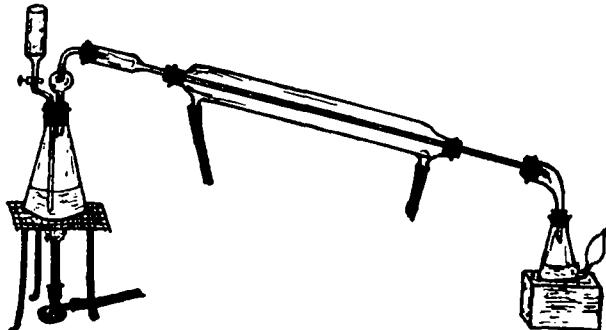


ersetzen Blaus mit dem Filter in den 250 ccm-Kolben ist ferner eine heikle Sache, die äußerste Sorgfalt und Geschicklichkeit erfordert. Und schließlich ist auch die Titriermethode mit Tüpfel- und Filtrierter eine umständliche und zeitraubende Operation.

Ich habe daher schon vor mehreren Jahren, als mit unseren Abnehmern die K n u b l a u c h s e Methode für die Blaubestimmung als maßgebend vereinbart war, mich nach einer bequemeren und schnelleren Methode umgesehen und habe als solche die F e l d - sche, welche bei großer Genauigkeit in kaum 2 Stunden auszuführen ist, erkannt.

Zu ihrer Ausführung werden 2 g Masse mit 1 ccm Eisenvitriollösung (28 g FeSO₄ in 100 ccm) und 5 ccm Natronlauge (32 g NaOH in 100 ccm) in einer glasierten Porzellschale 5 Minuten lang verrieben. Dann röhrt man 10 ccm Chlormagnesiumlösung (610 g im Liter) hinein und spült den Brei mit heißem Wasser in einen Erlenmeyerkolben von etwa 750 ccm Inhalt, setzt weitere 20 ccm Chlormagnesiumlösung und so viel Wasser hinzu, daß die Flüssigkeit etwa



250 ccm beträgt. Man kocht 5 Minuten lang, setzt 100 ccm siedende Quecksilberchloridlösung (27,1 g im Liter) zu und kocht abermals 10 Minuten. Es ist hierbei zu beachten, daß beim Zusatz der Quecksilberlösung die Farbe der Flüssigkeit aus dem Grüngrau ins Braunrote übergehen muß.

Nun setzt man auf den Kolben einen doppelt durchbohrten Stopfen, der einen Siedeaufsatz und einen Tropfrichter trägt, schließt an einen Kühlrohr an und benutzt als Vorlage eine solche nach V o l l h a r d t , in der sich 20 ccm Natronlauge (60 g im Liter) befinden. (Siehe Abbildung).

Aus dem Tropfrichter läßt man 30 ccm Schwefelsäure (392 g im Liter) zufliessen und destilliert 20 Minuten lang. Das Destillat wird dann in einen 200 ccm-Kolben gespült, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit etwas Bleicarbonat geschüttelt, zur Marke aufgefüllt, nochmals durchgeschüttelt und filtriert. 100 ccm des Filtrats gleich 1 g Substanz wird nach Zusatz von 5 ccm Jodkaliumlösung (12,5 g in 300 ccm) mit $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung titriert.

$$1 \text{ ccm } \cdot \frac{1}{10} \text{ AgNO}_3 = 0,009556 \text{ g Blau.}$$

Bei den von mir nach F e l d und K n u b l a u c h untersuchten Massen betragen die Unterschiede in den Resultaten nie mehr als höchstens 0,3%. Absolute Übereinstimmung erhielt ich immer, wenn ich die Extraktion nach K n u b l a u c h machte und dann vom Filtrat 50 ccm = 2 g mit 50 ccm Magnesiumchloridlösung kochte. Im übrigen blieb der Gang der Untersuchung derselbe.

Jetzt arbeite ich nur noch nach der F e l d s e n e Methode; diese ist auch als maßgebend mit unseren Abnehmern vereinbart, und ich kann ihr nur weiterhin allgemeine Verbreitung wünschen.

Die Quecksilberrückstände werden gesammelt, vom Schlamm filtriert und die Quecksilbersulfatlösung mit Bariumchlorid versetzt. Die vom Bariumsulfat befreite Lösung wird auf die gewünschte Stärke eingedampft. Sie enthält allerdings etwas Eisen, was jedoch bei dieser Bestimmung belanglos ist. Legt man Wert auf absolute Reinheit, so muß man in die Lösung der Quecksilberreste Schwefelwasserstoff einleiten und das erhaltene Quecksilbersulfid durch Lösen in Salzsäure unter Zusatz von Brom oder chlorsaurem Kalium in Quecksilberchlorid überführen.

[A. 20.]

Zur Untersuchung ausgebrauchter Gasreinigungsmassen.

Von Dr. V. HOTTENROTH.

(Eingeg. 6/3 1918)

In Heft 15 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlicht die Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke,

¹⁾ Angew. Chem. 31, I, 45 [1918].

Cöln, in Gemeinschaft mit der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M., mehrere Analysenvorschriften für die Untersuchung ausgebrauchter Gasreinigungsmassen, und zwar für die Bestimmung von Trockenverlust, Schwefel- und Blaugehalt. Am Schlusse der Abhandlung ist bemerkt, daß es sich lediglich um eine Konventionsmethode handle; doch habe „die Vorschrift bis heute die Beteiligten sehr befriedigt“.

Diese Bemerkung, die bei dem unbefangenen Leser den Anschein erwecken wird, als seien tatsächlich von keiner Seite Bedenken gegen diese Bestimmungsmethoden erhoben worden, darf bezüglich der S c h w e f e l b e s t i m m u n g nicht unwidersprochen bleiben.

Es ist zunächst darauf hinzuweisen, daß in dem betreffenden Abschnitt, der überschrieben ist „Bestimmung des Schwefels“, nur der „Prozentgehalt an R o h s w e f e l“ festgestellt wird, was aber erst am Schlusse des betreffenden Abschnittes gesagt ist. Dieser Rohschwefel enthält alle in Schwefelkohlenstoff löslichen Festsubstanzen der Gasmasse. Es kommen wohl Massen vor, deren Rohschwefelgehalt dem Gehalt an Reinschwefel sehr nahe kommt, in welchen also der Rohschwefel nahezu 100% Reinschwefel enthält. Das sind aber Ausnahmen. Meist enthält der Rohschwefel noch rund etwa 10% Verunreinigungen, gewöhnlich braune Teersubstanzen; nicht selten steigt deren Menge aber auch auf 20—30%! Es wurden z. B. bei acht verschiedenen Gasmassen folgende Werte festgestellt:

	Rohschwefel	Reinschwefel im Rohschwefel	Reinschwefel
	%	%	%
1.	60,00	92,29	55,40
2.	50,10	99,02	49,60
3.	45,80	81,17	37,20
4.	39,60	69,50	27,50
5.	61,30	92,70	56,80
6.	55,70	91,70	51,30
7.	37,50	90,64	34,00
8.	63,90	91,20	58,30

Wer also beispielsweise die Masse Nr. 4 auf Rohschwefelgehalt hin kauft und glaubt, nahezu 40% der Masse bestehe aus Schwefel, wird sich bitter enttäuscht sehen, wenn seine Ausbeute nur etwa 27% beträgt.

Eine solche Methode, die nur ganz bedingungsweise annähernd richtige Resultate gibt (nämlich nur bei Abwesenheit größerer Teermengen), in der Mehrzahl der Fälle aber den Käufer über den wirklichen Schwefelgehalt seiner Masse ganz im unklaren läßt, kann nicht als einwandfrei und befriedigend bezeichnet werden. Dies hatte offenbar auch die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt erkannt; denn in brieflicher Mitteilung gab sie unlängst als ihre Bestimmungsmethode an, daß sie den Rohschwefel zwecks Entfernung der teuren Beimengungen noch mit Äther behandelt. (Methode von D r e h - s c h m i d t , vgl. Leuchtgasindustrie 1911, 272.)

Wenn die mitgeteilten Methoden einen großen Kreis von Interessenten, besonders früher, befriedigt haben, so wird das zum Teil wohl darauf zurückzuführen sein, daß es vielen nur auf den Cyan-gehalt ankam, gegen dessen Bestimmung nach der K n u b l a u c h - s e n e Methode auch nichts einzuwenden ist. Wem es aber auf die Verwertung des in der Gasmasse enthaltenen Schwefels ankommt, den kann nur eine Bestimmungsmethode befriedigen, die ihn über den wirklichen Schwefelgehalt der Masse nicht im unklaren läßt. Hierzu ist eine Weiterbehandlung des „Rohschwefels“ erforderlich, sei es, daß man die teuren Beimengungen entfernt oder daß man durch Oxydation den Schwefel in Schwefelsäure überführt und als BaSO₄ bestimmt. Näher auf diese Bestimmungsmethoden einzugehen, ist nicht der Zweck dieser Zeilen, zumal auch zurzeit vergleichende Untersuchungen über die Brauchbarkeit der einzelnen Methoden vom Laboratorium F r e s e n i u s in Wiesbaden in Gemeinschaft mit verschiedenen Interessenten ausgeführt werden.

[A. 24.]

Entgegnung.

Auf diesen Aufsatz des Herrn Dr. V. H o t t e n r o t h erwidern wir folgendes:

Unsere Analysenmethode bei der Untersuchung von Gasreinigungsmassen bezieht sich auf ein neuerliches Abkommen bzw. Übereinkommen zwischen Gasanstalten als Erzeugern und Fabriken als Verbrauchern. Daß andere Extraktivstoffe als Schwefel mitgewogen werden, ist allen Beteiligten klar. Eine Behandlung des Schwefel-

kohlenstoffrückstandes mit Äther ist augenblicklich schlechterdings unmöglich, deshalb wurde der Mittelweg mit den Schüttzylindern gewählt, wodurch nur eine bestimmte Menge Extraktionsflüssigkeit zur Verwendung kommt. Bei Massenanalysen ist jede Oxydationsmethode zu umständlich, deshalb wird auf die angegebene Weise der Rohschwefelgehalt ermittelt, was auch deutlich in den Vorschriften gesagt ist.

Im übrigen können wir den Verfasser des genannten Artikels nur auf die Tatsache hinweisen, daß die Schwefelbestimmung an sich niedriger ausfällt, als der absolute Schwefelgehalt. Hierüber ist eine ganze Reihe von Versuchen gemacht, die uns nur wieder bestätigen, daß sich die verschiedenen Fehlerquellen gegeneinander aufheben.

*Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke
Aktiengesellschaft.
Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt
vorm. Roessler.*

Beiträge zur Gewichtsanalyse IV¹⁾.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 7.2. 1918.)

IV. Bestimmung des Strontiums.

1. Bestimmung als Strontiumsulfat. Wird zu einer kochendheißen Strontiumsalzlösung allmählich eine Alkalisulfatlösung hinzugefügt, so gelangt das Strontiumsulfat anfänglich in Flocken zur Abscheidung. Die in der Flüssigkeit schwimmenden Flocken ballen sich dann zusammen, aber schon nach einigen Minuten beginnt der zusammengeballte Niederschlag krystallisch zu werden, indem er zu grobem Pulver zerfällt, welches rasch zu Boden sinkt. Der Verlust an gelöstem Strontiumsulfat ist gering, wenn man das Fällungsmittel im gehörigen Überschuß nimmt und dann zum Auswaschen des Niederschlags gesättigte Strontiumsulfatlösung benutzt. — Die Ausführungsform der Bestimmung ist die folgende:

Die 100 ccm betragende, höchstens 0,5 g Strontiumsalz enthaltende neutrale Lösung wird mit 1 ccm n.Essigsäure angesäuert, bis zum beginnenden Sieden erhitzt; dann werden 10 ccm „10%ige“ Glaubersalzlösung hinzugebrüfelt. Es wird mit kleiner Flamme weiter erhitzt, bis der Niederschlag pulverförmig geworden ist. Tags darauf wird der Niederschlag im „Kelchtrichter“ oder im Goochtiegel gesammelt, mit 50 ccm gesättigter wässriger Strontiumsulfatlösung ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 132° oder nach gelindem Glühen gewogen. — Nur in dem Falle, daß die abgesiehte Flüssigkeit noch zu anderen Untersuchungen Verwendung finden soll, erfolgt das Auswaschen des Niederschlags mit 50 ccm 50%igem Weingeist, der mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt ist; zuletzt wird der Niederschlag einige Male mit starkem Weingeist gedeckt.

Zu den Versuchen wurde sorgfältig gereinigtes und sehr scharf getrocknetes Strontiumnitrat benutzt; die Lösung enthielt in 1000 ccm 3,5170 g Sr(NO₃)₂. Von der Lösung gelangten Anteile von 100, 50 und 10 ccm zur Abmessung; die beiden letzten Lösungsproben wurden auf 100 ccm verdünnt. Die Bestimmung erfolgte in beschriebener Weise, indem der im „Kelchtrichter“ befindliche, bei 132° getrocknete Niederschlag zur Wägung gelangte. Die berechnete Menge SrSO₄ beträgt 305,24, 152,62 und 30,52 mg; die Versuche führten zu folgenden Zahlen:

304,5 mg	151,6 mg	26,5 mg
304,5 „	151,5 „	26,4 „
304,7 „	151,1 „	26,7 „
304,3 „	151,3 „	27,0 „
305,0 „	150,9 „	27,1 „
304,0 „	150,8 „	27,2 „
Mittel 304,50 mg	151,20 mg	26,81 mg

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46 [1918].

Der Glühverlust des getrockneten Niederschlags wurde im Mittel aus 6 Versuchen zu 0,43% gefunden. Die Verbesserungswerte berechnen sich also wie folgt:

Gew. d. Niederschlags	Nied. getr.	Nied. gechlüht
0,30 g	+0,8 mg	+2,0 mg
0,25 „	+0,9 „	+2,0 „
0,20 „	+1,1 „	+2,1 „
0,15 „	+1,4 „	+2,1 „
0,10 „	+2,1 „	+2,4 „
0,05 „	+3,0 „	+3,1 „
0,03 „	+3,5 „	+3,5 „

Bei dem Prüfen des Einflusses fremder Salze wurden in 100 ccm der Strontiumnitratlösung je 0,5, 1,0 und 3,0 g des betreffenden Salzes gelöst; das Gewicht des getrockneten Niederschlags wurde anstatt zu 304,5 mg, wie folgt gefunden:

In Gegenwart von	0,5 g	1,0 g	3,0 g
NH ₄ Cl	302,5 mg	299,9 mg	287,4 mg
KCl	303,2 „	302,0 „	291,1 „
NaCl	303,0 „	300,9 „	288,8 „
KNO ₃	305,4 „	303,3 „	294,6 „
KClO ₃	302,3 „	305,8 „	300,1 „
Na(C ₂ H ₃ O ₂)	301,7 „	299,2 „	287,4 „
MgCl ₂	299,8 „	293,9 „	256,2 „
Mg(NO ₃) ₂	301,1 „	293,4 „	250,4 „

Enthält also die Lösung nicht mehr als 1% Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat, so kann noch eine zufriedenstellende Bestimmung ausgeführt werden; von Kalium- und Natriumchlorid dürfen noch 0,5%, von Ammoniumchlorid und Natriumacetat, besonders aber von Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat höchstens 0,25% zugegen sein.

Werden zum Ansäuern der Lösung 5 oder 10 ccm n.Essigsäure genommen, so ist das Ergebnis fast dasselbe wie beim Ansäuern mit 1 ccm Essigsäure. Wird jedoch die Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure angeseuert, so erleidet man einen bedeutenden Verlust. Wurden z. B. auf 100 ccm der Strontiumnitratlösung 1,5 oder 10 ccm n.Salzsäure genommen, so betrug das Gewicht des getrockneten Niederschlags 302,7, 285,2 und 257,0 mg. Die zu fallende Lösung muß also vor dem Essigsäurezusatz neutral sein, oder mit Kali- oder Natronlauge genau neutralisiert werden (Anzeiger Methylorange); auch darf natürlich zum Fällen anstatt der Glaubersalzlösung keine verdünnte Schwefelsäure benutzt werden.

2. Bestimmung als Strontiumoxalat. Am geauesten und bequemsten läßt sich das Strontium als Oxalat bestimmen, indem man den bei 132° oder den bei 100° getrockneten Niederschlag wählt; im ersten Falle bleibt SrC₂O₄, im zweiten SrC₂O₄·H₂O zurück. Besonders das an zweiter Stelle erwähnte Verfahren ist zu empfehlen. — Die Ausführungsform der Bestimmung ist diese:

Die 100 ccm betragende, höchstens 0,5 g Strontiumsalz enthaltende neutrale Lösung wird mit 1 ccm n.Essigsäure angesäuert, bis zum Aufkochen erhitzt und tropfenweise mit 10 ccm „10%iger“ Kaliumoxalatlösung versetzt. Am anderen Tage wird der aus kleinen glitzernden Krysallen bestehende Niederschlag im „Kelchtrichter“ oder im Goochtiegel gesammelt. Zum Auswaschen werden 50 ccm mit Strontiumoxalat gesättigtes Wasser genommen. Mit dem Seihen und Auswaschen ist man in der kürzesten Zeit fertig, besonders wenn man mit einer auf schwaches Saugen eingestellten Wasserstrahlpumpe arbeitet. Hat man den letzten Anteil des Waschwassers durch Absaugen entfernt, so genügen zum Trocknen bei 100° etwa 2 Stunden; wird bei 132° getrocknet, so sind etwa 6 Stunden nötig, bis der Niederschlag wasserfrei geworden ist. (Schluß folgt.)