

Sandbad bei $\frac{1}{2}$ cm hoher Schicht von feinem Stubensand, unter Aufböschung an den Seiten, und erhitzt nun mit einem Muenckebrunner 1 Stunde lang auf 400—450°, welche Temperatur nach einmaliger Einregelung mittels eines el. Pyrometers leicht festzuhalten ist. Der Erhitzungsrückstand wird wieder in die vorher benutzte Porzellanschale zurückgespült, zur Titration des noch vorhandenen Chlors. Aus dem Unterschied gegen den ursprüng-

lichen Chlorgehalt ergibt sich die Menge des Chlor-magnesiumgehalts, indem 1 Teil Chlorverlust 1,344 Teile Chlormagnesium entsprechen. — Einige Beispiele von derartigen Untersuchungen des Elbwassers, welches zur Trinkwasserversorgung Magdeburgs dient, seien im nachstehenden mitgeteilt, unter gleichzeitiger Angabe des gesuchten Magnesiumgehaltes und seines Anteils an der Chlorverbindung.

	2/5. 07	2/7. 08	19/11. 08	26/11. 08	7. 1. 09	28. 1. 09
Chlorgehalt des Wassers, Milligramm in 1 l .	133,0	330,4	648,0	686,0	816,0	552,0
Nach Erhitzen auf 400—450°	117,3	287,0	602,0	602,0	745,5	462,0
Unterschied der Chlormenge	15,7	43,4	46,0	84,0	70,5	60,0
Daraus berechnetes Chlor-magnesium	21,1	58,3	61,8	112,8	94,7	80,6
Entsprechende Menge Magnesia	8,9	24,7	26,2	47,8	40,1	34,2
Magnesiagehalt des ursprünglichen Wassers .	20,3	41,4	62,1	78,0	72,0	50,9
Davon also als Chlormagnesium	43,9%	59,7%	42,2%	61,3%	55,7%	67,1%

Es zeigt sich also in den untersuchten Fällen, daß etwa die Hälfte der Magnesia des Elbwassers in der Form der Chlorverbindung vorliegt, was mit anderweitigen Berechnungen ganz im Einklang steht³⁾.

Zur Harzbestimmung in Sulfitzellstoffen.

Von Dr. ERICH OPFERMANN, Aschaffenburg.

(Eingeg. 11.2. 1909).

Über Harzbestimmungen in Sulfitzellstoffen ist in der Fachliteratur wenig zu finden. Speziell fehlen Angaben über die Ausführung der Bestimmung und das anzuwendende Lösungsmittel. Wie das Königl. Materialprüfungsamt in Großlichterfelde auf Anfrage mitteilte, werden daselbst Harz und harzähnliche Körper in der Weise bestimmt, daß man 20 g lufttrocknen Zellstoff fünf Stunden lang im Soxhlet mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen des Äthers den Rückstand bei 98—100° bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Unzweifelhaft ist dieses Verfahren das einzige richtige, wenn es sich tatsächlich nur um die Bestimmung von Harz und harzähnlichen Körpern handelt. Denn dafür kommt nur die Ätherextraktion in Frage. Trotzdem kann man in der Praxis der Anschauung begegnen, daß für eine Harzbestimmung in Zellstoffen anstatt Äther ebensogut Alkohol verwendet werden könne. Diese Ansicht ist aber eine irrtümliche, wie aus nachstehenden Analysendaten hervorgeht; die durch die Alkoholextraktion gewonnenen Werte sind beträchtlich höher als die durch die Ätherextraktion erhaltenen.

Zur Untersuchung dienten neun aus verschiedenen Fabriken stammende Primazellstoffe, von denen fünf nach dem Mitscherlich'schen und vier nach dem Ritter-Kellner'schen Verfahren hergestellt waren. Die Stoffmuster wurden zerzupft und zwei Tage in einem ziemlich warmen Raume auf

einer Hürde gelagert. Von jedem dieser annähernd lufttrockenen Stoffe wurden gleichzeitig je drei Proben von ca. 15 g in Wägegläschchen gebracht und in der einen der absolute Trockengehalt, in der zweiten der Gesamtalkoholextrakt, in der dritten der Ätherextrakt und darauf in dem mit Äther ausgezogenen Stoff das Alkohollösliche bestimmt. Die Dauer jeder Extraktion betrug 8 Stunden. In allen Fällen betrug der zweite, mit Alkohol gewonnene Extrakt mehr als 40% des Ätherextrakts, in einem Fall war er sogar höher als letzterer. In der folgenden Zusammenstellung der gefundenen Werte habe ich den absoluten Trocken-gehalt der Zellstoffe angegeben, jedoch die erhaltenen Resultate der Extraktionen gleich auf den gebräuchlichen Lufttrockengehalt von 88% umgerechnet.

Art des Zellstoffe	abs. Trocken- gehalt %	Gesamt- alkohol- extrakt %	Äther- lös- liche %	Alkohol- lös- liche %
Mitscherlich Ia, fest	91,33	1,01	0,72	0,30
	92,51	0,90	0,50	0,37
	92,72	1,06	0,52	0,55
	92,60	0,78	0,52	0,30
	89,94	1,19	0,62	0,55
Ritter-Kellner Ia, fest	93,30	0,84	0,59	0,25
	92,19	0,93	0,62	0,28
	92,93	0,72	0,49	0,27
	93,10	0,93	0,67	0,34

Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.

Von Dr. M. HOLLIGER.

(Eingeg. d. 1.1. 1909).

Die an verschiedenen Orten angewandten Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Kohlen und Koks geben zum Teil recht abweichende Resultate. Da die exakte Ermittlung des Schwefelgehaltes von Brennstoffen technisch wichtig ist, habe ich eine vergleichende Untersuchung der gebräuchlichsten Bestimmungsverfahren unter-

³⁾ Vgl. Pfeiffer, Zeitschrift f. d. ges. Wasserwirtschaft 1908, 77; ferner S. 371, 391.

nommen¹⁾), deren hauptsächlichste Ergebnisse hier möglichst gedrängt angeführt werden sollen.

In den fossilen Kohlen ist neben anorganischen Schwefelverbindungen — Erdalkalisulfate und in größerer Menge Pyrit resp. Markasit — stets noch Schwefel als Bestandteil der eigentlichen Kohlensubstanz vorhanden²⁾. Auch im Koks ist ebenfalls neben Sulfaten und Sulfiden „organischer“ Schwefel zugegen³⁾, was jedoch für die technische Bewertung der Brennstoffe nicht in Betracht fällt. Man unterscheidet deshalb nur zwischen verbrennlichem Schwefel⁴⁾ und Gesamt-schwefel⁵⁾.

Zur Bestimmung des verbrennlichen Schwefels verwendet man die Methode von Sauer⁶⁾, ferner diejenige von Hempel⁷⁾, verbessert von Graefe⁸⁾ und von Pfeiffer⁹⁾. Die Schwefelbestimmung bei der vereinfachten Elementaranalyse nach Dennstedt¹⁰⁾ beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Sauer'sche Methode.

Die zur Bestimmung des Gesamt-schwefels verwendeten Methoden auf nassem Wege haben alle versagt, weil der „organische“ Schwefel durch die angewandten Oxydationsmittel nicht in lösliche Form übergeführt wurde¹¹⁾¹²⁾¹³⁾. Die Eschka'sche Methode der Oxydation des Schwefels auf trockenem Wege ist deshalb die einzige dauernd angewandte geblieben. Daneben kamen Verfahren zur Verwendung, bei denen die Kohle durch oxydierendes Schmelzen aufgeschlossen wurde¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾. Letztere Methoden haben aber den Übelstand, daß Kieselsäure und Eisen gelöst werden, und die in der Lösung vorhandene Menge Salze störend auf die Bariumsulfatfällung einwirkt. In neuerer Zeit hat auch die Schwefelbestimmung mittels der calorimetrischen Bombe²⁰⁾²¹⁾ immer mehr Eingang gefunden. Ferner ist beachtenswert der Vorschlag, Natrium-superoxyd als Oxydationsmittel zu verwenden²²⁾²³⁾²⁴⁾²⁵⁾, ebenso die Methode von Bruncck²⁶⁾.

Der Vergleichung unterzog ich folgende Methoden: a) Zur Bestimmung des Gesamt-schwefels diejenigen von Eschka und Bruncck, die Natrium-superoxydmethoden und die Schwefelbestimmung in der calorimetrischen Bombe; b) zur Bestimmung des verbrennlichen Schwefels die Methoden von Sauer, Dennstedt und Pfeiffer.

Bei der Auswahl der Kohlen verfuhr ich so, daß die Haupttypen zur Untersuchung kamen, ferner wurde eine gewisse Variation im Aschengehalt gewählt. (Siehe Tabelle Nr. I.)

Tabelle Nr. I.
Verzeichnis der verwendeten Kohlenproben.

Nr.	Bezeichnung	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Gesamt-schwefel ^{*)}	Asche	Feuchtigkeit	Fixer Kohlenstoff	Gas der Rein-kohle	Verbrennungs-wärme cal.
1	Lignite des Bouches du Rhone	54,79	3,95	10,62	4,84	16,97	8,83	38,69	47,86	5307
2	Kroatische Braunkohle v. Oczura	59,93	4,15	14,85	3,08	7,55	10,44	47,74	41,79	5798
3	Kärnthische Braunkohle	49,16	4,03	11,40	4,30	17,58	13,53	32,62	52,65	4724
4	Spanische Kohle aus den Pyrenäen	70,33	4,77	9,87	5,71	4,94	4,38	53,94	40,62	6980
5	Saarkohle von Klein-Rosseln	60,37	4,08	10,98	1,47	19,06	4,04	45,98	40,20	5818
6	Französische Kohle von Grand' Combe	77,69	4,09	4,18	2,28	10,84	0,92	72,59	17,73	7469
7	Anthrazit von St. Michel de Maurienne (Savoyen)	55,25	1,07	2,26	1,34	37,62	2,46	56,06	6,44	4649
8	Anthrazit von Ostricourt (Nordfrankreich) .	86,31	3,91	3,38	0,80	4,71	0,89	84,99	9,97	8084
9	Koks der spanischen Kohle (Nr. 4)	83,39	1,07	0,59	3,31	10,08	1,56	—	—	7103
10	Koks der Kohle von Grand' Combe (Nr. 6) . .	84,00	0,88	—	1,84	12,84	0,74	—	—	7032
11	Gießereikoks der Zeche Friedlicher Nachbar	84,74	0,62	1,66	1,32	10,84	0,82	—	—	7014
12	Zechenkoks der Zeche von der Heydt	86,73	0,44	1,45	1,32	9,49	0,57	—	—	7043

1) Inaug.-Dissertation, Zürich 1908.

2) Muck, Chemie der Steinkohle. II. Aufl., S. 208; Stahl u. Eisen 1886, 468.

3) Muck, Chemie der Steinkohle, S. 205.

4) Ebenda, S. 95.

5) Ebenda, S. 96.

6) Muck, Chem. Aphorismen über Steinkohlen, S. 21; Z. f. anal. Chem., 1873, 32.

7) Gasanalytische Methoden, S. 397.

8) Diese Z. 17, 616.

9) J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1905, 714.

10) Z. f. anal. Chem. 41, H. 9.

11) Drown, Chem. News 43, 89.

12) Bradbury, ebenda 38, 147.

13) Blum, Z. anal. Chem. 1888, 445.

14) Crossley, Z. anal. Chem. 1863, 95.

15) Anthony & Lucchesi, Gaz. chim. ital. 29, 181 (Chem. Zentralbl. 1899, II, 458).

16) Reitlinger, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 34, 457 (Chem. Zentralbl. 1902, II, 610).

17) Neilson, Chem. News 63, 192.

18) v. Konek, Chem.-Ztg. 1902, 1082.

19) Pellet, Stahl u. Eisen 21, 471.

20) Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 397.

21) Langbein, diese Z. 13, 1231 (1900).

22) Sundstrom, J. Am. Chem. Soc. 1903, 184.

23) v. Konek, diese Z. 16, 516 (1903).

24) Pennock u. Morton, J. Am. Chem. Soc. 1903, 1265.

25) Parru. Mac Clure, ebenda 1904, 1139.

26) Diese Z. 18, 1560 (1905).

Besonders wurden die extremen Typen vorgezogen, also Braunkohlen und Anthrazite und auch den Koksen besondere Aufmerksamkeit geschenkt; die Braunkohlen ihres hohen Schwefelgehaltes und der leichten Zersetzbarkeit wegen, die Anthrazite und Kokse dagegen wegen ihrer schweren Oxydierbarkeit. Proben Nr. 9 und Nr. 10 sind Kokse der Kohlen Nr. 4 und Nr. 6, welche anläßlich einer Arbeit von Kolb²⁷⁾ in der kleinen Versuchsgasanstalt des Gaswerks Zürich hergestellt wurden.

Jede Probe wurde sorgfältig pulverisiert und in Glasflaschen mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahrt. Durch hier und da vorgenommene Feuchtigkeitsbestimmungen wurde jeweils untersucht, ob die Proben während der ganzen Dauer der Arbeit ihren Feuchtigkeitsgehalt in erheblichem Maße verändert hatten, doch zeigte es sich, daß derselbe in allen Fällen ziemlich konstant geblieben war. —

Jede der geprüften Methoden liefert nach der Oxydation der Kohle eine Lösung, welche den in der Kohle vorhandenen Schwefel als Schwefelsäure oder als Sulfat enthält und den Schluß jeder Schwefelbestimmung bildet deshalb eine Schwefelsäurebestimmung. Die selbe wurde bei jeder Methode zuerst auf gravimetrischem Wege ausgeführt und zwar durch Fällung mit Bariumchlorid. Im Anfang wurde die Fällung nach der früher allgemein üblichen Weise²⁸⁾ vorgenommen, später verwendete ich die von Hintz und Weber²⁹⁾ vorgeschlagene und von Lung und Stierlin³⁰⁾ nachgeprüfte Fällungsart. Die Schwefelsäurebestimmung kann nun aber durch titrimetrische Methoden bedeutend abgekürzt werden. Als solche schienen sich besonders zu eignen: die Benzidinmethode und die Bariumchromatmethode. Ich hielt es jedoch für notwendig, deren Genauigkeit für Konzentrationen wie sie bei der Schwefelbestimmung in Kohlen vorkommen können, nachzuprüfen. Zu diesen Versuchen benutzte ich eine Schwefelsäurelösung von bekanntem Gehalt, deren Titer ich einerseits titrimetrisch mit $1/10$ -n. NaOH und Phenolphthalein, andererseits gravimetrisch durch Fällung mit Bariumchlorid bestimmte.

Die Benzidinmethode wurde in neuester Zeit von Friedheim und Nydegger³¹⁾ eingehend geprüft und modifiziert. Eine Anzahl Versuche, die ich bei verschiedenen Konzentrationen ausführte, standen vollständig im Einklang mit den Ergebnissen von Friedheim und Nydegger. Ist jedoch Brom zur Oxydation des Schwefels verwendet worden, so befindet sich Bromwasserstoff in Lösung und man findet dann mit Benzidin zu wenig Schwefelsäure²⁷⁾.

Die Bariumchromatmethode von Andrews³²⁾ beruht im Prinzip darauf, daß man eine ungefähr neutrale Alkalisulfatlösung mit einer

sauren Bariumchromatlösung siedend fällt. Die Schwefelsäure fällt als Bariumsulfat und es bleibt eine äquivalente Menge Alkalichromat in Lösung. Wird nun durch Neutralisieren der Überschuß an Bariumchromat ausgefällt, so kann man nach erfolgter Filtration das Alkalichromat unter Zusatz von Jodkali und Salzsäure mit Thiosulfat titrieren.

Bei eingehender Prüfung dieser Methode fand ich, daß sowohl nach dem Verfahren von Andrews wie nach der Modifikation von Pennock und Morton³³⁾ zu niedrige Werte gefunden werden, und zwar deshalb, weil in der salzauren Bariumchromatlösung die Salzsäure unter Chlorentwicklung auf das Bariumchromat einwirkt und dadurch teilweise Bariumchlorid entsteht. Besser bewährte sich die von Reutter³⁴⁾ empfohlene salzsäuremtere Lösung, doch hält sich auch diese nur 2—3 Monate unverändert. Am besten verfährt man nach Brühns³⁵⁾ in der Weise, daß man eine Aufschlämmung von Bariumchromat vorrätig hält und jeweils das zur Fällung notwendige Quantum mit einer entsprechenden Menge Salzsäure ansäuert. Zur Herstellung der Bariumchromataufschämmung werden 19,44 g K_2CrO_4 und 24,44 g $BaCl_2$ auf Hundertstel Gramm genau abgewogen, je in 500 ccm Wasser gelöst und siedend vereinigt. Man läßt absitzen, und hat nach 2—3maligem Auswaschen mit heißem Wasser ein alkalichromat- und bariumchloridfreies Bariumchromat. Die Aufschämmung wird auf 500 ccm aufgefüllt, so daß 1 ccm davon 0,05 g Bariumchromat enthält. Zur Fällung der Schwefelsäure genügen bei der Schwefelbestimmung in Kohlen in den meisten Fällen 5 ccm dieser gut umgeschüttelten Bariumchromatemulsion. (Sollte man einen außerordentlich hohen Schwefelgehalt erwarten — über 3% — so verwendet man 10 ccm davon.) Diese Bariumchromatemulsion verdünnt man mit 50—100 ccm Wasser, setzt 1 ccm konz. Salzsäure zu und trägt sie in die zu fällende, siedend heiße Lösung ein. Hierauf wird einige Zeit gekocht, mit Ammoniak im Überschuß das überschüssige Bariumchromat ausgefällt, das Ammoniak weggekocht, der Niederschlag heiß filtriert und mit wenig heißem Wasser gewaschen³⁶⁾. Das Filtrat wird in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen (ca. 800 ccm haltend) abgekühlt, hierauf mit 20 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm zehnprozentiger Jodkaliumlösung versetzt, auf ca. 500 ccm aufgefüllt und nach $1/2$ stündigem Stehen mit $1/10$ -n. Thiosulfatlösung titriert. Hat man übertitriert, so setzt man 1 ccm $1/10$ -n. Jodlösung zu und titriert sorgfältig zu Ende. 1 ccm $1/10$ -n. $Na_2S_2O_3$ = 1,07 mg Schwefel.

²⁷⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

²⁸⁾ Treadwell, Lehrbuch f. anal. Chem. 2, 310.

²⁹⁾ Z. anal. Chemie 45, 31.
³⁰⁾ Diese Z. 18, 1921 (1905).
³¹⁾ Diese Z. 20, 9 (1907).
³²⁾ Am. Chem. J. 11, 65; Z. anal. Chemie 1891, 73.
³³⁾ J. Am. Chem. Soc. 25, 1263.
³⁴⁾ Chem.-Ztg. 1898, 357.
³⁵⁾ Z. anal. Chem. 1906, 573.
³⁶⁾ Die Ausfällung des $BaCrO_4$ mit Ammoniak ist handlicher, als die mit Calciumkarbonat, doch sind die dabei erhaltenen Filtrate meist schwer zu filtrieren. Setzt man aber vor dem Fällen 1—2 Tropfen $1/10$ -n. Ferrichloridlösung zu, so setzt sich der Niederschlag sehr gut ab und läßt sich sehr rasch abfiltrieren (als Filter verwendet ich dabei mit Vorliebe Nr. 591, Schleicher & Schüll).

A. Bestimmung des Gesamtschwefels.

1. Methode von Eschka.

Die gegenwärtig noch gebräuchlichste Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koks ist die Fresenius'sche Modifikation³⁷⁾ des Verfahrens von Eschka³⁸⁾. Zur Verhinderung von Schwefelaufnahme aus den Flammengasen, die man bei Verwendung von Leuchtgas befürchten muß, empfiehlt Lunge³⁹⁾, den Tiegel in eine schiefliegende Asbestplatte zu stecken, während Peiffer⁴⁰⁾ dazu einen geeignet konstruierten Blechkasten verwendet. Von Roth⁴¹⁾ Nowicki⁴²⁾ und Bendorf⁴³⁾ wurden Modifikationen der Eschka'schen Methode vorgeschlagen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Da Gefahr besteht, daß besonders bei schwefelreichen Kohlen während der Verbrennung nicht aller Schwefel vom Gemisch absorbiert wird, und etwas davon in die Luft entweicht⁴⁴⁾, hat Hundeshagen⁴⁵⁾ empfohlen, im Eschka'schen Gemisch das Natriumcarbonat durch Kaliumcarbonat zu ersetzen, weil dieses, im Gegensatz zum Natriumcarbonat, die Eigenschaft haben soll, auch bei höherer Temperatur noch Wasser zu binden und infolgedessen den Schwefelwasserstoff energisch zu absorbieren. Handley⁴⁶⁾ und Heath⁴⁷⁾ fanden aber keinen Unterschied in den Resultaten nach der Eschka'schen Methode und Hundeshagen's Modifikation und Heath glaubt, daß die Differenzen, welche Hundeshagen fand, auf ungleich starke Erhitzung während der Oxydation zurückzuführen sei.

Trotzdem entschloß ich mich, diese Modifikation in meine Prüfung der Eschka'schen Methode einzubeziehen, hauptsächlich deshalb, weil mein Versuchsmaterial sehr geeignet schien, in dieser Beziehung völlig abklärend zu wirken. Es wurde deshalb an sämtlichen 12 Proben die Schwefelbestimmung sowohl nach Eschka, wie nach Hundeshagen vorgenommen, und zwar nach der allgemein üblichen Arbeitsweise⁴⁸⁾. (Das Eschka'sche wie das Hundeshagen'sche Gemisch enthielten beide geringe Mengen Sulfate, die jeweils in Abzug gebracht wurden.) Versuche über die Schwefelaufnahme aus dem Leuchtgase bei Anwendung des von Lunge empfohlenen Asbestkartons zeigten, daß dieselbe bei gut gereinigtem Gase derart gering ist, daß man sie vernachlässigen kann. Nimmt man die Operation im

Muffelofen vor, so hat man auch bei stark schwefelhaltigem Gase keine Schwefelaufnahme aus demselben zu befürchten.

Tabelle Nr. II enthält die nach den zwei Methoden erhaltenen Werte für die Schwefelgehalte.

Tabelle Nr. II.

Nr. der Probe	Eschka			Hundeshagen			
	Schwefel %	Mittel	Erhitzungsdauer	Nr. der Probe	Schwefel %	Mittel	Erhitzungsdauer
1	4,45 4,61 4,57	4,59	45'	1	4,71 4,71	4,71	1h 10'
2	3,08 3,04	3,06	50'	2	3,04 3,05	3,05	1h
3	4,03 4,08	4,06	40'	3	4,15 4,20	4,17	1h
4	5,41 5,44 5,28	5,43	40'	4	5,54 5,59	5,57	1h 10'
5	1,45 1,42	1,44	1h 15'	5	1,46 1,48	1,47	1h
6	2,11 2,11	2,11	1h 30'	6	2,22 2,20	2,21	1h 15'
7	1,29 1,29	1,29	1h 30'	7	1,28 1,28	1,28	1h 25'
8	0,81 0,79	0,80	1h 25'	8	0,77 0,76	0,77	1h 25'
9	3,28 3,28	3,28	1h	9	3,14 3,11	3,13	1h 30'
10	1,85 1,86	1,86	1h	10	1,81 1,80	1,81	1h 30'
11	1,34 1,33	1,34	1h 15'	11	1,34 1,33	1,34	1h 30'
12	1,32 1,31	1,31	1h 40'	12	1,35 1,34	1,35	1h 30'

In sieben von den zwölf Fällen betragen somit die Differenzen zwischen den Werten nach der Eschka'schen und der Hundeshagen'schen Methode nur wenige Hundertstel Prozente, die Übereinstimmung ist also sehr gut, während in den fünf anderen Fällen die Differenzen größer als 0,10% sind, d. h. mehr als 2% des vorhandenen Schwefels. Bei vier von den fünf Fällen scheint sich Hundeshagen's Angabe zu bestätigen. Ebenso gut können aber diese Differenzen von ungleich rascher Entgasung herrühren; so war bei Nr. 1, 3 und 4 die Erhitzungsdauer bei Anwendung des Eschka'schen Gemischs kürzer.

Es wurden nun an vier Proben, die größere Differenzen ergaben und zugleich den höchsten Schwefelgehalt aufwiesen, weitere Versuche angestellt. Von jeder Probe wurde nebeneinander je eine Bestimmung nach Eschka und eine nach Hundeshagen gemacht, die Entgasung wurde sehr vorsichtig und möglichst gleichmäßig durchgeführt. Die nachstehende Zusammenstellung Nr. III. zeigt, daß die Differenzen nun geringer geworden sind, im höchsten Fall nur 0,07% und zwar liegen

³⁷⁾ Z. anal. Chem. 1878, 497.

³⁸⁾ Österr. Z. f. Berg- u. Hütten- u. Salinenw. 22, 111; Z. anal. Chem. 1874, 344.

³⁹⁾ Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Bd. I, 248.

⁴⁰⁾ Chem.-Ztg. 1904, 38.

⁴¹⁾ Mitt. d. techn. Versuchsanstalt Berlin 1891, 107.

⁴²⁾ Stahl u. Eisen 1903, II, 1140.

⁴³⁾ Diese Z. 18, 293 (1905).

⁴⁴⁾ Brunck, diese Z. 18, 1560 (1905); Langbein, Post, chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., Bd. I, S. 44.

⁴⁵⁾ Chem.-Ztg. 1892, 1096.

⁴⁶⁾ J. analyt. & applied. Chem. 6, 611.

⁴⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 1902, 853.

⁴⁸⁾ Lunge, Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Bd. I, S. 248.

die neuen Werte zwischen den früher ermittelten Resultaten.

Tabelle Nr. III.

Nr. der Probe	Methode	Angew. g Kohle	Erhalten g BaSO ₄	Schwefel %
1	Eschka Hundeshagen	1,0028 0,9987	0,3380 0,3349	4,63 4,60
3	Eschka Hundeshagen	1,0002 1,0045	0,2958 0,3006	4,06 4,11
4	Eschka Hundeshagen	1,0039 1,0001	0,4058 0,3994	5,55 5,48
9	Eschka Hundeshagen	1,0015 1,0029	0,2339 0,2304	3,21 3,15

Auf entweichenden Schwefel wurde mit Bleipapier geprüft, es trat meistens Bräunung bis Schwärzung ein, bald mehr bei der Eschka-schen Probe, bald mehr bei der Hundeshagenschen, ohne engeren Zusammenhang mit den erhaltenen Werten. Vermutlich ist die Färbung eher teerigen Bestandteilen zuzuschreiben, die bei der Entgasung abdestillieren.

Die letzten Versuche zeigen, daß bei gleicher Entgasung nach Eschka und nach Hundeshagen keine stark differierenden Werte erhalten werden, und daß die abweichenden Resultate Hundeshagens, wie schon Heath und Handy (l. c.) gezeigt haben, vielmehr auf eine ungleichmäßige Erhitzung der Proben zurückzuführen sind.

Durch besondere Versuche konstatierte ich⁴⁹⁾ daß die in der Lösung befindlichen Natrium- resp. Kaliumsalze die Bariumsulfatfällung in keiner Weise beeinträchtigen.

Die Eschka-sche Methode kann bedeutend abgekürzt werden, indem man beim Wegkochen des überschüssigen Broms Kohlensäure durch die Lösung leitet und besonders durch titrimetrische Bestimmung der Schwefelsäure nach der Barium-chromatmethode. (Eine Anzahl weiter unten [Tabelle X] wiedergegebener Resultate zeigt uns die völlige Übereinstimmung der auf gravimetrischem und titrimetrischem Wege erhaltenen Resultate.)

2. Die Methode von Sauer

ergibt eigentlich nur den Gehalt an verbrennlichem Schwefel; da man aber außerdem durch Bestimmung des in der Asche zurückbleibenden Schwefels damit den Gesamt-schwefel ermitteln kann, so führe ich sie an dieser Stelle auf und werde später nur kurz darauf zurückkommen.

Nach Sauer wird die Kohle im Sauerstoffstrom verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden in Gefäße geleitet, die Lösungen von Oxydationsmitteln enthalten, welche die gebildete schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydieren und diese zugleich absorbieren.

(Eine auf demselben Prinzip beruhende Methode wurde zuerst von M i x t e r⁵⁰⁾ publiziert; dieselbe erfordert aber einen äußerst komplizierten Apparat.)

⁴⁹⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

Für Koks und Anthrazit ist die Methode sehr einfach, da man sich eines gewöhnlichen Verbrennungsrohres bedienen kann, in welches die Kohle in einem Schiffchen gebracht und im Sauerstoffstrom durch einfaches Erhitzen verbrannt wird. Anders ist es bei gasreichen Kohlen. Hier kann beim Erhitzen ein explosives Gemisch von Leuchtgas und Sauerstoff entstehen, und zudem destillieren auch teerige Bestandteile ab, welche den Schwefel in schwer oxydierbarer Form enthalten. Für diese Kohlen verwendete Sauer einen sinnreichen Apparat, der allerdings die Methode etwas komplizierte⁵¹⁾. M u c k⁵²⁾ machte dann die Beobachtung, daß manchmal neben Schwefeldioxyd auch Schwefeltrioxyd in Form von weißen Nebeln auftrete, die sich nicht vollständig in die Absorptionsgefäß treiben lassen, sondern sich zum Teil in der Röhre kondensieren und empfahl deshalb, nach jeder Verbrennung die Röhre auszuspülen.

Soweit es sich um Koks und Anthrazit handelte, wurde diese neue Methode bald ziemlich viel angewendet; die Modifikation, wie sie für gasreiche Kohlen angegeben wird, war jedoch den meisten Analytikern zu kompliziert. Als dann aber bald nachher die Wirkung des Platins als Kontaktsubstanz bekannt wurde, suchte man, dieses auch für den vorliegenden Fall anzuwenden, um die Sauer-sche Methode zu vereinfachen. D a m m e r⁵³⁾ empfahl, Platinasbest zu verwenden, den man hinter dem Schiffchen anbrachte. Doch zeigte G r i t t n e r⁵³⁾, daß der Asbest stets gewisse Mengen Schwefelsäure zurück behalte. Er versuchte es nun mit Platinnetz, erzielte aber keine vollständige Verbrennung der Destillationsprodukte und kehrte deshalb, unter Beibehaltung des Platinnetzes, zur Sauer-schen Apparatur zurück, mit dem Unterschied, daß er gleichzeitig von beiden Seiten Sauerstoff einleitete. Als Absorptionsmittel empfahl er Kaliumpermanganat. Im Gegensatz zu G r i t t n e r verwendet hingegen F i s c h e r⁵⁴⁾ ein einfaches Rohr mit Platin-schnitzeln und Wasserstoffsuper-oxyd als Absorptionsmittel.

Die von mir befolgte Arbeitsweise richtet sich jeweils nach der Gasgierigkeit der betreffenden Kohlenprobe:

Bei Koks und Anthrazit wäge ich ungefähr 1 g in einem Platin-schiffchen ab, welches ich in ein Verbrennungsrohr von ca. 80 cm Länge bringe, das auf einem Gestell ruht, wie es D e n n -s t e d t für seine vereinfachte Elementaranalyse verwendet. Die Peligotröhren mit der Absorptionsflüssigkeit werden angesetzt und Sauerstoff durchgeleitet. Die Substanz wird nun mit Hilfe von untergestellten Brennern verbrannt, was ca. $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde beansprucht. Nach dem Erkalten des Apparats gebe ich den Inhalt der Peligotröhren in ein Becherglas, spüle das Verbrennungsrohr gut aus und bringe das Spülwasser ebenfalls ins Becherglas. Die weitere Behandlung der Lösung richtet sich nach der Art der Absorptionsflüssigkeit. Das

⁵⁰⁾ Am. J. of Science and arts [3] 4, 90; Z. anal. Chem. 1873, 214.

⁵¹⁾ l. c.

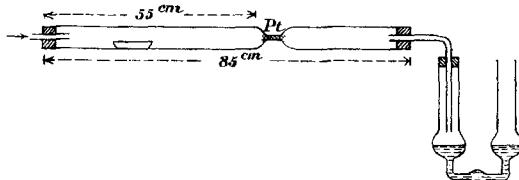
⁵²⁾ Z. anal. Chem. 14, 6.

⁵³⁾ Diese Z. 5, 170 (1892).

⁵⁴⁾ L u n g e, Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Bd. I, S. 249.

Ausspülen der Röhren ist unbedingt notwendig, es beweist dies der Umstand, daß bei schwefelreichen Koksen die Ansammlung von Schwefelsäure im Rohr deutlich zu erkennen ist, und zwar scheint die Menge bei der gleichen Probe größer zu sein, wenn Platinschiffchen statt Porzellanschiffchen verwendet werden, was wahrscheinlich auf Kontaktwirkung zurückzuführen ist.

Nicht sehr verschieden gestaltet sich das Verfahren bei gasreichen Kohlen, doch ist das Rohr etwas abgeändert, und die Verbrennung muß etwas sorgfältiger geleitet werden. Als Verbrennungsrohr verwende ich eine schwer schmelzbare Jenaer Röhre, die auf eine Strecke von 3—5 cm so stark eingeeignet ist, daß das Lumen der eingeeigneten Stelle noch 5—7 mm beträgt (siehe Skizze). Diese Stelle wird vollständig mit Schnitzeln dünnen Platindrahtes (Durchmesser 0,1 mm) ausgefüllt. Das Rohr kommt nun wieder auf ein Eisengestell zu liegen, und die Kontaktsubstanz wird vor dem Einführen des Schiffchens mit der Kohle durch zwei Teclubrenner zum Glühen erhitzt, und von oben mit einem Blechdach wie bei Denndt bedeckt. Ist die Kontaktsubstanz genügend erhitzt, so werden nun die Absorptionsapparate vorgelegt, die im Schiffchen befindliche Kohle (ca. 1 g) bis einige Zentimeter vor die Kontaktsubstanz geschoben, und die Sauerstoff-



zufuhr so reguliert, daß mindestens alle zwei Sekunden eine Blase durch die Peligotröhre geht. Bei gasreichen Kohlen tritt nun bereits durch die strahlende Wärme von der erhitzten Stelle aus etwas Entgasung ein. Nach einigen Minuten wird nun auch vor dem Schiffchen mit einem Brenner erhitzt und über diese Stelle ebenfalls ein Blechdach gestülpt. Ich rücke nun nach und nach mit Brenner und Dach vor, und zwar erwies es sich als zweckmäßiger, durch Strahlung mit Hilfe des Daches zu verbrennen, als durch direktes Unterstellen des Brenners unter die Stelle, wo sich das Schiffchen befindet. Kommt dann der Brenner unter das vordere Ende des Schiffchens zu stehen, so beginnt die Substanz an dieser Stelle zu glühen und durch weiteres Nachrücken kommt allmählich die ganze Substanz zum Verbrennen. Im Anfang ist es gut, wenn man nach jedem Vorrücken einige Zeit beobachtet, da die Entgasung hier und da zu stürmisch wird, und man dann Gefahr läuft, daß nicht alle teeren Bestandteile bei der Kontaktsubstanz verbrannt werden. In diesem Falle nimmt man den Brenner und das Dach weg und wartet, bis die Entgasung etwas nachgelassen hat, worauf man wieder vorsichtig weiterfährt. Ist dennoch ein wenig Teer übergegangen, so kondensiert er sich hinter der Kontaktsubstanz, und man muß ihn dann am Schlusse der Verbrennung noch wegglühen. Das Vorgehen bei der Vergasung richtet sich natürlich nach der Gasgebigkeit der Kohle, und es ist deshalb von Vorteil, wenn man schon

vorher sich durch die Verkokungsprobe darüber orientiert hat. Am besten führt man die Operation nicht zu rasch durch, sondern gönnst sich die nötige Geduld. Dann muß man der Verbrennung auch nicht die ganze Zeit widmen, sondern man kann sich daneben noch ganz gut mit etwas anderem beschäftigen. Auf diese Weise läßt sich jede Kohle mühe-los, und ohne daß viel Übung dazu erforderlich ist, verbrennen.

Zur Absorption und Oxydation der schwefeligen Säure fand ich zweckmäßig, wie Sauer, Peligotröhren mit Absorptionsflüssigkeiten zu verwenden; man ist in diesem Fall ganz sicher, daß kein Schwefel-dioxyd unabsorbiert bleibt. Allerdings erhält man dadurch einen gewissen Druck im Rohr, was jedoch nichts schadet, wenigstens ist mir bei meinen vielen Bestimmungen kein einziges Rohr aufgeblasen worden.

Obwohl Versuche zeigten, daß bei Anwendung von zwei hintereinandergeschalteten Peligotröhren im hintern Rohre nur noch etwa 1—1,5 mg Schwefelsäure absorbiert wurden, wurden dennoch der Sicherheit halber stets 2 Peligotröhren angewendet. Als Oxydationsmittel erwiesen sich am vorteilhaftesten Bromlösung oder 1%ige Wasserstoff-superoxydlösung (die aus „Perhydrol“ Merck dargestellte Lösung war vollkommen schwefelfrei), da sich der Überschuß beider Oxydationsmittel leicht aus der Lösung entfernen läßt. Bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd ist letzteres nicht einmal nötig, falls die Schwefelsäurebestimmung auf gravimetrischem Wege gemacht wird; doch ist es rasch ausführbar durch Kochen der alkalisch gemachten Lösung.

Die Schwefelbestimmung in der Asche geschah durch Aufschließen der letzteren mit Soda. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Bromwasser oxydiert, mit Salzsäure angesäuert und hierauf Kieselsäure und Eisen auf die gewohnte Weise vor der Fällung mit Bariumchlorid abgeschieden. Es ist dies ein etwas umständliches, dafür aber das sicherste Verfahren.

So wurde bei acht Proben der Gesamtschwefelgehalt ermittelt. Bei vier Proben, bei denen der Schwefelgehalt der Asche so gering war, daß eine Bestimmung desselben unsichere Werte ergeben hätte, wurde eine größere Menge Kohle in der Gasnißel verascht, der Schwefelgehalt der Muffel-Asche bestimmt und in Rechnung gesetzt (siehe Tabelle Nr. IV).

Eine Vergleichung der in dieser Tabelle aufgeführten Werte für den Gesamtschwefel mit den in Tabelle Nr. II zusammengestellten Resultaten nach den Methoden von Eschka und Hundersagen lehrt, daß mittels der beiden letzteren manchmal zutiefen Werte erhalten werden.

3. Methode von Brunck.

Brunck⁵⁵⁾ mischt nach einem Vorschlag von Winkler die Kohle mit einem Gemenge von Kobaltoxyd (das man sich selbst zubereiten muß, da das käufliche Produkt stets Schwefelsäure enthält) und Natriumcarbonat und bringt das Gemisch in ein Platinschiffchen. Das Ganze wird dann

⁵⁵⁾ Z. Diese 18, 1560 (1905).

Tabelle IV.

Nr. der Probe	Verbrenn. Schwefel	Aschen-schwefel	Gesamt-schwefel	Mittel
1	3,08 3,01	1,80 1,86	4,88 4,87	4,88
2	2,77 2,77	0,31 0,36	3,08 3,13	3,11
3	3,24 3,35	0,99 0,95	4,23 4,30	4,27
4	5,46 5,32	0,27 0,39	5,73 5,71	5,72
5	0,98 1,00	0,37 0,45	1,35 1,45	1,40
6	1,78 1,86	0,50 0,51	2,28 2,37	2,33
7	1,18 1,17	0,13	1,31 1,30	1,31
8	0,71 0,67	0,10	0,81 0,77	0,79
9	2,55 2,59	0,73 0,73	3,28 3,32	3,30
10	0,88 0,86	1,01 0,99	1,89 1,85	1,87
11	1,27 1,26	0,05	1,32 1,31	1,32
12	1,10 1,09	0,13	1,23 1,22	1,23

in einem Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei man zuerst durch kurzes Erhitzen die Substanz an dem dem Eintritt des Sauerstoffstroms abgewendeten Ende des Schiffchens zum Glühen bringt, worauf die Masse von selbst weiterglüht. Nur gegen Schluß muß man die Verbrennung der untern Partien durch Erwärmen etwas begünstigen. Die Verbrennungsgase kann man auf eventuellen Schwefelgehalt prüfen, indem man sie durch eine oxydierende Lösung passieren läßt. Nach beendeter Verbrennung wird der Inhalt des Schiffchens mit heißem Wasser ausgelaugt, vom Rückstand abfiltriert und im Filtrat der Schwefel auf die übliche Weise bestimmt. Bruncck empfiehlt, den Rückstand zu lösen, um zu konstatieren, ob alle Kohle verbrannt und keine Schwefelsäure darin enthalten sei. Bei sehr schwefelreichen Kohlen halte das Kobaltoxyd etwas Schwefelsäure zurück, vielleicht als basisches Sulfat. In letzterem Falle trocknet man den Rückstand, äschert ein, löst in Salzsäure und fällt die Schwefelsäure mit Bariumchlorid.

Die Methode wurde bald nach ihrer Publikation von Neumann⁵⁶⁾ nachgeprüft und verglichen mit der Eschka'schen Methode und zwei Methoden, welche Natriumsperoxyd als Oxydationsmittel verwenden. Der Einwand von Graefe⁵⁷⁾, daß die Brunccksche Methode bei Braunkohlen, die ihrer Natur nach einen beträchtlichen Gehalt an Natriumsulfat zeigen, zu hohe Werte gebe, gilt für alle Methoden zur Bestimmung des Gesamt-schwefels.

⁵⁶⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1906, 85.

⁵⁷⁾ Chem.-Ztg. 1906, 693.

Zur Prüfung von Brunccks Methode bestimmte ich den Schwefel getrennt: im Filtrate vom Kobaltoxyd, im Rückstand selbst und in den Vorlagen.

Tabelle Nr. V.

Nr. der Probe	Prozent Schwefel				
	Filtrat	Vorlagen	Rückstand	Summ	Mittel
1	4,58 4,14	0,01 0,07	0,28 0,57	4,87 4,78	4,83
2	2,85 3,01	0,01 0,01	0,22 0,15	3,08 3,17	3,13
3	3,95 3,88	0,03 0,04	0,29 0,27	4,27 4,19	4,23
4	4,05 4,24	0,04 0,03	0,55 0,54	4,64 4,81	— 58)
5	1,43 1,41	— —	0,10 0,13	1,53 1,54	1,54
6	2,16 2,23	— —	0,17 0,16	2,33 2,39	2,36
7	1,31 1,30	— —	0,11 0,14	1,45 1,44	1,45
8	0,77 0,77	— —	0,11 0,11	0,88 0,88	0,88
9	3,13 3,18	— —	0,23 0,19	3,36 3,37	3,37
10	1,76 1,70	— —	0,20 0,24	1,96 1,94	1,95
11	1,25 1,28	— —	0,12 0,14	1,37 1,42	1,40
12	1,25 1,25	— —	0,17 0,15	1,42 1,40	1,41

Die in Tabelle Nr. V wiedergegebenen Resultate zeigen, daß stets nicht zu vernachlässigende Mengen Schwefel im Rückstand zurückgehalten werden, ferner können Verluste eintreten durch Abdestillieren von teerigen Bestandteilen im Anfange der Operation (vgl. Resultate bei Probe Nr. 4). Doch fand ich die Wirkung des Kobaltoxyds so vorzüglich, daß ich versuchte, diese Methode etwas zu verbessern. Dem ersten Überstande suchte ich dadurch abzuholen, daß ich bei gasreichen Kohlen die abziehenden Gase vollständig verbrannte und die Verbrennungsprodukte absorbierte. Zudem ließ sich eine Vereinfachung der Methode dadurch erzielen, daß man den nach der Verbrennung erhaltenen Rückstand nicht auslaugte, sondern direkt in Salzsäure löste, von der Asche abfiltrierte und im Filtrat die Schwefelsäure fällt. Dies war aber nur dann statthaft, wenn die Kobaltsalze, welche dadurch in die zu fällende Lösung gelangen, die Fällung nicht beeinträchtigen. Durch besondere Versuche⁵⁹⁾ stellte ich fest, daß dies nicht der Fall ist; ich verfuhr nun wie folgt: ca. 1 g Kohle wurden wiederum mit 2 g Bruncck'schem Gemisch innig gemengt und in ein Platinschiffchen gegeben. Bei gasreichen Kohlen wurde dasselbe nun in ein Sauer-sches Rohr gebracht, dessen Kontaktsubstanz bereits zum Glühen erhitzt war, hinten ein Peligotrohr mit Wasserstoffperoxyd angeschaltet, Sauerstoff

⁵⁸⁾ Bei dieser Probe destillierten während der ganzen Dauer der Operation weiße Dämpfe über, die auch die Flüssigkeit in den Absorptionsgefäßen durchdrangen und in ihrem Geruch an Paraffin erinnerten.

⁵⁹⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

durchgeleitet und weiter nach Brunc's Vorschrift verfahren. Gasarme Kohlen und Koks wurden nach der alten Angabe von Brunc im einfachen kurzen Rohr verbrannt. Nach vollendet Reaktion wurde der Inhalt des Schiffchens in eine Porzellanschale gegeben, mit Salzsäure übergossen und sofort bedeckt. Zum Verjagen der Salzsäure und Abscheiden der Kieselsäure wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, was in einer Stunde leicht geschehen ist, wenn man nicht zu viel Salzsäure anwendet. Unterdessen wurde der Inhalt des Peligotrohres in ein Becherglas gespült, alkalisch gemacht und zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds gekocht. Diese Lösung fügte ich nun zum eingedampften Rückstand, säuerzte mit Salzsäure ganz schwach an und filtrierte heiß von der Kieselsäure ab. (Bei dieser Filtration nimmt man zweckmäßig ein Filter Nr. 598 Schleicher & Schüll.) Im Filtrat wurde nach dem Auswaschen des Filters die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Wenn bei der Filtration des Bariumsulfats dasselbe bräunlich erscheint, was von basischen Kobaltsalzen herühren wird, so gibt man dem Waschwasser einige Tropfen Salzsäure zu, wodurch der Niederschlag wieder weiß wird. Würde man dies unterlassen, so erhielte man zu hohe Werte. Die Resultate sind in Tabelle Nr. VI zusammengestellt.

Tabelle Nr. VI.

Nr. der Probe	Erhalten Proz. Schwefel	Mittel	Nach dem alten Verfahren
1 {	4,83 4,84	4,84	4,83
2 {	3,10 3,07	3,09	3,13
3 {	4,32 4,28	4,30	4,23
4 {	5,73 5,70	5,72	4,64 4,81
5 {	1,46 1,48	1,47	1,54
6 {	2,24 2,31	2,28	2,36
7 {	1,32 1,35	1,34	1,45
8 {	0,81 0,78	0,80	0,88
9 {	3,31 2,87 ⁶⁰⁾	3,31	3,36
10 {	1,83 1,84	1,84	1,95
11 {	1,32 1,32	1,32	1,40
12 {	1,30 1,33	1,32	1,41

Die nach der von mir modifizierten Brunc'schen Methode erhaltenen Werte stimmen sehr gut untereinander und mit den nach Eschka, Hundeshagen und Sauer erhaltenen. Dabei ist die Arbeitsdauer kürzer, da man sich die langwierige Verarbeitung des Rückstandes bei der ursprünglichen Arbeitsweise (Trocknen, Einäschen und Lösen des Rückstandes und Bestimmung der darin enthaltenen Schwefelsäure) erspart.

⁶⁰⁾ Siehe weiter unten S. 416.

Leider schlugen alle Versuche⁶¹⁾ fehl, in der kobaltsalzhaltigen Lösung die Schwefelsäure auf titrimetrischem Wege zu bestimmen.

Nach Abschluß dieser Arbeit veröffentlichte Komarowsky⁶²⁾ eine Modifikation der Brunc'schen Methode, wobei die gebildete Schwefelsäure titrimetrisch bestimmt wird. Die Verbrennung der Kohle wird ganz nach Brunc's Angaben ausgeführt, hierauf wird der Inhalt des Schiffchens in einen Kolben gespült, mit Salzsäure neutralisiert, vom Rückstand abfiltriert und im Filtrat nach der Bariumchromatmethode die Schwefelsäure bestimmt. Auch bei dieser Arbeitsweise verbleibt stets ein gewisser Teil der Schwefelsäure im Rückstand, wie dies einige von mir angestellte Versuche zeigen:

Tabelle Nr. VIa.

Nummer der Probe	Schwefel		Gesamt-schwefel %
	Im Filtrat %	Im Rückstand %	
3 {	4,16	0,15	4,31
	4,07	0,22	4,29
4 {	5,25	0,51	5,76
	5,56	0,17	5,73

Es wird diese Methode somit stets etwas zu tiefe Resultate ergeben.

Die Schwefelsäure muß also immer auf gravimetrischem Wege bestimmt werden. Man hat aber in der modifizierten Brunc'schen Methode ein Verfahren, das rascher als die Eschka'sche Methode richtige Werte liefert.

4. Die Natriumsuperoxydmethode.

Das Natriumsuperoxyd wurde zuerst zur Oxydation von Kohlen angewendet von Parr⁶³⁾, um den Heizwert derselben zu bestimmen. Gleichzeitig haben Sundstrom⁶⁴⁾ und v. Konck⁶⁵⁾ Natriumsuperoxyd zur Bestimmung des Schwefels in Kohlen empfohlen.

Während der letztere als Apparat das Parr'sche Calorimeter empfiehlt und die Schwefelbestimmung direkt im Zusammenhang mit der Heizwertbestimmung ausführt, schlägt Sundstrom für Koks die Anwendung eines Nickelstiegels und für Kohlen die einer Stahlbombe vor. Die Schmelze wird in einem bedeckten Becherglas mit warmem Wasser behandelt, bis sich die Reaktionsmasse vollständig gelöst hat, hierauf wird mit Salzsäure angesäuert und nach dem Verjagen der Kohlensäure mit Bariumchlorid gefällt. Sundstrom hat seine Resultate verglichen mit der Eschka'schen Methode und gute Übereinstimmung gefunden, v. Konck dagegen mit seiner Soda-Salpeterschmelzmethode⁶⁶⁾. Er fand bei Kohlen größere Abweichungen, bis zu 0,4% und zwar meistens mit der Natriumsuperoxydmethode tiefere Werte, dagegen erhielt er bei der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen Werte, die recht gut mit den theoretischen übereinstimmen.

⁶¹⁾ Inaug.uDiss., Zürich 1908.⁶²⁾ Chem.-Ztg. 1908, 770.⁶³⁾ J. Am. Chem. Soc. 22, 646.⁶⁴⁾ Ebenda, 1903, 184.⁶⁵⁾ Diese Z. 16, 516.⁶⁶⁾ Chem.-Ztg. 1902, 1082.

Bald darauf wurde versucht, die Methode durch titrimetrische Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure rascher ausführbar zu machen. Pennoch und Morton⁶⁷⁾ bestimmen dieselbe mit Hilfe der Bariumchromatmethode von Andrews, begehen aber zwei prinzipielle Fehler. Zunächst ist ihre Bariumchromatlösung viel zu konzentriert⁶⁸⁾ so daß bald Reduktion eintritt; ferner schreiben sie vor, zur Fällung 15 ccm dieser Lösung zu verwenden. Diese Menge genügt aber gerade noch für eine Kohle, die nicht mehr als 4,45% Schwefel enthält, bei Kohlen, die mehr als diese Menge Schwefel enthalten, genügen diese 15 ccm nicht und man würde bei kritikloser Anwendung dieser Methode in gewissen Fällen (besonders bei Braunkohlen) zu wenig Schwefel erhalten. Die ganz gleiche Methode wurde in neuester Zeit von Efron⁶⁹⁾ unter seinem Namen publiziert. Da sämtliche Zahlenangaben über Mischungsverhältnisse bei der Oxydation der Kohle, Zusammensetzung der Bariumchromatlösung usw. genau dieselben sind wie bei Pennoch und Morton, so kann es sich nicht um eine Originalarbeit handeln. Die von Pennoch und Morton publizierten Beleganalysen geben eine gute Übereinstimmung mit nach der Eschka-schen Methode erhaltenen Werten, doch hat keine der verwendeten Proben einen Schwefelgehalt, der 2% erheblich übersteigt. Eine andere, kürzere Bestimmungsweise der Schwefelsäure geben Parr und Mac Clure⁷⁰⁾ an. Sie benutzen die sogen. photometrische Methode, die von Hinds und Jackson⁷¹⁾⁷²⁾ ausgearbeitet wurde. Ich glaube, mit Graebe⁷³⁾ einig gehen zu dürfen, der behauptet, daß diese Methode zu sehr mit subjektiven Mängeln behaftet sei. Zudem ist die Fällung der Schwefelsäure in einer so stark salzhaltigen Lösung, wie man sie bei der Verbrennung der Kohlen mit Natriumsperoxyd erhält, was ich im Laufe der Untersuchung noch zeigen werde, keine quantitative.

Auch die Methoden von Sundstrom, von v. Konek und von Pennoch und Morton wurden von Neumann⁷⁴⁾ nachgeprüft. Er bekam damit stets zu tiefe Werte gegenüber der Eschka-schen Methode.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich einer Parrschen Patrone, wobei ich ein Stückchen ganz dicken Platindraht zur Zündung verwendete, da das Eisen, welches Parr zur Zündung empfahl, bei der Reaktion sehr stark angegriffen wird. Während der Verbrennung ließ ich die Patrone im Wasser rotieren, um eine zu starke Erhitzung der Wände zu vermeiden. War die Patrone abgekühlt, so wurde oben und unten losgeschraubt, der Zylinder, welcher die Schmelze enthielt, in ein bedektes Becherglas mit warmem Wasser gelegt, worauf sich die Schmelze rasch löste. Hierauf säuerte ich mit Salzsäure schwach an, filtrierte von den kleinen

Mengen unverbrannter Kohle und füllte siedend mit Chlorbarium. Bei den titrimetrischen Bestimmungen kann man die Filtration von der unverbrannten Kohle unterlassen. Auf 0,7 g Kohle wurden stets ca. 13 g Natriumsperoxyd genommen, doch zeigte es sich bald, daß man bei gasarmen Kohlen und bei Koksen Zusätze beigeben mußte, wie sie auch Parr verwendete, da sich sonst das Gemisch nicht entzündete. Als Zusatz verwendete ich jeweilen 0,5 g Weinsäure. Persulfat, das Parr beim Verbrennen von Koksen anwendet, läßt sich hier natürlich nicht verwenden. Vollständige Verbrennung wurde überhaupt in keinem Falle erzielt⁷⁵⁾, auch bei anderen Mischungsverhältnissen, doch war die Menge des Unverbrannten nicht sehr groß. In einem Falle, wo es bestimmt wurde, betrug es 0,0115 g, also etwa 1,6% der angewandten Kohlenmenge; die Schwefelbestimmung kann also infolgedessen meist nur um einige Hundertstel Prozent zu tief ausfallen. Trotzdem man befürchten konnte, daß bei Gegenwart von Eisen und Kieselsäure die Fällung mit Bariumchlorid falsche Werte geben könnte, zeigten Bestimmungen, bei denen die Kieselsäure und das Eisen und andere, wo nur das Eisen aus der Lösung entfernt wurden, Übereinstimmung mit solchen, wo bei Gegenwart von Eisen und Kieselsäure gefällt wurde.

Die erhaltenen Resultate sind auf der Tabelle Nr. VII zusammengestellt und zum Vergleich die nach der modifizierten Brunk-schen Methode erhaltenen daneben gesetzt. Nur bei vier Proben (Nr. 2, 5, 11 und 12) wurde eine gute Übereinstimmung erhalten, während bei den andern acht die Werte ziemlich variierten; neben Werten, die gut mit den Resultaten nach Brunk übereinstimmen, gibt es wieder solche, welche um einige Zehntelprozente zu tief sind. Die dritte Bestimmung bei Probe Nr. 1 zeigt, daß dies auch eintrifft, wenn man das Unverbrannte berücksichtigt und Eisen und Kieselsäure aus der zu füllenden Lösung abscheidet. Der Grund dieser abweichenden Resultate wird also eher in der Ungenauigkeit der Bariumsulfatfällung bei Gegenwart von einer solchen Menge Salze, wie man sie hier in Lösung hat, zu suchen sein. Wendet man wie gewöhnlich 13 g Natriumsperoxyd an, so erhält man dadurch ca. 18 g Natriumchlorid in Lösung, so daß also bei Anwendung einer Flüssigkeitsmenge von 400 bis 500 ccm, welches Volumen praktisch nicht gut überschritten werden kann, die Fällung in einer 4 bis 5prozentigen Chlornatriumlösung auszuführen ist. Die bereits erwähnten Arbeiten von Hintz und Weber und Lunge und Stierlin haben gezeigt, daß die Fällung des Bariumsulfats überhaupt nie eine vollständige ist, sondern stets etwas Bariumsulfat gelöst bleibt. Es kompensiert sich aber dieser Fehler dadurch, daß im Niederschlag Bariumchlorid okkludiert wird. In den genannten Arbeiten wird aber ferner auch gezeigt, daß Alkalichloride die Löslichkeit des Bariumsulfats erhöhen. Bei der Schwefelbestimmung in Kohlen liegen aber die Verhältnisse etwas anders. Wenn man annehmen darf, daß auch bei geringeren Mengen Schwefelsäure die Menge des gelösten Bariumsulfats un-

⁶⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 1903, 1265.

⁶⁸⁾ Siehe oben S. 438.

⁶⁹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1907, 233.

⁷⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 1904, 1139.

⁷¹⁾ Ebenda 22, 269.

⁷²⁾ Ebenda 23, 799.

⁷³⁾ (Chem.-Ztg. 1906, 693.

⁷⁴⁾ l. c.

⁷⁵⁾ Siehe: Constatin u. Rouget, diese Z. 19, 1800. (1906)

gefähr gleich bleibt, so ist dafür der Bariumsulfatniederschlag so wenig voluminös, daß viel weniger Bariumchlorid okkludiert wird, um so mehr, als der Niederschlag oft erst bei längerem Stehen auftritt. Es wird also hier das gelöste Bariumsulfat nicht vollständig kompensiert durch okkludiertes Bariumchlorid. Deshalb habe ich bei drei Konzentrationen, die bei Schwefelbestimmungen in Kohlen möglich sind, die in 5prozentiger Chlornatriumlösung erhaltene Menge Bariumsulfat bestimmt.

Tabelle Nr. VIII.

Entsprechender Schwefelgehalt der Kohle in Proz.	Angewandt g H ₂ SO ₄	Erhalten g H ₂ SO ₄	Differenz g H ₂ SO ₄	Differenz in Proz. der H ₂ SO ₄	Differenz in Proz. der Kohle	Gravimetrisch		Titrimetrisch		nach Brunck	
						Proz. Schwefel	Mittel	Bemerkungen	altes Verfahren	abgeändertes Verfahren	
8	0,1673	0,1686	+0,0013	+0,8	+0,064	4,57 4,80 4,72 4,73 4,72	—	Fe u. SiO ₂ abgeschieden Fe abgeschieden	4,59	4,69	4,84
	0,1674	0,1685	+0,0011	+0,8	+0,064				4,79	4,52	
	0,06737	0,06646	-0,00091	-1,3	-0,039						
	0,06667	0,06566	-0,00101	-1,5	-0,045						
	0,01116	0,00916	-0,00200	-17,9	-0,072						
0,4	0,01075	0,00882	-0,00193	-18,0	-0,072	3,05 3,06	3,06		—	—	3,08

Die in Tabelle Nr. VIII wiedergegebenen Resultate scheinen die geäußerte Ansicht zu bestätigen. Während da, wo mehr BaSO₄ gefällt wird, die Werte eher noch höher ausfallen, werden die Differenzen bei geringeren Schwefelsäuregehalten negativ. Für eine Erhöhung der Löslichkeit des Bariumsulfats in stark alkalischhaltiger Lösung spricht auch die von mir gemachte Erfahrung, daß im Filtrat, welches durch das Auswaschen des Niederschlages verdünnter gemacht wurde, oft nach 24stündigem Stehen wieder eine kleine Menge Bariumsulfat ausfiel.

Die Kombination der Aufschließung mittels Natriumsuperoxyd mit einer titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure nach dem Vorschlage von Pennock und Morton ließ eine rasch ausführbare Methode erwarten, die sich für Betriebsanalysen gut eignen würde. Ich machte deshalb einige Versuche mit dieser Methode, verwendete aber natürlich keine so konzentrierte Bariumchromatlösung wie Pennock und Morton. Die Resultate fielen aber zum Teil viel zu tief aus. Da man hier, weil Eisen in Lösung ist, zur Neutralisation der mit Bariumchromat gefällten Lösung Ammoniak verwenden muß, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der Eisenhydroxyd enthält. Wenn die Menge desselben eine etwas größere ist, so scheint der Niederschlag viel Chromat zurückzubehalten, und ein tüchtiges Auswaschen ist nicht immer gut möglich, da die Flüssigkeit bald recht langsam durchs Filter geht. Dieser Fall trat besonders ein bei Probe Nr. 11. Ich gab deshalb die zu filtrierende Lösung in einen Messzylinder, mischte gut durch, las das Volumen ab und filtrierte so, daß die Hauptmenge des Niederschlages im Zylinder zurückblieb, worauf ich das restierende Volumen ablas und die geringe Menge Niederschlag auf dem Filter auswusch. Auf diese Weise erhielt ich etwas bessere Resultate, mit Ausnahme der Probe Nr. 6, wo Eisendraht zur Zündung verwendet wurde, wodurch viel mehr Eisen als sonst in Lösung kam, welches dann allem Anschein nach doch Chromat zurückhielt (siehe Tabelle Nr. VII).

Tabelle Nr. VII.

Nr. d. Probe	Gravimetrisch			Titrimetrisch		nach Brunck
	Proz. Schwefel	Mittel	Bemerkungen	altes Verfahren	abgeändertes Verfahren	
1	4,57	—	Fe u. SiO ₂ abgeschieden Fe abgeschieden	4,59	4,69	4,84
	4,80			4,79	4,52	
	4,72					
	4,73					
	4,72					
2	3,05 3,06	3,06		—	—	3,08
3	4,20 4,12 4,27	—		4,17	4,19	4,30
4	5,63 5,59 5,47	—		5,49	5,67	5,71
5	1,39 1,39	1,39		1,49	1,29	1,47
6	2,08 2,18 1,99 2,18	—		1,96	1,62 ⁷⁶⁾	2,28
7	0,95 1,17	—		—	—	1,34
8	0,82 0,44	—		0,63	0,80	0,80
9	2,98 3,11	3,05		3,08	3,03	3,31
10	1,82 1,69	1,76		—	—	1,84
11	1,33 1,26	1,30		0,68	1,33	1,32
12	1,28 1,25	1,25		—	—	1,32

Man erhält also nach der modifizierten Methode von Pennock und Morton Resultate, die auf 0,1—0,2% mit den nach genaueren Methoden ermittelten übereinstimmen. Da, wo es sich darum handelt, möglichst rasch den Schwefelgehalt zu bestimmen und wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, kann also diese Methode verwendet werden. Dagegen halte ich es, im Vergleich zu dem erforderlichen Zeitaufwand, für unzweckmäßig, die Natriumsuperoxydmethode in Verbindung mit der gravimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure anzuwenden, da man in nicht viel mehr Zeit nach Brunck zuverlässigere Werte erhält.

Wer mit Natriumsuperoxyd arbeiten will, sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß ein Gemisch von Superoxyd und gasreichen Kohlen äußerst explosiv ist und bei unvorsichtigem Zersetzen mit Wasser starke Explosionen entstehen können. Muß man also eine Probe, bei der die Zündung versagt hat, vernichten, so ist dabei äußerste Vorsicht geboten.

⁷⁶⁾ Eisendraht als Zünder.

5. Schwefelbestimmung in der calorimetrischen Bombe.

Schon Berthelot⁷⁷⁾, der Erfinder der calorimetrischen Bombe, benutzte dieselbe zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen. Speziell für Kohlen wurde diese Art der Schwefelbestimmung besonders von H e m p e l⁷⁸⁾ und von L a n g b e i n⁷⁹⁾ empfohlen. Dafür eignet sich sehr gut die von L a n g b e i n konstruierte Bombe, welche als Auskleidung ein dünnes Platinfutter besitzt. Durch die Verbrennung in komprimiertem Sauerstoff wird die Reaktionstemperatur natürlich viel höher, als sie im Sauerstoffstrom, z. B. bei der S a u e r s c h e n Methode, ist, wo man ja die Verbrennung durch Wärmezufuhr von außen unterhalten muß. Dies zeigt sich auch im Aussehen der erhaltenen Aschen; während sie in letzterem Falle pulverig sind, erhält man beim Verbrennen in der Bombe geschmolzene Aschen, die weniger Schwefel enthalten als die im Sauerstoffstrom erhaltenen. Während L a n g b e i n in seiner ersten Veröffentlichung vorschlug, den mittels der Bombe ermittelten Schwefelgehalt als „freien Schwefel“ in Rechnung zu setzen, statt des um den Aschenschwefel verminderten Gesamtschwefels, bezeichnet er neuerdings⁸⁰⁾ diese Methode als eine solche, die den Gesamtschwefel liefere. Nach den in diesem Laboratorium gemachten Erfahrungen schien auch die letztere Ansicht die richtige zu sein. Neumann⁸¹⁾ führt dagegen diese Methode unter denjenigen auf, welche uns den verbrennlichen Schwefel liefern, wie z. B. S a u e r und D e n n s t e d t, da er aber nicht im Besitze einer platinierteren Bombe war, so hat er keine diesbezüglichen Versuche machen können⁸²⁾. Nach L a n g b e i n verbrennt in der Bombe aller Schwefel zu Schwefelsäure, nur bei Kohlen mit hohem Schwefelgehalt und niedriger Verbrennungswärme kann schweflige Säure entstehen. In diesem Falle empfiehlt er, wie schon M a h l e r vor ihm, zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur einen Körper mit hoher Verbrennungswärme, z. B. Paraffin hinzuzusetzen, wodurch dann aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Bei meinen Versuchen bestimmte ich zunächst bei allen zwölf Proben den Schwefel in der L a n g b e i n s c h e n Bombe auf gravimetrischem Wege, indem ich ebenso verfuhr, wie bei einer calorimetrischen Heizwertbestimmung⁸³⁾. Nach der Zündung, die ich mit Platindraht und abgewogenem Baumwollfaden vornahm, wurde die Bombe mindestens 15 Minuten stehen gelassen, damit sich die Verbrennungsprodukte kondensieren konnten. Nach

⁷⁷⁾ Ann. Chim. 22, 425.

⁷⁸⁾ Gasanalytische Methoden, S. 397.

⁷⁹⁾ Diese Z. 13, 1231 (1900).

⁸⁰⁾ Post, Chemisch-technische Analyse 3. Aufl., I, S. 43.

⁸¹⁾ 1. c.

⁸²⁾ Neumann gibt an, daß in emaillierten Bomben stets zu tiefe Werte erhalten werden. Dies trifft nach unseren Erfahrungen für die von G o l a z in Paris konstruierten M a h l e r s c h e n Bomben, die mit wirklich säurefester Emaille ausgekleidet sind, nicht zu, solange das Futter intakt ist.

⁸³⁾ L a n g b e i n, diese Z. 13, Hft. 49 u. 50. (1900). Post, Chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., Bd. I, S. 51.

dem Öffnen der Bombe wurde das Innere derselben sorgfältig ausgespült, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, von der suspendierten Asche abfiltriert und nach kurzem Kochen mit Bariumchlorid gefällt. Wenn aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird, so geht bei dieser Arbeitsweise kein Schwefel beim Öffnen der Bombe mit den Verbrennungsgasen fort, was ich konstatierte, indem ich die Gase durch Wasserstoffsperoxydlösung passieren ließ.

In der Tabelle Nr. IX sind die mittels der Bombe erhaltenen Resultate zusammengestellt, und jeweilen auch die nach der modifizierten B r u n c k s c h e n Methode erhaltenen Werte daneben gesetzt. Die Resultate stimmen recht gut miteinander überein und differieren mit Ausnahme von zwei Proben nicht stark von den nach B r u n c k ermittelten. Bei zwei Proben (Nr. 3 und Nr. 7) war aber Naphthalinzusatz notwendig, da schweflige Säure in den Verbrennungsgasen konstatiert wurde. Wie man sieht, können in einem solchen Falle die Verluste ganz beträchtliche sein; mit Naphthalinzusatz erhält man dann aber befriedigende Resultate. Trotz Naphthalinzusatzes fielen hingegen bei den zwei Proben Nr. 1 und Nr. 9 die Schwefelbestimmungen stets zu tief aus. Es lag die Vermutung nahe, daß hier noch Schwefel in der Asche zurückgeblieben war, da beide Proben ziemlich viel Schwefel enthalten. Bei Probe Nr. 9 ist noch zu bemerken, daß die pulverisierte Substanz aufgezehrt, und es deshalb nötig war, aus einer größeren Vorratsflasche eine neue Portion zu pulverisieren. Diese neue Probe erwies sich nun nicht mehr als vollständig identisch mit der vorhergehenden; so war der Feuchtigkeitsgehalt um ca. 2,5% höher, und eine Bestimmung nach B r u n c k ergab als nummehriger Schwefelgehalt 2,87%.

Bei diesen zwei Proben wurde nun je eine weitere Bestimmung gemacht und der Schwefel in der Asche ebenfalls mitbestimmt. Die im Spülwasser suspendierte geringe Menge Asche wurde durch ein aschenfreies Filter filtriert und nach dem Einäschern des letzteren zur Asche im Tiegel gegeben. Der Schwefel in dieser Asche wurde, wie bei der S a u e r s c h e n Methode, durch Schmelzen mit Soda bestimmt. (Tabelle Nr. IXa.)

Tabelle Nr. IXa.

Nr. d. Probe	Ange-wandt g	Erhalten				Gesamt- schwefel %	Gesamt- schwefel % n. Brunc k
		im Spülwasser		in der Asche			
Kohle	BaSO ₄	Schwefel %	BaSO ₄	Schwefel %			
1	1,0220	0,3404	4,57	0,0181	0,24	4,81	4,84
9	0,9302	0,1849	2,73	0,0148	0,22	2,95	2,87

Die auf diese Weise erhaltenen Werte stimmen also gut mit den B r u n c k s c h e n überein.

Die Schwefelbestimmung in der Bombe liefert uns also in der Regel den Gesamtschwefel, dagegen kann bei gewissen Kohlen, die viel Asche enthalten, ein nicht zu vernachlässigender Teil in der Asche zurückbleiben. Ebenso scheint man speziell bei Koksen etwas zu tiefe Werte zu erhalten. Ich bestimmte deshalb an einer Anzahl Gas und Zechenkoks den Schwefel nach E s c h k a

und in der Bombe. Die in der Tabelle Nr. X aufgeführten Resultate zeigen, daß in der Bombe bei Koks meistens 0,1—0,2% weniger Schwefel erhalten wird. Bei Naphthalinzusatz fallen die Werte etwas höher aus^{84).}

Tabelle Nr. X^{85).}

Bezeichnung	Bombe	Eschka
Zechenkoks, Mansfeld . . .	0,83 t 0,79 t	0,95 t 0,93 g
Zechenkoks, Helene und Amalie	0,75 t 0,76 g 0,83 (N)	0,93 g 0,91 t
Zechenkoks, Königsborn . . .	1,07 g 1,13 t 1,20 (N)	1,30 g 1,27 t
Zechenkoks, Auguste Victoria	1,06 t	1,14 t 1,17 t
Zechenkoks, Anna	0,64 t 0,61 t	0,74 t 0,75 t
Gaskoks, Zürich	0,92 t 0,92 g	1,01 t 0,99 g
Gaskoks, Thun	0,91 t 0,97 t 0,95 (N)	1,06 t 1,06 t 1,06 t
Gaskoks, Thun	0,61 t 0,64 t	0,71 t 0,74 t

Die Ursache, daß in der Bombe in gewissen Fällen etwas Schwefel in der Asche zurückbleibt, wird davon herrühren, daß die vollständige Ausreibung des Schwefels aus der Asche von der Höhe der Verbrennungstemperatur abhängt. Bei Koks und aschereichen Kohlen brennt die Substanz in der Bombe langsam ab und die Verbrennungstemperatur ist infolgedessen niedriger. Daß bei nicht zu aschereichen Kohlen in der Bombe der Gesamtschwefel erhalten wird, zeigen die auf Tabelle Nr. XI aufgeführten Resultate.

Tabelle Nr. XI.

Bezeichnung	Bombe	Brunck (modifiz.)
Saarkohle	0,71 0,67	0,76 0,74
Saarkohle	1,16 1,11	1,13 1,12
Ruhrkohle	0,88 0,94	0,94 0,96
Englische Kohle	1,74 1,74	1,85 1,86
Englische Kohle	1,86 1,88	1,85 1,86
Penzberger Braunkohle .	4,83	4,91
Penzberger Braunkohle .	5,24	5,21
Penzberger Braunkohle .	5,40	5,46
Englische Kohle	2,94 3,04	2,99
Saarkohle (ca. 25% Asche)	0,83	1,05 1,06

⁸⁴⁾ Mahler, Etude sur les combustibles 1903, S. 40.

⁸⁵⁾ Zeichenerklärung: g = H_2SO_4 gravimetrisch bestimmt mit $BaCl_2$; t = H_2SO_4 titrimetrisch bestimmt nach der Bariumchromatmethode; (N) = mit 0,2 g Naphthalin verbrannt.

Für normale Kohlen, d. h. solche mit nicht zu viel Asche, kann also die calorimetrische Bombe sehr gut benutzt werden zur Bestimmung des Gesamtschwefels, und wo eine solche zur Verfügung steht, ist es empfehlenswert, sie dazu zu verwenden, da die Bestimmung eine ziemlich rasche ist und sich sehr gut im Zusammenhang mit einer calorimetrischen Heizwertbestimmung ausführen läßt. Ein Vorzug dieser Methode ist der Umstand, daß sie sich gut abkürzen läßt durch maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure, wie schon Langbein⁸⁶⁾ gezeigt hat. Außerdem fand ich, daß mittels der Bariumchromat- sowie der Benzidinmethode der Schwefelgehalt der in der Bombe verbrannten Kohlen ebenfalls titrimetrisch bestimmt werden kann⁸⁷⁾⁸⁸⁾ (siehe Tabelle IX).

Tabelle Nr. IX.

Nr. der Probe	Gravimetrisch			Titrimetrisch
	Erhalten % Schwefel	Mittel	Nach Brunck	
1	4,54 4,54	4,54	4,84	mit 0,1 g Naphthalin
2	3,05 2,98	3,02	3,08	
3	3,36 4,18 4,17			SO_2 -Bildung mit 0,12 g Naphthalin
4	5,68 5,75	5,72	5,71	4,30 4,29 4,20
5	1,34 1,37	1,36	1,47	5,77 5,78 5,68
6	2,23 2,21	2,22	2,28	1,46 1,39 1,41
7	0,94 1,29 1,30	1,30	1,34	2,15 2,22 2,18
8	0,76 0,75	0,76	0,80	
9	2,67 2,68 2,60			SO_2 -Bildung mit 0,15 g Naphthalin
10	1,76 1,80	1,78	1,84	
11	1,22 1,28	1,25	1,32	
12	1,21 1,26	1,24	1,32	1,33 1,17 1,29

Die nach den fünf untersuchten Methoden auf gravimetrischem Wege erhaltenen Resultate für den Gesamtschwefel sind auf Tabelle Nr. XII zusammengestellt:

⁸⁶⁾ Post, Chemisch-technische Analyse, 3. Aufl. I, 65.

⁸⁷⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

⁸⁸⁾ Bei Anwendung der Bariumchromatmethode muß man zuerst die infolge der elektrischen Zündung entstandene salpetrige Säure zerstören, was durch 10 Min. langes Kochen der schwach sauren Lösung erreicht wird.

Tabelle Nr. XII.

Nr. der Probe	Bezeichnung der Proben	Methoden													
		Eschka		Hundeshagen		Verbrenn. Schwefel (n. Sauer) u. Aschenschwefel		Brunck Original- methode		Brunck modifiziert		Natrium- superoxyd- methode (gravimetrisch)		In der calorimetrischen Bombe (gravimetrisch)	
		Einzel- wert	Mittel	Einzel- wert	Mittel	Einzel- wert	Mittel	Einzel- wert	Mittel	Einzel- wert	Mittel	Einzel- wert	Mittel	Einzel- wert	Mittel
1	Lignite des Bouches du Rhône	4,64 4,60	4,62 4,74	4,74 4,74	4,74 4,89	4,91 4,79	4,90 4,85	4,88 4,84	4,84 4,85	4,85 4,80	4,76 4,72	4,55 4,55 ⁸⁹⁾ 4,83 ⁹⁰⁾	—	—	—
2	Kroatische Braunkohle . . .	3,10 3,07	3,09 3,07	3,06 3,07	3,07 3,14	3,08 3,11	3,08 3,13	3,10 3,09	3,10 3,09	3,10 3,05	3,06 3,06	3,06 2,99	3,03	—	—
3	Kärnthische Braunkohle . . .	4,06 4,11	4,09 4,17	4,28 4,20	4,27 4,30	4,29 4,19	4,29 4,24	4,29 4,33	4,29 4,31	4,21 4,28	4,20 4,20	(3,36) 4,19 ⁸⁹⁾ 4,17 ⁸⁹⁾	4,18	—	—
4	Pyrenäische Kohle	5,44 5,48	5,48 5,62	5,57 5,60	5,77 5,78	5,75 4,81	5,75 —	5,73 5,70	5,73 5,70	5,72 5,64	5,56 5,47	5,69 5,76	5,73	—	—
5	Saarkohle Klein-Rossegn . . .	1,47 1,45	1,46 1,50	1,48 1,49	1,36 1,44	1,40 1,54	1,53 1,54	1,46 1,48	1,46 1,47	1,39 1,39	1,39 1,39	1,34 1,36	1,35	—	—
6	Kohle von Grand' Combe . . .	2,14 2,13	2,14 2,23	2,25 2,24	2,29 2,38	2,34 2,34	2,34 2,40	2,37 2,37	2,34 2,32	2,38 2,19	2,14 2,14	2,24 2,23	2,24	—	—
7	Anthrazit von St. Michel }	1,31 1,31	1,31 1,31	1,31 1,31	1,30 1,32	1,31 1,45	1,45 1,45	1,32 1,32	1,32 1,32	1,32 1,32	0,95 1,17	(0,94) 1,29 ⁸⁹⁾ 1,31 ⁸⁹⁾	1,30	—	—
8	Anthrazit von Ostricourt	0,82 0,83	0,83 0,78	0,79 0,79	0,84 0,80	0,82 0,89	0,88 0,89	0,81 0,80	0,81 0,81	0,82 0,44	—	0,76 0,76	0,76	—	—
9	Koks der pyrenäischen Kohle . . .	3,31 3,31	3,31 3,13	3,16 3,15	3,32 3,30	3,31 3,38	3,36 3,37	3,31 2,87 ⁹¹⁾	3,31 —	2,99 3,12	3,06 3,06	2,67 2,69 ⁸⁹⁾ 2,95 ⁹⁰⁾	—	—	—
10	Koks der Kohle von }	1,87 1,88	1,88 1,83	1,84 1,84	1,89 1,85	1,87 1,87	1,96 1,94	1,95 1,84	1,84 1,84	1,82 1,69	1,76 1,76	1,76 1,78	1,77	—	—
11	Koks Friedlicher Nachbar . . .	1,37 1,38	1,38 1,35	1,36 1,36	1,32 1,31	1,32 1,42	1,38 1,40	1,32 1,32	1,32 1,32	1,33 1,27	1,30 1,30	1,28 1,25	1,27	—	—
12	Koks von der Heydt	1,34 1,34	1,34 1,36	1,37 1,37	1,23 1,23	1,23 1,40	1,43 1,42	1,34 1,30	1,32 1,32	1,28 1,21	1,21 1,25	1,21 1,24	1,23	—	—

Auf Grund dieser Ergebnisse komme ich bezüglich der Bestimmung des Gesamtschwefels zu folgenden Schlüssefolgerungen:

1. Die Methode von Eschka gibt nur bei denjenigen Kohlen und Koksen genaue Werte, bei denen der Schwefelgehalt 2% nicht übersteigt. Bei Kohlen mit über 2% Schwefelgehalt liegt stets die Gefahr vor, daß Schwefel während der Verbrennung entweicht, dagegen eignet sich diese Methode in Verbindung mit der titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure sehr gut zur Schwefelbestimmung in Koks.

2. Die Hundeshagensche Abänderung der Eschka-schen Methode bedeutet nach meinen Erfahrungen keine Verbesserung derselben. Sie ist mit den gleichen Mängeln behaftet wie die ursprüngliche Eschka-sche Methode.

3. Die Bestimmung des Gesamtschwefels durch Kombination der Sauer-schen Methode für den flüchtigen Schwefel mit der Ermittlung des Schwefelgehaltes der Asche (durch Aufschließen der letzteren) liefert in allen Fällen richtige Werte. Doch ist sie zu zeitraubend, um praktisch zu sein.

4. Werden die Kohlen mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen, so ist die Bestimmung ihres Schwefelgehaltes auf gravimetrischem Wege deshalb nie genau, weil durch die vielen in Lösung befindlichen Salze ein Teil des entstandenen Bariumsulfats in

Lösung bleibt. Das Verfahren von Pennock und Morton, nach der von mir abgeänderten Arbeitsweise dagegen, bei welchem die Schwefelsäurebestimmung auf titrimetrischem Wege gemacht wird, ist infolge seiner raschen Ausführbarkeit in denjenigen Fällen empfehlenswert, wo es mehr auf Raschheit als auf absolute Genauigkeit ankommt.

5. Die Schwefelbestimmung in der calorimetrischen Bombe ergibt bei nicht zu aschereichen Kohlen richtige Werte für den Gesamtschwefel; doch ist in Fällen, wo die Verbrennungswärme eine niedrige ist, Zusatz von Stoffen notwendig, welche die Verbrennungstemperatur erhöhen, da sonst der Schwefel nicht vollständig zu Schwefelsäure verbrannt wird; außerdem kann bei Koksen und aschereichen Kohlen ein Teil des Schwefels in der Asche zurückbleiben. Wird die Schwefelsäurebestimmung auf titrimetrischem Wege vorgenommen, so ist diese Methode diejenige, welche am raschesten bei normalen Kohlen richtige Werte gibt.

6. Das ursprüngliche Verfahren von Brunck kann bei gas- und schwefelreichen Kohlen Verluste durch Abdestillieren teurer Stoffe ergeben. Zugleich ist stets der im Rückstand verbleibende Schwefel mit zu bestimmen und es können die

⁸⁹⁾ Mit Naphthalin verbrannt.

⁹⁰⁾ Schwefel in der Asche mitbestimmt.

Resultate dadurch zu hoch ausfallen, daß Kobaltoxyd durchs Filter geht. Diese sämtlichen Mängel sind aber durch die von mir angegebene Modifikation vollständig gehoben. In letzterer Form ist

die Methode von Brunck diejenige, welche in allen Fällen und in verhältnismäßig rascher Zeit richtige Resultate liefert. (Schluß folgt.)

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

A. A. Noyes, W. C. Bray und E. B. Spear. Ein neues System der qualitativen Analyse für die häufiger vorkommenden Elemente. (Rev. chim. pure et appl. 22, 397—407.)

Die Vorprüfung soll in dem vorgeschlagenen System ganz wegfallen; nur muß die Anwesenheit von organischer Substanz festgestellt werden. Auch das Vorgehen beim Lösen oder Aufschließen der Substanz weicht nicht unwe sentlich gegen das sonst übliche ab. Der Gang der Analyse selbst behält die bekannte Einteilung in 6 Gruppen bei, berücksichtigt jedoch außer den häufig vorkommenden auch eine Anzahl seltener Elemente, nämlich Thallium, Gold, Platin, Selen, Tellur, Molybdän, Titan, Zirkon, Uran, Vanadin, Beryllium und Lithium. Hierdurch wird natürlich das Trennungsverfahren in den einzelnen Gruppen wesentlich umständlicher. Bezuglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Wr. [R. 403.]

H. Caron und D. Raquel. Qualitative Analyse der Phosphate und anderer säurelöslicher Salze. (Ann. Chim. anal. appl. 13, 373—378. Okt. 1908. Lille.)

Bei dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse pflegt man, nach Entfernung der mit Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle und Oxydation des Eisens, Aluminium, Chrom und Eisen mit Ammoniak und Chlorammonium zu fällen. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure enthält der Niederschlag außer den Hydraten auch die Phosphate der drei genannten Metalle, ferner Mangan-, Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumphosphat vollständig. Die Oxalate, Fluoride, Borate und Silicate verhalten sich ähnlich. In solchen Fällen ist die Analyse sehr schwierig. Verff. schlagen einen systematischen Untersuchungsgang vor, der in Form einer Tabelle gegeben wird. Bezuglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Wr. [R. 394.]

Heyer. Zur Bestimmung von Ätzkalk usw. neben kohlensaurem Kalk. (Chem.-Ztg. 33, 102. 28./1. 1909. Dessau.)

Verf. verwendet schon seit 1882 neutrale, kalte, verdünnte wässrige Lösungen von Chlorammonium zur gesonderten Bestimmung des als Oxyd, Hydroxyd, Saccharat neben Carbonat, Sulfat und Phosphat vorhandenen Calciums, Strontiums und Bariums. Hauptbedingung ist Verwendung völlig neutraler Chlorammoniumlösung und Vermeidung jeder Erwärmung über Zimmertemperatur hinaus. Verf. läßt sich des weiteren über die praktische Verwendung dieser Methode aus, die ebensowohl zur Be-

triebsanalyse von gebranntem und gelöschem Kalk, von Preßschlamm (aus den Saturationspfannen von Zuckerfabriken), Strontium- und Baryt glühmassen und Auslaugerrückständen, sowie von Distrontiumsaccharat, Kalk- und Barytsaccharaten brauchbar ist. ö. [R. 534.]

F. Telle. Praktische Änderung der Härtebestimmung des Wassers. Einige Betrachtungen über den Wert der Methode. (Ann. Chim. anal. appl. 13, 384—390. Okt. 1908.)

Verf. hält es für zweckmäßig, hierbei das System der Normallösungen einzuführen und den Härtegrad in einfache Beziehungen zu der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Seifenlösung zu bringen. Er stellt deshalb eine $1/10$ -n. Seifenlösung her, von der ein Liter 5 g CaCO_3 entspricht. Arbeitet man mit dieser Lösung und wendet jedes mal 50 ccm Wasser an, so entspricht jedes Kubikzentimeter der bis zum Schäumen verbrauchten Seifenlösung 0,1 g CaCO_3 im Liter Wasser und je 0,1 ccm 0,01 g CaCO_3 in einem Liter Wasser, oder einem Härtegrad. Wr. [R. 397.]

Emm. Pozzi-Escot. Nachweis von Kobalt bei Gegenwart von großen Mengen Nickel. (Ann. Chim. anal. appl. 13, 390—391. Okt. 1908.)

Man konzentriert die Lösung bis auf ein Vol. von 25—50 ccm. Die noch warme Lösung versetzt man mit einer kochenden gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat und röhrt um. Alles Nickel fällt als grüner Niederschlag aus. Man kühlst und filtriert. Die Lösung ist durch Kobalt rosa gefärbt. Durch Zusatz eines starken Überschusses von Natronlauge und etwas Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd und nachfolgendes Kochen wird das Kobalt ausgefällt, dann abfiltriert, ausgewaschen und in der Perle charakterisiert.

Wr. [R. 399.]

Mary E. Holmes. Die Verwendung von rotierenden Anoden bei elektrolytischen Trennungen. (J. Am. Chem. Soc. 30, 1862—1874. [Sept.] Dez. 1908. Philadelphia.)

Mit Hilfe der rotierenden Anoden wurden in schwefelsaurer Lösung Trennungen des Cadmiums von Aluminium, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink und Magnesium ausgeführt. Die Resultate waren gut. Ein Vergleich von Versuchen mit stehender und rotierender, und mit niedrigen und hohen Stromstärken bei verschiedenen Elektrolyten führte zu folgenden Ergebnissen: In allen Fällen gelang die Trennung des Cadmiums von Aluminium und Magnesium. — Die Trennung des Cadmiums von Chrom gelingt am besten bei hoher Stromstärke (5 Amp.) und Phosphorsäure als Elektrolyt; jedoch gelingt die Trennung auch bei 0,4 Amp. Von Eisen läßt sich Cadmium nur bei hoher Stromdichte trennen, von Kobalt und Zink nur bei geringer, von Nickel besser bei hoher als bei niedriger Stromdichte, end-