

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 27.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 83 (bei Ernst Keils Nechf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

G. Lunge: Über die Bestimmung der Schwefelsäure, insbesondere in Gegenwart von Eisen 913.

W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903 (Schluß) 917.

Theodor Meyer: Oblong- und Tangentialkammer 926.

## Sitzungsberichte:

Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker 929.

## Referate:

Analytische Chemie 931; — Pharmazeutische Chemie 932; — Elektrochemie; — Apparate und Maschinen 933; — Anorganisch-chemische Präparate und Grobindustrie 934; — Stärke und Stärkezucker; — Fette, fette Öle und Seifen 935; — Faser- und Spinnstoffe 936.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Einfuhr von Explosivstoffen nach Großbritannien 936; — Verhinderung der bei der Beförderung von Sprengstoffsendungen beobachteten Gefahren; — Erneuerung des Kalisyndikats? 937; — Zementindustrie Belgiens; — Paris 939; — Berlin; — Handels-Notizen 940; — Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 941; — Patentliste 942.

## Verein deutscher Chemiker:

Rheinischer Bezirksverein, Dr. R. Schenk: Über die Theorie des Hochofenprozesses 943.

## Über die Bestimmung der Schwefelsäure, insbesondere in Gegenwart von Eisen.

VON G. LUNGE.

(Eingeg. d. 15./4. 1904.)

Wohl seit Bestehen einer wissenschaftlichen analytischen Chemie überhaupt ist die Normalmethode zur Bestimmung der Schwefelsäure als solcher (des Sulfations nach heutiger Ausdrucksweise) die Fällung als Baryumsulfat gewesen, neben der die vielfältigen anderweitigen, namentlich maßanalytischen Methoden, an Bedeutung durchaus zurücktreten, jedenfalls wo es sich um möglichst genaue Resultate handelt. Erst in neuester Zeit sind einige Methoden ans Licht getreten, welche den Anspruch erheben, an Genauigkeit mit der Baryumsulfatfällung zu wetteifern und sie an Bequemlichkeit sogar zu übertreffen. Ich beschäftige mich im folgenden nur mit einer dieser Methoden, und zwar aus dem Grunde, weil der Urheber derselben sie nicht nur im allgemeinen als der Barytfällung weit überlegen hinstellt, sondern auch im besonderen von seiner Methode beansprucht, daß sie an Stelle des von mir ausgearbeiteten und seit vielen Jahren im technischen Großverkehr als maßgebend angenommenen Verfahrens zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten treten sollte. Diese Angelegenheit ist demnach sowohl in wissenschaftlicher, wie auch in technisch-chemischer Beziehung von großer Wichtigkeit.

Diese Methode rührt von R. Silberberger her und ist in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 36, 2755 veröffentlicht worden. Sie besteht darin, die Schwefelsäure durch eine alkoholische Lösung von Strontiumchlorid als Strontiumsulfat auszufällen, wobei die Fällung des Sulfats eine vollständige sein soll, so daß die Filtrate ganz schwefelsäurefrei seien, und wobei weder Strontiumchlorid mitgerissen werde, noch die Gegenwart von Eisen irgend welche Störung verursache. Alle anderen Methoden zur Bestimmung des Schwefels besitzen nach Silberberger namhafte Fehler, am meisten die meinige, bei der bekanntlich das Eisen in genau vorgeschriebener Art durch Fällung mit Ammoniak entfernt wird. Er will nach meiner Methode im Pyrit um 0,89% Schwefel zu wenig gefunden haben, was einen Verlust von 2% des Gesamtschwefels bedeuten würde. Auf meine Einrede in denselben Berichten S. 3387 gibt Silberberger eine kurze Antwort (S. 4259), die mich allerdings weder durch Gründe, noch durch neue Tatsachen widerlegt.

Die Arbeit von Silberberger scheint zwar nach den von mir bei einer Reihe von Kollegen eingezogenen Erkundigungen bisher kein großes Aufsehen erregt zu haben, und es scheint gar nicht davon die Rede zu sein, daß sie dazu bestimmt sei, die Chlorbaryumfällung der Schwefelsäure überhaupt oder speziell für die Analysen von Schwefelkiesen in die Rumpelkammer zu verweisen, was aller-

dings ihre deutlich ausgesprochene Absicht ist. Immerhin könnte sie hier und da Beunruhigung darüber verursachen, ob man nicht doch bei der allgemein angewendeten Methode unzulässige Fehler begehe, und sie könnte auch zu vexatorischen Bemängelungen der Analysen von Fabrik- oder Handelschemikern und daraus folgenden Streitigkeiten Veranlassung geben. Es schien mir daher angebracht, daß man sich mit dieser Sache näher beschäftigen solle, und ich habe dies nicht nur selbst getan, sondern habe auch veranlaßt, daß eine besondere Unterkommission der Internationalen Analysenkommission die Bestimmung des Schwefels in Pyriten, mit spezieller Berücksichtigung auf Silberbergers Arbeit, behandeln wird. Inzwischen erwähne ich hier die von mir damit gewonnenen Erfahrungen und bemerke, daß die weiter unten zu beschreibenden Versuche von Herrn Dr. Karl Reinhardt nach meinen Anweisungen und unter meiner täglichen Kontrolle ausgeführt worden sind, wofür ich ihm besten Dank zolle.

Silberberger macht der Chlorbaryumfällung den prinzipiellen Vorwurf, daß bei ihr die Löslichkeit des Baryumsulfats in sauren wässrigen Flüssigkeiten und der Einschluß von Chlorbaryum durch den Baryumsulfatniederschlag unvermeidliche Fehlerquellen seien. Genauigkeit gewinne sie erst, wenn man diese beiden (einander entgegengesetzt wirkenden) Fehlerquellen dadurch beseitige, daß man das in Lösung gebliebene Baryumsulfat durch Eindampfen der Filtrate auf ein kleines Volumen und Sammeln des sich dann ausscheidenden Niederschlages gewinne, und daß man andererseits die vereinigten Niederschläge nach dem bekannten Verfahren von Fresenius oder dem von Th. W. Richards reinige. Wenn man auch ohne diese Operationen brauchbare Resultate erhalte, so rühre dies davon her, daß die beiden Fehlerquellen manchmal einander kompensieren, aber man könne eine hierauf beruhende Methode nicht als wissenschaftlich genaue ansehen. Viel komplizierter würden die Verhältnisse bei Gegenwart von Eisen, worüber später mehr.

Soviel ist Silberberger ohne weiteres zuzugeben, daß es eine große Schattenseite der Chlorbaryummethode wäre, wenn man wirklich jedesmal die lästigen und zeitraubenden Korrekturen ausüben müßte, die er anführt. Man hat aber von jeher angenommen, daß jene beiden Fehlerquellen einander so weit kompensieren, daß in summa keine bemerkenswerte Abweichung von der Wahrheit auftritt. Dies zeigt sich auch aus den Ergebnissen der sehr eingehenden

Untersuchung dieses Gegenstandes durch Th. W. Richards (Z. f. anorg. Chem. 8, 418 u. 423). Ebenso werden es die hier später anzuführenden Resultate zeigen, daß in allen Fällen (nicht nur „manchmal“) der bei Weglassung der Reinigungsoperationen entstehende Fehler so gering ist, daß er als verschwindend klein angesehen werden darf und unter allen Umständen nie in Betracht gezogen zu werden braucht, wenn man Schwefelbestimmungen für technische oder Handelszwecke veranstaltet, da er nie mehr als einige Hundertstel Prozent beträgt, also erheblich weniger als die Abweichungen der Analysen des sorgfältigsten Beobachters untereinander, geschweige denn die Abweichungen der in verschiedenen Laboratorien für das gleiche Muster gefundenen Zahlen.

Aber auch für rein wissenschaftliche Zwecke wird man nur ganz ausnahmsweise (und nach meinen Erfahrungen fast immer ganz unnötigerweise) jene beiden, an sich unbedeutenden und einander entgegengesetzten Fehler der Chlorbaryummethode bestimmen. Silberbergers Forderung, daß man eine Methode, die nur zufällig durch Kompensation vorhandener Fehler wichtige Resultate liefere, nicht als wissenschaftlich genau ansehen dürfe, ist auf dem Papiere berechtigt, ist aber eigentlich in der Praxis kaum je durchführbar. Absolut unlösliche Verbindungen gibt es ebenso wenig wie eine absolute Entfernung der in der Fällungsflüssigkeit gelösten fremden Körper beim Auswaschen. Auch für rein wissenschaftliche Zwecke kommt es immer nur darauf an, einen Weg zu finden, um die größtmögliche Annäherung an die Wahrheit zu erzielen, und das kann in recht vielen Fällen eben nur durch Kompensation von Fehlern geschehen. Man denke doch nur z. B. an eine der Methoden, die zu den allgeringsten der ganzen analytischen Chemie gezählt wird, an die Titration des Silbers durch Kochsalzlösung nach Gay-Lussac. Die klassische Untersuchung von Mulder hat gezeigt, daß man dabei auf einen Punkt kommt, wo die Flüssigkeit einerseits mit Silberlösung, andererseits mit Chlornatriumlösung eine Reaktion gibt und der wahre Silbergehalt also nicht dann erhalten wird, wenn gar keine Trübung durch NaCl mehr eintritt.

Ganz selbstverständlich dürfen derartige Fehler, wie sie bei allen analytischen Operationen unvermeidlicherweise auftreten, auch wenn sie einander kompensieren, nur sehr kleine Beträge aufweisen, und prinzipiell wird eine Methode, bei der die sich kompensierenden Fehler absolut geringer als bei einer anderen sind, besser als diese sein. Nur muß man dann verlangen, daß die erste Methode nicht

etwa andere, schlimmere Fehler zeige, die bei der zweiten nicht vorhanden sind! Davon werden wir bald in der Methode von Silberberger selbst ein sehr deutliches Beispiel sehen.

Silberberger glaubt also, eine Methode gefunden zu haben, der die obengenannten Fehlerquellen der Chlorbaryummethode angeblich vollständig abgehen, nämlich die Fällung der Schwefelsäure mit Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung, wobei man auch in Gegenwart von Eisen chlor- und eisenfreie Niederschläge erhalte, weshalb sie namentlich für die Bestimmung des Schwefels in Pyriten rasch und genau durchführbar sei. [Man beachte diese Behauptung, deren Kühnheit sich unten erweisen wird!] Er prüfte diese Methode zunächst durch Anwendung auf verdünnte Schwefelsäure, deren Gehalt er durch Titrieren mit Natriumcarbonat feststellte. Bei der mehrfachen Betonung der „wissenschaftlichen Genauigkeit“ hätte Silberberger hier etwas ausführlicher sein dürfen, denn bei Einstellung einer Säure auf Natriumcarbonat kann man recht abweichende Resultate erhalten, je nach der Art der Vorbereitung des Natriumcarbonats, nach dem angewendeten Indikator und der Art der Titrierung. Wir wollen aber dies jetzt bei Seite lassen und annehmen, daß wirklich, wie er angibt, 1 ccm der Säure 0,053 21 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält.

Er fällte nun 10 ccm dieser Säure, nach Verdünnung und Zusatz von Salzsäure, mit Chlorbaryum, was von vornherein gegen die bekannte Vorschrift verstößt, wonach man stark saure Lösungen mit Soda beinahe neutralisieren soll, und erhielt dabei direkt 0,5329—0,5331 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , also eine Größe, die sich von dem wie oben angenommenen wirklichen Gehalte nur um + 0,0009 g oder + 0,17% unterschied, durch Kompensation der Fehler. Ferner fällte er 10 ccm der Säure nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser und Zusatz von Salzsäure in der Hitze mit 15 ccm einer 10%igen (sic) alkoholischen Strontiumchloridlösung, setzte 100 ccm 95%igen Alkohol zu, goß nach gutem Umrühren und Erkalten durch ein Filter, dekantierte dreimal mit je 100 ccm Alkohol, spritzte auf das Filter und wusch bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Im Filtrat war kein Strontiumsulfat, und der Niederschlag von  $\text{SrSO}_4$  war chlorfrei. Nach schwachem Glühen entsprach dieser einer Menge von 0,5315—0,5313, also um 0,0007 oder 0,14% unter dem wirklichen Gehalte. Der Betrag des Fehlers war also fast genau so groß wie bei der (nicht korrigierten) Chlorbaryummethode, nur in entgegengesetzter Richtung.

Nach Silberbergers Angabe wäre der Niederschlag von Strontiumsulfat sehr gut zu filtrieren, und die Flüssigkeit laufe stets vollständig klar und ziemlich rasch durch das Filter. Wir werden später sehen, ob diese Angaben als zuverlässig anzusehen sind.

In weiteren Versuchen behandelte er Eisenvitriol, den er durch Bestimmung des Eisens mittels Glühen als so gut wie chemisch rein zu finden glaubte, nach der Oxydation durch Brom wie oben mit Chlorstrontium, rührte den Niederschlag nach dem Dekantieren mit schwach salzsaurem Alkohol an und verfuhr sonst wie oben. Das Strontiumsulfat war nach dem Glühen weiß oder „hellschwarz“, von einer „Spur“ von Eisen, die augenscheinlich gar nicht bestimmt wurde. Statt 34,53%  $\text{SO}_4$  fand er im Mittel 34,47%, also 0,06%, das heißt 0,18% des Gesamtgehaltes an  $\text{SO}_4$  zu wenig.

Ferner machte er eine Reihe von Versuchen mit Pyrit, den er nach meiner Vorschrift aufschloß, und worin er dann den Schwefel nach verschiedenen Methoden bestimmte. Die Strontiummethode gab im Mittel 39,73% Schwefel. „Lunges Methode“, angeblich genau nach meiner Vorschrift unter Abscheidung des Eisens durch Ammoniak ausgeführt, gab ein stark chlorhaltiges Baryumsulfat, das nach der Vorschrift von Fresenius gereinigt wurde und 38,84% S im Pyrit entsprach, also um 0,89% weniger als die Strontiummethode ergab. Auf 100 Tle. Schwefel berechnet, würde dies volle 2% zu wenig bedeuten! Man soll nach Silberberger diese Analysendifferenz leicht begreifen können, weil „der Niederschlag von Eisenhydroxyd trotz sorgfältigsten Auswaschens hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhält, und bei der Fällung von Schwefelsäure mit Baryumchlorid immer nachweisbare Mengen Baryumsulfats in Lösung gehen“. Letzteren Fehler bestimmte Silberberger in einer seiner Analysen auf 0,29%. Bei seinen Analysen trat allerdings die von mir geforderte Kompensation der Fehler nicht ein, weil er „die Niederschläge nach Fresenius reinigte“. Eine solche Reinigung, die übrigens in nicht sehr geübten Händen zu ganz erheblichen Verlusten an  $\text{BaSO}_4$  führt, habe ich bei Ausarbeitung meines Verfahrens teils aus diesem Grunde vermeiden wollen, teils gerade zur Kompensation des in Lösung bleibenden  $\text{BaSO}_4$  absichtlich nicht ausgeführt. Silberberger hat also schon in diesem Punkte nicht nach meiner Methode gearbeitet. Außerdem muß er aber auch direkte Manipulationsfehler bei der Ausfällung des Eisenhydroxyds begangen haben, das, wie er allerdings ohne Beleg (der doch

bei einigermaßen gründlicher Arbeit hätte direkt geführt werden sollen), aber vermutlich richtig, annimmt, bei seinen Analysen noch Schwefelsäure zurückhielt, trotzdem er den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure löste und ein zweites Mal mit Ammoniak fällte. Diese zweimalige Fällung, welche die Analyse bedeutend verlängert und durch große Vermehrung der Flüssigkeit, die zum Eindampfen zwingt, kompliziert, ist bei richtiger Manipulation durchaus unnötig und bildet keinen Teil meines Verfahrens.

Entschieden unzulässig ist es demnach, daß Silberberger dieses meinen Vorschriften geradezu widersprechende Lösen und wiederholte Fällungen des Eisenhydroxyds als eine unvermeidliche Fehlerquelle meiner Methode bezeichnet, neben der angeblichen Eigenschaft des Eisenhydroxyds, stets Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückzuhalten. Für letzteres führt er keinen einzigen Beleg an und beruft sich lediglich auf die Angaben von Küster u. Thiel (Z. anorg. Chem. 19, 98). Er verschweigt aber, daß ich die letzteren in demselben Bande derselben Zeitschrift (S. 454) bündig widerlegt habe, und daß weder Küster u. Thiel, noch spätere jenen Vorwurf neu belegt oder auch nur wiederholt haben, so daß man annehmen darf, daß sie sich von seiner Unrichtigkeit überzeugt haben. Auch in seiner Duplik (Berl. Berichte 36, 4259) geht Silberberger auf diesen Punkt nicht ein. So etwas ist doch bei wissenschaftlichen Untersuchungen durchaus unzulässig. Silberberger muß meine eben erwähnte Antwort gekannt haben und durfte sie nicht totschiweigen.

An demselben Orte gibt Silberberger zu, daß ich und meine Praktikanten meine Methode möglicherweise besser beherrschen und mehr Geschicklichkeit an den Tag legen, als er selbst, meint aber, daß dieser Umstand eine nicht unerhebliche Schwierigkeit meines Verfahrens bilde, und wiederholt den Vorwurf, daß dieses „konsequent zu niedrige Resultate“ ergebe. Ich werde sofort den Beleg liefern, daß ein so geringer Grad von Geschicklichkeit, wie er vorhanden sein muß, wenn bei Beobachtung meiner Vorschriften nachweisbare Mengen von Schwefelsäure im Eisenhydroxyd zurückbleiben, jedenfalls die Ausnahme bildet, und daß man in diesem Falle wirklich nicht mehr Geschicklichkeit zu verlangen braucht als jeder Chemiker, dessen Analysen auf Zuverlässigkeit Anspruch machen dürfen, besitzen muß. Andere sollten aber doch bei wissenschaftlichen Kontroversen nicht mit-sprechen und am wenigsten beanspruchen, Methoden als falsch hinstellen zu dürfen, die

täglich in Hunderten von Laboratorien ausgeführt werden!

Zunächst will ich aber noch aus Silberbergers Arbeit anführen, daß er auch nach Küsters Methode (Ausfällen des Eisens durch Ammoniak, darauf, ohne Filtration, Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum und Auflösen des Eisenhydroxyds durch Salzsäure) arbeitete und dabei im Pyrit 0,36% Schwefel mehr als nach meiner Methode (oder vielmehr nach dem, was er meine Methode nennt), aber um 0,53% weniger als nach seiner Methode erhielt. Da ja bei Küsters Methode (bei der Silberberger übrigens das Baryumsulfat ebenfalls von anhaftendem Chlorbaryum reinigte) die Zurückhaltung von Sulfaten im Eisenhydroxyd von vornherein wegfällt, und nur der jedenfalls sehr kleine Fehler durch die Löslichkeit des Baryumsulfats im Filtrat auftreten soll, so ist die Abweichung von 0,53% unerklärlich groß, wenn man die Strontianmethode wirklich als maßgebend ansehen will.

Wir wenden uns nun zu der Frage der angeblichen Zurückhaltung von Schwefelsäure in dem durch Ammoniak gefällten Eisenhydroxyd. Gewiß kann dies leicht vorkommen, und zwar in doppelter Art, nämlich durch unvollkommenes Auswaschen des schleimigen, von Wasser nicht leicht durchdringbaren Niederschlages und durch Bildung von basischem Ferrisulfat, das in Wasser überhaupt fast unlöslich ist. Beide Fehlerquellen werden vollkommen und sicher vermieden, wenn man sich wirklich genau an die Vorschriften hält, die ich seit vielen Jahren in meinen verschiedenen Werken gegeben habe. So heißt es in meinem Taschenbuch für Sodafabrikation (3. Aufl. S. 140): „Das Filtrat mit den Waschwässern wird mit Ammoniak in mäßigem, nicht zu geringem Überschuß versetzt und die Flüssigkeit 10–15 Minuten auf 60–70° erwärmt, aber nicht zum Kochen erhitzt; sie muß noch immer ganz deutlich nach  $\text{NH}_3$  riechen, andernfalls enthält der Niederschlag etwas basisches Ferrisulfat“<sup>1)</sup>. Für das Auswaschen des Niederschlages in  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde werden dann noch folgende Regeln angegeben: 1. Heißes Filtrieren und Auswaschen auf dem Filter mit heißem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage, in der Weise, daß der ganze Niederschlag jedesmal mittels der Spritzflasche gründlich aufgeführt wird. 2. Anwendung eines dichten, aber schnell filtrierenden Papiers. 3. Anwendung von richtig

<sup>1)</sup> In den „Techn. chem. Untersuchungsmethoden“ I, 245 lautet die Vorschrift ganz ähnlich, nur heißt es dort sogar: „sie muß noch immer stark nach  $\text{NH}_3$  riechen“.

konstruierten Trichtern, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird. Man wäscht aus, bis 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbaryum auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. Außerdem heißt es dort: „In irgend zweifelhaften Fällen ist es rätlich, sich später von der Abwesenheit basischer Sulfate zu überzeugen, indem man den Eisenoxydniederschlag trocknet, mit etwas reiner Soda schmilzt und die wässerige Lösung auf Schwefelsäure prüft“. Hierzu bemerke ich noch Folgendes. Wer schon eine Anzahl von Schwefelbestimmungen in Kiesen usw. gemacht hat und aus Erfahrung weiß, daß er richtig auswäscht, wird die eben erwähnte Kontrolle für gewöhnlich gar nicht brauchen und wird sie nur in besonders wichtigen Fällen, bei Streitigkeiten usw. anwenden. Wer aber noch keine Übung in dieser Methode hat, sollte diese Kontrolle immer anwenden und kann ja dann, falls doch in der Schmelze noch Schwefelsäure gefunden wird, das entsprechende Baryumsulfat sammeln und das Analysenresultat dadurch korrigieren. Da nun zu der letzteren Kategorie doch alle Anfänger gehören, welche im Unterrichtslaboratorium an die Pyritanalyse kommen, so lasse ich seit vielen Jahren alle Praktikanten die beschriebene Kontrolle des Eisenhydroxyds vornehmen, damit sie sich selbst und mich davon überzeugen, ob sie die Methode beherrschen oder nicht. Dasselbe wird oder sollte doch auch jeder andere Chemiker tun, der diese Methode früher noch nicht ausgeübt hat, wie es sich von selbst versteht.

Treadwell, bekanntlich ein vorzüglich sorgfältiger und genauer Beobachter, sagt in seinem Kurzen Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Aufl. (1903) II, 244 bei Beschreibung meiner Methode: „Zur Abscheidung des Eisens versetzt man die kalte Lösung (um die Bildung von unlöslichem, basischem Ferrisulfat zu vermeiden) mit Ammoniak im Überschuß und erhitzt nun unter beständigem Umrühren zu beginnendem Sieden. Nachdem die Lösung mit Ammoniak übersättigt ist, kann man getrost bis zum Sieden erhitzen, ohne befürchten zu müssen, daß basisches Ferrisulfat entsteht. Nur die schwach saure Lösung darf nicht zum Sieden erhitzt werden. So habe ich, außer in stark kupferhaltigen Pyriten, nie Schwefelsäure in dem Ammoniakniederschlag gefunden.“ Diese Vorschrift stimmt mit der oben aus meinen Werken zitierten überein, denn auch dort heißt es ja deutlich, daß man das Filtrat (von der Kieselsäure usw.) mit Ammoniak versetzen und die Flüssigkeit, natürlich erst nachher, erwärmen solle. Wenn man, wie ich es entschieden vorziehe, nicht bis zum Kochen, sondern nur

10—15 Minuten auf 60—70° erhitzt, wobei der Niederschlag weniger gelatinös und leichter filtrierbar als nach dem Kochen ausfällt, so braucht man in bezug auf den Ammoniakzusatz gar nicht einmal so ängstlich zu sein, da bei diesem kurzen und mäßigen Erwärmen auch bei späterem Zusatz des Ammoniaks kein basisches Sulfat entsteht; es ist aber immer sicherer, das Ammoniak vor dem Erwärmen zuzusetzen, wie ich es ja deutlich vorgeschrieben habe.

Treadwell sagt über diese Methode (S. 245): „Die erhaltenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. Ich habe diese Methode mit fast allen vorgeschlagenen verglichen und sie ebenso genau, in vielen Fällen genauer und, was nicht zu unterschätzen ist, meist rascher ausführbar gefunden.“ Diese Erfahrung von allerkompetentester Seite genügt an und für sich, um die kühne Behauptung des Herrn Silberberger zu widerlegen, daß der Eisenhydroxydniederschlag hartnäckig Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhalte, und seine Angabe (a. a. O. S. 4260) zu charakterisieren, daß es ihm trotz aller erdenklichen Mühe nicht gelungen sei, den Niederschlag schwefelsäurefrei zu erhalten.

(Schluß folgt.)

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung und Schluß von S. 874.)

Gemischte Glyceride. Einer dankenswerten Aufgabe hat sich F. Guth<sup>136)</sup> unterzogen, indem er die Mono-, Di- und Triglyceride der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Buttersäure, ferner eine große Anzahl gemischter Glyceride dieser Fettsäuren synthetisch darstellte. — D. Holde<sup>136)</sup> hat seine Untersuchungen über die gemischten Glyceride des Olivenöls<sup>135)</sup> fortgesetzt. Das Chlorjodadditionsderivat des Oleodimargarins kristallisiert in weißen Drusen und schmilzt bei 24—25°, also um fast 20° niedriger als das analoge Derivat des Oleodistearins<sup>137)</sup>. Trotzdem das Olivenöl über 20% feste Fettsäuren enthält, scheidet es auch bei sehr starker Abkühlung seiner ätherischen Lösung nie mehr als 1½% Oleodimargarin ab. Triglyceride fester Fettsäuren kann es nicht enthalten, weil sich dieselben vor dem Oleodimargarin ausscheiden müßten. Dagegen ließen sich aus den Mutterlaugen

<sup>136)</sup> Berl. Berichte 1902, 4306.

<sup>137)</sup> Vgl. Henriques und Künne, Chem. Revue 1899, 45.