

2) Das aus 50 CC. erhaltene Arsentrisulfid wurde durch rothe rauchende Salpetersäure oxydirt, durch Ammon abgestumpft, dann Essigsäure und essigsaures Uranoxyd zugefügt.

Das Auswaschen war in diesem Versuche nicht so schwierig, ein wesentlicher Vortheil bei einer Bestimmung, deren Hauptnachtheil dadurch beseitigt wird. Erhalten wurden

	I.	II.	III.
$(\text{UO})_4\text{As}_2\text{O}_7$	0,1558	0,1557	0,1561,
	berechnet	0,1563	Grm.

Da das arsensaure Uranoxyd-Ammon in Wasser und Essigsäure vollständig unlöslich ist und die Bestimmung als Uranpyroarseniat bei vorsichtigem Glühen schnell sehr gute Resultate liefert, so kann diese Methode der Arsensäurebestimmung, als allen andern vorzuziehen, empfohlen werden.

Ueber die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben gleichzeitig auftretender Kohlensäure.

Von

R. Fresenius.

Bei der Analyse der rohen Soda oder des Auslaugungsrückstandes derselben und in nicht wenigen anderen Fällen tritt beim Erhitzen der Substanz mit einer Säure neben Kohlensäure Schwefelwasserstoff auf. Zur Bestimmung beider kannte man bisher kein Verfahren, welches eine directe Wägung jeder der beiden Säuren gestattet hätte; man musste vielmehr, wenn beide neben einander bestimmt werden sollten, zu verhältnissmässig umständlichen Methoden schreiten. Gewöhnlich liess ich früher*) die Gase durch eine heisse Lösung von essigsaurem Kupferoxyd leiten, um den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, dann durch schwefelsäuregetränkten Bimsstein und Chlorcalcium enthaltende U-förmige Röhren, um den Wasserdampf zu entfernen, und endlich in einen Kaliapparat und eine Natronkalkröhre, um aus deren Gewichtszunahme die Kohlensäure zu bestimmen. Da das Schwefelkupfer abfiltrirt, auf nassem oder trockenem Wege oxydirt und die entstandene Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt werden musste, so war das Verfahren umständlich, und ausserdem, da es

*) Vergl. meine Anleit. zur quantitativen Analyse. 5. Aufl. S. 746.

nicht leicht gelang, aus der Kupferlösung alle Kohlensäure auszutreiben, auch nicht sehr genau.

Ich beschäftigte mich daher schon seit längerer Zeit mit der Frage, ob sich nicht beide Gase durch trockne Absorptionsmittel trennen und somit in einfacher Weise aus der Gewichtszunahme von verschiedenen Absorptionsröhren bestimmen liessen. Das Ziel wurde nach mancherlei nicht befriedigenden Versuchen schliesslich auf sehr einfache Art und in vollkommen genügender Weise erreicht. Die Analyse der rohen Soda und anderer ähnlicher Körper wird durch das neue Verfahren auf's Wesentlichste abgekürzt und erleichtert, und die Genauigkeit der Bestimmung der Kohlensäure und des beim Behandeln mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefels wesentlich gesteigert.

Ich bespreche im Folgenden unter A. die Absorptionsmittel, unter B. den Apparat und die Ausführung der Analyse und gebe unter C. analytische Belege.

A. Die Absorptionsmittel.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs eignet sich am Besten mit Kupfervitriollösung getränkter und in richtiger Weise getrockneter Bimsstein. — Der Grad des Trocknens ist vom grössten Einfluss auf das Resultat, und der Umstand, dass diess nicht von vornherein erschlossen werden konnte, liess anfangs viele Versuche misslingen.

Trocknet man nämlich den Kupfervitriol-Bimsstein nur bei 100°, so färben sich die Stückchen beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff nur hellbraun, eine Erhitzung findet dabei nicht statt und die Menge des absorbirten Schwefelwasserstoffs ist gering. Bei einem directen Versuch nahmen 14 Grm. nur 0,067 Grm. Schwefelwasserstoff auf. — Trocknet man bei 150—160° C., also bei einer Temperatur, wobei der Kupfervitriol seine 4 Aeq. Krystallwasser verliert und nur 1 Aeq. Halhydratwasser zurückhält, so färben sich die Stückchen bei Schwefelwasserstoffeinwirkung unter gelinder Erhitzung dunkelschwarz und es wird eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff aufgenommen; bei directen Versuchen von 14 Grm. so getrockneten Kupfervitriol-Bimssteins etwa 0,2 Grm. Schwefelwasserstoff. Eine weitere Zersetzung der auf einander einwirkenden Stoffe findet hierbei nicht statt. — Trocknet man endlich bei 250° C., entfernt man somit auch das Halhydratwasser, so färben sich die Stückchen bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auch dunkelschwarz und zwar unter heftiger Erhitzung. Die Absorption ist auch dann reichlich, aber von weiter gehenden Zersetzungen begleitet. Es tritt nämlich

in Folge der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das ganz entwässerte Salz Schwefelsäurehydrat auf, welches sich mit Schwefelwasserstoff in der Art zersetzt, dass S ausgeschieden, Wasser gebildet und schweflige Säure entwickelt wird ($\text{HO}, \text{SO}_3 + \text{HS} = \text{SO}_2 + 2 \text{HO} + \text{S}$).

Die Trocknung bei $150-160^\circ \text{C}$. ist somit die richtige, und folgende Vorschrift zur Darstellung des Kupfervitriol-Bimssteins liefert ein durchaus geeignetes Präparat.

Uebergiesse in einer kleinen Porzellanschale 60 Grm. Bimsstein in erbsengrossen Stückchen mit einer heissen concentrirten Lösung von 30 bis 35 Grm. Kupfervitriol, bringe die Masse unter stetem Umrühren zur Trockne, setze die Schale dann in ein Luft- oder Oelbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160°C . erhalten wird und lasse sie etwa 4 Stunden lang darin. Das Präparat ist jetzt fertig, die Stückchen erscheinen weiss mit einem Stich in's Bläuliche; man hebe sie in einem durch einen Kautschukstopfen sehr gut verschlossenen kleinen Kolben auf.

Zur Aufnahme des Kupfervitriol-Bimssteins dienen leichte U-förmige Röhrchen von etwa 10 Centimeter Schenkellänge und etwa 15 Millimeter Durchmesser. Zu jeder Bestimmung braucht man zwei derselben. Das, welches dem Gasstrom zunächst dargeboten wird, ist zu $\frac{5}{6}$ mit dem Kupfervitriol-Bimsstein, zu $\frac{1}{6}$ mit Chlorcalcium gefüllt, das zweite ist im vorderen Schenkel mit Kupfervitriol-Bimsstein, im hinteren in der unteren Hälfte mit Bleihyperoxyd, in der oberen mit Chlorcalcium gefüllt. Das erste, welches ungefähr 14 Grm. Kupfervitriol-Bimsstein enthält, kann somit etwa 0,2 Grm. Schwefelwasserstoff absorbiren, das zweite soll nur etwa vom ersten unabsorbirt gebliebene Spuren Schwefelwasserstoff, ferner etwa auftretende geringe Mengen schwefliger Säure aufnehmen. *) Zur Absorption der Kohlensäure dienen Natronkalkröhren, welche am Ausgangs-ende etwas Chlorcalcium enthalten oder — bei grossen Kohlensäuremengen — ein Kaliapparat mit einem darauf folgenden Natronkalk und Chlorcalcium enthaltenden Röhrchen.

B. Der Apparat und die Ausführung der Analyse.

Der Apparat ist abgebildet auf Tafel I. und in allen seinen Theilen leicht zu überschauen.

Die zur Analyse bestimmte abgewogene Substanz bringt man in die kleine Kochflasche a und zwar in einer Menge, welche zur Absorptions-

*) Wenn der Kupfervitriolbimsstein genau nach der obigen Angabe bereitet wurde, ist — wie weitere Erfahrungen gelehrt haben — die Mitverwendung von Bleihyperoxyd unnöthig.

kraft der Kupfervitriol-Bimsstein- und Natronkalkröhren im richtigen Verhältnisse steht. Die Röhre u, welche nicht zu eng sein darf, führt zu dem kleinen aufwärts gerichteten Kühlapparat b, welcher den Zweck hat, die beim späteren Kochen entweichenden salzsäurehaltigen Wasserdämpfe zu condensiren. Da, um den Schwefelwasserstoff vollständig auszutreiben, das Kochen längere Zeit fortgesetzt werden muss, so ist der kleine Kühlapparat durchaus erforderlich. Die oben zu einer Kugel erweiterte Kühlröhre, welche ebenfalls nicht zu eng sein darf, führt zu dem unten etwas Chlorcalcium enthaltenden, im Uebrigen leeren Rohre e. Von den nun folgenden Röhren enthalten f, g und h bei 200° C. getrocknetes Chlorcalcium, i Kupfervitriol-Bimsstein und Chlorcalcium, k Kupfervitriol-Bimsstein, Bleihyperoxyd und Chlorcalcium, l und m Natronkalk und Chlorcalcium. i, k, l und m sind genau gewogen. n enthält in der Kugel Natronkalk, im Rohr Chlorcalcium und dient als Schutzrohr. o wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dient zur Beobachtung des Ganges der Operation, p ist der Saughahn einer Wasserluftpumpe. Derselbe kann natürlich auch durch einen jeden sonstigen Aspirator ersetzt werden.

Schliesst man den Schraubenquetschhahn s an der in die Kochflasche a führenden Trichterröhre t und öffnet den Saughahn p, so erfährt man, ob der Apparat in allen seinen Theilen schliesst; denn wenn dieses der Fall, so hört der Durchgang von Luftblasen durch das Wasser in o allmählich auf.

Ist diess der Fall, so füllt man den Trichter über dem Quetschhahn s wiederholt mit Wasser und lässt diess durch Oeffnen von s nach a fließen, dann bringt man in gleicher Weise Salzsäure von etwa 1,12 spec. Gew. in die Kochflasche, so dass die Säure deutlich vorwaltet. Die Flüssigkeit fülle a etwa zu einem Drittel an.

Nachdem eine etwa eintretende heftigere Gasentwicklung nachgelassen hat, nimmt man das Trichterchen über s ab, steckt an seiner Statt die kleine Glasröhre v in das Schlauchstück über s, öffnet den Schrauben-Quetschhahn ein wenig, so dass ein schwacher Luftstrom unausgesetzt durch die Flüssigkeit in a und den ganzen Apparat streicht und erhitzt dann die Kochflasche a, so dass deren Inhalt in fortwährendem gelindem Sieden bleibt. Sobald das Wasser im Kühlapparat anfängt warm zu werden, öffnet man den mit der Wasserleitung in Verbindung stehenden Hahn c in geeigneter Weise und sorgt so für richtige Abkühlung. — Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Kupfervitriol-Bimsstein gibt sich durch fortschreitende Schwärzung, die der Kohlensäure auf den Natronkalk durch fortschreitende Erwärmung des Röhreninhaltes zu erkennen. Nachdem der Inhalt von a etwa

5 Minuten lang in gelindem Sieden war, öffnet man den Schraubenquetschhahn ein wenig mehr, so dass ein etwas stärkerer Luftstrom hergestellt wird und der Schwefelwasserstoff wie die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit entfernt und den Absorptionsröhren zugeführt wird. Damit die in den Apparat eintretende Luft ganz frei von Kohlensäure wird, leitet man sie erst durch die in q enthaltene Kalilauge, dann durch das grosse Natronkalkrohr r. — Ob Kupfervitriol-Bimsstein und Natronkalk zu der Menge der entwickelten Gase in richtigem Verhältnisse stehen, ersieht man daraus, dass der Kupfervitriol-Bimsstein in dem zweiten Absorptionsröhrchen k sich kaum mehr schwärzt und der Natronkalk in der zweiten Röhre m sich kaum mehr erwärmt.

Nachdem der stärkere Luftstrom 15 Minuten lang durch die siedende Flüssigkeit gestrichen ist, nimmt man die Lampe unter a weg, lässt aber den Luftstrom noch weitere 10 Minuten durch die Flüssigkeit streichen. Die Absorptionsröhren sind jetzt wieder kalt geworden und die Operation ist beendigt. Man entfernt daher den Schlauch bei n, schliesst p, nimmt die Absorptionsröhren ab und wägt sie. Die Gewichtszunahme der Kupfervitriolröhren gibt die Menge des Schwefelwasserstoffs, die der Natronkalkröhren die Menge der Kohlensäure an. — Hat man nach Vorschrift gearbeitet, so wird die Luft in a, e etc. nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen.

Man könnte fürchten, dass durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft, welche anfänglich in der Kochflasche sich befindet und später durchgesogen wird, Schwefelwasserstoff unter Schwefelausscheidung oder Schwefelsäurebildung zersetzt werde. Wäre diess der Fall, so würde dadurch die Methode an sich nicht unbrauchbar werden, denn man brauchte ja den Luftstrom nur durch einen Wasserstoffstrom zu ersetzen und die Kochflasche anfangs mit diesem Gase zu füllen.

Um festzustellen, ob diess nothwendig sei, erhitze ich vollkommen klares Schwefelwasserstoffwasser in der Menge, wie es etwa bei der Operation erhalten wird, und in einer auf gleiche Weise eingerichteten Kochflasche 15 bis 20 Minuten lang unter mässigem Durchsagen von Luft, zum Sieden und beobachtete, ob dabei eine Schwefelausscheidung Statt fand. Es war diess nicht der Fall, auch enthielt die gekochte Flüssigkeit keine Schwefelsäure. Somit kann der oxydirende Einfluss der Luft als eine Fehlerquelle nicht betrachtet werden und es ist nicht erforderlich, den Luftstrom durch einen Wasserstoffstrom zu ersetzen.

C. Analytische Belege.

1) Zersetzung von gefälltem und nach dem Trocknen unter Zusatz von Schwefel im Wasserstoffstrom geglühtem Schwefelmangan.

Angewandt:

a. 0,5519 Grm. b. 0,6214 Grm.

	a.	b.
Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres	0,1984	0,2180,
« « 2. «	0,0162	0,0235,
im Ganzen	0,2146	0,2415 Grm.

Danach lieferte das Schwefelmangan Schwefelwasserstoff:

Nach a. 38,88 Proc.

« b. 38,86 «

Nach der Berechnung liefert MnS 39,08 Proc. HS.

Aber der Inhalt der Kochflaschen war nicht vollkommen klar, es hatte sich vielmehr in beiden eine Spur Schwefel ausgeschieden, woraus zu schliessen, dass dem angewandten MnS eine Spur von MnS_2 beige- mengt war. — Die sehr geringe Menge ausgeschiedenen Schwefels von a wurde auf einem gewogenen Filterchen gesammelt, getrocknet und ge- wogen. Sie betrug 0,0012 Grm.

Somit beträgt die Menge des MnS, welches den Schwefelwasserstoff geliefert hatte, $0,5519 - 0,0012 = 0,5507$ Grm., die Menge des daraus erhaltenen Schwefelwasserstoffs beträgt alsdann 38,97 Proc. und somit die Differenz gegenüber dem berechneten Resultate nur — 0,09 Proc.

2) Zersetzung von Schwefeleisen, welches durch Glühen eines Ge- menges von entwässertem reinem Eisenvitriol und Schwefel im Wasser- stoffstrom, unter mehrmaligem Zugeben von Schwefel und Glühen bis zu constantem Gewichte erhalten worden war.

Angewandt: 0,3116 Grm.

Gewichtszunahme des 1. Absorptionsrohres . 0,1084,

« « 2. « . 0,0053,

im Ganzen . 0,1137 Grm.

Sonach lieferte das Präparat 36,49 Proc. Schwefelwasserstoff, während die Formel FeS 38,63 Proc. verlangt.

Aber noch weit weniger als bei der Zerlegung des Schwefelmangans war hier eine solche unmittelbare Vergleichung des gefundenen mit dem berechneten Resultate gestattet, indem in der Kochflasche eine weit er- heblichere Menge ausgeschiedenen Schwefels sich fand, welcher durch

Spuren eingeschlossenen Schwefeleisens noch etwas schwärzliche Farbe hatte. *) Die Menge dieses Rückstandes betrug 0,0168 Grm. Somit stammte der erhaltene Schwefelwasserstoff aus $0,3116 - 0,0168 = 0,2948$ Grm. Substanz und für das zersetzte FeS ergeben sich somit 38,55 Proc. Schwefelwasserstoff. Die Differenz des gefundenen mit dem berechneten Resultate beträgt somit nur 0,08 Proc.

3) Zersetzung käuflichen Schwefeleisens neben kohlensaurem Kalk.
Angewandt:

- a. 0,5957 Grm. Schwefeleisen und
0,6719 Grm. reiner und wasserfreier kohlensaurer Kalk.
b. 0,4049 Grm. Schwefeleisen und
0,5486 Grm. kohlensaurer Kalk.

Gewichtszunahme:

	a.	b.
des 1. Kupfervitriolrohrs	0,1738	0,1320,
« 2. «	0,0353	0,0101,
im Ganzen HS	0,2091	0,1421 Grm.,
des 1. Natronkalkrohrs	0,2946	0,2417,
« 2. «	0,0013	0,0000,
im Ganzen CO ₂	0,2959	0,2417 Grm.

Sonach lieferte das käufliche Schwefeleisen:

nach a. 35,10 Proc. Schwefelwasserstoff,
« b. 35,09 « « ,

und im kohlensauren Kalk, bei welchem die Berechnung 44,00 Proc. Kohlensäure verlangt, wurden gefunden:

nach a. 44,04 Proc.,
« b. 44,06 « .

4) Zersetzung roher Sodaschmelze.

Angewandt rohe Soda in fein zerriebenem Zustande:

a. 0,6724 Grm. b. 0,7921 Grm.

Gewichtszunahme:

*) Diese Erfahrung, wie auch die bei Schwefelmangan gemachte, stimmt mit den Angaben von H. Rose (Pogg. Ann. 110, 126) nicht vollkommen überein. Ich veranlasste daher einen meiner Assistenten Herrn Deus den Gegenstand einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und hoffe bald in der Lage zu sein, die Resultate derselben mittheilen zu können.

	a.	b.
des 1. Kupfervitriolrohrs	0,1031	0,1027,
« 2. «	0,0028	0,0226,
im Ganzen HS	0,1059	0,1253 Grm.,
des 1. Natronkalkrohrs	0,1445	0,1681,
« 2. «	0,0000	0,0016,
im Ganzen CO ₂	0,1445	0,1697 Grm.

Sonach lieferte die Sodaschmelze

	nach a.	nach b.
Schwefelwasserstoff . . .	15,75 Proc.	15,81 Proc.
Kohlensäure	21,49 «	21,42 « ,

das heisst Resultate, deren Uebereinstimmung auch strengen Anforderungen genügen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber eine neue Methode der quantitativen Analyse. H. Carmichael*) beschreibt eine neue Methode der quantitativen Analyse, durch welche eine grössere Genauigkeit der Resultate erzielt werden soll, indem sie die beim Decantiren, beim Trennen der Niederschläge von den Filtern, beim Verbrennen der letzteren, bei der Berechnung der Aschen, beim Gebrauche vieler Gefässe, welche den Lösungen etwas mittheilen oder entziehen können etc., eintretenden unvermeidlichen Fehler zu beseitigen gestattet. Andererseits soll durch dieselbe auch grosse Ersparniss an Zeit und Mühe ermöglicht werden, weil sie die Anwendung geringerer Mengen der zu analysirenden Substanzen erlaubt, als bei den bisherigen Verfahrungsweisen benutzt zu werden pflegen.

Die Methode beruht auf der Anwendung eines Apparates, welcher in Fig. 1 in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse dargestellt ist. Derselbe besteht aus einem zweimal gebogenen Glasrohr mit einer trichterförmigen Erweiterung am einen Ende, deren Boden mit vielen kleinen Löchern ver-

*) Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 6, p. 481.