

zersetzt wird. Es ist derselbe Vorgang, der z. B. bei Zinkblende stattfindet, wo man bei der Oxydation mit Salpetersäure zu besonderen Vorsichtsmafsregeln greifen mufs, damit kein Schwefel der Oxydation entgeht. Auf diesen beim Eisen höchst unerwarteten Vorgang wurde ich bei der Phosphorbestimmung in Flußeisen aufmerksam. Nach dem Auflösen des Molybdän-niederschlags mit Ammoniak blieben häufig kleine gelbe Kügelchen zurück, die sich bei näherer Untersuchung als reiner Schwefel herausstellten. So sammelte ich von 24 Filtern 0,0060 g Schwefel; Versuche mit 5 g Roheisen verschiedenen Schwefelgehalts ergaben 0,0005 bis 0,0020 g Schwefel. Dies zeigt zur Genüge, dafs die Salpetersäure als Oxydationsmittel zur Schwefelbestimmung unbedingt zu verwerfen sei. Die Resultate, welche ich demnach mit nach Platz' Methode ausgeführten Schwefelbestimmungen erhielt, fielen erheblich zu niedrig aus, selbst wenn der in der Eisenlösung gebliebene Schwefel zuaddirt wurde.

Was die zweite von Platz kurz erwähnte Methode betrifft: Ausfällen mit Ammoniak und partielle Filtration, so ist sie kaum durchführbar. Die Schwefelsäure wird einfach als basisches Eisensulfat ausfallen, und das Ammoniak wird dem Eisenoxyd nur eine geringe Menge der Schwefelsäure zu entziehen vermögen. Einige Versuche, die ich in dieser Richtung mit einem Eisen von 0,26 % Schwefel anstellte, zeigten, dafs nur 10 bis 20 % des Schwefels in Lösung blieben; Platz führt auch keine Belege für die Methode an und erwähnt sie nur beiläufig.

*III. Methode Tamm.* Diese ist wohl die genaueste, welche wir bis jetzt besitzen, ist aber wegen der beträchtlichen Zeitdauer, die zu ihrer Ausführung nöthig ist, zu Betriebsanalysen nicht geeignet. Als Auflösungsmittel wird warmes Königswasser benutzt; dieses Lösungsmittel konnte ich aber bei Thomaseisen nicht verwenden, da das plötzliche Einbringen von 5 g Metall in das warme Säuregemisch eine so heftige Reaction hervorrief, dafs Bechergläser von etwa 900 cc Inhalt nicht ausreichten, um ein Ueberschäumen zu verhindern. Statt dessen habe ich das ebenfalls bei Tamm angegebene Kaliumchlorat und Salzsäure benutzt; bei dieser Lösungsmethode mufs ebenfalls sehr vorsichtig gearbeitet werden, um keinen Verlust an Schwefelsäure zu erleiden. Am besten verfährt man folgendermafsen: 5 g Eisen werden mit 10 g chlor-saurem Kali und 50 cc Wasser zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Flüssigkeit fügt man etwa 1 cc Salzsäure; hierbei tritt eine heftige Reaction ein, indem etwa die Hälfte des Eisens unter Bildung von Eisenoxyd vom Kaliumchlorat oxydirt wird; der Säurezusatz hat hier nur den Zweck, die Reaction einzuleiten. Wenn diese

nachläfst, werden etwa 5 cc Salzsäure hinzugefügt; dies wird von Zeit zu Zeit wiederholt, bis die Chlorentwicklung aufhört und Alles in Lösung gegangen ist.

Um Zeit zu gewinnen, kürzt Tamm seine Methode in der Weise ab, dafs er, statt die Lösung nach Zusatz von Chlorbarium einzudampfen, dieselbe mit Ammoniak neutralisirt, wobei nur eine ziemlich constante Menge schwefelsauren Baryts, etwa 2 bis 3 mg, noch in Lösung bleiben. Ich fand dieselbe nicht so ganz constant, sondern zwischen  $2\frac{1}{2}$  bis 6 mg schwankend.

*IV. Meineckes Methode.* Diese Methode scheint allen berechtigten Forderungen, besonders denen auf Ausfällen der Schwefelsäure in oxydfreier Lösung, zu entsprechen; sie ist überdies bei weitem nicht so zeitraubend wie die Tammsche Methode, da sie gestattet, eine gröfsere Anzahl Bestimmungen innerhalb 10 Stunden fertig zu stellen. Bei sehr genauen Bestimmungen wird freilich das schwefelsaure Baryt über Nacht stehen müssen. Bei Thomaseisen jedoch versagt die Methode zum Theil, da sie keine oxydfreie Lösung liefert.

Das Phosphoreisen wird ja bekanntlich vom Kupferchlorid nur wenig angegriffen; dasselbe bleibt somit zum Theil beim Schwefel zurück und nach dem Oxydiren und Abfiltriren erhält man eine ziemlich stark eisenhaltige Lösung. Bemerkenswerth ist, dafs bei den grauen Eisensorten nur wenig oder gar kein Eisen sich in der Lösung findet; je weifser aber das Roheisen ist, desto eisenhaltiger ist die sich ergebende Lösung. Man ist hier wieder genöthigt, die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Chlorbarium zur Trockne einzudampfen; denn eine Neutralisirung, wie Meinecke sie vorschlägt, genügt hier nicht, wie ja aus Tamms Angaben hervorgeht und wie mir eigene Versuche bestätigten. Hierdurch wird aber die Methode beinahe so zeitraubend, wie die von Tamm. Betreffs der Ausführung der Methode fand ich, dafs Schwefelverluste eintreten, wenn, wie angegeben, Salzsäure sofort nach dem Wasserzusatz hinzugefügt wird, dafs dagegen keine Verluste entstehen, wenn man erst mit Wasser 15 Minuten erwärmt und dann unter Zusatz von 10 cc Salzsäure aufkocht.

Da diese Methoden zu genauer Bestimmung von Schwefel mehr oder weniger zeitraubend und deshalb nicht als Betriebsanalysen verwertbar sind, so suchte ich eine Methode zum genauen und gleichzeitig schnellen Bestimmen des Schwefels zu ermitteln. Dabei fand ich, dafs die Eschkasche Methode zur Bestimmung von Schwefel in Koks für Eisen sehr gut verwendbar war und in bezug auf Schnelligkeit und Genauigkeit sehr wenig zu wünschen übrig liefs. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt: 5 g Eisen werden mit ebensoviel