

Eisen und Stahl, das heisst also in graphitfreiem Eisen, ausgearbeitet haben. Es sei nur erwähnt, dass man mittelst dieses Graphitbestimmungsverfahrens im Verein mit der beschriebenen Methode in jeder Sorte Eisen die Gesamtmenge des Kohlenstoffs bestimmen kann. Eine besondere Graphitbestimmungsmethode einzuführen würde bei dem jetzigen Standpunkt der Eisenanalyse keinen Zweck haben. Alle Zeichen sprechen dafür, dass der beim Auflösen von Eisen zurückbleibende »Graphit« keine einheitliche wohl definierte Modification des Kohlenstoffs ist. Verschiedene Lösungsmittel hinterlassen verschiedene Mengen von »Graphit«. Die Graphitbestimmung ist also rein conventionell und sollte nach unserer Meinung durch Auflösen in Salpetersäure geschehen, weil diese Methode sich einmal eingebürgert hat, leicht auszuführen ist und ziemlich constante Resultate gibt.

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs des Eisens mit der grössten möglichen Genauigkeit, besonders in kohlenarmen Eisensorten, schien uns für den Augenblick eine wichtigere Aufgabe auf diesem Gebiet der Analyse zu sein.

---

## Kritische Studien über Schwefelbestimmungsmethoden II.

Von

**L. Marchlewski.**

Im Anschluss an meine frühere Abhandlung über denselben Gegenstand<sup>1)</sup> erlaube ich mir das Resultat der Untersuchung derjenigen Methoden mitzuthemen, welche die Bestimmung höherer Sulfide zum Zwecke haben, nämlich der Methoden von Gröger und Sauer. Ausserdem wurde die Methode von Klobukow studirt, welche zur Bestimmung des Schwefels in sauerstoffhaltigen Verbindungen dienen soll, sowie das Verfahren von Föhr zur maassanalytischen Bestimmung des, aus durch Säuren zersetzbaren Sulfiden abgeschiedenen, Schwefelwasserstoffs. Beide letztgenannten Verfahren sollen im Anhang zu der vorliegenden Studie behandelt werden.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 32, 1 ff.

Methode von Gröger <sup>1)</sup> respective Treadwell <sup>2)</sup>.

Die im Schwefelkies enthaltenen Eisensulfide werden durch Erhitzen mit metallischem Eisen in Eisenmonosulfid verwandelt. Dieses wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, welcher in eine Jodlösung geleitet wird, wobei ein Theil des Jodes unter Schwefelabscheidung in Jodwasserstoff übergeht. Das überschüssige Jod wird zurücktitrirt, woraus sich die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs berechnen lässt.

Ungefähr 0,5 g des feinst zerriebenen Pyrits werden in einem etwa 5 bis 6 cm langen und 1 cm weiten, an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen aus schwerschmelzbarem Glase abgewogen. Man rüttelt dieses Kiespulver durch Aufklopfen des Röhrchens auf eine Tischplatte fest zusammen und überschichtet dasselbe mit ungefähr dem dreifachen Volum Eisenpulver, worauf beide Substanzen mit Hülfe eines schraubenförmig gewundenen Kupferdrahtes durch Hin- und Herschieben auf's Innigste gemischt werden. Nun rüttelt man das Gemenge wieder zusammen und bedeckt es mit einer 5 mm dicken Schicht Eisenpulver, welche man ebenfalls festklopft, und schliesslich mit einer 1 cm dicken Schicht von gepulvertem reinem Calciumcarbonat. Letzteres hat den Zweck, das Eisen bei dem späteren Glühen vor einer weitergehenden, die Analyse in nachtheiliger Weise beeinflussenden Oxydation zu schützen.<sup>3)</sup>

Das Röhrchen wird nun an seinem oberen Ende durch einen eisernen Halter in schiefer Lage eingeklemmt und sein unterer Theil durch einen Gasbrenner 5 bis 10 Minuten zum Glühen erhitzt. Nachdem das Röhrchen erkaltet ist, schüttet man den Inhalt desselben in einen 300 cc fassenden Glaskolben mit ziemlich weitem Halse. Sollte dabei etwas Substanz an den Wänden des Röhrchens haften bleiben, so wirft man auch dieses hinein. Ausserdem gibt man in den Kolben noch ein erbsengrosses Stück von reinem Magnesit oder Marmor. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel versehen, durch welchen ein mit Glashahn versehenes, bis auf den Boden reichendes Trichterrohr hindurchgeht und ein Knierohr, welches mit einem Absorptionsapparat verbunden ist, der seinerseits mit einem Aspirator in Verbindung steht. Die Kugel des Trichterrohres wird bei ge-

1) Ber. d. österreich. chem. Gesellsch. 1881, S. 2.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 24, 1937.

3) Treadwell glüht im Kohlensäurestrom.

geschlossenem Hahne mit einem Gemisch von 75 cc concentrirter Salzsäure und 75 cc Wasser angefüllt. Nun lässt man einen Theil der verdünnten Salzsäure in den Kolben fließen. Es tritt Schwefelwasserstoff- und Kohlensäure-Entwicklung ein und die Gasblasen streichen langsam durch den Absorptionsapparat, wobei der Schwefelwasserstoff vollständig zerstört wird. Sobald die Gasentwicklung nachlässt, lässt man neuerdings etwas Salzsäure nachfließen. Ist die Salzsäure ganz in den Kolben getreten, so wird derselbe bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt und dieses 5 bis 10 Minuten lang unterhalten, um das absorbirte Schwefelwasserstoffgas auszutreiben. Bei dieser Operation würde leicht ein Zurücksteigen der Jodlösung in den Kolben erfolgen; aus diesem Grunde gibt Gröger den Magnesit hinzu, welcher dasselbe durch seine gleichförmige Kohlensäureentwicklung verhindert.

Nun verbindet man den Absorptionsapparat mit dem Aspirator, öffnet den Hahn des Trichterrohres und saugt langsam etwa 2 l Luft hindurch; dabei hält man den Inhalt des Kolbens nahe der Kochhitze.

Treadwell fand, dass bei der Reduction mit glühendem Eisenpulver auch Sulfate wie Baryumsulfat, Bleisulfat angegriffen werden. Damit war bewiesen, dass die Gröger'sche Methode keine Anwendung für die technische Beurtheilung eines Pyrits finden kann, denn sie gibt eben nicht allein den als  $\text{FeS}_2$  vorhandenen Schwefel an. Für letzteren Zweck muss also die Methode von Lunge<sup>1)</sup>, oder die neuerdings von Treadwell<sup>2)</sup> angegebene benutzt werden.

Die Leistungsfähigkeit der Gröger-Treadwell'schen Methode habe ich an einem Pyrit geprüft, der, einer nach Lunge ausgeführten Analyse gemäss, fast für reines  $\text{FeS}_2$  gelten konnte. Ich fand nämlich 53,28% S, während sich für  $\text{FeS}_2$  — 53,33% S berechnet.

Die Analyse wurde ganz nach der Vorschrift von Gröger ausgeführt, nur wurde als Verdrängungsgas Wasserstoff statt Luft angewandt. Als Absorptionsflüssigkeit benutzte ich  $\frac{1}{20}$ -Normal-Jodlösung und  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung; letztere hatte den Zweck, das etwa durch den Gasstrom mitgerissene Jod zu absorbiren.<sup>3)</sup> Gefunden wurde:

1) 53,12% S

2) 53,30% S.

1) Taschenbuch für Sodaindustrie, 2. Aufl., S. 113.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, 1892, S. 2377.

3) Vergl. diesb. meine erste Abhandlung.

Dieses Resultat beweist, dass die Methode in der That sehr gute Dienste für gewisse Zwecke leisten kann.

Nun wurde geprüft, ob Bleisulfat in ähnlicher Weise zu Bleisulfid reducirt wird und mithin einerseits ermittelt, ob die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode gerechtfertigt wird und anderseits, ob die Methode thatsächlich als technisches Pyritbestimmungs-Verfahren keinen Werth besitzt.

Ich benutzte ein vollständig reines Bleisulfat, welches in ganz analoger Weise, wie oben für den Pyrit beschrieben, der Reduction unterworfen wurde.

Angewandt	1)	0,1202 g	PbSO <sub>4</sub>
	2)	0,0958	« «
Gefunden	1)	0,1082	« «
	2)	0,0899	« «

Dieses Ergebniss beweist: 1) dass die Methode von Gröger im Sinne eines technisch-commerciellen Verfahrens zur Beurtheilung des Pyritwerthes nicht gebraucht werden kann, und 2) dass die Methode ohne Weiteres für die Bestimmung von Schwefel in Bleisulfat und analogen Sulfaten nicht angewandt werden kann.<sup>1)</sup>

#### Sauer's Methode.<sup>2)</sup>

Dieselbe basirt auf der Verbrennung der schwefelhaltigen Stoffe im Sauerstoffströme und Bestimmung der entweichenden Oxydationsproducte.

Von vielen Seiten wurde die Methode modificirt und empfohlen. Besonders Mixer<sup>3)</sup> und Zulkowski<sup>4)</sup> wandten dieselbe häufig an und empfehlen sie für die Schwefelbestimmung in Pyriten und gebrauchter Laming'scher Masse. Sodann wurde sie von Tschirikow<sup>5)</sup> zur Schwefelbestimmung in Steinkohlen u. dergl. empfohlen. Neuerdings wurde eine Methode zur Schwefelbestimmung in Pyriten und ähnlichen Stoffen von Jannasch<sup>6)</sup> beschrieben, welche mit der Sauer'schen identisch ist, worauf Blum<sup>7)</sup> hingewiesen hat.

1) Vergl. auch Treadwell, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1891, S. 1940.

2) Diese Zeitschrift **12**, 32, 178.

3) American chemical Journal 1881, Bd. 2, S. 396.

4) Ber. d. österr. chem. Gesellsch. 1881; Dingler's Journal 241.

5) Pharm. Zeitschrift für Russland, **19**, 332—334.

6) Journ. f. prakt. Chemie **40**, 233.

7) Diese Zeitschrift **29**, 411.

Die Vorschriften von Mixer, Zulkowski, Jannasch stimmen im Wesentlichen überein, nur die Absorptionsflüssigkeiten für die Verbrennungsproducte werden verschieden gewählt.

Mixer wendet beispielsweise als Absorptionsvorrichtung eine Flasche von 8 *l* Inhalt an. Nach Beendigung des Versuches wird die Flasche mit Wasser ausgespült und mit Bromsalzsäure behandelt.

Zulkowski wendet eine Lösung von Aetzkali und Kaliumhypobromit an, zu deren Herstellung man 180 *g* mit Alkohol gereinigtes d. h. schwefelsäurefreies Aetzkali in Wasser löst und 100 *g* Brom unter Abkühlung eintropfen lässt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird auf 1 *l* verdünnt und es sind 30 *cc* derselben zur Bestimmung von 0,5 *g* Schwefel völlig ausreichend.

Zur Ausführung der Verbrennung verwendet Zulkowski ein etwa 60 *cc* langes Verbrennungsrohr, dessen Ende zu einem langen, nicht zu dünnen und nach abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen wird. Vor diesem ausgezogenen Ende wird das Rohr etwas verengt, dann wird bis zu dieser Einschnürung eine 20 bis 25 *cm* lange Schicht von platinirtem Asbest eingeführt. In einem weiteren Abstand von 7 bis 10 *cm* kommt ein Porzellanschiffchen zu stehen, welches mit etwa 0,4 *g* Substanz (Gaschwefel) gefüllt wird. Das linke Rohrende ist mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung zu setzen und dazwischen ein mit Wasser gefüllter Indicator einzuschalten. Als Absorptionsvorrichtung dienen zwei Peligot'sche, mit Kautschukstöpseln versehene U-Röhren von etwa 14 *cm* Höhe, von denen die letztere ein mit Glaswolle gefülltes Röhrchen trägt. Die Peligot'schen Röhren werden mit der Absorptionsflüssigkeit beschickt, die Glaswolle wird damit berieselt. Wenn Alles in der angedeuteten Weise zusammengestellt ist, so wird derjenige Theil des Rohres, welcher mit platinirtem Asbest gefüllt ist, in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt und gleichzeitig feuchter Sauerstoff hindurchgeleitet. Hierauf wird das Schiffchen von der Rechten zur Linken zur Rothgluth gebracht, wobei der Gasschwefel allmählich verbrennt. Obwohl man das Rohr so tief als thunlich in den Ofen hineinschieben muss, so ist der aus demselben herausragende vordere Theil doch so kalt, dass in demselben ein Theil der Schwefelsäure zurückbleibt. Man fährt daher mit der langen Flamme eines Bunsen-Brenners über denselben hin und her bis fast zum Stöpsel der ersteren U-Röhre und wiederholt diese Erhitzung so lang, bis sich an dieser Stelle kein Beschlag mehr zeigt. Der Absorptionsapparat wird abgenommen, entleert

und wie auch das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres mit Wasser nachgespült. Die durch das Waschwasser verdünnte Absorptionsflüssigkeit wird hierauf mit Salzsäure versetzt, um das Aetzkali und unterbromigsaure Kalium zu zersetzen, sodann erhitzt, nöthigenfalls concentrirt und schliesslich die in derselben vorhandene Schwefelsäure mittelst Baryumchlorids ausgefällt.

Zur Untersuchung der Kiese braucht man ein kürzeres Verbrennungsrohr von etwa 40 *cm* Länge, welches eben so gestaltet ist wie für Gasschwefel mit dem einzigen Unterschiede, dass die Verengung hinwegfällt. Der platinirte Asbest ist nicht nur überflüssig, sondern wegen der reichlichen Bildung von Schwefeldioxyd hier nachtheilig. Das Verbrennungsrohr wird so tief als möglich in den Ofen geschoben, mit dem früher beschriebenen Absorptionsapparat in Verbindung gebracht und in dasselbe das etwa 0,5 *g* Kiespulver enthaltende Porzellanschiffchen eingesetzt.

Das linke Rohrende endlich wird mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung gebracht. Man leitet zuerst feuchten Sauerstoff zu, um die im Rohre vorhandene Luft zu verdrängen und beginnt sodann mit der Erhitzung. Sobald sich der Kies entzündet, bemerkt man bei den Absorptionsapparaten einen Stillstand, indem fast sämmtliches Gas absorbiert wird, es sei denn, dass die Sauerstoffzufuhr gar zu stark wäre.

Hat die Absorption nachgelassen, so rückt man mit der Erhitzung weiter und so fort bis man mit derselben zu Ende ist.

Ich habe die Methode an dem oben angeführten spanischen Pyrit geprüft. Bei einiger Umsicht liefert sie in der That ganz ausgezeichnete Resultate. Gefunden wurde:

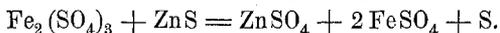
- 1) 53,22 %
- 2) 53,28 «
- 3) 53,36 «
- 4) 53,27 «
- 5) 53,30 «

Die Methode ist jedoch ziemlich umständlich und glaube ich, dass sie in Schwefelsäurefabriken und dergleichen mit der Lunge'schen nicht concurriren kann. Für letztere spricht besonders auch der Umstand, dass man auf einmal mehrere Bestimmungen ansetzen kann und bei grösserer Uebung in gleicher Zeit fünfmal mehr Bestimmungen ausführen kann, als nach der Sauer'schen. Sollte aber ein Product untersucht werden, welches ausser Pyrit noch andere Schwefelverbindungen

enthielte, die nicht flüchtig aber löslich wären, wie Calciumsulfat, so kann naturgemäss nur die Sauer'sche oder die neueste Treadwell'sche <sup>1)</sup> Methode herangezogen werden.

#### A n h a n g.

a) Ausser den vielen Methoden zur Bestimmung des aus durch Säuren zersetzbaren Sulfiden entweichenden Schwefelwasserstoffs habe ich noch, wie in meiner ersten Abhandlung erwähnt, die Methode von Föhr <sup>2)</sup> geprüft. Dieselbe besteht darin, dass man den entweichenden Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Zinklösung leitet. Nach beendigter Gasentwicklung wird die Zinklösung mit dem ausgeschiedenen Schwefelzink mit verdünnter kalter Ferrisulfatlösung versetzt und sofort mit Chamäleon titrirt. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:



Es ist nach Föhr durchaus nöthig, dass sich bei der Auflösung neben Schwefelwasserstoff auch noch beträchtliche Mengen von Wasserstoff entwickeln, weil sonst leicht Nebenreactionen eintreten können. Ich habe bei meinen Versuchen trotz Einhaltens dieser Vorsichtsmaassregel zu keinen genauen Resultaten gelangen können. Anstatt 1,257 % S eines Cementes <sup>3)</sup> erhielt ich:

- 1) 1,002 % S
- 2) 1,580 < <
- 3) 1,120 < <
- 4) 1,302 < <
- 5) 1,014 < <

b) Im Jahre 1885 schlug N. v. Klobukow <sup>4)</sup> eine maassanalytische Methode vor zur Schwefelbestimmung in höheren Sulfiden, die bei der Behandlung mit Säuren ausser Schwefelwasserstoff elementaren Schwefel abscheiden, sowie in einigen sauerstoffhaltigen Verbindungen wie unterschwefligsauren, schwefligsauren Salzen und so weiter. Der entweichende Schwefelwasserstoff wird jodometrisch bestimmt. In manchen Fällen findet neben Schwefelwasserstoffbildung auch Schwefelsäurebildung statt, wie beispielsweise bei unterschwefelsauren Salzen, welche als solche be-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1892, S. 2377.

2) Chem. technol. Zeitung 1887, S. 105.

3) Vergl. meine erste Abhandlung über diesen Gegenstand.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 1861; diese Zeitschrift 25, 555.

stimmt werden muss, ein Umstand, der von Hause aus für die Zweckmässigkeit der Methode nicht sprach.

Die Methode basirt auf der Umwandlung des elementaren Schwefels, sowie der schwefligen Säure in Schwefelwasserstoff.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt. Die Lösung der betreffenden Substanz wird mit Zink zusammen in einen 500 cc Kolben gebracht. Durch ein Trichterrohr fliesst die zur Zersetzung dienende Chlorwasserstoffsäure (1:1) zu; das entweichende Gas wird in einen geräumigen mit der Jodlösung gefüllten Kolben geleitet, geht von dort in einen gleichfalls mit Jodlösung gefüllten Liebig'schen Kaliapparat, um schliesslich noch ein mit Jodkaliumlösung gefülltes Absorptionsgefäss, in welchem mitgerissenes Jod zurückgehalten wird, zu durchstreichen.

Nachdem die zu zersetzende Substanz in den Kolben gebracht ist, verdrängt man die Luft des Apparates durch Wasserstoff und zersetzt die Substanz durch Hinzutretenlassen von Salzsäure. Findet dabei Schwefelabscheidung statt, die sich durch Trübung der Lösung kennzeichnet, so kühlt man 20 Minuten lang. Nach dieser Zeit ist die Trübung verschwunden und man erhitzt nun auf 70—80° C., um die Auflösung des Zinkes zu befördern. Schliesslich werden die letzten Spuren des in den Flüssigkeiten gelösten Schwefelwasserstoffs, durch Hindurchleiten von Wasserstoff, ausgetrieben. Tritt keine Schwefelabscheidung ein, so unterbleibt die Kühlung.

Ich habe die Methode mit der Abänderung ausgeführt, dass ich als Absorptionsgefäss eine Zehnkugelhöhre benutzte und die durch den Gasstrom mitgerissenen Joddämpfe nicht in Jodkaliumlösung, sondern in Natriumthiosulfatlösung auffing.

Untersucht wurde nur die Anwendbarkeit der Methode zur Schwefelbestimmung in Mehrfachschwefelkalium, sowie in schwefligsaurem Natrium.

1. Mehrfachschwefelkalium. Angewandt eine Lösung, von welcher 10 cc — 0,0842 g S (nach der Königswassermethode ermittelt) enthielten. Gefunden nach v. Klobukow's Methode:

- 1) 0,0418 g S
- 2) 0,0520 <<
- 3) 0,0399 <<

In allen drei Fällen wurde Schwefelabscheidung bemerkt, die nicht verschwand, sowie Schwefelsäurebildung.

2. Schwefligsaures Natrium. Angewandt eine Lösung, die 0,0725 g S (nach der Jodmethode ermittelt) enthielt. Statt dessen wurde erhalten:

1) 0,0582 g S

2) 0,0624 < <

3) 0,0329 < <

Auch hier wurde Schwefelabscheidung und Schwefelsäurebildung bemerkt.

Mithin komme ich übereinstimmend mit Friedheim<sup>1)</sup> zum Schlusse, dass die Klobukow'sche Methode keinen Werth besitzt.

---

Die hier beschriebenen Versuche wurden im chemisch-technischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Manchester, Dr. E. Schunck's Laboratorium.

---

## Unterscheidung der Naturbutter von Margarin.

Von

**F. Gantter.**

Vor Kurzem<sup>2)</sup> habe ich gezeigt, wie man durch vereinigte Anwendung der von mir angegebenen Jodadditions- und Schwefelsäuremethode Cottonöl im Schweinefett nachweisen und dessen Menge annähernd schätzen kann. Beide Methoden lassen sich eben so gut zur Prüfung und Unterscheidung des Butterfettes von Margarin benutzen. Zur Herstellung des Margarins wird vorzugsweise Erdnussöl verwendet. Dieses färbt sich, wie ich a. a. O. erwähnt, bei der Schwefelsäureprobe dunkelbraunroth, während reines Butterfett nur strohgelb bis rothgelb gefärbt wird. Dieser Unterschied in der Färbung bei der Schwefelsäureprobe ist empfindlich genug, um noch 1 % Erdnussöl in einer Mischung desselben mit Butterfett erkennen zu können.

Aber auch die Bestimmung der Jodzahl nach meiner Methode gestattet, ganz ähnlich wie beim Schweinefett, einen sicheren Schluss auf die Anwesenheit von Erdnuss- oder anderen Oelen im Butterfett zu ziehen. Butterfett zeigt eine auffallend niedere Jodzahl, während die Oele eine sehr hohe ergeben. Die Jodzahl des Butterfettes schwankt

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **19**, 1120.

2) Diese Zeitschrift **32**, 303.