

Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen.

✓ Von F. W. KÜSTER.

Silberberger hat behauptet, wenn man bei Gegenwart von Eisen Schwefelsäure nach der von Lunge für Pyrite vorgeschlagenen Methode bestimme, erhalte man fehlerhafte Resultate, weil das Eisenhydroxyd stets Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückhält. In bezug hierauf sagt G. Lunge auf Seite 916 des soeben erschienenen Heftes dieser Zeitschrift: „Für letzteres führt er keinen einzigen Beleg an und beruft sich lediglich auf die Angaben von Küster und 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 und 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.“

Ich bedauere, gegen diese Darstellung meines aufrichtig hoch geschätzten Kollegen Lunge Verwahrung einlegen zu müssen, da sie durchaus unzutreffende Vorstellungen über die wahre Sachlage hervorruft, zudem auch noch an anderen Orten wiederkehrt¹⁾, obwohl sie längst berichtigt ist. Denn schon vor 5 Jahren habe ich geschrieben²⁾: „G. Lunge meint, wir hätten seine Methode als ungenau hingestellt. Das ist nicht ganz richtig. Wir haben angegeben, daß nach Jannasch diese Methode ungenau ist, indem sie durchschnittlich 0,5% Schwefel zu wenig ergebe. Wir hatten durchaus keine Veranlassung, diese Angabe nachzuprüfen, denn einmal hielten und halten wir auch noch Jannasch für eine hervorragende Autorität auf dem Gebiete der quantitativen Analyse, und dann interessierte und interessiert uns auch noch diese Methode gar nicht, denn hier wird die Schwefelsäure nach Entfernung des Eisens gefällt, wir aber bearbeiteten das Problem der Schwefelsäurefällung bei Gegenwart von Eisen. Wir bedauern, daß sich Jannasch mit dieser seiner Angabe geirrt hat, wir bedauern noch mehr, daß wir die Richtigstellung dieses Irrtums in der Literatur³⁾ übersehen haben, und wir freuen uns, daß auch wir nunmehr die Lungesche Schwefelsäurebestimmungsmethode als eine allseitig als exakt anerkannte kennen gelernt haben“.

Ich habe diesen vor fünf Jahren geschriebenen Sätzen auch heute noch nichts hinzuzufügen als die nochmalige Bitte an meinen hochverehrten Kollegen Lunge, diese Sätze in Zukunft bei etwaiger nochmaliger Erwähnung meiner Arbeiten über Schwefelsäurebestimmung bei Gegenwart von Eisen freundlichst zu berücksichtigen. Weder ich selbst, noch mein Freund und langjähriger treuer Mitarbeiter Thiel haben jemals auch nur einen einzigen Versuch gemacht, um die

¹⁾ Cf. chemisch-technische Untersuchungsmethoden von G. Lunge, 5. Aufl., S. 275.

²⁾ Z. anorg. Chem. 21, 74.

³⁾ J. prakt. Chem. (2) 40, 236.

Lungesche Methode der Pyritanalyse auf die Zuverlässigkeit der Resultate zu prüfen. Wir werden das auch schwerlich jemals tun; denn uns genügt das Zeugnis eines Lunge und eines Jannasch vollkommen, wenn auch sonst bei uns beiden der Autoritätenglaube nicht gerade stark entwickelt ist. Es hat also niemand das Recht, Küster und Thiel als Zeugen gegen die Brauchbarkeit der Lungeschen Methode anzuführen.

✓ Nachwort von G. LUNGE.

Vorstehende Erklärung des Herrn Prof. Küster ist mir auf dessen eigenen Wunsch vom Herausgeber dieser Z. vor der Veröffentlichung übersandt worden. Indem ich für diese Aufmerksamkeit besten Dank sage, kann ich nur hinzufügen, daß ich bedauere, durch die Art, wie ich das unpassende Zitat Silberbergers erwähnt hatte, bei Herrn Küster und möglicherweise bei anderen unbeabsichtigterweise den Eindruck erweckt zu haben, als ob ich heute noch irgend welchen Vorwurf gegen ihn und seinen Mitarbeiter Thiel erheben wolle, obwohl sie schon vor fünf Jahren mit aller Loyalität erklärt haben, daß sie ihre ungünstige Kritik meiner Methode zur Bestimmung von Schwefel im Pyrit nicht auf eigene Versuche, sondern nur auf die Angaben von Jannasch gestützt hatten, wobei sie übersahen, daß Jannasch selbst später seinen Irrtum in dieser Sache zugegeben hatte. Leider ist es ja aber eine, freilich auf keine Weise zu rechtfertigende Tatsache, daß manche Chemiker, wie eben z. B. Silberberger, unter Vernachlässigung der späteren Äußerungen von Küster und Thiel deren erste Veröffentlichung vom Jahre 1899 noch heute als maßgebend in jener Frage hinstellen und sich dadurch einer eigenen Prüfung des Sachverhaltes enthalten halten. Da durch kühne, auf diesen Irrtum gestützte Behauptungen doch für den Großhandel in Pyrit Unannehmlichkeiten entstehen könnten, so hielte ich es für meine Pflicht, dieses Gespenst ein für allemal in seiner Nichtigkeit aufzuweisen, und Küsters vorstehende Erklärung ist mit einer wertvollen Beihilfe zu diesem Zwecke.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich vorläufig mitteilen, daß nunmehr die meisten Berichte der betreffenden Unterkommission der Internationalen Analysenkommission über die Untersuchung der Pyrite eingelaufen sind, und daß sie ausnahmslos Silberbergers Behauptungen über seine und meine Methode widersprechen und mir darin recht geben. Ein zusammenhängender Bericht darüber wird später veröffentlicht werden.

Über Verhüttung von Zinkblende.

Entgegnung auf die Abhandlung von C. Ritter¹⁾.

✓ Von E. SCHUCHARD.

Eingeg. 18./6. 1904.

In Heft 24 vom 10./6. 1904 dieser Z. ist von Herrn C. Ritter unter obiger Überschrift eine Abhandlung veröffentlicht worden, die die Kritik nicht nur jedes Zinkhüttenmannes, sondern über-

¹⁾ Diese Z. 17, 774.

haupt jedes chemisch gebildeten Menschen herausfordert.

Was Herr Ritter in seiner Abhandlung eigentlich sagen will, ist schwer ersichtlich. Es scheint, daß er im Anschluß an die in Heft 16 vom 15./4. d. J. dieser Z. erschienene Arbeit von Brandhorst Vorschläge machen will, die be zwecken sollen, den in den Räumaschen bei der Zinkdestillation verbleibenden Zinkgehalt zu verringern. Sein Bericht über die mechanischen und chemischen Vorbereitungen der Zinkblende, über die Bildung des Galmei und seine Vorbereitung für den Hüttenprozeß sind so alte und bekannte Sachen, daß es sich nicht einmal lohnt, dieselben zu erwähnen, viel weniger aber sollte man dieselben zu Vorschlägen verarbeiten. Wie aber diese alten Sachen von Herrn Ritter „entsprechend“ durchgeführt sein wollen, wird sich jeder Leser wahrscheinlich vergeblich fragen. Das einzige, was vielleicht als neu bezeichnet werden könnte, sind die angeführten Versuche und die Behauptung, daß der Galmei „als Zusatz zu gerösteter Zinkblende die vollständige Abscheidung des Zinks zu befördern scheint“.

Was die Versuche angeht, so sind sie deshalb als neu zu bezeichnen, weil sie in einer wissenschaftlich so wenig üblichen Weise angestellt worden sind, wie nur möglich. Es fehlen völlig die Angaben:

1. über die Art der Versuchsanordnung,
2. über die Dauer des Versuchs,
3. über die während des Versuchs herrschende Temperatur,

4. über den restierenden S-Gehalt der gerösteten Blende und eventuell des Galmei,

5. über den Rückstand des Reduktionsmittels,

6. über die Art und die Menge des Reduktionsmittels,

7. über die Säure, an die das restierende Zink in dem Rückstand gebunden ist,

8. über die Tatsache, daß außer Zink und dem mit ihm verbundenen Sauerstoff bei dem ersten Versuche noch über 10 g = ca. 16 % des Rückstandes einfach verschwunden sind.

Sollen die beiden Versuche überhaupt irgend eine Beweiskraft besitzen, so müßte sie Herr Ritter noch einmal, und zwar in größerer Anzahl und mit größerer Wissenschaftlichkeit und Gründlichkeit durchführen.

Der Beweis für die Behauptung, daß Galmei „als Zusatz zur gerösteten Zinkblende die vollständige Abscheidung des Zinks zu befördern scheint“, ist durch den angeführten Versuch, abgesehen von seiner durch die Mängel der Untersuchung bedingten Hinfälligkeit in keiner Weise, auch nicht rechnerisch, erbracht. Denn unter Berücksichtigung des ersten Versuches würde beim zweiten die verwandte geröstete Blende bei der Annahme, daß der im Rückstand verbleibende Zinkgehalt des Galmei sogar 0,5 % beträgt, nur um 1,7 % besser ausgebracht, und nicht, wie man aus den Versuchen herauslesen soll, um 10 %.

Sitzungsberichte.

Naturforschende Gesellschaft Basel.

✓ Prof. Dr. Fr. Fichter. Die Bildung der Salpetersäure aus ihren Elementen unter dem Einfluß elektrischer Entladungen hat neben ihrem hohen wissenschaftlichen Interesse auch eine große praktische Bedeutung; haben doch neuere Berechnungen dar getan, daß unsere Hauptquelle des gebundenen Stickstoffs, die früher für nahezu unerschöpflich gehaltenen Salpeterlager von Chile, in ungefähr 20 Jahren fertig ausgebeutet sein wird. — Wir werden also schon in nächster Zeit vor der Aufgabe stehen, die für Technik und Landwirtschaft so überaus wichtige Salpetersäure auf chemischem Wege darzustellen.

Zweifellos hat von allen in Betracht kommenden Verfahren das eingangs erwähnte für die fabrikmäßige Darstellung der Salpetersäure weitaus die größte Bedeutung; es sollte durch Versuche der Einfluß wechselnder Bedingungen auf den Reaktionsverlauf studiert werden.

Zu den Versuchen dienten Induktorien Klingelfußscher Konstruktion, die sich zu diesen Versuchen ganz vorzüglich eignen, und die wohl auch für Versuche im Großen mit Vorteil Verwendung finden würden. Ihre Entladungen wurden in geräumigen Glasbirnen auf atmosphärische Luft einwirken gelassen.

Das dabei primär entstehende Stickoxyd, NO,

verbindet sich mit überschüssigem Sauerstoff zu einem Gemisch von N_2O_3 und NO_2 . Durch Absorption der gebildeten Stickoxyde in titrierter Lauge und Rücktitration wurde die Menge gebildeter Gesamtsäure ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$), durch Titration mit Kaliumpermanganat diejenige der salpetrigen Säure ermittelt.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

Von allen Entladungsarten des Induktoriums liefert die Aureole die größten Mengen von Stickoxyd. Die blauen Entladungen sowohl, als auch die mit Hilfe von Kondensatoren erhaltenen Kapazitätsfunken erzeugen weit geringere Mengen dieses Gases.

Die Ausbeute steigt bei gleichbleibendem Energieaufwand mit der Länge der Aureole.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist auf die Ausbeute ohne Einfluß.

Die Anwesenheit von Ozon ist der Bildung von Stickoxyd hinderlich.

In strömender Luft entsteht mehr NO als in ruhender, da in letzterem Falle die Hitze der Aureole das fertig gebildete NO wieder zerstört.

Interessant ist ferner, daß das Verhältnis der gebildeten salpetrigen zur Salpetersäure kein konstantes ist: in ruhender Luft entsteht relativ mehr Salpetersäure; ebenso, wenn das Gasgemisch vor der Absorption in Lauge mit Wasserdampf behandelt wird.

Rudin.