

Natürlich machte ich ihm rechtzeitig (etwa 3 Wochen vor dem Vortrage) Mitteilung von meinem Vorhaben, leider war er jedoch verhindert, dem Vortrage beizuwohnen. Herr Erdmann kennt deshalb von meinem Vortrage bisher nur einige sehr kurze Referate. Nichtsdestoweniger erwidert er jetzt schon²⁾, was sich als etwas übereilt herausstellen dürfte³⁾. Glücklicherweise enthebt mich der von Herrn Erdmann beliebte Ton der Verpflichtung, auf seine Entgegnung einzugehen. Leider kann ich jedoch nicht umhin, wenigstens einige Punkte tatsächlich richtig zu stellen, damit auch den bezüglich des behandelten Gegenstandes weniger orientierten Fachgenossen die Sachlage nicht allzusehr verdunkelt werde.

1. Aus den Untersuchungen von R. Knietsch geht nichts über die Existenz der Säure $\text{SO}(\text{OH})_2$ hervor. Wohl aber wurde die schon lange bekannte Tatsache bestätigt, daß Wasser und Schwefelsäure im einfachen Molverhältnisse zusammenkristallisieren. R. Knietsch spricht auch sachgemäß von einem Hydrat und schreibt die Formel $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Es ist nicht richtig, daß die Gefrierpunktskurve von Altschul „mit ihren merkwürdigen Knicken und Wendepunkten“ durch Knietsch vollkommen bestätigt worden ist. Was ich an der Altschulschen Kurve als experimentell falsch angriff, war der auf verdünnte Säuren bezügliche Teil, denn ich schrieb in der auch heute noch vollkommen zutreffenden Besprechung des Erdmannschen Buches⁴⁾ ausdrücklich: „Wie konnte aber weiter noch der Verfasser die geradezu unsinnigen Zahlen in sein Buch aufnehmen, welche Altschul über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäuren veröffentlicht hat!“ Jeder Student im 3. Semester weiß, daß der Gefrierpunkt von Wasser durch die ersten Schwefelsäurezusätze erniedrigt wird, Herr Erdmann aber nahm die diesem elementaren Grundsatz widersprechenden Zahlen Altschuls unbeanstandet in sein Buch auf. Jetzt freilich schreibt Herr Erdmann, daß das Fehlerhafte der Zahlen „jedem Kenner leicht ersichtlich“ ist. Damals war er demnach noch nicht Kenner. Aber wohl auch jetzt noch nicht. Denn er sagt, die Kurve von Knietsch enthalte Wendepunkte, und die Kurve von Altschul müsse sich der Nulllinie asymptotisch nähern. Beides jedoch ist falsch, wie Jedermann weiß, dem die ele-

mentaren Begriffe „Wendepunkt“ und „asymptotische Näherung“ geläufig sind.

3. Es ist unrichtig, ich hätte behauptet, die beiden von mir beschriebenen Hydrate entdeckt zu haben. Ich habe vielmehr ausdrücklich und ausführlich darüber gesprochen, daß Pickering dieselben und nicht mehr Hydrate fand, wie ich; ich habe sogar die Schmelzpunkte, welche Pickering angibt, als Bestätigung der von Herrn Dr. Kremann gefundenen aufgeführt.

4. Es ist unrichtig, daß ich auf Grund einer Zahl, der 421 andere Zahlen entgegenstehen sollen, die Fachgenossen aufgefordert habe, die bisherigen Angaben über Hydrate der Salpetersäure zu Gunsten meiner Ansicht aus der Literatur zu streichen. Daß Herr Erdmann trotz meiner Resultate seine Angaben immer noch aufrecht erhält, ist mir gleichgültig. Ich bezweckte, die Fachgenossen über die wahre Sachlage aufzuklären, und das gelang mir, wie die Debatte zeigte, welche sich in Cassel an meinen Vortrag anschloß.

Claustal, Laboratorium der Bergakademie,
25. Oktober 1903.

Abänderungsvorschlag für das von Konecske „Rapid“-Schwefelbestimmungsverfahren. — „Selbsttätige“ Reduktion von Metallsalzen mittels Superoxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle und Kohle.

Von H. Schillbach.

Es ist bekannt, daß die Superoxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Kohle und vorwiegend kohlenstoffhaltigen Körpern heftig reagieren: durch das lose gebundene Sauerstoffatom des Superoxydes tritt bei nur ganz geringer Wärmezufuhr eine lebhafte Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlensäure ein. Falls die kohlenstoffhaltigen Verbindungen schwefelhaltig sind, findet bei obiger Reaktion gleichzeitig eine Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure statt und dieses Verhalten ist zu einer „Rapid“-Schwefelbestimmung ausgearbeitet¹⁾.

Es sei an dieser Stelle der Vorschlag gemacht, für Substanzen, die keine mineralischen Verunreinigungen enthalten, z. B. für Asphalt und Bitumina, welche durch ein Lösungsmittel ausgezogen und dadurch rein, d. h. frei von anorganischen Beimengungen dargestellt sind, das Verfahren dahin zu vereinfachen, diese Körper mit einem Überschuß von Baryumsuperoxyd zu oxydieren. Es bildet sich Baryumoxyd neben Baryumcarbonat,

²⁾ Diese Zeitschrift 1903, 1001—1004.

³⁾ Die Veröffentlichung unserer ausführlichen Arbeit ist dadurch verzögert, daß Herr Dr. Kremann von Cassel aus direkt nach seinem neuen Wirkungskreise (Graz) abreiste. K.

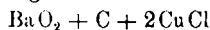
⁴⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chemie 20, 74.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, Heft 22, S. 516.

welche beide durch Salzsäure entfernt werden können, als Rückstand bleibt dann die dem Schwefelgehalt der Substanz entsprechende Menge Baryumsulfat, welche direkt abfiltriert, gegläht und gewogen werden kann.

Im Anschluß hieran soll über Versuche berichtet werden, wie diese Reaktion zwischen Superoxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle und Kohle ausgenutzt werden kann, um Metallsalze zu Metall zu reduzieren.

Bringt man in einen kleinen Graphittiegel ein feingepulvertes Gemenge von Baryumsuperoxyd, Holzkohle und Kupferchlorür, dessen Mischung nach dem Verhältnis



erfolgt ist, so läßt sich das Gemisch mit ganz geringer Wärmezufuhr, z. B. durch ein Streichholz entzünden und die Reaktion geht unter lebhafter Feuererscheinung „selbsttätig“, ähnlich wie der Verlauf des Goldschmidt'schen Thermitverfahrens zu Ende.

Am Boden des Graphittiegels findet man dann einen Kupferregulus, und die als Schlacke

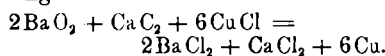
überstehenden Baryumsalze enthalten noch zahlreiche Kupferkörner. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Neben Baryumchlorid wurde jedoch immer Baryumcarbonat gefunden.

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich aus vielen Metallsalzen die Metalle darstellen und besonders eignen sich die Chloride und Fluoride. So läßt sich aus Aluminiumfluorid z. B. Aluminiummetall in ganz feinen Körnern gewinnen.

Nimmt man den für die Reaktion nötigen Kohlenstoff in Form von Calciumcarbid, so kann man eine entsprechend größere Menge Metallsalz zur Reduktion bringen nach der Gleichung:



Da es Verfasser dieses z. Z. an Gelegenheit und Zeit gebricht, den Versuchen weiter nachzugehen, sollen diese Zeilen zu ausführlicheren Arbeiten Anregung geben.

Referate.

Analytische Chemie.

R. Silberberger. Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure. (Berichte 36, 2755.)

Verf. fällt schwefelsaure Lösungen mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung. Das aus der nahezu siedenden Lösung quantitativ abgeschiedene Strontiumsulfat setzt sich gut ab und kann nach vollständigem Erkalten abfiltriert und (mit Alkohol) ausgewaschen werden, ohne durchs Filter zu laufen. Der Niederschlag ist chlorfrei und soll auch aus eisenhaltigen Lösungen frei von diesem Metall ausfallen. Allerdings weichen bei einer Pyritanalyse die Resultate des Verf. von den nach Lunges und der Küsterschen Methode erhaltenen um 0,53 bez. 0,36 Proz. ab, doch schreibt Verf. diese Abweichungen der Ungenauigkeit der Lungeschen und Küsterschen Methode zu.

Aus zinkhaltiger Lösung fällt Strontiumsulfat ebenfalls frei von fremden Beimengungen aus; chromoxydhaltige Lösungen dürfen nur schwach sauer sein, weil sonst Strontiumsulfat in Lösung bleibt. *Kl.*

G. Lunge. Zur Bestimmung von Schwefel in Pyriten. (Berichte 36, 3387.)

Im Referat über die Silberbergersche Schwefelbestimmungsmethode (siehe vorstehend) war hervorgehoben, daß Silberberger die Abweichungen seiner Resultate von den nach der Lungeschen und Küsterschen Methode erhaltenen durch geringere Genauigkeit der letzten beiden zu erklären sucht. Dem gegenüber macht Verf. darauf aufmerksam, daß seine Methode seit Jahrzehnten in Hunderten von Laboratorien eingeführt und

Ch. 1903.

überaus häufig benutzt wird, und daß es mehr als auffallend wäre, wenn bei einer so intensiven Benutzung Fehler wie die von Silberberger angegebenen unbeachtet geblieben wären. Verf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß die Differenzen nicht auf Fehlerquellen seiner Methode, sondern darauf zurückzuführen seien, daß Silberberger dieselbe nicht völlig beherrscht, wird aber die Angelegenheit in der Internationalen Analysenkommission weiter bearbeiten. *Kl.*

F. W. Küster und M. Grütters. Zur titrimetrischen Bestimmung des Kaliums als Kaliumwismutthiosulfat. (Z. anorg. Chem. 36, 325.)

Carnot hat vor längerer Zeit das Kaliumwismutthiosulfat $\text{K}_3\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ zur quantitativen Kaliumbestimmung empfohlen. Bei Versuchen, welche Verf. in gleicher Richtung angestellt haben, fanden sie, daß die Carnotsche Methode unbrauchbare Resultate liefert. Die Ungenauigkeit der Methode kann auch durch Abänderung der von Carnot angegebenen Arbeitsvorschriften nicht vermieden werden, weil sie, wie Verf. nachweisen, darauf beruht, daß dem Kaliumwismutthiosulfat stets, und zwar auch bei unvollständiger Fällung des Kaliums, das entsprechende Natriumsalz in isomorpher Mischung beigemengt ist. *Kl.*

M. E. Walters und O. L. Affelder. Die Analyse von Bronzen und Lagermetallen. (Journ. of the amer. chem. Soc. 25, 632.)

Bronzen: 1 g der Probe (bei einem Bleigehalt über 15 Proz. nur 0,5 g) wird mit 10 ccm Salpetersäure (1,42) unter Erwärmen gelöst, mit 40 ccm heißem Wasser verdünnt und 5 Minuten gekocht. Das abgeschiedene Zinnoxid wird mit