

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 3.

## Über die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies.

Von

G. Lunge.

Unter obigem Titel hat T. S. Gladding im *Journal of the American Chemical Society* Bd. 16 No. 6 (Juni 1894), abgedruckt auch *Chemical News* 1894, Vol. 70, pag. 181, einige Abänderungen der Schwefelkies-Analyse nach der nassen Aufschliessungsmethode veröffentlicht, welche auf mehrjähriger Erfahrung beruhen sollen, und welche in folgender Vorschrift genau niedergelegt sind:

Man wäge 1 g des fein gepulverten und bei  $100^{\circ}$  getrockneten Musters ab, übergiesse es in einem Becherglase, mit einem Uhrglase bedeckt, mit 10 cc der „Bromlösung“ (s. u.), schwenke um, lasse 10 Minuten kalt stehen, setze 10 cc Salpetersäure zu, schwenke wieder um, lasse wieder 10 Minuten kalt stehen, setze das Glas auf ein kaltes Wasser enthaltendes Wasserbad, erhitze langsam zum Kochen und verdampfe nach beendigter Reaction zur Trockne. Dann setze man 10 cc Salzsäure zu unter Bedeckung mit dem Uhrglase, verdampfe wieder zur Trockne, setze 1 cc conc. Salzsäure und 50 cc heisses Wasser zu, filtrire nach erfolgter Lösung und wasche mit heissem Wasser. Das Filtrat (Gesamtvolum etwa 100 cc) übersättigt man mit Ammoniak in geringem Überschusse, lässt 10 Minuten in der Wärme stehen, filtrirt das Eisenhydroxyd ab, wäscht es auf dem Filter 5 oder 6 Mal mit siedend heissem Wasser und säuert das Filtrat mit Salzsäure in geringem Überschuss an. Dieses wird nun zum Sieden gebracht und 50 cc einer 10 proc. Chlorbaryumlösung ganz langsam eingetropft, einen Tropfen per Secunde. Man lässt über Nacht stehen, filtrirt, wäscht und glüht das Baryumsulfat. Den Eisenhydroxydniederschlag löst man in verdünnter heißer Salzsäure auf, bringt zum Kochen, setzt 10 cc der Chlorbaryumlösung zu, lässt über Nacht stehen und fügt den Baryumsulfatniederschlag zu dem Hauptniederschlage auf dem ersten Filter.

Die „Bromlösung“ stellt man dar, indem man 75 g Bromkalium in 50 cc Wasser auflöst, 50 cc Brom zusetzt, umröhrt und mit

Ch. 95.

Wasser auf 500 cc verdünnt. Eine solche Lösung gibt eine bessere Aufschliessung als die, welche man erhält, wenn man Königswasser mit Brom sättigt.

Wie man sieht, stimmt Gladding's Vorschrift im Grossen und Ganzen mit derjenigen überein, welche ich zuerst 1881 aufgestellt hatte (*Z. anal. Ch.* 19, 419), die ich später durch weitere gründliche Versuche gestützt hatte (*d. Z.* 1889, 476) und die durch die deutsche, englische und französische Ausgabe des „Taschenbuches für Soda-fabrikation“ allgemein verbreitet und namentlich für Schiedsanalysen als Norm angenommen worden ist. Trotz dieser Übereinstimmung im Princip finden sich aber nicht unwichtige Abweichungen in einzelnen Stücken, die ja möglicherweise Verbesserungen, aber auch das Gegentheil sein könnten und mich veranlassten, der Sache näher zu treten. Ich habe deshalb durch Herrn Dr. H. v. Kéler die folgenden Versuche ausführen lassen und kann für die Sorgfalt, mit der er die Arbeit durchgeführt hat, mein Zeugniss ablegen.

Die Abweichungen des Gladding'schen Verfahrens von dem meinigen beziehen sich auf folgende Punkte:

1. Gladding operiert mit dem bei  $100^{\circ}$  getrockneten Muster, während ich das Muster mit seiner natürlichen (stets geringen) Feuchtigkeit abwäge und die Feuchtigkeit in einem besonderen Muster bestimme; die Berechnung des Schwefelgehaltes wird dann auf den trockenen Kies gemacht. Bei einer so wenig hygrokopischen Substanz und dem geringen, darin regelmässig zu findenden Wassergehalte sind beide Methoden in diesem Punkte wohl gleichwertig; ich zog die beschriebene vor, da sie mir doch ein wenig sicherer erschien, und die Feuchtigkeit ohnehin für Handelszwecke bestimmt werden muss. Diese Abweichung ist aber unwesentlich und braucht nicht weiter berührt zu werden.

2. Gladding verwendet etwa 1 g Schwefelkies, ich nur etwa 0,5 g (S. 113 des „Taschenbuches“). Ich muss an letzterem festhalten. Die Genauigkeit der Wägungen ist auch bei 0,5 g noch viel grösser als die aller übrigen Operationen. Das Auswaschen der Niederschläge ist aber bei 1 g weitaus

schwieriger als bei 0,5 g durchzuführen, und kann in Folge davon gerade eher ein weniger genaues Ergebniss herbeigeführt werden, vor allem in Fabrikslaboratorien, wo man einigermaßen auf Zeitersparniss sehen muss. Diese ist ganz bedeutend bei Anwendung der geringeren Menge, theils wegen der kürzeren Dauer des Auswaschens, theils wegen der Vermeidung des Eindampfens, was an sich die Möglichkeit von Verunreinigungen und Verlusten verringert. Ich halte also die Anwendung von nur 0,5 g statt 1 g nicht nur für zeitersparend, sondern für entschieden genauer. Kéler's Versuche sind auch mit etwa 0,5 g angestellt worden.

3. Ich schliesse mit einer Mischung von 3 Volum Salpetersäure von 1,42 sp. Gew. und 1 Volum rauchender Salzsäure, Gladding aber mit seiner Bromlösung und Salpetersäure auf. Zunächst ist zu bemerken, dass die Vorschrift zur Bereitung der Bromlösung einen Irrthum enthält, der kaum auf einen Druckfehler zurückzuführen ist, da im Original die Zahlenangaben alle mit Worten ausgeschrieben sind. Man soll 75 g Bromkalium in 50 g Wasser auflösen und 50 g Brom zusetzen. Das kann man aber gar nicht ausführen. Bromkalium braucht bei gewöhnlicher Temperatur etwa sein doppeltes, beim Siedepunkt noch sein gleiches Gewicht an Wasser zur Auflösung. Da man natürlich nicht zu einer siedend heißen Lösung freies Brom setzen kann, so muss man bedeutend mehr Wasser anwenden, als Gladding angibt. Hierauf kommt übrigens wenig an, da man doch schliesslich auf 500 cc geht. Unsere Bromlösung war also mit der seinigen jedenfalls vollkommen gleichwerthig.

4. Gladding behauptet, dass man das Eisenhydroxyd unmöglich durch Waschen vom Sulfat befreien könne („the most careful washing failed to wash out all sulphur from the ferric hydroxide“) und schreibt deshalb vor, das Eisenhydroxyd nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure zu lösen und die Lösung nochmals mit Chlorbaryum zu behandeln. Er nimmt dabei augenscheinlich stillschweigend an, dass der notorisch durch Entstehung von Baryum-Eisensulfat hervorgerufene Fehler in der Aussfällung des Baryumsulfats bei der im vorliegenden Falle sehr geringen Menge des Niederschlages keinen merklichen Einfluss haben werde. Es ist übrigens auffallend, dass ihm die früheren Arbeiten über den Einfluss der Eisensalze auf die Fällung des Baryumsulfats (von Fresenius, Jannasch und mir) nicht bekannt zu sein scheinen. Er hätte sonst seine eigenen Versuche darüber er-

sparen können, oder wenigstens die Sache nicht so hinstellen dürfen, als habe er den Gegenstand zuerst untersucht und die richtige Erklärung zuerst gefunden.

In meinen Arbeiten habe ich gezeigt, dass es keinerlei Schwierigkeit hat, den Eisenniederschlag vollständig von Sulfat zu befreien, wenn man folgende Bedingungen einhält: erstens, beim Fällen mit Ammoniak einen nicht zu grossen, aber doch deutlich wahrnehmbaren Überschuss von Ammoniak anzuwenden und die Flüssigkeit nicht zum Kochen zu erhitzen, sondern nur 10 bis 15 Minuten auf 60 bis 70° zu erwärmen, wobei man das Ammoniak bis zuletzt deutlich riechen muss; zweitens, den Niederschlag auf dem Filter mit siedendem Wasser in der Art auszuwaschen, dass man ihn jedesmal mit der Spritzflasche gründlich bis zum Boden aufröhrt und somit die Bildung von Kanälen, wie auch das Nichteindringen des Waschwassers in Theile der schleimigen Masse zu vermeiden. Gladding musste diese Bedingungen kennen, da sie auch in der von ihm angeführten englischen Ausgabe des „Taschenbuches“ beschrieben sind. Er beobachtete aber, wie seine Vorschrift zeigt, zwar die erste, augenscheinlich aber nicht die zweite Bedingung, denn sonst hätte er nicht die Behauptung aufstellen können, dass man auch beim sorgfältigsten Waschen die Sulfate nicht entfernen könne. Hunderte von Schwefelkiesanalysen in meinem Laboratorium erweisen das Gegentheil. Ungeübte Praktikanten, die sich nicht genau an die Vorschrift banden, haben allerdings öfters sehr lange waschen müssen und manchmal selbst dann noch nicht allen Schwefel entfernt; jedesmal aber, wenn sie auf Obiges aufmerksam gemacht wurden und die Vorschrift gewissenhaft beobachteten, gelang es ihnen, mit etwa fünf Waschungen auszukommen und bei einem Anfangsvolum von 100 cc vor der Fällung des Eisens ein Gesamtvolum der Lösung von 200 bis 250 cc nach dem Auswaschen nicht zu überschreiten, so dass man die Fällung des Baryumsulfats ohne das zeitraubende Eindampfen vornehmen konnte.

Bei Schiedsanalysen nehme ich allerdings regelmässig eine Prüfung des Eisenniederschlags durch Trocknen desselben und Schmelzen mit Soda vor, wie im „Taschenbuche“ S. 114 angegeben ist. (Dabei wird, wie ich schon 1889 angegeben habe, der Platintiegel nicht in einem Dreieck, sondern in einem kreisförmigen Loche eines Asbestellers aufgehängt, was jede Verunreinigung durch Schwefeldioxyd aus der Flamme des Gasbrenners ausschliesst.)

Gladding dagegen löst den Niederschlag in allen Fällen noch feucht in verdünnter Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Dies ist natürlich etwas schneller und bequemer als das Schmelzen mit Soda; ob es auch ebenso gut ist, war eben die Frage.

5. Gladding nimmt die Fällung des Baryumsulfats aus der Hauptlösung in ganz anderer Weise als ich vor. Ich schreibe vor, die siedende Lösung des Sulfats mit einer gleichfalls zum Sieden erhitzten Lösung von Chlorbaryum in nicht zu grossem Überschusse zu versetzen, dann nur  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen zu lassen und sofort, noch ganz heiß, zu filtriren. Ich that dies, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass bei richtiger Manipulation schon nach etwa 20 Minuten (oft früher) eine vollständige Klärung der überstehenden Flüssigkeit eintritt und auch bei sofortigem Filtriren keine Nachfällung im Filtrate stattfindet. Das Baryumsulfat fällt eben unter den oben beschriebenen Umständen gleich anfangs genügend grobkörnig aus. Gladding dagegen kehrt nicht nur zu der früheren, von mir absichtlich als ganz unnütz verworfenen Vorschrift zurück, die Flüssigkeit nach der Fällung über Nacht stehen zu lassen, sondern er fügt auch noch eine höchst lästige und zeitraubende Vorschrift für die Fällung selbst hinzu. Wenn man, wie er es will, 1 g Pyrit zur Analyse nimmt und dann mit 50 cc einer 10 proc. Chlorbaryumlösung tropfenweise, ein Tropfen per Secunde, versetzt, so dauert die Fällung allein über eine Stunde.

Es war also nun zu untersuchen, ob die Ergebnisse bei Gladding's Verfahren besser, schlechter oder gleichwertig mit dem meinigen ausfallen; im dritten Falle war noch festzustellen, welches der beiden Verfahren bequemer und schneller auszuführen sei. Als Versuchsmaterial diente ein spanischer Schwefelkies, von dem eine hinreichend grosse Menge analysenfein gepulvert und auf's Sorgfältigste gemischt worden war. Dieser zeigte bei fünf Bestimmungen, welche H. v. Kéler ganz genau nach meinem im „Taschenbuche“ beschriebenen Verfahren ausführte, folgende Zahlen für den Schwefelgehalt: 50,17; 50,42; 50,20; 50,23; 50,19; Mittel 50,24. Der unlösliche Rückstand betrug 1,42 Proc., die Feuchtigkeit 0,47 Proc., der Schwefelgehalt im trocknen Zustande war also 50,47 Proc. Wir nehmen im Folgenden immer nur auf den Schwefelgehalt des ungetrockneten Kieses, wie er direct bestimmt wurde, Rücksicht.

Es wurde nun die Aufschliessung nach Gladding's Brom-Methode gemacht. Es

stellte sich heraus, dass man in der That genau nach seiner Vorschrift arbeiten muss, und nicht etwa z. B. dadurch Zeit gewinnen darf, dass man das Wasser für das Wasserbad gleich heiss eingesetzt, statt mit kaltem Wasser anzufangen. Andernfalls ist nämlich die Reaction zu heftig; Schwefel wird als solcher abgeschieden, heftiges Schäumen tritt ein und der Versuch ist verloren. Die Methode ist daher weitaus zeitraubender als die Aufschliessung nach meiner Methode. Es wurde natürlich nicht übersehen, unser Brom und Bromkalium sorgfältig auf Schwefelsäuregehalt zu prüfen, der aber nicht vorhanden war.

Von sechs nach Gladding aufgeschlossenen Proben wurden nun drei nach seiner Methode der langsam Fällung und Stehenlassen über Nacht, drei nach meiner Methode: sofortiger Fällung und Filtriren nach  $\frac{1}{2}$  Stunde behandelt, mit folgenden Ergebnissen:

Fällung nach Gladding	nach Lunge
50,24	50,24
50,24	50,22
50,30	50,28
Mittel 50,26	50,25

Die Ergebnisse beider Methoden stimmen also sowohl untereinander, als mit denen der genau nach dem „Taschenbuche“ ausgeführten Analysen (Mittel 50,24) völlig überein. Der Schluss hieraus ist natürlich: dass Gladding's umständliche und langwierige Fällungsmethode gar keinen Zweck hat, da die Ergebnisse bei meiner so viel bequemeren und kürzeren Methode identisch damit ausfallen. Zweitens: da auch Identität zwischen den nach Gladding's Bromverfahren und den nach meinem Königswasserverfahren aufgeschlossenen Mustern besteht, so hat es gar keinen Zweck, mit einem so lästigen Reagens wie Brom zu arbeiten, und die Arbeit auch in diesem Punkte unbequemer und langwiger als nach meinem Verfahren zu gestalten.

Nach einem Privatbriefe des Herrn Glad ding legt dieser besonderen Werth auf seine Fällungsmethode, die er für unbedingt nothwendig hält, da nach seiner Meinung bei meiner Fällungsmethode ein Mitreissen von Chlorbaryum in den Niederschlag unvermeidlich ist und die Resultate dadurch um mehrere Zehntel Proc. zu hoch ausfallen. Es wäre sehr merkwürdig, dass man dies bisher bei den Tausenden von Analysen nach meiner Methode noch nicht entdeckt haben sollte, und es ist jedenfalls durch die eben mitgetheilten Versuche völlig widerlegt. Um jedoch noch ein Übriges zu thun, liess ich durch einen Praktikanten, dessen Zuverlässigkeit

keit ich erprobt hatte, Herrn W. Jackson, fünf gut gemischte Schwefelkiesproben (einer anderen Sorte als der von Kéler untersuchten) in völlig gleichförmiger Weise aufschliessen und davon 3 nach meiner, 2 nach Gladding's Fällungsmethode untersuchen. Ergebnisse:

Lunge's Methode 50,59—50,63—50,56,  
Mittel 50,59 Proc.

Gladding's Methode 50,60—50,66,  
Mittel 50,63 Proc.

Hiermit war Gladding's Behauptung nochmals gründlich widerlegt.

Bei allen bisherigen Analysen war das Eisen genau nach meiner Vorschrift ausgefällt und fünfmal ausgewaschen worden; die Eisenniederschläge waren dabei sämtlich durch Schmelzen mit Soda auf einen Rückhalt von Schwefel geprüft, aber immer völlig frei davon gefunden worden. Damit war (was freilich angesichts der oben angeführten so zahlreichen Belege in meinen und meiner Schüler Händen ganz unnötig gewesen wäre) nochmals der Beweis geliefert worden, dass bei Einhaltung der beiden einfachen, von mir gestellten Bedingungen, bezüglich auf die Art der Fällung und Auswaschung, das Eisenhydroxyd völlig schwefelfrei wird, und dass mithin Gladding's dem entgegenstehende Behauptung grundlos, die von ihm vorgeschriebene Auflösung des Eisenhydroxyds in Salzsäure und nochmalige Ausfällung mit Chlorbaryum also ganz überflüssig ist.

Immerhin glaubte ich auch hier noch eine Untersuchung anstellen zu sollen. Bei Schiedsanalysen oder in anderen wichtigen Fällen ist es doch namentlich solchen, die nicht schon viele Bestimmungen gerade der vorliegenden Art gemacht haben, anzurathen, das Eisenhydroxyd nach dem Auswaschen auf Schwefel zu untersuchen. Ich hätte dies wirklich schon längst von mir aus in der einfachen, von Gladding angewendeten Art gethan, wenn ich mich nicht der Versuche von Fresenius (Ztschr. anal. Ch. 19, 56) erinnert hätte, nach denen Baryumsulfat in einer sauren Lösung von Eisenchlorid erheblich löslicher als in sehr verdünnter Salzsäure ist. Ich zog es also vor, um sicher zu gehen, einen ein wenig umständlicheren Weg einzuschlagen, nämlich den Niederschlag zu trocknen, möglichst gut vom Filter zu entfernen (das auf diesem bleibende Minimum kann ja keinen irgend merklichen Fehler verursachen), mit reiner Soda zu schmelzen, die wässrige Lösung der Schmelze anzusäuern und mit Chlorbaryum zu versetzen. Da nun Gladding behauptete, man bekomme durch directes Lösen des Eisenhydroxyds in verdünnter Salzsäure und Aus-

fällen mit Chlorbaryum richtige Ergebnisse, so wollte ich dies untersuchen, ob dem so sei, und ob man seine einfachere Prüfungsmethode statt des Schmelzens mit Soda anwenden könnte, was mir sehr angenehm gewesen wäre.

Es wurden 8 Schwefelkiesproben wie gewöhnlich aufgeschlossen, das Eisenhydroxyd unter genau gleichen Umständen (gleiche Verdünnung, gleicher Ammoniakzusatz, gleiche Erwärmung) ausgefällt und absichtlich unvollständig ausgewaschen. Da einige Versuche gezeigt hatten, dass auch bei möglichster Gleichhaltung aller Bedingungen eine irgend genaue Übereinstimmung im Grade der Auswaschung nicht zu erreichen war, so wurde, um sich hiervon unabhängig zu machen, der Schwefel in beiden Factoren, im Filtrat sowohl wie im Eisenniederschlag, bestimmt. Die Gesamtmenge musste, wenn das Verfahren richtig war, mit dem bei richtigem Auswaschen erhaltenen Schwefelgehalte stimmen. Von den acht Proben wurden nun vier nach Gladding behandelt, also das Eisenhydroxyd direct in Salzsäure gelöst und mit Chlorbaryum ausgefällt, wobei genau nach seiner Vorschrift verfahren wurde; die vier anderen dagegen wurden nach meiner Methode durch Schmelzen des Eisenhydroxyds mit Soda untersucht. Folgendes waren die Ergebnisse (auf ungetrockneten Schwefelkies berechnet), ausgedrückt in Schwefelprozenten:

Gladding's Verfahren			Lunge's Verfahren		
Nieder-schlag	Zu-sammen		Filtrat	Nieder-schlag	Zu-sammen
48,98	1,03	50,01	49,64	0,60	50,24
48,84	1,39	50,23	49,36	1,01	50,37
49,02	1,07	50,09	49,07	1,21	50,28
49,30	0,73	50,03	49,25	1,04	50,29
Mittel	50,09				50,29

Mithin gibt Gladding's Verfahren in diesem Punkte nicht richtige, sondern um 0,2 Proc. zu niedrige Resultate, während bei meinem Verfahren, auch bei absichtlich ungenügender Auswaschung, das Gesamtergebnis mit dem der normal ausgeführten Analyse praktisch völlig übereinstimmt, nämlich ein Plus von nur 0,03—0,05 (je nach den einzelnen Modificationen der Hauptmethode) zeigt.

Das Endergebniss unserer Prüfung können wir wie folgt zusammenfassen: Die von Gladding eingeführten Modificationen meiner Methode sind zum grösseren Theile zwar ebenso genau, wie die meinige, erfordern aber sämtlich erheblich mehr Zeit und Mühe (während man nach meiner Methode bei einiger Übung zwei Parallelanalysen in wenigen Stunden beendet, kann man bei Gladding nicht unter 1½ Tag auskommen).

In einem Punkte, eigentlich dem Hauptpunkte seiner Modificationen, hat aber Gladding entschieden Unrecht. Man muss nicht, wie er es meint, unvermeidlich Schwefel im Eisenhydroxyd lassen; dies ist sogar sehr leicht zu vermeiden. Ist es aber doch geschehen, so bekommt man nach seiner Methode der Untersuchung des Eisenhydroxyds zu wenig Schwefel.

Es ist also nicht ein einziger Punkt übrig geblieben, in dem es empfohlen werden könnte, lieber nach Gladding's als nach meiner Vorschrift zu arbeiten, und kann ich beim besten Willen einer Änderung der letzteren nicht zustimmen.

Es sei noch die Angabe von F. Johnson (Chem. News 1894, Vol. 70 pag. 212) erwähnt, wonach man die Ausfällung des Eisens ersparen kann, wenn man dasselbe mittels Natriumhypophosphits reducirt. Herr v. Kéler hat bei vier genau nach der Vorschrift angestellten Versuchen viel zu niedrige Resultate bekommen; auch war das geglühte Baryumsulfat in allen Fällen grau gefärbt. Das angewendete Natriumhypophosphit war Kahlbaum'sche Waare; es enthielt Sulfat, welches darin bestimmt wurde, um es von dem Schwefelkessulfat abziehen zu können. Wir können uns keine Rechenschaft geben, warum die Methode hier als völlig unbrauchbare erschien, während nach Johnson die Einzelresultate auf 0,2 Proc. mit einander stimmen sollen. Als Normalmethode ist sie gewiss nicht zu empfehlen, und wo man sich mit einer Annäherung auf  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Proc. begnügen kann, ist die Reduction des Eisens an sich ganz unnöthig, da man bei directer Fällung des Ferrisulfats mit Chlorbaryum schon so weit kommt, wie meine früheren Versuche von 1881 und 1889 (s. o.) schon gezeigt haben.

Es sei mir bei dieser Gelegenheit gestattet, einen bescheidenen Protest gegen die Überhäufung der Literatur mit immer wieder neuen analytischen Methoden auszusprechen, welche vor schon bekannten älteren gar keine Vorzüge haben, weder in Bezug auf Genauigkeit, noch auf Schnelligkeit oder Bequemlichkeit der Ausführung, welche vielmehr häufig den früheren darin nachstehen. Ich beziehe dies übrigens in erster Linie auf Methoden zur Untersuchung technischer Producte. Selbst bei Gleichwerthigkeit der neueren mit den älteren Methoden ist ihre Veröffentlichung keineswegs ein Vortheil, sondern vermehrt nur die ohnehin jedem in der Praxis stehenden Analytiker bekannte Schwierigkeit, gleichförmige Resultate an verschiedenen Orten zu erzielen, und somit Streitigkeiten zu vermeiden. Man sollte also neue Methoden

zur Bewerthung technischer Rohmaterialien oder Verkaufsproducte nur dann für allgemeinen Gebrauch empfehlen, wenn sie unbedingte, einigermaassen wesentliche Vorzüge vor den bisher als maassgebend angenommenen besitzen, sonst soll man sie lieber nicht erst in die Welt schicken. Ich gebe mich allerdings nicht der Hoffnung hin, dass dieser Protest irgend welchen praktischen Erfolg haben wird, denn fast jeder Entdecker einer neuen oder irgend abgeänderten Methode besitzt den Vaterstolz, sie für schöner als die früheren zu halten und will sie unbedingt den Fachgenossen vorstellen, indem er Anderen die undankbare Aufgabe überlässt, sein Geschöpf unter die Lupe zu nehmen und dessen Schwächen aufzudecken.

### Zur Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen.

Von

Dr. Hugo Amsel.

Die Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen wurde im Allgemeinen noch bis vor Kurzem in der Weise vorgenommen, dass man eine Reihe von Bestimmungen, wie specif. Gewicht, Elaidinprobe, Hübl'sche Jodzahl, Hehner'sche, Reichert'sche Köttstorfer'sche Zahl u. dergl. ausführte und aus dem Vergleich dieser so erhaltenen Analysenzahlen sich ein Urtheil über die Reinheit bez. über die Minderwerthigkeit des zu untersuchenden Materials bildete. Alle diese Bestimmungen, die mit Ausnahme der Köttstorferzahl, wie wir weiter unten sehen werden, wohl ab und zu brauchbare Resultate lieferten, hatten den Übelstand, dass sie einmal sehr zeitraubend waren, andererseits aber auch zu wenig übereinstimmende Resultate ergaben, ganz abgesehen davon, dass z. B. bei häufig vorkommenden nur kleinen zur Verfügung stehenden Pröbchen die Ausführung der Bestimmung des specifischen Gewichts sich von selbst verbot. Aber auch die Bestimmung der Jodzahl bot recht viele Schwierigkeiten, wie denn auch in letzter Zeit immer neue Verfahren zu dieser Ausführung angegeben wurden, bis man zuletzt durch vielfache Versuche dahin kam, den Jodüberschuss so gross zu nehmen, dass bei nachheriger Zurücktitration mit Natriumthiosulfatlösung 80 bis 100 cc einer  $\frac{1}{10}$  normalen Lösung verbraucht wurden und bei nicht ganz strengster Durchführung aller anempfohlenen Vorsichtsmaassregeln nur in