

Steigt jedoch aus irgend einem Grunde der Druck im Destillierapparat, so wird die Gabelung wieder frei, und es kann durch sie erneut Luft von der Pumpe angesaugt werden. Auf diese Weise gelingt es, unter sonst ungeänderten Verhältnissen den Druck im Destillierapparat konstant zu halten, wie dies eben bei der fraktionierten Destillation nötig ist.

Man erkennt nun leicht, daß der Quecksilberstand im Barometer abhängig ist vom äußeren atmosphärischen Druck, und daß die Einstellung des Quecksilbergefäßes, die für einen bestimmten Druck im Destillierapparat vorgenommen war, für veränderten atmosphärischen Druck falsch wird.

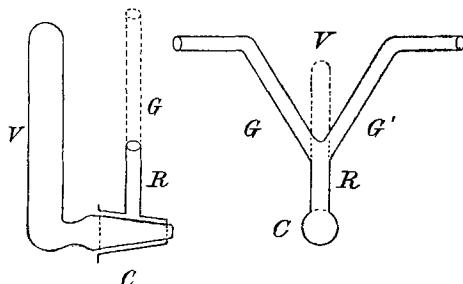


Fig. 1.

Es wird deshalb empfehlenswert sein, den Einfluß des äußern Drucks der Luft für die Einstellung des Quecksilbers im Gabelrohr zu eliminieren. Es kann dies in einfacher Weise dadurch geschehen, daß man das bewegliche Quecksilbergefäß gegen die Atmosphäre abschließt. Hieraus ergibt sich ein weiterer

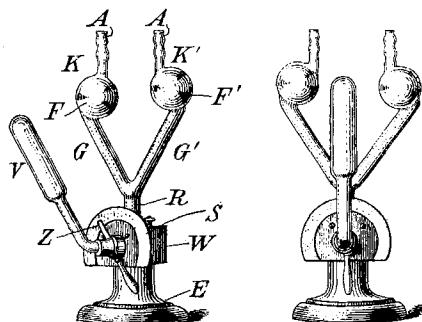


Fig. 2.

Vorteil: Es wird der ganze Apparat viel niedriger, da er nicht mehr die Barometerhöhe des Quecksilbers enthält. Es empfiehlt sich jedoch die Verkürzung des Bertrandischen Apparats so auszuführen, daß zu gleicher Zeit auch die stets lästige Gummiverbindung wegfällt.

Unter diesem Gesichtspunkt ist folgender Apparat gebaut, mit dem ich bis jetzt befriedigende Erfahrungen gemacht habe (Fig. 1). Das Gabelrohr GRG' mündet am unteren Teile von R in einem Konus C, in welchem ein umgebogenes, geschlossenes Rohr V eingeschliffen ist. Dieses Rohr V kann um die Achse des Konus gedreht werden. Es wird, ebenso wie ein Teil des Rohres R, mit Quecksilber gefüllt. Steht nun das Rohr V senkrecht, und wird

an G die Pumpe und an G' der Destillierapparat angeschlossen, so erkennt man leicht, daß bei Erreichung eines gewissen Drucks das Quecksilber in V sinken und in R steigen wird, bis es die Gabelung G G' absperrt. Der Druck, bei welchem G G' abgesperrt ist, bei welchem also dieser abgekürzte Druckregler funktioniert, kann dadurch verändert werden, daß man dem Rohr V eine Drehung um die Achse des Konus erteilt: Je mehr sich V über die Gabelung erhebt, um so größer wird der Druck sein, bei welchem G G' abgesperrt ist und je mehr V durch Drehen der horizontalen Lage genähert wird, um so geringer wird der Druck, bei welchem G G' getrennt wird.

Fig. 2 zeigt die praktische Ausführung des Apparats. Auf einem eisernen Fuß E befindet sich ein Stahlwürfel W, in welchem der Konus C sich bewegt. In den Würfel W ist einerseits das Gabelrohr G R G' eingekittet oder eingeschliffen, wenn Kittung vermieden werden muß, und in den Konus, der im Würfel W Platz findet, ist das Rohr V ebenfalls luftdicht eingesetzt. Ein Zeiger Z, der auf einer Skala S sich bewegt, markiert die Neigung des Rohres V, so daß, wenn einmal eine bestimmte Neigung für einen gewissen Druck ausprobiert ist, durch Einstellung des betreffenden Zeigerstandes stets wieder derselbe Druck erreicht werden kann. Die Gabelrohre G und G' tragen an ihren oberen Enden Kugeln K und K' mit den Schlauchansätzen A und A', durch welche die Verbindung mit Pumpe und Destillationsapparat hergestellt wird. In den Kugeln K befinden sich gerade über der Mündung von G und G' Glasklocken F und F', welche ein Überspritzen von Quecksilber aus G oder G' verhindern.

Die beiden Ansichten des Apparats zeigen ihn das eine Mal für den Höchstdruck mit senkrechter Stellung des Rohres V, das andere Mal für einen geringeren Druck mit geneigtem Ansatzrohr. Der Apparat ist durch Gebrauchsmuster geschützt und durch die Firma Arthur Pfeiffer in Wetzlar zu beziehen.

## Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.

Von Dr. M. HOLLIGER.

(Eingeg. 14.5. 1909.)

Unter obiger Überschrift bespricht Prof. Dr. M. Denstedt in Heft 15 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift meine gleichbetitelte Arbeit<sup>1)</sup> und erwähnt einleitend, daß der Begriff „flüchtiger“ oder „verbrennlicher“ Schwefel veraltet und nicht mehr haltbar sei, weil die jeweilig gefundene Menge dieses Schwefels von äußeren Umständen abhängt. Genau dasselbe habe ich in meiner Veröffentlichung deutlich zum Ausdruck gebracht<sup>2)</sup>. Dagegen habe ich dort bereits erwähnt, was ich hiermit wiederhole, daß die Ermittlung des Gehalts von Brennstoffen an „flüchtigem“ oder „verbrennlichem“ Schwefel (unter den

<sup>1)</sup> Diese Z. 22, 436 (1909).

<sup>2)</sup> Diese Z. 22, 496 (1909).

bei der Verbrennung im Rohr, sowie bei der Aschenbestimmung herrschenden Verhältnissen) unerlässlich ist, wenn es sich um die Ausführung von genauen Elementaranalysen derselben handelt. Wenn man nämlich bei der Elementaranalyse den Gesamtschwefel in Rechnung setzt, so findet man bei Kohlen und Koksen, welche einen bedeutenden Gehalt an nichtflüchtigem Schwefel besitzen (dessen Betrag im Gesamtschwefel inbegriffen ist), den Sauerstoffgehalt zu niedrig, worauf ich ebenfalls in meiner erwähnten Veröffentlichung hinwies.

Dagegen habe ich nunmehr, der Anregung des Herrn Prof. Dr. Dennstedt nachkommend, behufs Bestimmung des Gesamt-schwefels bei Ausführung des von ihm früher beschriebenen Verfahrens (welches nur den Gehalt an verbrennlichem Schwefel anzeigen sollte), die im Schiffchen verbleibenden Aschen mit Soda-Lösung behandelt. Zur Nachprüfung dieser von ihm selber empfohlenen Modifikation seiner Methode verwendete ich 7 Kohlen

und 2 Kokse, deren Schwefelgehalt ich nach der modifizierten Brunkischen Methode ermittelte hatte. Die Absorption geschah in zwei hintereinander geschalteten Schiffchen mit Soda, und zwar verfuhr ich genau in der von Dennstedt vorgeschlagenen Weise. Die Ermittlung der Menge der entstandenen Schwefelsäure führte ich immer einmal gravimetrisch und einmal titrimetrisch (nach der Bariumchromatmethode) aus. Um die vollständige Absorption der Schwefelsäure durch die Soda zu kontrollieren, fügte ich statt des Blasenzählers, den Dennstedt verwendet, ein kleines Peligotrohr, das mit einer Lösung von Natriumhypobromit gefüllt war, am Ende des Verbrennungsrohres an. Nach jeder Bestimmung wurde das Peligotrohr ausgespült, die Lösung angesäuert und nach dem Verjagen des Broms mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure geprüft. Soda und Hypobromitlösung wurden selbstverständlich vorher auf Abwesenheit von Sulfaten untersucht. Die Versuchsergebnisse stelle ich in folgender Tabelle zusammen:

Nr.	Bezeichnung der Probe	Gesamt-schwefel nach Dennstedt	Schwefel in den Vorlagen	Summe	Mittel	Gesamt-schwefel nach Brunk
		%	%	%	%	%
1	Saarkohle . . . . . {	0,93 gr*)	—	0,93	0,92	0,88
		0,91 t**) {	—	0,91		
2	Saarkohle . . . . . {	1,53 gr	0,03	1,56	1,54	1,49
		1,46 t	0,05	1,51		
3	Ruhrkohle . . . . . {	1,16 gr	—	1,16	1,16	1,11
		1,10 t	0,05	1,15		
4	Englische Kohle . . . . {	1,90 gr	0,05	1,95	1,95	1,89
		1,90 t	0,04	1,94		
5	Kärnthnische Braunkohle {	4,51 gr	0,03	4,54	4,52	4,59
		4,46 t	0,04	4,50		
6	Lignit . . . . . {	4,88 gr	0,05	4,93	4,95	4,93
		4,93 t	0,03	4,96		
7	Pyrenäische Kohle {	6,02 gr	0,06	6,08	6,07	6,03
		6,00 t	0,06	6,06		
8	Koks Grand' Combe {	1,82 gr	0,04	1,86	1,84	1,88
		1,78 t	0,04	1,82		
9	Koks von der Heydt {	1,35 gr	0,06	1,41	1,39	1,41
		1,33 t	0,04	1,37		

\*) gr = Schwefelsäurebestimmung gravimetrisch.

\*\*) t = Schwefelsäurebestimmung titrimetrisch.

Die obigen Resultate zeigen also, daß man nach der neuen Dennstedtschen Methode Werte erhält, die mit den nach der modifizierten Brunkischen ermittelten recht gut übereinstimmen. Aus den Parallelversuchen geht ferner hervor, daß einer titrimetrischen Ermittlung des Schwefels nach der Bariumchromatmethode nichts im Wege steht, wodurch man die Arbeitsdauer ziemlich abkürzen kann, was bei der Brunkischen Methode nicht der Fall ist. Dagegen erfordert die Verbrennung bei letzterer etwas weniger Zeit und Vorsicht. — Die Absorption mit Soda ist sozusagen quantitativ. Da aber die Beiträge an Schwefel, die nicht absorbiert wurden, bis 0,06% betragen, so möchte

ich denjenigen, welche es vorziehen, die Absorption mit Soda vorzunehmen, empfehlen, wie bei meinen Versuchen, statt des Blasenzählers ein mit Hypobromitlösung gefülltes kleines Peligotrohr nachzuschalten und nach der Verbrennung den Inhalt desselben der Soda-Lösung beizufügen. Da die Aschen von schwefelreichen Kohlen und besonders diejenigen von Koksen noch geringe Mengen von Sulfiden enthalten, so ist man dann sicher, daß aller Schwefel in Sulfat übergeführt worden ist. Nur muß man, nachdem man von der Asche abfiltriert hat, aus dem angesäuerten Filtrat das Brom vertreiben, was man durch Durchleiten von Luft oder Kohlensäure während des Kochens beschleunigen kann.

Es geht aus den obigen Versuchen hervor, daß man bei dieser Arbeitsweise nach dem Denstedtschen Verfahren, selbst bei stark schwefelreichen Kohlen, richtige Werte für den Gesamt-schwefel erhält. Wenn auch die Verbrennung der Kohle und des Koks im Rohr bei Anwendung der modifizierten Denstedtschen Methode länger dauert als bei der Brunkenschen, so bietet sie, wie schon gesagt, den Vorteil, daß man die Schwefelsäurebestimmung auf titrimetrischem Wege

ausführen kann, was nicht bloß kürzer, sondern auch bequemer ist.

Ich stehe deshalb nicht an, diese Methode als ebenso geeignet für die Ermittlung des Gesamt-schwefels in Kohlen und Koks zu bezeichnen, wie die von mir für diesen Zweck empfohlene Abänderung der Methode von Brunk (mit Kobaltoxyd).

Zürich, 13. Mai 1909.

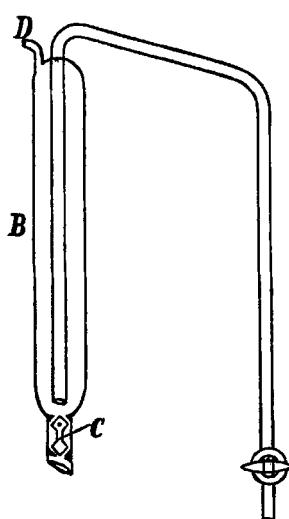
Eidgen. Prüfungsanstalt für Brennstoffe.

## Referate.

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

**W. Niemann.** Glasheber zum bequemen und gefahrlosen Auffüllen. (Chem.-Ztg. 33, 507. 11./5. 1909. Essen a. Ruhr.)

Den Hauptfehler der meisten bisher gebräuchlichen Glasheber findet Verf. darin, daß sie sehr bald nicht



mehr funktionieren, weil die Ventile nicht dicht schließen oder sich sehr schnell festsetzen. Andere verlangen ein oft gefährliches Umkippen der Standflaschen. Verf. hat einen Glasheber konstruiert, dem diese Mängel nicht anhaften. Seine Gestalt ist aus beistehender Abbildung ersichtlich. Bei D wird mit einem Gummiblase angesaugt. —ö. [R. 1776.]

**N. Schoorl.** Beiträge zur mikrochemischen Analyse.

V. Analyse der Eisengruppe. (Z. anal. Chem. 48, 209—231 [1909].)

Die Arbeit ist eine kritische Besprechung aller bisher vorgeschlagenen, für die mikrochemische Analyse in Betracht kommenden Reaktionen auf Kobalt, Nickel, Eisen, Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, und enthält Vorschriften für Anwendung der Reaktionen zur Trennung von 1. Kobalt und Nickel, 2. Eisen, Aluminium und Chrom und 3. Zink und Mangan voneinander. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, es seien nur die wichtigsten Einzelreaktionen kurz angeführt: 1. Kobalt:

Kaliumkobaltnitrit, Kobaltquecksilberrhodanat. 2. Nickel: Kalium-Nickel-Bleinitrit, Dimethylglyoxim-Nickelverbindung. 3. Eisen: Ferriferrocyanide. 4. Aluminium: Caesium- und Kaliumalaun. 5. Chrom: Benzidinchromat (Trennung der drei letzten Elemente durch Erhitzen der Oxyde auf höhere Temperaturen, wobei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seine Löslichkeit in verd. Säuren zuerst verliert). 6. Zink: Natrium-Zinkcarbonat. 7. Mangan: Manganoxalat, Manganatschmelze (Trennung von Mangan und Zink durch  $\text{H}_2\text{S}$  in essigsaurer Lösung). Sf. [R. 1784.]

**Mercksche Guano- und Phosphatwerke, A.-G. Analyse des Magnesits.** (Chem.-Ztg. 33, 545 u. 546. 22./5. 1909.)

Die im Vienburger Laboratorium benutzte Methode ist eine Verbindung der Methoden von Hundershausen und Precht. Die Zahlenangaben gelten für gebrannten Magnesit und müssen für Rohmagnesit entsprechend geändert werden. Die Analyse gliedert sich folgendermaßen: I. Ermittlung des Gesamtgehaltes an Basen. II. Bestimmung von  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ . Ein Beispiel erläutert die Methode; auch wird angegeben, was bei ihr besonders zu beachten ist.

—ö. [R. 1884.]

**Alb. Kleiber.** Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter mittels Zinnchlorür und Eisenfeile. (Chem.-Ztg. 33, 479. 15./5. 1908.)

Verf. gibt eine Verbesserung des jetzt allgemein üblichen Verfahrens der Reduktion des Salpeter-stickstoffs mittels Metallegierungen, das für Massenbestimmungen des N immer noch nicht schnell genug ausführbar ist. Die Änderung besteht darin, daß zur Reduktion Zinnchlorür in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Eisenfeile verwendet wird. Die Arbeitsweise ist folgende: 10 g Substanz werden in  $\text{H}_2\text{O}$  zu 150 ccm gelöst, hiervon 7,5 ccm = 0,5 g in einem Destillierkolben von 700—1000 ccm Inhalt mit etwa 5 g Zinnchlorür, 15 ccm konz. HCl und 4—5 g Eisenfeile versetzt. Man erwärmt 10—15 Minuten auf Wasserbad oder Drahtnetz mit kleiner Flamme, gibt 90—100 ccm Wasser, nötigenfalls noch ein erbsengroßes Stück Paraffin und etwa 40 ccm stark konz. Natronlauge zu und destilliert mit starker Flamme in eine Vorlage, die 20 ccm  $\frac{1}{2}\text{-n. H}_2\text{SO}_4$  enthält. Die Destillation soll in einer halben Stunde beendet sein. Die Resultate sind genau. Sf. [R. 1821.]

**K. Alpers.** Über den Nachweis der Borsäure.

(Pharm. Ztg. 54, 376—377. 12./5. 1909. Berlin.)

Verf. teilt die wichtigsten Methoden zum qualita-