator.

2. Methode von Raschig: Fällung der neutralen oder sauren Sulfatlösung mit Benzidinchlorhydratlösung, Abfiltrieren und Auswaschen des Benzidinsulfates und Titration desselben mit Normalalkali.

Die Methode von Raschig ist eine direkte Bestimmungsmethode und hat augenscheinlich den großen Vorteil vor der Müller'schen für sich, daß die Lösungen nicht erst genau neutral eingestellt, und somit niemals Basen ausgefällt werden müssen sen¹⁰⁾.

Demgemäß erscheint sie ganz besonders für die Anwendung in der Technik geeignet, welcher Umstand für uns die Veranlassung war, sie einer eingehenden experimentellen Prüfung zu unterziehen.

I. Bestimmung der Schwefelsäure in eisenfreien Lösungen.

Bei der Abscheidung der Schwefelsäure mittels Benzidin können bei den geschilderten Arbeitsweisen von Müller und Raschig zwei Fehler auftreten; sie sind bedingt:

1. durch die Löslichkeit des Benzidinsulfates, die auch durch einen großen Überschuß von Benzidinchlorhydrat nicht ganz aufgehoben werden kann.

2. durch die Adsorption von Benzidinchlorhydrat im Benzidinsulfat.

Diese Fehler beeinflussen das Resultat in entgegengesetztem Sinne, können sich aber ganz oder teilweise kompensieren.

Untersuchungen über die Größe dieser Fehlerquellen sind bisher überhaupt noch nicht angestellt worden, und es wurden aus diesem Grunde zunächst die folgenden Versuche unternommen.

A. Angewendete Lösungen.

a) Benzidinlösung. — Statt der freien Base wurde Benzidinchlorhydrat benutzt. Das käufliche Präparat enthält wechselnde Mengen von Chlorwasserstoffsäure, die durch einfache Titration bestimmt werden können. Das für die beschriebenen

⁵⁾ Diese Z. **16**, 617, 818 (1903).

⁶⁾ Diese Z. **16**, 653 (1903).

⁷⁾ Diese Z. **16**, 818 (1903).

⁸⁾ Z. anal. Chem. **42**, 477 (1902) und Dissertation, Freiburg i. B. 1904.

⁹⁾ Chem. Industr. **28**, 2.

¹⁰⁾ Die event. bei der Fällung auftretenden Fehler betreffen beide Methoden in gleicher Weise, aber in entgegengesetztem Sinne.

Versuche benutzte, von C. A. F. Kahlbaum, Filiale Zürich, bezogene Benzidinchlorhydrat enthielt 24,5% HCl; in 100 g Salz waren somit 75,5 g Benzidinbase enthalten.

26,5 g Salz, entsprechend 20,0 g Base, wurden unter Zusatz von 35 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 auf 1 l gelöst¹¹⁾.

Für die Fällungen wurde diese Lösung auf das Zehnfache verdünnt, also nach der Vorschrift von R a s c h i g gearbeitet, und nur dann, falls ein sehr kleines Reaktionsvolumen diese Verdünnung nicht zuließ, wurde die konzentrierte Lösung angewendet¹²⁾.

b) *Natronlauge*. — Der Titer der $1/10\text{-n}$. Natronlauge wurde durch Einstellen auf $1/10\text{-n}$. Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator in der Kochhitze ermittelt.

c) *Schwefelsäure*. — Die bis zu Versuch Nr. 24 benutzte Schwefelsäure enthielt im Liter 24,305 g H₂SO₄, war also annähernd $1/2\text{-n}$. Der Titer war mit reiner Soda und Phenolphthalein ermittelt und durch Fällung mit Baryumchlorid kontrolliert werden.

B. Ausführung der Bestimmungen.

Die Fällungen wurden zunächst nach den Angaben von R a s c h i g ausgeführt, indem die stark verdünnte Schwefelsäure in die Benzidinlösung eingegossen wurde, wobei die Verdünnung der Lösungen so gewählt wurde, daß sich das gewünschte Reaktionsvolumen ergab. Der Niederschlag wurde nach 10—15 Minuten auf einer Filterplatte durch doppelte Papierschicht, deren Rand zu einem Wulst festgedrückt war, abgesaugt, wobei stets ganz klare Filtrate erzielt wurden. Nach zwei- bis dreimaligem Ausspülen des Becherglases mit einem Teil des Filtrates wurde der vorläufig noch nicht stark abgesaugte Niederschlag mit 15—20 ccm kalten Wassers gewaschen und zugleich die Filterwandungen abgespült. Nachdem Niederschlag und Filtrierpapier sorgfältig in einen Schottkolben gebracht worden waren, wurde das Ganze im verschlossenen Kolben so lange geschüttelt, bis sich ein gleichmäßiger Brei gebildet hatte, dann nach Abspülen des Gummistopfens und des Halses Phenolphthalein hinzugefügt und nach dem Erwärmen mit $1/10\text{-n}$ Natronlauge so lange titriert, bis der neutrale Punkt nahezu erreicht war. Durch 5—10 Minuten langes Kochen wurde das Kohlendioxyd ausgetrieben und dann zu Ende titriert. Der Farbumschlag tritt durch einen Tropfen $1/10\text{-n}$. Lauge deutlich ein. —

Zur Feststellung der absoluten Größe der oben erwähnten Fehler muß sowohl die Schwefelsäure im Niederschlag durch Titration, als die im Filtrat gebliebene durch Fällung mit Baryumchlorid ermittelt werden.

Um das Vergleichen der Resultate zu erleichtern, sind die Versuche 1—24 in einer Tabelle zusammengestellt. (Tabelle I.)

In Kolonne c derselben ist das Reaktionsvolumen, d. h. das beim Zusammengießen der beiden

¹¹⁾ Nach längerem Stehen scheidet diese Lösung geringe Mengen von braunen Flocken ab, die aber gar nicht stören.

¹²⁾ In der Tabelle mit c bezeichnet.

Lösungen resultierende Fällungsvolumen angegeben. Kolonne e gibt den Überschuß der angewandten Benzidinmenge über die 100% der theoretischen Menge in Prozenten derselben an. In Kolonne g ist die durch Titration ermittelte scheinbare Menge H₂SO₄ eingetragen; in Wirklichkeit ist darin das adsorbierte Benzidinchlorhydrat inbegriffen.

Im Filtrat und Waschwasser vom Benzidinsulfat wurde der in Lösung gegangene Teil der Schwefelsäure durch Fällung mit Baryumchlorid bestimmt. Da die Fällung der kleinen Mengen erst nach längerer Zeit vollkommen wird, mußten diese Bestimmungen einige Zeit, am besten über Nacht, stehen bleiben. Auf diese Weise wurden die Werte der Kolonnen k, l und m erhalten.

Addiert man nun die im Niederschlag gefundene, scheinbare Schwefelsäuremenge, und diejenige des Filtrates, so wird ein höherer Wert als der theoretische gefunden, da außer der gesamten Schwefelsäuremenge eine kleine Menge HCl, die vom adsorbierten Benzidinchlorhydrat stammt, mitbestimmt wurde. Die Differenz entspricht dieser Menge, ausgedrückt als äquivalentes Gewicht von Schwefelsäure.

Auf diese Weise wurden die absoluten Fehler ermittelt, die in den Kolonnen m und p, auf 100 Teile H₂SO₄ umgerechnet, ausgedrückt sind.

Zum leichteren Verständnis der Arbeitsweise folgt hier ein *Beispiel einer Bestimmung mit Berechnung*. — Nr. 3. Angewandt: 10 ccm Schwefelsäure = 0,24305 g H₂SO₄ (Kol. a, b).

Verdünnt auf 100 ccm und gefällt mit 350 ccm Benzidinlösung (Kol. d).

Reaktionsvolumen also 450 ccm (Kol. e).

Benzidinsulfat nach 10 Minuten filtriert, mit 15—20 ccm Wasser gewaschen.

Zur Titration des Benzidinsulfates verbraucht: 49,15 ccm $1/10\text{-n}$. Natronlauge (Kol. f).

Gefunden:

49,15 ccm $1/10\text{-n}$.

Natronlauge = 0,24083 g H₂SO₄ (Kol. g)

Angewandt: 0,24305 g H₂SO₄ (Kol. b)

Differenz (relativer

Fehler): — 0,00222 g H₂SO₄ (Kol. h).

0,00222 g H₂SO₄ = — 0,9% von 0,24305 g (Kol. i).

Filtrat und Waschwasser, gefällt mit Baryumchlorid, nach 15 Stunden filtriert, ergab 0,0100 g BaSO₄ (Kol. k).

Im Filtrat gefunden: 0,0046 g H₂SO₄ (Kol. l)

Im Benzinsulfat

gefunden: 0,24083 g H₂SO₄ (Kol. g)

Sa. 0,24543 g H₂SO₄ (Kol. n)

Angewandt: 0,24305 g H₂SO₄ (Kol. b)

Differenz = Adsorption: 0,00238 g H₂SO₄ (Kol. o)

0,00238 g H₂SO₄ = + 1,0% von 0,24305 g (Kol. p.)

Die absoluten Fehler betragen somit:

Löslichkeit 0,0046 g H₂SO₄ = — 1,9% (Kol. m)

Adsorption 0,0024 g H₂SO₄ = + 1,0% (Kol. p)

0,0022 g H₂SO₄ = — 0,9% (Kol. i).

| Fällung | | | | | Niederschlag | | | Löslichkeit | | | Summe | | | Adsorption | | |
|---------|--------------------------------|------------------------------|-------|-----------|--------------|--------------------------|----------------------------------|--|--|--|--|-------------------------|--------------------|------------|----------|------|
| Nr. | Angewandt | | Reak- | Angewandt | Differenz | | | Filtrat + Waschwasser | | | Ge- funden | Differenz | | | Nr. | |
| | H_2SO_4 ccm | H_2SO_4 g | | | vol- men | Benzi- din- lösung | Benzi- din- über- schuß | Ver- brauch NaOH [- HCl] | Ge- funden H_2SO_4 | Ge- funden H_2SO_4 | Lös- lichk. total H_2SO_4 | ab- solut [- HCl] | ab- solut in | | | |
| a | b | c | d | e | f | g | h | i | k | l | m | n | o | p | | |
| 1 | 10 | 0,24305 | 750 | 350 | 45 | 48,5 | 0,23765 | -0,00540 | -2,2 | 0,0156 | 0,00655 | -2,6 | 0,24420 | +0,00115 | +0,4 | |
| 2 | 10 | 0,24305 | 600 | 350 | 45 | 49,1 | 0,24059 | -0,00246 | -1,0 | 0,0130 | 0,00546 | -2,2 | 0,24610 | +0,00305 | +1,2 | |
| 3 | 10 | 0,24305 | 450 | 350 | 45 | 49,15 | 0,24083 | -0,00222 | -1,9 | 0,0100 | 0,00460 | -1,9 | 0,24543 | +0,00238 | +1,0 | |
| 4 | 10 | 0,24305 | 300 | c. 35 | 45 | 49,9 | 0,24451 | +0,00146 | +0,5 | 0,0075 | 0,00345 | -1,4 | 0,24796 | +0,00491 | +2,0 | |
| 5 | 10 | 0,24305 | 10 | c. 35 | 45 | 50,6 | 0,24794 | +0,0060 | 0,00276 | -1,1 | 0,0060 | 0,00276 | -1,1 | 0,25070 | +0,00765 | +3,1 |
| 6 | 10 | 0,24305 | 300 | c. 35 | 45 | 49,0 | 0,24010 | -0,00295 | -1,2 | 0,0078 | 0,00359 | -1,4 | 0,24369 | +0,00064 | +0,2 | |
| 7 | 10 | 0,24305 | 150 | c. 35 | 45 | 49,5 | 0,24255 | -0,00050 | -0,2 | 0,0041 | 0,00189 | -0,7 | 0,24444 | +0,00139 | +0,5 | |
| 8 | 10 | 0,24305 | 300 | c. 25 | 3 | 47,15 | 0,23103 | -0,01202 | -4,8 | 0,0310 | 0,01426 | -5,7 | 0,24529 | +0,00224 | +0,9 | |
| 9 | 10 | 0,24305 | 150 | c. 25 | 3 | 48,15 | 0,23593 | -0,00712 | -2,9 | 0,0265 | 0,01219 | -4,9 | 0,24812 | +0,00507 | +2,0 | |
| 10 | 10 | 0,24305 | 450 | 285 | 20 | 48,4 | 0,23716 | -0,00589 | -2,4 | 0,0140 | 0,00644 | -2,6 | 0,24360 | +0,00055 | +0,2 | |
| 11 | 10 | 0,24305 | 340 | 40 | 49,0 | 0,24010 | -0,00295 | -1,2 | 0,0105 | 0,00483 | -1,9 | 0,24493 | +0,00185 | +0,7 | | |
| 12 | 10 | 0,24305 | 450 | 390 | 60 | 49,3 | 0,24157 | -0,00148 | -0,6 | 0,0087 | 0,00397 | -1,6 | 0,24554 | +0,00249 | +1,0 | |
| 13 | 10 | 0,24305 | 450 | c. 45,5 | 90 | 49,45 | 0,24231 | -0,00074 | -0,3 | 0,0060 | 0,00276 | -1,1 | 0,24507 | -0,00202 | +0,8 | |
| 14 | 10 | 0,24305 | 450 | c. 52 | 115 | 49,90 | 0,24451 | +0,00146 | +0,6 | 0,0043 | 0,00189 | -0,8 | 0,24649 | +0,00344 | +1,4 | |
| 15 | 10 | 0,24305 | 750 | 350 | 45 | 48,80 | 0,23912 | -0,00393 | -1,6 | | | | | | 15 | |
| 16 | 10 | 0,24305 | 300 | c. 35 | 45 | 49,90 | 0,24451 | +0,00146 | +0,6 | | | | | | 16 | |
| 17 | 10 | 0,24305 | 450 | 350 | 45 | 48,55 | 0,23789 | -0,00516 | -2,1 | 0,0218 | 0,01068 | -4,3 | 0,24857 | +0,00552 | +2,2 | |
| 18 | 10 | 0,24305 | 450 | 350 | 45 | 48,95 | 0,23985 | -0,00302 | -1,2 | 0,0217 | 0,01063 | -4,3 | 0,25048 | +0,00743 | +2,9 | |
| 19 | 10 | 0,24305 | 450 | 350 | 45 | 49,30 | 0,24157 | -0,00148 | -0,3 | 0,0177 | 0,00814 | -3,3 | 0,24971 | +0,00666 | +2,7 | |
| 20 | 10 | 0,24305 | 450 | 350 | 45 | 46,80 | 0,22932 | -0,01373 | -5,5 | 0,0387 | 0,01780 | -7,1 | 0,24712 | +0,00407 | +1,6 | |
| 21 | 10 | 0,24305 | 450 | 45 | 49,00 | 0,24010 | -0,00295 | -1,2 | 0,0093 | 0,00428 | -1,7 | 0,24438 | +0,00133 | +0,5 | | |
| 22 | 10 | 0,24305 | 300 | c. 35 | 45 | 49,45 | 0,24230 | -0,00075 | -0,3 | 0,0089 | 0,00409 | -1,6 | 0,24639 | +0,00334 | +1,3 | |
| 23 | 10 | 0,24305 | 150 | c. 35 | 45 | 49,80 | 0,24402 | +0,00097 | +0,4 | 0,0058 | 0,00267 | -1,1 | 0,24669 | +0,00267 | +1,5 | |
| 24 | 10 | 0,24305 | 240 | c. 36 | 50 | 49,60 | 0,24304 | -0,00001 | 0 | 0,0064 | 0,00294 | -1,2 | 0,24598 | +0,00293 | +1,2 | |

H₂SO₄ neutralisiert.

Kalt gefällt.

Tabelle I.

C. Resultate der eigenen Versuche in reinen Schwefelsäurelösungen.

Zur Feststellung des Einflusses verschiedener Verdünnungen wurden die Versuche 1—5 angestellt. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß bei Anwendung von 0,24 g H_2SO_4 und einem Benzidinüberschuß von 45% sich Adsorption und Löslichkeit bei einem Reaktionsvolumen, das zwischen 300 ccm und 450 cem liegt, kompensieren müssen. Bei größerem Volumen überwiegt die Löslichkeit, die bei Versuch 1 den Wert von 2,7% erreicht, während beim kleinsten Reaktionsvolumen die Adsorption auf 3,1% steigt und die Löslichkeit weit übertrifft. Es läßt sich so auch deutlich erkennen, daß trotz starker Verdünnung, entgegen der bisherigen Annahme, noch eine kleine Adsorption von Benzidinchlorhydrat stattfindet.

In Versuch 6 und 7 wurden Adsorption und Löslichkeit beim Fällen in der Hitze bei Anwendung kleiner Reaktionsvolumen bestimmt. Die Fällungen wurden 14 Stunden stehen gelassen.

Wie ein Vergleich der bei Versuch 4 und 6, sowie 5 und 7 erhaltenen Werte zeigt, wird die Adsorption erheblich kleiner als beim Fällen in der Kälte, bei Versuch 6 praktisch gleich Null, aber auch hier liegen noch immer die genannten Fehler vor.

Den Einfluß eines kleinen Überschusses von Benzidinchlorhydrat zeigen die Ergebnisse der Versuche 8 und 9. Die Adsorption wird zwar etwas kleiner, aber die Löslichkeit des Benzidinsulfates steigt so rapid, oder die Fällung wird so unvollständig, daß sehr erhebliche Fehler entstehen.

Um die Wirkung eines wechselnden Überschusses an Benzidinchlorhydrat auf Adsorption und Vollständigkeit der Fällung festzustellen, wurde in den Versuchen 10—14 die Benzidinmenge variiert. Zum Vergleich ist Nr. 3 herauszu ziehen. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Adsorption mit steigendem Überschusse wächst, während die Löslichkeit des Benzidinsulfates abnimmt.

Daß vorherige Neutralisation der Schwefelsäure keinen Einfluß auf das Resultat hat, zeigen die Versuche 15 und 16, die mit 1 und 4 zu vergleichen sind. —

Da die Benzidinmethode bei Gegenwart von verschiedenen Salzen und Säuren angewendet werden soll, wurde zunächst der Einfluß größerer Mengen von Alkalosalzen bestimmt. Es wurden je 4,5 g des Salzes zugesetzt, so daß das Filtrat eine 1%ige Lösung desselben darstellte. Auf 1 Mol. H_2SO_4 waren vorhanden: 25 Mol. KCl, 20 Mol. KNO_3 , 15 Mol. $KClO_3$ und 15 Mol. Natriumacetat. Die Fällungsverhältnisse dieser Versuche 17—20 korrespondieren mit denjenigen von Versuch 3.

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl Adsorption wie Löslichkeit etwas vergrößert werden. Besonders auffallend ist dies bei der Zugabe von Natriumacetat. Auf diesen speziellen Fall wird in den Versuchen 43—47 näher eingegangen werden. —

Bei den meisten analytischen Fällungsreaktionen verfährt man in der Weise, daß man das Fällungsmittel in die zu fallende Lösung eingesetzt, weil erfahrungsgemäß dabei die Adsorption des Fällungsmittels im Niederschlag kleiner ist, als bei der umgekehrten Arbeitsweise. R a s c h i g

hat bei der Fällung des Benzidinsulfates die letztere eingeschlagen, weil er fand, daß dabei das Benzidinsulfat besser filtrierbar ausfällt, besonders bei Gegenwart schwacher Säuren. Auf Grund qualitativer Versuche konnte hier dieser Unterschied nicht konstatiert werden, dagegen war es notwendig, um ein Urteil darüber zu gewinnen, ob die Fällungsmethode die Größe der Adsorption beeinflußt, die Versuche 21—23 unter Anwendung der sonst üblichen Fällungsart anzustellen.

Es sind zu vergleichen die Versuche 21 mit 3, 22 mit 4 und 23 mit 5: Daraus ergibt sich, daß die Adsorption ungefähr auf die Hälfte reduziert wird, diese Arbeitsweise somit die vorteilhaftere ist. Des Weiteren ist zu ersehen, daß bei Anwendung eines Reaktionsvolumens, welches zwischen 150 ccm und 300 ccm für 0,24 g H_2SO_4 liegt, bei dieser Arbeitsweise ein Optimum für die Resultate liegen muß. Man kann also infolge der kleinen Adsorption beim Arbeiten in weniger verdünnten Lösungen schon eine Kompensation der beiden Fehler erreichen, somit diese Fehler reduzieren. Dies bestätigt Versuch 24, aus dem zu ersehen ist, daß bei einem Reaktionsvolumen von 240 ccm für 0,24 g H_2SO_4 und 50% Überschuß von Benzidinchlorhydrat, bei der genannten modifizierten Arbeitsweise genaue Resultate erhalten werden. —

Um diese Bedingungen in einfacher Weise zu erreichen, wurde für die weiteren Versuche eine Benzidinlösung benutzt, die so stark war, daß zur Fällung die Hälfte des jeweiligen Reaktionsvolumens verbraucht wird.

D. Neue Benzidinlösung und neue Arbeitsweise.

Eine den obigen Anforderungen entsprechende Benzidinlösung wird hergestellt durch Lösen von 6,7 g Benzidinbase resp. der entsprechenden Menge Benzidinchlorhydrat auf 1 l unter Zusatz von 20 ccm Salzsäure 1,12. (1 ccm dieser Lösung entspricht theoretisch 0,00338 g H_2SO_4).

Der Titer der Schwefelsäure ist von nun an ca. $1/10\text{-n}$. gestellt, um die beim Ablesen auftretenden Fehler möglichst zu reduzieren. Im Liter waren 4,846 g H_2SO_4 enthalten.

Nachdem durch die angeführten Versuche ein Teil der gestellten Aufgabe, nämlich die Ermittlung der Größe der absoluten Fehler unter verschiedenen Bedingungen gelöst worden war, erschien es bei den folgenden Versuchen nicht mehr notwendig, die Schwefelsäure im Filtrat zu bestimmen. (Tabelle II.)

Der mit der neuen Benzidinlösung ausgeführte Versuch 25 zeigt, daß unter diesen Bedingungen der richtige Wert der Schwefelsäure ermittelt wird, sich also Adsorption und Löslichkeit genau aufheben.

Es hat sich ferner aus Versuch 26 ergeben, daß eine Vergrößerung des Reaktionsvolumens ohne praktischen Einfluß auf das soeben mitgeteilte ist, denn bei der Fällung der auf das doppelte Volumen gebrachten Schwefelsäure mit dem ebenfalls verdoppelten Volumen der Benzidinlösung wurde sozusagen genau der gleiche Wert für die Schwefelsäure ermittelt. Die größere Menge des im doppelten Reaktionsvolumen gelösten Benzidinsulfates wird gerade wieder kompensiert durch die infolge des

größeren Überschusses eintretende Erhöhung der Adsorption von Benzidinchlorhydrat.

Auf Grund der bisher ermittelten Ergebnisse und besonders aus den beiden letzten Versuchen läßt sich nun die folgende

einfache und allgemein anwendbare Arbeitsweise

ableiten:

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wird so weit verdünnt, daß sie im Maximum 0,2 Vol.-% und praktisch im Minimum 0,1 Vol.-% H₂SO₄ enthält. Eine geringere Konzentration als 0,1% beeinflußt das Resultat nicht, ist aber wegen des großen anzuwendenden Benzidinüberschusses nicht zu empfehlen, während eine wesentlich höhere Konzentration als 0,2% einen Überschuß an Benzidinchlorhydrat von weniger als 50% und demzufolge Verluste bedingt. Besonders bei ganz kleinen Schwefelsäuremengen, wo die Innehaltung der angegebenen Verdünnungsgrenze ein Arbeiten mit sehr kleinem Flüssigkeitsvolumen erfordern würde, kann eine bedeutend größere Verdünnung gewählt werden. In diese schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wird nun ein gleiches Volumen der nach S. 10 hergestellten Benzidinlösung unter Umrühren eingegossen, der Niederschlag nach ca. zehn Minuten abfiltriert und weiter verfahren, wie auf S. 11 beschrieben.

Die Versuche 27—30 zeigen, daß nach der geschilderten Arbeitsweise selbst bei sehr kleinen Mengen von Schwefelsäure sehr gute Resultate erhalten werden, und daß bei kleinen Mengen nicht einmal eine peinliche Innehaltung der gegebenen Vorschrift notwendig ist, denn bei Versuch 30 beträgt die Konzentration nur 0,02% H₂SO₄.

E. Einfluß von Säuren und Salzen.

Es wurde nunmehr dazu übergegangen, den Einfluß von Säuren und deren Salzen auf das Bruttoresultat der nach der ausgearbeiteten Methode ausgeführten Bestimmungen zu ermitteln.

a) Einwirkung von Salzsäure und Chloriden.

Die Menge der Zusätze sind jeweilen in Anzahl Molekülen der betreffenden Substanz pro 1 Mol. H₂SO₄ ausgedrückt.

Aus den Versuchen 31—36 folgt:

Nr. 31: Ein Zusatz von 5 Mol. HCl ändert das Resultat nicht.

Nr. 32: Ein Zusatz von 25 Mol. HCl verursacht einen erheblichen Verlust.

Nr. 33: Ein Zusatz von 25 Mol. HCl verursacht bei Anwendung eines größeren Reaktionsvolumens, d. h. stärkerer Verdünnung, einen kleineren Verlust als bei kleinerem Reaktionsvolumen.

Nr. 34: Durch Zusatz von 5 Mol. HCl und 20 Mol. KCl, entsprechend einem Zusatz von 25

Tabelle II.

| Nr. | Angewandt | | Reaktionsvolumen | Benzidinlösung | Benzidin-überschuß | Verbrauch an 10-n. NaOH | Gefunden H ₂ SO ₄ | Differenz | | Zusätze pro Molekül H ₂ SO ₄ |
|-----|--------------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------|--------------------|-------------------------|---|-----------|-------|---|
| | 10-n. H ₂ SO ₄ | H ₂ SO ₄ | | | | | | ccm | g | |
| 25 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,45 | 0,24230 | 0 | 0 | |
| 26 | 50 | 0,24230 | 480 | 240 | 233 | 49,35 | 0,24182 | -0,00048 | -0,2 | |
| 27 | 10 | 0,04846 | 50 | 25 | 70 | 9,90 | 0,04851 | +0,00005 | +0,1 | |
| 28 | 10 | 0,04846 | 100 | 50 | 250 | 9,97 | 0,04875 | +0,00029 | +0,6 | |
| 29 | 1 | 0,00485 | 10 | 5 | 260 | 1,00 | 0,00490 | +0,00005 | +1,0 | |
| 30 | 1 | 0,00485 | 50 | 25 | 1500 | 1,00 | 0,00490 | +0,00005 | +1,0 | |
| 31 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,47 | 0,24240 | +0,00010 | +0,04 | 5 Mol. HCl |
| 32 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 48,50 | 0,23765 | -0,00465 | -1,9 | 25 „ HCl |
| 33 | 50 | 0,24230 | 480 | 240 | 233 | 48,90 | 0,23961 | -0,00269 | -1,1 | 25 „ HCl |
| 34 | 50 | 0,24230 | 480 | 240 | 233 | 49,90 | 0,24451 | +0,00221 | +0,9 | 5 „ HCl + 20 Mol. KCl |
| 35 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,80 | 0,24402 | +0,00172 | +0,7 | 5 „ KCl |
| 36 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,70 | 0,24353 | +0,00123 | +0,5 | 5 „ NH ₄ Cl |
| 37 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,50 | 0,24255 | +0,00025 | +0,1 | 4 „ KClO ₃ |
| 38 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,85 | 0,24426 | +0,00196 | +0,8 | 6 „ HNO ₃ |
| 39 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,75 | 0,24377 | +0,00147 | +0,6 | 12 „ HNO ₃ |
| 40 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 45,90 | 0,22491 | -0,01739 | -7,0 | 30 „ HNO ₃ [50 ccm Waschwasser] |
| 41 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 46,50 | 0,22785 | -0,01445 | -5,8 | 30 „ HNO ₃ [30 ccm Waschwasser] |
| 42 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,95 | 0,24475 | +0,00245 | +1,0 | 8 „ KNO ₃ |
| 43 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,30 | 0,24157 | -0,00073 | -0,3 | 4 „ HC ₂ H ₃ O ₂ |
| 44 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,30 | 0,24157 | -0,00073 | -0,3 | 8 „ HC ₂ H ₃ O ₂ |
| 45 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,20 | 0,24108 | -0,00122 | -0,5 | 20 „ HC ₂ H ₃ O ₂ |
| 46 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,25 | 0,24133 | -0,00097 | -0,4 | 6 „ NaC ₂ H ₃ O ₂ + 6 Mol. HCl |
| 47 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 48,80 | 0,23912 | -0,00318 | -1,3 | 15 „ NaC ₂ H ₃ O ₂ + 15 Mol. HCl |
| 48 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,20 | 0,24108 | -0,00122 | -0,5 | 2 „ CuCl ₂ |
| 49 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,20 | 0,24108 | -0,00122 | -0,5 | 1 „ CuCl ₂ |
| 50 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,20 | 0,24108 | -0,00122 | -0,5 | 1 „ AlCl ₃ |
| 51 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,15 | 0,24083 | -0,00147 | -0,6 | 1 „ ZnCl ₂ |
| 52 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,15 | 0,24083 | -0,00147 | -0,6 | 1 „ CrCl ₃ n. 10 Min. filtr. |
| 53 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,25 | 0,24132 | -0,00098 | -0,4 | 1 „ CrCl ₃ n. 14 Std. filtr. |
| 54 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,30 | 0,24157 | -0,00073 | -0,3 | 1 „ FeCl ₃ |
| 55 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 48,95 | 0,23985 | -0,00245 | -1,0 | 2 „ FeCl ₃ |
| 56 | 50 | 0,24230 | 240 | 120 | 66 | 49,05 | 0,24034 | -0,00196 | -0,8 | 2 „ FeCl ₃ Fällg. umgekehrt. |

Mol. HCl, zu $\frac{4}{5}$ neutralisiert mit Kali, wird das Resultat etwas erhöht. Bei einer Neutralisation zur Hälfte wäre also ein richtiges Resultat zu erwarten.

Nr. 35.: und 36 Bei Zusatz von 5 Mol. KCl resp. NH₄Cl tritt keine vollständige Kompensation beider Fehler mehr ein, die resultierenden Fehler sind aber sehr klein.

b) Einwirkung von Kaliumchlorat.

Versuch 37 zeigt, daß ein Zusatz von 4 Mol. KClO₃ keine Veränderung des Resultates bewirkt.

c) Einwirkung von Salpetersäure und Nitraten.

Aus den Versuchen 38—41 folgt, daß Mengen von bis 12 Mol. HNO₃ das Resultat un wesentlich erhöhen, vielleicht weil eine Adsorption von Salpetersäure eintritt; größere Mengen derselben, bis 30 Mol., verursachen ein ganz erhebliches Minus, offenbar weil die Löslichkeit des Niederschlags bedeutend zunimmt.

Versuch 42 zeigt, daß der Zusatz von 8 Mol. KNO₃ ein kleines Ansteigen des Resultates verursacht, analog den Chloriden.

d) Einwirkung von Essigsäure und Acetaten.

Wie die Versuche 43—47 ersehen lassen, verursachen Zusätze von bis zu 20 Mol. Essigsäure nur einen ganz unerheblichen Fehler nach unten. Wird ein Gemisch von 15 Mol. Natriumacetat und der äquivalenten Menge Chlorwasserstoffsäure zugefügt, so wird das Resultat etwas mehr beeinflußt, doch ist der Fehler viel kleiner als bei Versuch 20, wo nur Acetat zugesetzt war. Die große Abweichung bei letzterem ist somit auf die Bindung der freien Mineralsäure durch das Natriumacetat zurückzuführen. Ein Ausfallen von Benzidin wurde nicht beobachtet.

e) Einwirkung von Chromaten.

Neutrale wie saure Chromate bilden mit Benzidin gefärbte Niederschläge, Oxydationsprodukte desselben, daher kann die Fällung bei Gegenwart von Chromaten nicht ausgeführt werden.

f) Einwirkung von Metallsalzen.

Die Resultate der Versuche 48—53 zeigen, daß der Zusatz von 1 Mol. verschiedener Metallchloride im allgemeinen denselben sehr kleinen Fehler nach unten verursacht.

Bei Versuch 52 (Zusatz von grünem Chromchlorid) wurde die Fällung wie gewöhnlich nach zehn Minuten abfiltriert, bei Versuch 53 hingegen erst nach 14 Stunden. Da sich keine wesentliche Differenz der Resultate ergab, ist anzunehmen, daß sich unter diesen Umständen keine komplexen Chromschwefelsäuren gebildet haben.

Aus den Versuchen 54 bis 56 ist zu ersehen, daß ein Zusatz von 1 Mol. FeCl₃ keinen größeren Fehler verursacht als die gleiche Menge der anderen Metallsalze, das erhaltene Resultat ist dem theoretischen Wert sehr nahe. Bei 2 Mol. FeCl₃ ist der Fehler etwas größer, das Resultat ist aber unter Umständen noch brauchbar. Bei Versuch 56 wurde die Ferrichlorid enthaltende Schwefelsäure in die Benzidinlösung eingegossen. Das Resultat ist nahezu dasselbe, infolge der früher nachgewiesenen größeren Adsorption ist es aber etwas erhöht.

Tabelle III.

| Nr. | Substanz | Gelöst auf 250 ccm | Davon zur Be stir mung 250 ccm | Gefunden durch Barium fällung H ₂ SO ₄ g | Reaktionsvolumen ccm | Benzidin lösung ccm | Verbrauch an 1 <i>l</i> o.D. NaOH ccm | Gefunden durch Benzinfällung H ₂ SO ₄ g | H ₂ SO ₄ g | | absolut in % | |
|-----|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|----------------------|---------------------|---------------------------------------|---|----------------------------------|---------|--------------|------|
| | | | | | | | | | Differenz | | | |
| 57 | Ammoniumsulfat | ... | ... | 0,24226 | 240 | 120 | 49,40 | 0,24206 | - | 0,00020 | -0,01 | |
| 58 | Ammoniumsulfat | ... | ... | 0,24226 | 360 | 180 | 49,47 | 0,24240 | + | 0,00014 | +0,1 | |
| 59 | Ammoniumsulfat | ... | ... | 0,24226 | 480 | 240 | 49,37 | 0,24191 | - | 0,00035 | -0,5 | |
| 60 | Ammoniumsulfat | ... | ... | 0,02423 | 50 | 25 | 4,92 | 0,02411 | - | 0,00012 | -0,2 | |
| 61 | Zinksulfat | 7,000 | 25 | 0,23780 | 240 | 120 | 48,45 | 0,23740 | - | 0,00040 | -0,2 | |
| 62 | Manganosulfat | 6,000 | 25 | 0,27309 | 300 | 150 | 55,65 | 0,27268 | - | 0,00041 | -0,2 | |
| 63 | Kobaltsulfat | 6,800 | 25 | 0,23277 | 240 | 120 | 47,65 | 0,23348 | + | 0,00071 | +0,3 | |
| 64 | Kupfersulfat | 6,000 | 25 | 0,23394 | 240 | 120 | 47,50 | 0,23275 | - | 0,00119 | -0,5 | |
| 65 | Kalialaun | 5,027 | 25 | 0,20618 | 240 | 120 | 42,10 | 0,20629 | + | 0,00011 | +0,1 | |
| 66 | Ferroammonsulfat | 4,855 | 25 | 0,24142 | 240 | 120 | 49,20 | 0,24108 | - | 0,00034 | -0,1 | |
| 67 | Ferriammonsulfat | 6,000 | 25 | 0,24250 | 240 | 120 | 49,25 | 0,24130 | - | 0,00120 | -0,5 | |
| 68 | Chromalaun | 38,96% H ₂ SO ₄ | ... | 0,672 | 0,26181 | 300 | 150 | 53,50 | 0,26215 | + | 0,00034 | +0,1 |
| 69 | Chromalaun | enthaltend | 38,96% H ₂ SO ₄ | 0,801 | 0,31210 | 320 | 160 | 39,00 | 0,19110 | - | 0,12100 | -39 |
| 70 | | | | 0,817 | 0,31830 | 320 | 160 | 45,40 | 0,22246 | - | 0,09584 | -30 |

Diese Resultate stimmen nicht mit denen von Raschig bei Gegenwart von Ferrichlorid erhaltenen¹³⁾ überein; jene zeigen Fehler von — 42 und — 24%. Hierauf wird im zweiten Teile dieser Arbeit noch zurückzukommen sein.

F. Anwendung der Methode auf Metallsulfate.

Nachdem somit festgestellt worden war, daß die Gegenwart von Metallsalzen die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin nicht beeinträchtigt, wurden zur Kontrolle der Methode einige Schwefelsäurebestimmungen in Metallsulfaten ausgeführt. Sie wurden in der Weise angestellt, daß Lösungen der Salze hergestellt wurden, die in 25 ccm ungefähr 0,24 g H₂SO₄ enthielten.

Der Schwefelsäuregehalt wurde in je 25 ccm einerseits durch Fällung mit Benzidin, wie oben erörtert, andererseits durch Fällung mit Baryumchlorid ermittelt.

Die Resultate sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Die unter Versuch 26 beschriebene Arbeitsweise läßt sich, wie die angeführten Zahlen beweisen, bei wechselnden Mengen von Ammoniumsulfat und bei wechselndem Reaktionsvolumen sehr gut anwenden. Die Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

Da die mit Ammoniumsulfat angestellten Versuche 57 bis 60 aufs neue bestätigen, daß durch die Variierung des Reaktionsvolumens das Resultat nicht beeinflußt wurde, führte man von den folgenden Sulfaten nur je eine Bestimmung aus. —

Die Ergebnisse der Versuche 61 bis 67 zeigen, daß sich in den erwähnten Metallsulfaten unter Anwendung der beschriebenen Versuchsbedingungen die Schwefelsäure ausnahmslos sehr genau bestimmen läßt¹⁴⁾.

Hervorzuheben ist das Ergebnis des Versuches 67, aus dem wieder zu ersehen ist, daß im Ferriammoniumsulfat noch ein genaues Resultat erhalten wird, also die vorhergehende Reduktion zu Ferrosalz, wie sie Raschig und von Knorre¹⁵⁾ (vgl. unten) verlangen, bei dieser Eisenmenge nicht notwendig ist. —

Die Versuche 68 bis 70 wurden unternommen, weil die Schwefelsäurebestimmung in Chromoxydsalzlösungen für die Technik von Bedeutung sein kann.

Aus Versuch 68 geht hervor, daß die Bestimmung der Schwefelsäure in violetten Chromalaunlösungen ebenso wie in anderen Metallsulfaten ausgeführt werden kann und genaue Resultate ergibt.

Arbeitet man hingegen mit aufgekochter, grüner Chromsalzlösung, so tritt, wie die Versuche 69 und 70 zeigen, ein enormer Verlust ein. Dieser Fehler verringert sich etwas, wenn die Fällung sehr lange stehen bleibt, infolge der teilweisen Umwandlung der komplexen grünen Salze in violette. Die Fällung wurde bei Versuch 68 nach 10 Minuten, bei 69 nach 14 Stunden abfiltriert. Diese Resultate

stimmen mit der bekannten Erscheinung bei der Fällung der Schwefelsäure in grünen Chromsulfatlösungen mit Baryumchlorid ganz überein.

Für die Bestimmung der Schwefelsäure in violetten Chromsalzen eignet sich also die Benzidinmethode ganz besonders, weil die Fällung in der Kälte vorgenommen wird, während dies bei der Fällung mit Baryumchlorid, wegen der schlechten Beschaffenheit des kalt gefällten Baryumsulfates, nicht ausführbar ist. —

Durch obige Beispiele ist die Brauchbarkeit der hier für Schwefelsäure ausgearbeiteten Methode auch für Metallsulfate erwiesen, zudem werden die durch v. Knorre veröffentlichten, nach der Raschigschen Arbeitsweise erhaltenen Resultate bestätigt.

II. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.

Wie auf S. 10 erwähnt wurde, fand Raschig, daß die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin bei Gegenwart von Ferrisalzen viel zu niedrige Resultate ergibt. Dagegen gelang ihm die Bestimmung der Schwefelsäure bei Anwesenheit von Ferrosalzen, weshalb er das Ferrisalz mit Hilfe von Hydrazin zu Ferrosalz reduzierte, was bequemer ist als die von W. Müller empfohlene Herausschaffung des Eisens mittels Ammoniak vor der mit Benzidin vorzunehmenden Fällung.

Auch v. Knorre¹⁶⁾ machte später dieselben Erfahrungen wie Raschig: ist Ferrichlorid zugegen, so wird die Fällung wesentlich beeinträchtigt, bei Anwendung reiner Ferrisulfatlösung dagegen werden günstige Resultate erhalten.

Als Reduktionsmittel benutzt er Schwefelwasserstoff, bei dessen Anwendung nach seinen Angaben keine Schwefelsäure, sondern nur Schwefel gebildet wird, doch muß der letztere vor der Filtration abfiltriert werden, weil er auf 1/10-n. Natronlauge einwirkt¹⁷⁾.

Für Lösungen, die relativ kleine Mengen von Eisen enthalten, wie z. B. Lösungen von Pyrit, verwendet er zur Fällung der Schwefelsäure eine mit etwas Hydroxylaminchlorhydrat versetzte Benzidinlösung und verfährt im übrigen nach der von Raschig gegebenen Vorschrift (vgl. S. 10).

Aus Gründen, die am Schlusse dieses Abschnittes klar ersichtlich sein werden, wurden sowohl die Versuche von Raschig als auch diejenigen von v. Knorre hier wiederholt.

A. Wiederholung der Raschig'schen und v. Knorre'schen Versuche.

Raschig verwendet 10 ccm einer Lösung von reinem Eisenvitriol, enthaltend 0,556 g FeSO₄ · 7H₂O, deren Schwefelsäuregehalt 40 ccm 1/10-n. Alkali entspricht, und verbraucht bei der Titration des nach seiner Arbeitsweise gefällten Benzidinsulfates im Mittel von zwei Versuchen 39,75 ccm 1/10-n. Natronlauge. Die Differenz beträgt also 0,6%.

¹³⁾ Diese Z. 16, 619 (1903).

¹⁴⁾ Es sei hier noch ausdrücklich bemerkt, daß nicht etwa weniger gut stimmende Resultate ausgeschaltet worden sind.

¹⁵⁾ Chem. Industr. 1905, 2.

¹⁶⁾ a. a. O.

¹⁷⁾ Auch andere Mittel zur Beseitigung des Einflusses der Oxydform des Eisens, wie z. B. Weinsäure usw., werden von ihm ohne positiven Erfolg versucht.

Hierauf oxydiert er eine gleiche Menge Ferrosalzlösung mit 5 ccm Salpetersäure (aus dem Zusammenhang ist anzunehmen, daß Säure vom spez. Gew. 1,4 verwendet worden ist) und fällt die Schwefelsäure in gleicher Weise, sowie auch mit größerer Benzidinmenge, verbraucht aber dabei nicht mehr 39,75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, sondern bei Anwendung von 300 ccm Benzidinlösung nur 31,7 ccm, mit 400 ccm 35,3 ccm und mit 500 ccm 36,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Diese Mengen entsprechen Verlusten von 21%, 12% und 10%.

Nach R a s c h i g trägt die Salpetersäure an diesem Verluste nicht die Schuld, denn bei einem anderen Versuche, bei welchem er zu der reinen Schwefelsäure vor der Fällung 1 ccm Salpetersäure 1,4 zusetzt, findet er keinen Einfluß dieser Menge auf das Resultat. Dabei ist jedoch nicht zu übersehen, daß bei diesem Versuche nur 1 ccm Salpetersäure, bei den anderen aber 5 ccm angewendet worden waren.

Nach ihm ist es demgemäß die Oxydform des Eisens, welche die Schwefelbestimmung nach diesem Verfahren unmöglich macht, und das zeigt sich auch

daraus, daß ein Zusatz von Ferrichlorid zu demselben Ergebnis führt: 25 ccm der oben genannten verdünnten Schwefelsäure mit 1 ccm starker Ferrichloridlösung versetzt und dann mit 250 ccm Benzidinlösung gefällt, brauchten nämlich nach R a s c h i g statt 25,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge nur 14,8 ccm und selbst mit 500 ccm Benzidinlösung gefällt nur 19,2 ccm. Diese Zahlen entsprechen Verlusten von 42% und 24%.

Eigene Versuche über diesen Gegenstand ergaben folgendes:

Wie aus den Versuchen 38 bis 41 des ersten Teiles zu ersehen ist, verkleinern größere Mengen von Salpetersäure die Resultate wesentlich, während kleinere Mengen dasselbe eher etwas erhöhen. Diese Einflüsse erreichen aber nicht die Größe der von R a s c h i g erhaltenen Differenzen.

Es wurde zunächst festgestellt, in welchem Maße die Resultate von dem durch Zusatz von Salpetersäure erzeugten Ferrisalz beeinflußt werden.

Zu den weiteren, jetzt zu beschreibenden Versuchen wurde Ferroammoniumsulfat verwendet¹⁸⁾.

Tabelle IV.

| Nr. | Ferroammoniumsulfatlösung | | Zusatz von HNO ₃ 1,4 | Reaktionsvolumen | Benzidinlösung | Vorbrauch $\frac{1}{10}$ -n NaOH | Gefunden H ₂ SO ₄ | Differenz | | |
|-----|---------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------|----------------|----------------------------------|---|----------------------------------|--------------|------------------|
| | cem | — H ₂ SO ₄ g | | | | | | H ₂ SO ₄ g | absolut in % | |
| 71 | 25 | 0,24142 | 5 | 240 | 120 | 49,0 | 0,24010 | —0,00132 | —0,5 | abgedampft |
| 72 | 25 | 0,24142 | 5 | 240 | 120 | 45,5 | 0,22295 | —0,01847 | —7,7 | nicht abgedampft |
| 73 | 25 | 0,24142 | 2 | 240 | 120 | 48,9 | 0,23961 | —0,00181 | —0,7 | nicht abgedampft |

Bei Versuch 71 der Tabelle IV wurde mit 5 ccm starker Salpetersäure oxydiert, dann diese durch Abdampfen entfernt und der Rückstand mit wenig Chlorwasserstoffsaure gelöst. Das Resultat der Fällung ist so gut wie genau.

Wird aber die Salpetersäure nicht entfernt, so entsteht, wie Versuch 72 zeigt, bei der Fällung ein Verlust der dem in den Versuchen 40 und 41 ermittelten entspricht.

Verwendet man hingegen zur Oxydation nur etwa die erforderliche Menge (2 ccm Salpetersäure 1,4), so stört diese nicht, auch wenn die Säure nicht abgedampft wird, wie aus Versuch 73 hervorgeht.

Was die Einwirkung eines Zusatzes relativ kleiner Mengen von Ferrichlorid (1 bis 2 Mol.) zu der zu fällenden Flüssigkeit betrifft, so sei hier auf die Versuche 54 bis 56 verwiesen, bei denen ungefähr dieselbe Menge Ferrichlorid zugesetzt wurde wie bei R a s c h i g. Die Ergebnisse sind aber hier ganz andere, die Resultate weichen nämlich nur ganz wenig von der Theorie ab¹⁹⁾. —

Bei der von v. K n o r r e ausgeführten Wiederholung der R a s c h i g s c h e n Versuche verwendet derselbe etwas mehr Ferrichlorid als letzterer. Er benutzt 25 ccm einer Lösung von Kaliumsulfat

(entsprechend 0,1456 g SO₄ = 0,048 g S) und 10 ccm Ferrichloridlösung (entsprechend 0,6 g FeCl₃ = 0,19 g Fe). Bei der Fällung dieses Gemisches mit 250 ccm der von ihm benutzten Benzidinlösung (enthaltend 0,5 g Base) erhält er einen Verlust von 21%. Nach seinen Angaben war in diesem Falle der Niederschlag mißfarben, färbte das Waschwasser blau und hatte ein ganz anderes Aussehen als reines Benzidinsulfat, während das Filtrat un durchsichtig und tief rotbraun gefärbt wurde. Der Eisengehalt des Benzidinsulfatniederschlages störte die Titration.

Eine Wiederholung dieser Versuche, bei welcher zunächst die hier gewöhnlich benutzte Menge von 100 ccm Benzidinlösung (0,66 g Benzidinbase enthaltend), dann nur noch wenig mehr als die theoretische Menge, nämlich 55 ccm (0,37 g Base enthaltend) zur Fällung angewendet wurden, führten zu den folgenden, in Tabelle V zusammengefaßten Resultaten.

In Versuch 74 ist das Verhältnis von S : Fe gleich 1 : 2,5. Es wurde bei Anwendung von 100 ccm Benzidinlösung nur ein Verlust von 1,3% festgestellt, während v. K n o r r e — 21% findet. Selbst bei Zusatz der doppelten Menge von Ferri-

¹⁹⁾ Daß diese günstigen Resultate nicht etwa der hier befolgten umgekehrten Fällungsweise zuzuschreiben sind, zeigt Versuch 56, bei welchem die mit Ferrichlorid versetzte Schwefelsäure in die Benzidinlösung eingegossen wurde.

¹⁸⁾ Dasselbe enthält zwar nicht, wie das von R a s c h i g angewandte Ferrosulfat, auf 1 Atom Fe 1 Atom S, sondern 2 Atome desselben. Dieser Umstand kommt aber für das hier zu Zeigende nicht in Betracht.

Tabelle V.

| Nr. | Schwefelsäure | | Eisenchlorid | | Reak-tions-volumen ccm | Benzi-din-lösung ccm | Ver-brach $\frac{1}{10}\text{-n}$ NaOH ccm | Gefunden H_2SO_4 g | Differenz | | |
|-----|---------------------------------------|------------------------|--------------|-----|---------------------------|-------------------------|---|--|-------------------------------------|-----------------|-------------|
| | H ₂ SO ₄ ccm | FeCl ₃ g | Molek. g | | | | | | H ₂ SO ₄ g | absolut in % | |
| 74 | 30 | 0,1470 | 0,6 | 2,5 | 250 | 100 | 29,6 | 0,1450 | -0,0020 | -1,3 | |
| 75 | 30 | 0,1470 | 1,2 | 5,0 | 250 | 100 | 29,0 | 0,1421 | -0,0049 | -3,3 | |
| 76 | 30 | 0,1470 | 0,6 | 2,5 | 250 | 100 | 29,6 | 0,1450 | -0,0020 | -1,3 | abgestumpft |
| 77 | 30 | 0,1470 | 0,6 | 2,5 | 250 | 55 | 27,4 | 0,1343 | -0,0127 | -8,7 | |
| 78 | 30 | 0,1471 | 1,2 | 5,0 | 250 | 55 | 24,8 | 0,1215 | -0,0255 | -17,1 | |
| 79 | 30 | 0,1470 | 0,6 | 2,5 | 250 | 55 | 27,2 | 0,1333 | -0,0137 | -9,3 | |
| 80 | 30 | 0,1470 | — | — | 250 | 55 | 29,7 | 0,1455 | -0,0015 | -0,9 | |

chlorid (entsprechend dem Verhältnis S: Fe wie 1:5) war der Verlust nicht größer als 3,3%, wie aus Versuch 75 zu ersehen ist.

In Versuch 76 wurde die saure Ferrichloridlösung erst so weit wie möglich mit Ammoniak abgestumpft. Das Resultat wird dadurch nicht beeinflußt.

In Versuch 77 und 78 wurde in Lösungen, die den bei 74 und 75 angewandten entsprechen, die Fällung mit nur 55 ccm Benzidinlösung vorgenommen. Hier wachsen die Verluste und sind der zugesetzten Menge von Ferrichlorid proportional, erreichen aber dennoch nicht die Höhe der von v. Knorre gefundenen, obschon statt 0,5 g Benzidinbase nur 0,37 g angewendet wurden. Bei Anwendung von 0,5 g Benzidinbase, wie es von v. Knorre geschieht, müßte demnach der Verlust bei Zusatz von 0,6 g Ferrichlorid auf Grund der obigen Versuche ca. 5% betragen. Daß technisch reines Ferrichlorid kein anderes Resultat ergibt, als absolut chemisch reines, zeigt Versuch 79: dasselbe deckt sich mit demjenigen von Versuch 77.

Versuch 80 wurde ausgeführt bei Abwesenheit von Eisen. So läßt sich ermitteln, wie groß der Fehler ist, der lediglich auf den Umstand zurückgeführt werden muß, daß man hier weniger Benzidinlösung zur Fällung benutzt; dieser ist also bei den Versuchen 77 bis 79 in Abzug zu bringen, wenn man den lediglich durch das Ferrichlorid bedingten Verlust feststellen will.

Aus den Versuchen 77 bis 79 lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Da hier fast nur die zur Fällung der Schwefelsäure notwendige Menge von Benzidin benutzt wird und der Fehler mit verdoppeltem Eisengehalt sich auch fast verdoppelt, verbraucht das Ferrichlorid Benzidin, und es ist damit die zur Fällung der Schwefelsäure notwendige Menge desselben nicht mehr vorhanden. Es ist daher dafür zu sorgen, daß genügend Benzidin zur Fällung verwendet wird, so daß noch ein genügender Überschuß nach vollständiger Ausfällung der Schwefelsäure bleibt.

Bei Gegenwart von nicht allzu großen Mengen von Ferrisalzen läßt sich also, wie die obigen Resultate zeigen, sehr wohl, unter Innehaltung der oben erwähnten Bedingungen, die Bestimmung der Schwefelsäure mit Benzidin vornehmen.

Diese Ergebnisse stehen in direktem Widerspruch zu denjenigen von Rasehig und v. Knorre! Da diese mit genügend großen Mengen

von Benzidin gefällt haben, konnte nicht ermittelt werden, worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind. —

Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrisalz sei noch folgendes bemerkt: Nach Einguß der Benzidinlösung in die eisenhaltige Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit hellgelb, wird allmählich dunkler und ist nach 10 Minuten, also beim Abfiltrieren, gelborange. Dann wird die Färbung des Filtrates dunkler und bleibt bei der nach ca. 30 Minuten erreichten weinroten Färbung auch tagelang stehen. Die Färbung des Waschwassers entspricht derjenigen des Filtrates, nur ist sie wegen der größeren Verdünnung schwächer. Der Niederschlag von Benzidinsulfat ist immer schon beim Aufgießen des ersten Waschwassers, wenn nicht ganz rein weiß, so doch nur gelbstichig und erhält nach dem Auswaschen mit ca. 20 ccm Wasser nie Eisen. Das Filterpapier wird immer hellblau gefärbt.

Der einzige Nachteil, der bei der Fällung in Gegenwart von Eisen hier festgestellt werden konnte, besteht darin, daß das Benzidinsulfat beim starken Absaugen so fest wird, daß es sich nicht mehr fein verschütteln läßt. Dies kann jedoch leicht verhindert werden, wenn man nur schwach absaugt und beim Filtrieren und Waschen darauf achtet, daß der Niederschlag nie lange unbedeckt bleibt, also hier ganz nach den Angaben von Rasehig verfährt.

B. Bestimmung der Schwefelsäure in Ferrisulfat.

Die im vorigen Abschnitt niedergelegten günstigen Erfahrungen veranlaßten, die Bestimmung der Schwefelsäure in Ferrisalzen ohne vorhergehende Reduktion zu versuch-n²⁰⁾.

Die Ferrisulfatlösung wurde für jeden Versuch besonders bereitet durch Eindampfen von $\frac{1}{10}\text{-n}$ Schwefelsäure mit der entsprechenden Menge von Eisenchlorid und Lösen des Rückstandes mit etwas Chlorwasserstoffsäure. Fällung und Filtration wurden wie üblich ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

²⁰⁾ v. Knorre hat dies ebenfalls getan; die hier beschriebenen Versuche sind vor Erscheinen seiner Arbeit angestellt worden, mögen also hier gleichfalls Platz finden.

Tabelle VI.

| Nr. | Schwefelsäure | | Eisenchlorid | | Reak-tions-volumen ccm | Benzidi-nlösungs ccm | Verbrauch $\frac{1}{10}\text{-n.}$ NaOH ccm | Gefunden H_2SO_4 g | Differenz | |
|-----|---------------|------------------------------|--------------|-------|---------------------------|-------------------------|--|--|------------------------------|-----------------|
| | cem | H_2SO_4 g | ccm | g | | | | | H_2SO_4 g | absolut in % |
| 81 | 40 | 0,1960 | 10 | 0,223 | 300 | 150 | 40,05 | 0,19624 | +0,00024 | +0,1 |
| 82 | 40 | 0,1960 | 10 | 0,223 | 300 | 150 | 40,00 | 0,19600 | 0 | 0 |
| 83 | 40 | 0,1960 | 10 | 0,223 | 200 | 100 | 39,80 | 0,19500 | -0,00100 | -0,5 |
| 84 | 40 | 0,1960 | 10 | 0,223 | 400 | 200 | 39,65 | 0,19430 | -0,00170 | -0,8 |
| 85 | 80 | 0,3920 | 20 | 0,446 | 600 | 300 | 79,70 | 0,39050 | -0,00150 | -0,4 |
| 86 | 20 | 0,0980 | 5 | 0,111 | 150 | 75 | 20,00 | 0,09800 | 0 | 0 |
| 87 | 10 | 0,0490 | 2,5 | 0,056 | 80 | 40 | 9,95 | 0,04875 | -0,00025 | -0,5 |

Als günstigstes Verhältnis für die Fällung ergibt sich das bei Versuch 81 und 82 innegehaltene, d. h. für 0,2 g H_2SO_4 sind 150 ccm Benzidinlösung anzuwenden, so daß ein Reaktionsvolumen von 300 ccm resultiert. Bei dieser Arbeitsweise werden ganz genaue Resultate erzielt, während eine Verkleinerung oder Vergrößerung desselben eine kleine Abweichung nach unten bedingt; siehe Versuche 83 und 84.

Die Versuche 85 bis 87 beweisen bei wechselnder Schwefelsäuremenge gleichfall die Genauigkeit der bei obiger Arbeitsweise erhaltenen Resultate.

C. Anwendung der Methode auf die Analyse des Pyrits.

a) Ideale Pyritlösung.

Eine Lösung, die Eisen und Schwefelsäure im Verhältnis $\text{Fe} : 2\text{H}_2\text{SO}_4$ enthielt, wurde wie folgt hergestellt: 2,00 g Ferrioxyd, hergestellt aus chem. reinem Ferrooxalat, wurden in Chlorwasserstoff-säure gelöst, die überschüssige Säure abgedampft, dann 200 ccm $\frac{1}{2}\text{-n.}$ Schwefelsäure aus der Bürette hinzugemessen, eingedampft, mit 5 ccm verd. Chlorwasserstoffsäure gelöst und auf 1000 ccm verdünnt. 1 ccm dieser Lösung enthält somit 0,004904 g H_2SO_4 und 0,0014 g Fe.

Unter Innehaltung der früher bei Abwesenheit von Eisen eingeschlagenen Arbeitsweise wurden die folgenden Versuche 88 bis 98 ausgeführt, die in Tabelle VII. zusammengestellt sind.

Die Versuche 88 bis 92 beweisen, daß bei Anwendung der Methode bei Gegenwart von so viel

Eisen, wie im Pyrit zugegen ist, ohne Veränderung der Arbeitsweise und ohne vorherige Reduktion des Eisens sehr gute Resultate erhalten werden. Aus den Versuchen 93 bis 95 ist ferner zu erschen, daß ein Zusatz von 1 bis 2 ccm konz. Chlorwasserstoff-säure, entsprechend 5 bis 10 Mol. HCl pro Molekül H_2SO_4 , das Resultat gar nicht beeinflußt.

Um zu erfahren, ob bei Pyritaufschlüssen ein vollständiges Verjagen der Salpetersäure erforderlich ist, wurde in den Versuchen 96 bis 98 der Einfluß kleiner Mengen rauchender Salpetersäure festgestellt. Von den Zusätzen von 2,5 und 10 Tropfen der Säure ergab nur der zweite eine bemerkbare Einwirkung. Da beim einmaligen Eindampfen eines Pyritaufschlusses nur sehr kleine Mengen von Salpetersäure zurückgehalten werden, wird es also nicht notwendig sein, diese Reste noch zu verjagen.

Die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure in Lösungen, die reinem Pyrit entsprechen würden, ist somit durch vorstehendes erwiesen. Es wurden daher einige Bestimmungen in Pyriten selbst ausgeführt.

b) Untersuchung von Pyriten.

Von drei verschiedenen Pyriten wurde in Durchschnittsmustern der Schwefelgehalt nach den Lunge'schen Angaben bestimmt.

Für die Bestimmung nach der Benzidinmethode wurden jeweilen ca. 0,5 g derselben Pyritprobe nach der Vorschrift von Lunge aufgeschlossen, nach dem Abdampfen der Salpetersäure mit wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst und auf 500 ccm verdünnt.

Tabelle VII.

| Nr. | Schwefelsäure-Einlösung | | | Reak-tions-volu-mene ccm | Benzi-din-lösung ccm | Ver-bräu-ch $\frac{1}{10}\text{-n.}$ NaOH ccm | Gefunden H_2SO_4 g | Differenz | | Zusätze |
|-----|-------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------|--|--|------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | cem | H_2SO_4 g | FeCl_3 g | | | | | H_2SO_4 g | absolu-t % | |
| 88 | 35 | 0,17150 | 0,14 | 200 | 100 | 35,05 | 0,17174 | +0,00024 | +0,1 | |
| 89 | 25 | 0,12250 | 0,10 | 200 | 100 | 24,90 | 0,12201 | -0,00049 | -0,4 | |
| 90 | 50 | 0,24500 | 0,20 | 250 | 125 | 50,20 | 0,24598 | +0,00098 | +0,4 | |
| 91 | 50 | 0,24500 | 0,20 | 300 | 150 | 50,15 | 0,24573 | +0,00073 | +0,3 | |
| 92 | 50 | 0,24500 | 0,20 | 300 | 150 | 50,10 | 0,24549 | +0,00049 | +0,2 | |
| 93 | 35 | 0,17150 | 0,14 | 200 | 100 | 35,00 | 0,17150 | 0 | 0 | 1 ccm HCl 1,12 |
| 94 | 35 | 0,17150 | 0,14 | 200 | 100 | 35,03 | 0,17164 | +0,00014 | +0,1 | 2 ccm HCl 1,12 |
| 95 | 50 | 0,24500 | 0,20 | 300 | 150 | 50,15 | 0,24573 | +0,00073 | +0,3 | 1 ccm HCl 1,12 |
| 96 | 35 | 0,17150 | 0,14 | 200 | 100 | 35,10 | 0,17199 | +0,00049 | +0,3 | 2 Tropfen HNO_3 fum. |
| 97 | 35 | 0,17150 | 0,14 | 200 | 100 | 35,25 | 0,17272 | +0,00122 | +0,7 | 5 Tropfen HNO_3 fum. |
| 98 | 35 | 0,17150 | 0,14 | 200 | 100 | 35,10 | 0,17199 | +0,00049 | +0,3 | 10 Tropfen HNO_3 fum. |

Von dieser Lösung wurden je 100 ccm für die Bestimmung verwendet. Die Zahlen aller

Pyritanalysen sind in Tabelle VIII. zusammengestellt.

Tabelle VIII.

| Nr. | Pyrit Nr. | S-Ge- halt nach Lunge | Einwage pro Be- stimmung zum Aufschluß | Reak- tions- vo- lumen | Benzidin- lösung | Ver- brauch $\text{I}_{10}\text{-n.}$ NaOH | Gefunden | | Diffe- renz absolut | |
|-----|--------------|--------------------------------|--|---------------------------------|---------------------|---|----------|-------|---------------------------|---|
| | | % | g | ccm | ccm | ccm | Schwefel | g | % | % |
| 99 | I. | 49,34 | 0,10210 | 200 | 100 | 31,85 | 0,05105 | 50,00 | +1,3 | |
| 100 | | — | 0,10210 | 200 | 100 | 31,85 | 0,05105 | 50,00 | +1,3 | |
| 101 | | — | 0,10210 | 250 | 100 | 31,45 | 0,05040 | 49,38 | +0,1 | |
| 102 | | — | 0,10210 | 250 | 100 | 31,35 | 0,05025 | 49,22 | -0,2 | |
| 103 | | — | 0,10224 | 250 | 100 | 31,45 | 0,05014 | 49,31 | -0,1 | |
| 104 | | — | 0,10224 | 250 | 100 | 31,50 | 0,05049 | 49,39 | +0,1 | |
| 105 | | — | 0,10224 | 250 | 100 | 31,35 | 0,05025 | 49,15 | -0,4 | |
| 106 | | — | 0,10008 | 250 | 100 | 31,10 | 0,04985 | 49,81 | +0,9 | |
| 107 | | — | 0,10008 | 250 | 100 | 31,10 | 0,05017 | 50,13 | +1,6 | |
| 108 | | — | 0,10008 | 250 | 100 | 31,10 | 0,04985 | 49,81 | +0,9 | |
| 109 | II. | 52,03 | 0,10132 | 250 | 100 | 32,80 | 0,05258 | 51,89 | -0,3 | |
| 110 | | — | 0,10132 | 250 | 100 | 32,80 | 0,05258 | 51,89 | -0,3 | |
| 111 | III. | 48,53 | 0,10306 | 250 | 100 | 31,05 | 0,04977 | 48,30 | -0,5 | |
| 112 | | — | 0,10306 | 250 | 100 | 31,15 | 0,04998 | 48,45 | -0,2 | |
| 113 | | — | 0,10306 | 250 | 100 | 31,15 | 0,04998 | 48,45 | -0,2 | |
| 114 | | — | 0,10320 | 250 | 100 | 31,30 | 0,05017 | 48,61 | +0,2 | |
| 115 | | — | 0,10320 | 250 | 100 | 31,20 | 0,05001 | 48,46 | -0,1 | |

Für die Versuche 99 bis 102 wurden 0,5105 g Pyrit I mit 10 ccm Salpeter-Salzsäure (3 T. Salpetersäure und 1 T. Chlorwasserstoffsäure) zersetzt, zur Trockne verdampft, zweimal mit je 5 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure abgedampft, dann mit 10 ccm verd. Chlorwasserstoffsäure und Wasser gelöst, filtriert und auf 500 ccm gebracht²¹⁾.

Die Versuche 99 und 100 ergeben erheblich zu hohe Resultate, die ideale Pyritlösung verhält sich somit scheinbar doch nicht ganz so, wie eine wahre Pyritlösung. Für diese Erscheinung konnte zurzeit, als diese Untersuchungen ausgeführt wurden, keine befriedigende Erklärung gefunden werden, da die Resultate der Schwefelbestimmung im Pyrit, nach der von so vielen Seiten benutzten Methode von Lunge, auch hier als richtig angesehen wurden.

Um nun nach der Benzidinmethode dieselben Werte zu erhalten, wie nach Lunge, wurde die Arbeitsweise etwas variiert. Das Reaktionsvolumen wurde von 200 ccm auf 250 ccm vergrößert ohne gleichzeitige Erhöhung der Benzidinmenge, um das Resultat, durch Verminderung der Adsorption und Vergrößerung der Löslichkeit um so viel zu erniedrigen, als die Resultate der Lunge-schen Methode gegenüber zu hoch ausfielen. Dadurch wurden bei den Versuchen 101 und 102 stimmende Resultate erzielt.

Um festzustellen, ob das Resultat von der

²¹⁾ Es schien ratsam, das Abfiltrieren der Gangart nicht zu unterlassen, besonders wenn wesentliche Mengen vorhanden sind, denn ein Versuch zeigte, daß diese beim Kochen etwas Alkali verbraucht. Bei der untersuchten Probe war der Verbrauch zwar nur 0,2 cc $\text{I}_{10}\text{-n.}$ Alkali; dies würde einen Fehler von 0,08% S, oder 0,15% absolut, verursachen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei andern Pyritproben dieser Wert größer ist. In der Praxis wird ein kurzes Absetzen dem Filtrieren vorzuziehen sein.

Dauer des Stehenlassens der Fällung beeinflußt wird, wurden die Versuche 103 bis 105 angestellt. Bei Versuch 103 wurde wie gewöhnlich 10 Minuten nach dem Eingießen der Benzidinlösung filtriert, bei 104 nach 30 Minuten und bei 105 nach 5 Min. Es zeigt sich, daß ein Stehenlassen von länger als 10 Minuten das Resultat nicht wesentlich beeinflußt, während die Fällung nach 5 Minuten noch nicht ganz vollständig ist. Es empfiehlt sich daher, länger als 5 Minuten zu warten, auf jeden Fall aber nicht von dieser Zeit zu filtrieren.

In den Versuchen 106 bis 108 wurde die Salpetersäure nicht abgedampft, sondern mit Ammoniak abgestumpft. Die Resultate fallen erheblich zu hoch aus infolge der Anwesenheit von je ca. 2 g Ammoniumnitrat, sowie von Salpetersäure. Da es zudem in praxi nicht möglich ist, immer gleich stark abzustumpfen, so scheint es nicht empfehlenswert, sich das nur ca. eine halbe Stunde dauernde Abdampfen der Säure zu ersparen; ein Vertreiben der letzten Reste von Salpetersäure ist ja, wie aus den Versuchen 96 bis 98 der Tabelle VII hervorgeht und in den Versuchen 111 bis 115 noch gezeigt werden wird, nicht notwendig.

Beim Aufschluß von Pyrit II (sehr reiner Pyrit), Versuch 109 und 110, wurde die Salpetersäure nur einmal abgedampft und dann, wie früher beschrieben, gelöst und ohne Filtration auf 500 ccm verdünnt. Die Resultate lassen nichts zu wünschen übrig.

Pyrit III stammte aus der chemischen Fabrik Uetikon a. Zürichsee. Beim ersten Aufschluß (Versuche 111 bis 113) wurde die Salpetersäure durch Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt, beim zweiten Aufschluß (Versuch 114 und 115) hingegen nur einmal bis nahe zur Trocknis verdampft. Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung unter sich, sowie mit dem nach der Lunge-schen Methode erhaltenen Wert.

Um den Einfluß des von v. Knorre für die Pyritanalyse vorgeschlagenen Zusatzes von Hydroxylaminchlorhydrat bei der hier eingeschlagenen Arbeitsweise festzustellen, wurden von der Pyritlösung, mit der die Versuche 103 bis 105 angestellt worden waren, 100 ccm mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit 100 ccm Benzidinlösung, in welcher 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat gelöst waren, gefällt. Die Fällungsverhältnisse waren somit sonst ganz gleich, wie bei den Versuchen 103 bis 105. Die Farbe der Flüssigkeit wurde dabei nicht braunrot, wie bei der Fällung ohne Zusatz, sondern nur gelb. Zur Titration des Benzidinsulfates wurden 31,60 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge verbraucht; diese entsprechen 0,05065 g S = 49,54% S. Die Differenz des Resultates beträgt somit 0,2% S oder + 0,4% absolut.

Dieser Versuch zeigt, daß ein solcher Zusatz auf das Resultat kaum einen Einfluß ausübt, von der Notwendigkeit eines solchen bei der Pyritanalyse kann somit gar keine Rede sein.

v. Knorre schlägt vor, den Pyrit nach Lunge mit Salpeter-Salzsäure aufzuschließen und die Säure dann mit Ammoniak abzustumpfen. Daß dies nicht zu empfehlen ist, geht aus dem bei den Versuchen 106 bis 108 Gesagten hervor. R a s c h i g²²⁾ empfiehlt, 0,8 g Pyrit mit 5 ccm rauchender Salpetersäure aufzuschließen und zur Bestimmung den fünften Teil der verd. Lösung zu verwenden. Bei dieser Arbeitsweise findet sich also weniger als 1 ccm Salpetersäure in der zu fällenden Flüssigkeit, und diese Menge wirkt, wie die Versuche 38 und 39 zeigen, nicht störend. —

Eine Erklärung für das Auftreten der in den Versuchen 99 und 100 festgestellten Differenz wurde erst längere Zeit nach Abschluß dieser Arbeit gefunden: Nach den neueren Untersuchungen von H i n z u n d W e b e r²³⁾ schließt die L u n g e s c h e Methode in der Art, wie sie zur Bestimmung des Schwefels bisher gehandhabt wird, einen Verlust von 0,6% bis 0,8% absolut ein. Die nach der Ben-

zidinmethode in Versuch 99 und 100 erhaltenen Werte waren somit nicht um 1,3%, sondern nur um 0,5% zu hoch, kommen also dem wirklichen Wert sehr nahe. Eine Änderung der Arbeitsweise, wie sie nach Versuch 100 vorgenommen wurde, wäre somit nicht erforderlich gewesen.

Da die in der Tabelle VIII gegebenen Pyritanalysen trotz ihrer nicht absolut richtigen Resultate doch das zeigen, was durch sie festgestellt werden sollte, so stört dieser Fehler in den ermittelten Schwefelgehalten nicht, die Versuche bleiben daher ohne Korrektur der Werte stehen.

Auf Grund der obigen Versuche und unter Berücksichtigung der erwähnten Korrektur läßt sich hier somit die folgende

Arbeitsweise für die Bestimmung des Schwefels in Pyrit nach der Benzidinmethode empfehlen: Ca. 0,5 g des fein gepulverten Pyrites werden nach Lunge mit 10 ccm Salpeter-Salzsäure aufgeschlossen, die Säure auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Wasser auf 500 ccm gelöst. Nach dem Absetzen der Gangart werden 100 ccm abgemessen und mit 100 ccm Benzidinlösung (enthaltend 6,7 g Benzidinbase im Liter) gefällt, nach ca. 10 Minuten, wie auf S. 11 beschrieben abfiltriert und weiter verfahren, wie ebendaselbst angegeben. Wägt man statt ca. 0,5 g genau 0,8 g Pyrit ab und verwendet dafür entsprechende Reaktions- und Benzidinvolumina, so gibt die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -n. Alkali direkt den Prozentgehalt an Schwefel an.

D. Anwendung der Methode auf die Analyse von Kupferkies.

a) Ideale Kupferkieslösung.

Eine solche wurde hergestellt durch Lösen von 2,13 g CuCl₂·2H₂O, 2,04 g FeCl₃, 2,45 g H₂SO₄, als $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄ gemessen, auf 500 ccm, so daß das Verhältnis Cu₂S · Fe₂S₃ + x HCl, und zugleich eine $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure erzielt wurde.

Tabelle IX.

| Nr. | Kupferkieslösung | | Reaktionsvolumen | Benzidinlösung | Verbrauch $\frac{1}{10}$ -n. NaOH | Gefunden H ₂ SO ₄ | Differenz | |
|-----|------------------|--------|------------------|----------------|---|--|--------------------------------|-----------------|
| | ccm | g | | | | | H ₂ SO ₄ | absolut in % |
| 116 | 30 | 0,1470 | 200 | 100 | 30,15 | 0,14773 | +0,00073 | +0,5 |
| 117 | 35 | 0,1715 | 200 | 100 | 35,15 | 0,17223 | +0,00073 | +0,4 |
| 118 | 30 | 0,1470 | 250 | 100 | 30,00 | 0,14700 | 0 | 0 |
| 119 | 35 | 0,1715 | 250 | 100 | 35,05 | 0,17174 | +0,00024 | +0,1 |

Durch die Versuche 116 und 117 wurde die Schwefelsäure in dieser Lösung in der Weise bestimmt, wie früher in Sulfaten (vgl. S. 16).

Bei Anwendung von 200 ccm Reaktionsvolumen waren die Resultate unerheblich zu hoch, dagegen werden sehr gute Resultate erzielt bei Anwendung von 100 ccm Benzidinlösung für ein Reaktionsvolumen von 250 ccm (Versuch 118 und 119).

b) Untersuchung von Kupferkies.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode zur Untersuchung von Kupferkies selbst

wurde eine größere Probe desselben fein gepulvert und darin der Schwefelgehalt wie folgt bestimmt:

Ungefähr 0,35 g der Probe wurden im Kölbchen mit 15 ccm rauchender Salpetersäure wie üblich²⁴⁾ aufgeschlossen, nach Zugabe von etwas Chlorwasserstoffsäure zur Trocknis gedampft, die Salpetersäure durch zweimaliges Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure vertrieben und der Rückstand mit 15 ccm Chlorwasserstoffsäure 1,12 und Wasser gelöst, die Gangart abfiltriert und ausge-

²²⁾ Diese Z. 19, 331 (1906).

²³⁾ Z. anal. Chem. 45, 31 (1906).

²⁴⁾ Siehe Friedheim, Quant. Analyse, II. Auflage, S. 273.

waschen. Das auf 500—600 ccm verd. Filtrat wurde heiß mit Baryumchlorid langsam gefällt und nach ca. einer Stunde das Baryumsulfat abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf ca. 100 ccm eingeengt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Baryumsulfat mit dem Hauptniederschlag gewogen.

| | |
|-----------------|-----------------|
| Gefunden wurde: | 31,97% S |
| | <u>31,94% S</u> |
| Mittel | 31,95% S |

Der Aufschluß für die Bestimmung mit Benzidin geschah auf gleiche Weise. Nach dem Abdampfen der Salpetersäure wurde mit 5 ccm verd. Chlorwasserstoffsäure und Wasser gelöst, filtriert und auf 250 ccm verdünnt²⁵⁾. Davon wurden je 100 ccm zur Bestimmung verwendet. Die Resultate der Versuche 120 bis 122 sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen die Anwendbarkeit der Methode für die Schwefelbestimmung in Kupferkies, die Resultate sind sehr befriedigend. —

Tabelle X.

| Nr. | S-Gehalt nach BaSO ₄ - Fällung % | Einwage pro Bestimmung % | Reaktions- volumen ccm | Benzidin- lösung % | Verbrauch $\frac{1}{10}\text{-n. NaOH}$ ccm | Gefunden | | Differenz absolut in % |
|-----|---|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|---|---------------|--------|---------------------------------|
| | | | | | | Schwefel % | S % | |
| 120 | 31,95 | 0,15144 | 250 | 100 | 30,05 | 0,04818 | 31,82 | —0,4 |
| 121 | 31,95 | 0,15144 | 250 | 100 | 30,05 | 0,04818 | 31,82 | —0,4 |
| 122 | 31,95 | 0,14480 | 250 | 100 | 28,75 | 0,04608 | 31,83 | —0,4 |

Es sei an dieser Stelle noch folgendes bemerkt: Lunge äußert sich²⁶⁾ über die Benzidinmethode in dem Sinne, daß dieselbe nicht genauer sei als die Baryumsulfatmethode. Demgegenüber betont Rascig, daß das Gegenteil der Fall sei, denn während es bei der Lunge'schen Methode darauf herauslaufe, daß sich gegeneinander aufhebende Fehler von 0,5% vorhanden seien, treffe dies für die Benzidinmethode nicht zu.

Dem ist aber nicht so, wie aus den Versuchen 1 bis 24 (Tabelle I) hervorgeht. Bei der hier ausgearbeiteten Arbeitsweise sind diese Fehler auf ein Minimum gebracht und betragen, wie Versuch 24 zeigt, noch 1,2%. Infolge des Auftretens solcher Fehler bedarf es eben der Innehaltung einer bestimmten Arbeitsweise, wenn genaue Resultate erreicht werden sollen.

Dies ist aber kein Nachteil dieser Methode, denn bei jeder analytischen Methode, und bei der Lunge'schen Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit sogar in sehr hohem Maße, muß ja dasselbe geschehen.

III. Schlußfolgerungen.

Als Hauptergebnis der im Obigen mitgeteilten Versuche sei folgendes ausgeführt:

Bei der Fällung der Schwefelsäure als Benzidsulfat können allerdings erhebliche Fehler auftreten, die sich aber unter bestimmten Versuchsbedingungen kompensieren und einer Ermittlung des dem theoretischen entsprechenden Wertes für Schwefelsäure nicht im Wege stehen.

Als allgemein brauchbare, aus den angestellten Versuchen sich ergebende Arbeitsmethode für die Bestimmung der Schwefelsäure mittels Benzidin ergibt sich die folgende:

Die Schwefelsäure oder die saure Sulfatlösung wird so weit verdünnt, daß sie 0,1—0,2% H₂SO₄ enthält. Diese Lösung wird mit dem gleichen Volumen einer Benzidinlösung gefällt, welche durch

Auflösen von 6,7 g Benzidinbase mit 20 ccm Chlorwasserstoffsäure 1,12 und Verdünnen mit Wasser auf 1 l hergestellt wird. Im übrigen wird die auf S. 11 angegebene Arbeitsweise befolgt.

Anwendbar ist diese Methode für die Analyse aller Sulfate, falls keine Substanzen zugegen sind, die das Benzidin angreifen, und falls ferner nicht allzu große Mengen von anderen Salzen und Säuren zugegen sind.

Soll in solchen Fällen die Bestimmung ein brauchbares Resultat ergeben, so dürfen pro Molekül H₂SO₄ nicht mehr als ungefähr 10 Mol. HCl, 15 Mol. HNO₃, 20 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Alkalialalte und 1 bis 2 Mol. Ferrieisen vorhanden sein.

Nicht notwendig ist die von anderer Seite befolgte Reduktion von Ferrieisen bei der beschriebenen Arbeitsweise in allen Fällen, wo pro Atom Eisen ein oder mehr Atome Schwefel vorhanden sind, und dies entspricht fast durchweg den in praxi vorkommenden Fällen.

Neuere Apparate für Gasanalyse.

Von Dr. OTTO PFEIFFER-Magdeburg.

(Eingeg. d. 22/10. 1906.)

Wenn man sich nach den üblichen Methoden der technischen Gasanalyse getrennter Maß- und Reaktionsapparate bedient, so begibt man infolge des toten Raumes der Verbindungswege unvermeidliche Fehler, die sich mit der Zahl der Einzelbestandteile summieren. Zu ihrer Vermeidung hat Verf. sowohl der Bürette als auch den Pipetten für

²⁵⁾ Das Reaktionsvolumen 250 ccm wurde gewählt, um Übereinstimmung mit der Arbeitsweise bei der Pyritanalyse zu erzielen. Bei 200 ccm Reaktionsvolumen, das ja nun auch für die Pyritanalyse anzuwenden ist, würde auch hier ein eher noch besseres Resultat erhalten werden.