

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 12.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonceexpedition 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. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 68. **Hamburg**, Alter Wall 78. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nachf., G.m.b.H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

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: Bestimmung der gebund. Schwefelsäure nach den Methoden von Lunge und von Silberberger 449.  
J. Brönn: Zur Schmelzpunktsbestimmung von keramischen Produkten 460.

Derselbe: Die Apparate und Methoden zur Messung hoher Temperaturen 462.

G. Keppeler: Zur Bestimmung des Acetons nach der Jodoformmethode 464.

Greiner & Friedrichs: Neue automatische Pipetten 465.

A. Rüssing: Zur Löslichkeit des Schwefelkupfers in Alkalipolysulfuren 465.

P. Diergart: Ist die Etymologie von *zyphera* als „schwarze Kunst“ haltbar? 466.

## Sitzungsberichte:

Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte; — Deutscher Verein für Ton-, Zement- und Kalkindustrie 466; — Verein der Kalksandsteinfabriken 467.

## Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel; Wasserversorgung 467.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau; Wien 470; — Die österreichisch-ungarischen Elektrizitätswerke; — Einfuhr amerikanischer Maschinen nach Deutschland; — Neu-York. Export von Fabrikaten 471; — Die Jahresproduktion an Platin; — Die Nickelindustrie in Ontario (Kanada) 472; — Handelsnotizen 473; — Personalmotiven; — Neue Bücher; Bücherbesprechungen 474; — Patentlisten 475.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: Dr. Zanner: Syndikate und Truste 478; — Oberrheinischer Bezirksverein: O. Steinmann: Salpeterlager; — Prof. Hemstedt: Versuche mit Radium; — Prof. Willgerodt: Aldehydo- u. Amidojodiniumverbindungen; — E. Riesenfeld: Höhere Oxydationsstufen des Chroms; — Dr. Trautz: Luminiszenzerscheinungen: Windaus u. Knoop: Einwirkung von Ammoniak auf Tranbenzucker 479; — Chemische Gesellschaft Heidelberg: Berthelsen: Über Hydroschweflige Säure; — Hauptversammlung 1905 430.

## Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure nach den Methoden von Lunge und von Silberberger.

(Bericht der 9. Unterkommission der Internat. Analysenkommision. Erstattet von G. Lunge.)

(Eingeg. d. 16./2. 1905.)

Dieser Bericht, der dem um Ostern 1906 in Rom abzuhandelnden VI. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie abgestattet werden soll, wird schon jetzt zur allgemeinen Kenntnisnahme und eventuellen Diskussion veröffentlicht.

Eine der der Internationalen Analysenkommision vorgelegten Fragen, deren Entscheidung von großer Wichtigkeit für den inneren und internationalen Großhandel mit Pyriten ist, entstand durch eine von Silberberger in den Berl. Berichten **36**, 2755, 1903 gemachte Veröffentlichung, in der er eine neue Methode zur Bestimmung von Schwefelsäure mittels alkoholischer Lösung von Strontiumchlorid beschreibt und gleichzeitig behauptet, daß diese Methode die allbekannte Fällung durch Baryumchlorid verdrängen müsse, weil sie die Fehlerquellen der letzteren vermeide. Insbesondere solle seine Methode für die Wertbestimmung von Pyriten verwendet werden, an Stelle der unter meinem Namen bekannten und bisher sehr allgemeinanwendeten Methode, bei der Silberberger Abweichungen von 0,9% im Schwefelgehalt des Pyrits, d. i. von ca. 2% des Gesamt-Schwefels, gegenüber der Strontiummethode auffand. Nach seiner sehr bestimmt ausgesprochenen Ansicht sei meine Me-

thode in diesem Betrage mit einem Fehler behaftet. An diesen Behauptungen und Ansprüchen hielt Silberberger trotz meiner Einrede (ebenda S. 3387) unbedingt fest (ebenda S. 4259). Diese Veröffentlichung in einer der weitest verbreiteten und einflußreichsten aller chemischen Zeitschriften muß, wenn sie nicht auf Grund von Tatsachenmaterial widerlegt wurde, zu einer Erschütterung der Normen führen, die bisher für den jährlich viele Millionen von Mark betragenden Handel in Pyriten gelten. Seitdem ich im Jahre 1881 (*Z. anal. Chem.* **19**, 419, 1881) infolge der sehr häufig auftretenden und zu großen Streitigkeiten führenden Abweichungen in den Analysenberichten verschiedener Chemiker über dasselbe Muster von Pyrit meine Methode ausgearbeitet habe, hat sich diese sowohl für den Eigengebrauch der Fabriks- und Handelschemiker, insbesondere aber auch als Schiedsmethode bei Streitfällen allgemein verbreitet und ist einer der ersten Beiträge zur besseren Regelung derartiger Fälle durch Ausführung identischer Arbeitsweisen in den Laboratorien beider Parteien, auch im internationalen Verkehre, geworden. Wenn das Vertrauen zu dieser Methode wirklich so unberechtigt war, wie Silberberger es hinstellt, so müßte sie allerdings verschwinden, und wenn auch nur ein Zweifel darüber obwalten könnte, ob Silberbergers Behauptungen berechtigt seien, müßte dies notwendigerweise hin und wieder zu Streitigkeiten und infolge davon zu Verlusten an Zeit und Geld im Pyrithandel führen.

Silberbergers Anspruch ging übrigens bedeutend darüber hinaus, meine Methode für Pyritanalyse zu diskreditieren; er wollte die Chlorbaryumfällung auch für alle anderen wissenschaftlichen und technischen Fälle durch seine Chlorstrontiummethode verdrängen. Das Interesse an der Entscheidung der von ihm aufgeworfenen Methode ist also ein außerordentlich weitreichendes.

Selbstverständlich war es in erster Linie eine Sache, die von mir herstammende Methode mit derjenigen von Silberberger zu vergleichen und, wenn dieser Vergleich günstig für die eistere ausfiel, sie öffentlich zu verteidigen. Wäre das Ergebnis anders ausgefallen, so durfte ich ebenso wenig schweigen, sowohl als Vertreter der Wissenschaft wie auch der Technologie, und mußte der Wahrheit in jedem Falle öffentlich die Ehre geben.

Ich habe nun in der Tat im Anfang des Jahres 1904 eine dahin zielende, eingehende Untersuchung angestellt, deren Ergebnisse in dieser Z. 1904, S. 913 und 949 mitgeteilt sind. Des Zusammenhangs wegen seien die Schlußfolgerungen jener Untersuchung hier nochmals aufgeführt; für alle Einzelheiten und für die Belege muß auf die eben erwähnte Mitteilung verwiesen werden. Diese Schlußfolgerungen lauten:

1. Die von mir angegebene Methode zur Bestimmung von Schwefel in Pyriten (Methode Lunge) gibt durchaus befriedigende Resultate, auch ohne Korrektion für die Fehler durch Mitreiben von Chlorbaryum in dem Niederschlag und durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in den Filtraten.

2. Die eben genannten Fehler sind an sich sehr gering und laufen zudem in entgegengesetzten Richtungen, so daß ihre Bestimmung für alle technischen und kommerziellen Zwecke unbedingt unerlässlich und selbst für wissenschaftliche Zwecke unnötig ist.

3. Der angeblich durch Einschluß von Sulfaten in dem Eisenhydroxyd begangene Fehler existiert überhaupt gar nicht, wenn die von mir gegebenen Vorschriften befolgt werden.

4. Die Methode von Silberberger gibt bei Abwesenheit von Eisen brauchbare Resultate, hat aber solche Unannehmlichkeiten, daß sie durchaus nicht empfohlen werden kann, nämlich trübes Durchgehen der Waschlösigkeit, äußerst langsames Filtrieren und unangenehmes Verhalten des Strontiumsulfats beim Glühen. Bei Gegenwart von Eisen, also bei der Pyritanalyse kommt hinzu das stets erfolgende Mitreiben von Eisenverbindungen bei der Fällung, die absolut nicht aus dem Strontiumsulfat herauszubringen sind und  $\frac{1}{2}$  bis fast  $\frac{1}{2}\%$  von dessen Gewicht ausmachen; ferner die damit jedenfalls zusammenhängende Schwierigkeit, beim Glühen des Niederschlags ein konstantes Gewicht zu erhalten. Hieraus folgen dann unzulässig große Abweichungen der Endresultate voneinander. Für die Pyritanalyse ist mithin diese, übrigens durch den großen Verbrauch an Alkohol teure, Methode unbedingt zu verwerfen, und auch als Schwefelsäurebestimmungsmethode überhaupt hat sie keinen Wert.

Hiernach war natürlich für mich, wie auch für diejenigen, welche meinen Behauptungen mehr als

denen eines bisher sonst noch unbekannten Chemikers trauen, die Frage endgültig entschieden; für uns ist Silberbergers Methode abgetan, und die meinige von neuem als richtig nachgewiesen. Aber ich glaubte mich schon gleich anfangs hierbei nicht beruhigen zu dürfen. Solange die Wiederlegung von Silberbergers Behauptungen nur aus meinem eigenen Laboratorium hervorgegangen war, mußte man besorgen, daß in irgend einem Streitfalle, der sonst, wie bisher gewöhnlich, durch Anwendung meiner Methode entschieden worden wäre, die eine der Parteien gegen diese als eine „bestrittene“ Einspruch erheben könnte, und die alten Schwierigkeiten durch Anwendung verschiedener Methoden auftauchen würden.

Eine wirklich endgültige und nach allen Seiten verbindliche Abklärung dieser, so große Wertsummen und chemische Interessen betreffenden Frage erschien in ganz hervorragendem Grade als eine der Aufgaben, zu deren Lösung die schon 1900 beim IV. Kongresse für angewandte Chemie in Paris eingesetzte und 1903 beim V. Kongresse bestätigte, erweiterte und fester organisierte Internationale Analysenkommision berufen ist. Ich hatte hierauf schon in den Berl. Berichten 1903 S. 3389 hingewiesen und habe dann die Überweisung dieser Frage an die Unterkommision IX veranlaßt, für die sich zur Mitwirkung die folgenden Mitglieder der Internationalen Analysenkommision bereit erklärt:

Baucke - Amsterdam, Chenesneau - Paris, Th. W. Fresenius - Wiesbaden, Freiherr v. Jüptner - Wien, v. Knorre - Charlottenburg, Lunge - Zürich, Manozzi - Mailand, Stead - Middlesborough, Wartha - Budapest. Die für Nordamerika designierten Herren lehnten wegen Zeitmangels ihre tätige Mitwirkung ab; statt des Herrn Th. W. Fresenius übernahm Prof. Hintz in Wiesbaden die Bearbeitung der Frage; Herr Stead übertrug die Sache zuerst an Herrn Dr. H. S. Pattinson in Newcastle-on-Tyne, stellte aber dann auch einige eigene Versuche an. Zum Vorsitzenden der Kommission war Herr Stead ausgesucht, der aber aus Gesundheitsrücksichten dieses Amt ablehnte und den Bericht erstatter um dessen Übernahme ersuchte. Ich wollte mich dem auch nicht entziehen, gerade weil ich selbst die betreffende Frage zur Diskussion gestellt hatte und um so mehr Beruf dazu fühlte, auch die mit dem Amte des Vorsitzenden verknüpfte besondere Mühe auf mich zu nehmen.

Ich richtete demnach am 10./3. 1904 ein Rundschreiben (in drei Sprachen) an die eben genannten Herren, in denen ich die Veranlassung zur Aufstellung der vorliegenden Frage wie oben erklärte. Ich führte an, daß ich diese selbst von neuem eingehend studiert habe. Die dabei erhaltenen Resultate führte ich damals absichtlich nicht an; die Veröffentlichung in dieser Z. erfolgte erst später, nämlich im Juli 1904. Ich zählte die von Silberberger meiner Methode vorgeworfenen Fehler auf, nämlich: 1. Zurückhaltung von Schwefel in dem gefällten und ausgewaschenen Eisenhydroxyd. 2. Okklusion von Chlorbaryum im Baryumsulfat. 3. Verlust an Baryumsulfat in den Waschwässern, ohne genügende Kompensation der Feh-

ler 2. und 3. Es solle festgestellt werden, ob Silberbergers Methode, nach der er im Pyrit 0,9% mehr Schwefel als nach meiner Methode fand, derartige Fehler nicht besitzt, und ob sie durch ihre Genauigkeit und Bequemlichkeit wirklich befreut sei, die Baryumsulfatfällung zu verdrängen. Ich erklärte mich endlich bereit, ein einheitliches Muster von Pyrit herzustellen und Teile desselben denjenigen Herren zu übermitteln, die sich an der praktischen Untersuchung der Frage beteiligen wollten.

Nachdem sämtliche oben genannten Herren ihre Bereitwilligkeit hierzu erklärt hatten, ließ ich eine größere Menge eines in meinen Händen befindlichen spanischen Pyrits fein pulvern, entnahm davon ein gut gemischtes Durchschnittsmuster von ca. 200 g und ließ dieses nunmehr im Achatmörser weiter bis zur Analysenfeinheit zerreiben, um die etwa bei neuer Zerkleinerung in verschiedenen Laboratorien auftretenden Ungleichmäßigkeiten zu vermeiden. Ich hob dies auch in dem Begleitschreiben vom 15./4. 1904 hervor, mit denen je ca. 10 g des so hergestellten „internationalen“ Pyritmusters an alle Beteiligten versandt wurde. Die letzte Durchmischung und Verteilung in die Versandtgefäß (Glasröhrchen mit sehr guten Korkstopfen verschlossen) wurde von mir eigenhändig vorgenommen.

Ich hatte es verabsäumt etwas darüber zu sagen, ob die Muster ohne weiteres untersucht oder vorher getrocknet werden sollten. Ich legte hierauf schon darum keinen Wert, weil das Muster bei der Absendung äußerst wenig Feuchtigkeit (0,11%) enthielt, und weil ich annahm, daß ohnehin die betreffenden Chemiker die Muster ungetrocknet auf Schwefel untersuchen und die Feuchtigkeit eventuell in einer besonderen Probe bestimmen würden, wie dies immer rätlich und in allen meinen Publikationen direkt vorgeschrieben ist (z. B. „Taschenbuch“ 3. Aufl. S. 140; „Untersuchungsmethoden“ 5. Aufl., I., 273), weil beim Trocknen durch Oxydation oder durch Verflüchtigung von Schwefel kleine Veränderungen vor sich gehen können, die vor allem bei einer grundlegenden Untersuchung der vorliegenden Art vermieden werden sollten. Nach den eingelaufenen Berichten scheint wenigstens die große Mehrzahl der Herren die Muster ohne vorherige Trocknung untersucht zu haben. Der Unterschied zwischen dem Gehalte der ungetrockneten und getrockneten Muster beträgt übrigens nur wenige Hundertstel und liegt schon innerhalb der Fehlergrenzen selbst in den Händen desselben Chemikers. Die einzige, durch einen Zufall entstandene Ausnahme wird sich unter Nr. IX zeigen.

Ich werde nun die mit dem „internationalen“ Pyritmuster an verschiedenen Orten erhaltenen Resultate in der Reihenfolge, wie die Berichte eingelaufen sind, anführen, nebst den von den betreffenden Chemikern dazu gemachten Bemerkungen.

### I. Zürich.

Wie begreiflich, wurde die Untersuchung im hiesigen Laboratorium (mit Assistenz von R. Stierlin) zuerst beendet, nämlich Mitte April 1904.

### Ergebnisse:

#### A) Lunges Methode.

Einwage	Erhalten BaSO <sub>4</sub>	Entsprechend S	% S		
				g	g
1. 0,5118	1,8026	0,2475	48,37		
2. 0,6090	2,1485	0,2951	48,45		
3. 0,4328	1,5260	0,2096	48,42		
				Mittel	48,41

Wassergehalt 0,11%; im trockenen Pyrit also 48,46. Reduktionsfaktor:  $1\text{BaSO}_4 = 0,1373 \text{ S}$  (nach Küsslers Logarithmischen Rechentafeln). Die Ausführung geschah genau nach den Anweisungen meines „Taschenbuches“, ohne Korrektion für mitgerissenes Chlorbaryum oder aufgelöst gebliebenes Baryumsulfat, was nach der oben erwähnten genauen Untersuchung (vgl. diese Z. 1904, 953) überflüssig erschien. Alle Eisenniederschläge wurden durch Schmelzen mit Soda auf Rückhalt von Sulfaten geprüft, aber nichts davon gefunden, auch nach längerem Stehen der mit Chlorbaryum versetzten Lösung.

Nachträglich wurden im Juni nochmals zwei Bestimmungen nach dieser Methode gemacht; Ergebnis: 48,37—48,45, Mittel 48,41 für den ungetrockneten Pyrit, also vollkommen identisch mit den Ergebnissen vom April. Die größten Abweichungen bei diesen 5 Bestimmungen wären also nur 0,08%.

#### B) Silberbergers Methode.

Einwage	SrSO <sub>4</sub>	S	% S.		
				g	g
1. 0,5736	1,5914	0,2777	48,42		
2. 0,6299	1,7466	0,3048	48,39		
3. 0,4971	1,3800	0,2408	48,45		
				Mittel	48,42

Reduktionsfaktor  $1\text{SrSO}_4 = 0,1745 \text{ S}$ .

Das Endresultat war also identisch mit der Methode A, aber nur durch zufällige Kompensation größerer Fehler. Die Strontiumsulfatniederschläge waren immer lachsfarben bis braun, also stark eisenhaltig; andererseits gelang es nie, ein klares Filtrat zu erhalten, wodurch ein Verlust entstehen mußte, trotz Anwendung der Filter von Schleicher & Schüll Nr. 590. Das Auswaschen dauerte 6—8 Stunden, gegenüber  $\frac{3}{4}$  Stunden bei Methode A. Schon dies, wie auch der große Alkoholverbrauch, wird die meisten Chemiker gegen diese Methode einnehmen.

### II. Budapest.

Ausgeführt von Prof. Dr. W a r t h a mit Assistenz von Privatdozent E. László. Bericht vom 30. April 1904.

#### A) Lunges Methode.

Einwage	BaSO <sub>4</sub>	Schwefel	% S		
				g	g
1. 0,3978	1,401	0,2475	48,37		
2. 0,4464	1,575	0,2951	48,45		
				Mittel	48,41

Äußerste Abweichungen, sowie Mittelwert bis auf die Hundertstel Prozent (natürlich dies nur zufällig) identisch mit I. A.

## B) Silberberger Methode.

Einwage	SrSO <sub>4</sub>	Schwefel
g	g	g
1. 0,3825	1,0635	48,55
2. 0,4642	1,291	48,56
	Mittel	48,555

Reduktionsfaktor  $1\text{ SrSO}_4 = 0,174\ 61\text{ S}$ . Gegenüber dem von mir auf Grund der Küsterischen Tafeln berechneten Faktor 0,1745 gibt dies nur die kleine praktisch völlig belanglose Abweichung von 0,03% im Schwefelgehalt. Dagegen bemerkt der Budapester Bericht, daß aus den von Silberberger publizierten Analysen sich viel zu hohe Reduktionsfaktoren für das Strontiumsulfat verrechnen lassen, nämlich: 0,176 37—0,17640—0,176 49. Nehmen wir das Mittel hiervon=0,176 42, so ist dieses gegenüber dem Faktor von Warthau um 0,0018, gegenüber dem meinigen um 0,0019 zu hoch, infolge eines augenscheinlichen Rechenfehlers. Infolge dieses merkwürdigen (auch von anderen Mitgliedern der Kommission bemerkten) Rechenfehlers hat also Silberberger über ein Prozent zuviel Schwefel (auf 100 Schwefel) angegeben, was auf dem von ihm untersuchten Pyrit 0,4% zu viel ausmacht! Weitere Bemerkungen des Budapester Berichtes:

1. Filtrieren und Auswaschen des Strontiumsulfatniederschlags geht gar nicht leicht von statthen.

2. Das geglühte Strontiumsulfat ist nie rein weiß und gibt an kochende Salzsäure stets Eisen ab.

## III. Wien.

Die Untersuchungen des Prof. H. v. Jüptner wurden in zwei verschiedenen Perioden ausgeführt. Laut Bericht vom 7./6. 1904 ergab ein Pyrit von Hruschau, analysiert a) nach der Methode von Lunge: 38,35—38,76%, b) nach Silberberger 38,39%, c) nach Küster 38,42—38,48% S; nach Bericht vom 7./7. 1904 gaben Analysen durch einen anderen Chemiker (Diplomkandidaten) nach a) 38,41%, nach b) 38,28%, nach c) 38,55% S. Diese Analysen hatten natürlich nur allgemein informatorischen Charakter. Wichtiger sind die Untersuchungen des „internationalen Pyritmusters“, wie es alle Kommissionsmitglieder empfingen. Laut Bericht vom 7./6. 1904 gab a) die Methode Lunge: 49,20—49,06%, also im Mittel 49,13% S., die Methode Silberberger 49,11%. Ein zweites Muster, das nicht völlig aufgeschlossen war, ergab nach Abfiltrieren Gangart und Teilung des Filtrats in mehreren Portionen nach Lunge: 48,89%, nach Silberberger 48,58—48,79%. Dazu wird bemerkt, daß die Prüfung des Ammoniakniederschlags auf Schwefelsäure bei der Lunge'schen Methode in allen Fällen ein negatives Resultat ergab, und daß das Strontiumsulfat bei Silberbergers Methode in allen Fällen von Eisen grau bis rötlich-grau gefärbt war.

Wegen des nach beiden Methoden auffällig hohen Resultates erhielt H. v. Jüptner noch eine zweite Sendung des „internationalen“ Pyritmusters, das nach der Lunge'schen Methode

wiederum 49,04—49,28%, im Mittel 49,16% Schwefel ergab.

Der Reduktionsfaktor für BaSO<sub>4</sub> auf S läßt sich aus den genaueren Angaben errechnen; er ist =0,137 33, also so gut wie identisch mit dem von Küster (0,1373). Der Faktor für Umrechnung SrSO<sub>4</sub> berechnet sich aus den v. Jüptner-schen Zahlen=0,1745, ist also der richtige.

## IV. Amsterdam.

Herr Baucke berichtet, daß das „internationale Muster“ ihm ergeben habe:

a) nach Methode Lunge, ohne Korrektur für Rückhalt von Schwefel im Ammoniakniederschlag als Mittel von 3 Proben 48,77%. Die Eisen-niederschläge enthielten aber stets etwas Schwefel, und durch Korrektion dafür kam der Gehalt auf 49,10%. b) Nach Küster erhielt er 49,17%. c) nach Silberberger 48,91%. Die Strontiumniederschläge waren schwach rosarot gefärbt. Das Auswaschen ist sehr zeitraubend und die Methode durch den großen Alkoholverbrauch viel zu kostspielig. Bei Wiederholung der Analysen nach Lunge im Königl. Artillerielaboratorium in Amsterdam erhielt man sulfatfreie Ammoniakniederschläge; der Schwefelgehalt wurde dort=48,91 bis 49,03, also im Mittel 48,97% gefunden.

## V. Paris.

Prof. Chesneau berichtete am 16./6. 1904 über folgende mit dem „internationalen Pyritmuster“ angestellte Versuche.

a) Methode Lunge 48,58% S. b) Methode Silberberger 48,82% S.

Als Umrechnungskoeffizienten wurden die den internationalen Atomgewichten (1904) entsprechenden 13,732 für BaSO<sub>4</sub> und 17,456 für SrSO<sub>4</sub> angewendet.

Das Auswaschen des Strontiumsulfats erfordert viel mehr Zeit als das des Baryumsulfats.

Am 30./11. 1904 berichtete Herr Chesneau, daß er eigenhändig nochmals je zwei Bestimmungen nach Lunge und nach Silberberger gemacht habe; die ersten ergaben 48,43—48,42%, die letzteren 47,69—48,10%. Das Mittel aller drei Bestimmungen ist für die Methode Lunge 48,48%, mit Abweichungen von +0,10 und -0,06; für Silberberger 48,20%. Abweichungen +0,62 und -0,51. Das langwierige Filtrieren, das trübe Durchgehen kolloidaler Lösungen, nachdem das überschüssige SrCl<sub>2</sub> entfernt ist, und der Eisengehalt des SrSO<sub>4</sub> machen die Methode Silberberger unannehmbar.

## VI. Mailand.

Prof. Luigi Gabba berichtete am 25./6. 1904 über 28 Schwefelbestimmungen in Schwefelsäure und Pyriten, die auf seine Veranlassung von Dr. Turco und Dr. Menin zur Vergleichung der Methoden von Lunge und von Silberberger ausgeführt worden sind. Die Einzelheiten der Bestimmungen sind nicht angeführt, nur folgende Schlüsse:

1. In allen Fällen hat die Methode Lunge ausgezeichnet übereinstimmende Resultate ergeben.

2. Die Methode Silberberger gibt bei Anwendung einer gesättigten alkoholischen Lösung von Strontiumchlorid sehr langsam filtrierende Niederschläge und sich stets trübende Filtrate. Die Resultate sind um 0,30% höher als bei Lunge.

3. Eine 10%ige Lösung von  $\text{SrCl}_2$  in einem Gemisch von 10 T. Alkohol und 90 T. Wasser gibt schnellere Filtration und klare Filtrate, aber die Resultate sind 0,30% niedriger als bei Lunge.

4. Eine 10%ige wässrige Lösung von Strontiumchlorid gibt 1,5% weniger als bei Lunge.

5. Die Methode von Silberberger stellt keinen Fortschritt über diejenige von Lunge dar.

Am 12./1. 1905 berichtete auch Herr Prof. Menozzi in Mailand über seine mit dem internationalen Pyritmuster angestellten Versuche. Er kommt zu dem Schluß, daß man zur Bestimmung des verwertbaren Schwefels in Pyriten bei industriellen Analysen ausschließlich die Lunge-sche Methode anwenden solle. Diejenige von Silberberger gebe zuweilen auch genaue Resultate, habe aber folgende Nachteile: 1. Die Fällung des Strontiumsulfats variiert merklich mit der Konzentration des Chlorstrontiums und der zu fällenden Lösung, besonders wenn das Eisen nicht abgeschieden ist. 2. Filtration und Waschung dauern viel länger und geben nicht immer klare Filtrate. 3. Das Strontiumsulfat ist nicht immer rein und enthält namentlich merkliche Mengen von Eisen. 4. Die Methode wird durch den großen Alkoholverbrauch zu teuer.

Der einzige gegen die Lunge-sche Methode in Betracht kommende Einwand ist der, daß das Eisenhydroxyd etwas Sulfate zurückhalten kann. Dies tritt nicht ein, wenn man lange genug wäscht, doch bekommt man dann zu viel Waschwässer, so daß man eindampfen muß. Dies wird durch eine von Menozzis Assistent G. Appiani seit mehreren Jahren angewendete kleine Abänderung der Lunge-schen Methode vermieden, die auch der Küster-schen Methode vorzuziehen ist, bei der oft ein so feiner Niederschlag entsteht, daß er sogar durch Schleicher & Schüller-sche Filter Nr. 590 durchgeht. Diese Methode ist folgende:

Man verwendet 1 g Pyrit; die Aufschließung wird ganz nach Lunge ausgeführt, aber bei der Fällung des Eisens verfährt man wie folgt. Man setzt Ammoniak in geringem Überschusse zu, filtriert in einen tarierten 250 ccm-Kolben, wäscht mit siedendem Wasser bis fast auf 250 ccm, füllt nach dem Erkalten bis auf 250 ccm auf, löst das Eisenhydroxyd in einem anderen tarierten 250 ccm-Kolben in ein wenig Salzsäure, verdünnt, fällt nochmals mit Ammoniak und bringt das Volumen in dem Kolben auf 250 ccm. Man entnimmt nun je 100 ccm sowohl aus dem ersten, wie aus dem zweiten Kolben (aus dem zweiten durch ein Filter), säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum in der Siedehitze in bekannter Art. Der Niederschlag wird nach zwei- oder dreimaligem Dekantieren mit warmer, verd. Salzsäure digeriert und dann auf das Filter gebracht.

Wenn man so verfährt, ist das Baryumsulfat frei von Chlorbaryum, die Schwefelbestimmung er-

gab in zwei Proben: 48,76 und 48,64%, im Mittel also 48,70% (a). Wenn man die Digestion mit verd. Salzsäure unterläßt, bleibt etwas Chlorbaryum bei dem Sulfat, und das Resultat wird zu hoch, nämlich 48,92% (b).

Bei zwei Versuchen, bei denen das Eisen nicht abgeschieden wurde, gab die Fällung mit Chlorbaryum 48,34% (c), diejenige mit Chlorstrontium 49,10% (d). Das Strontiumsulfat enthält Eisen. Ein Versuch nach Silberberger, aber mit Abscheidung des Eisens, gab 48,86% (e).

Es wurden auch zwei Analysen nach der trockenen Aufschließungsmethode von Fresenius gemacht, wobei bekanntlich nicht nur der nutzbare, sondern der Gesamtschwefel erhalten wird. Hier ergab die Chlorbaryumfällung 49,54%, die Chlorstrontiumfällung 49,20%. Diese Methode kommt natürlich für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht und kann nicht an die Stelle der Lunge-schen treten.

Zu diesem Berichte muß ich als Berichterstatter folgende Bemerkungen machen. Die von Appiani angewendete Wiederauflösung des Eisenhydroxyds und nochmalige Fällung ist schon von verschiedenen anderen Chemikern angewendet worden. Sie ist gewiß nützlich, solange man keine größere Übung in der Lunge-schen Methode hat, ist aber ganz überflüssig, wenn man den von mir selbst empfohlenen und von Pattinson genauer präzisierten genügenden Überschuß von Ammoniak anwendet. Alsdann wird auch das Gesamtvolume der Flüssigkeit höchstens 400 ccm nicht überschreiten, so daß kein Eindampfen nötig ist.

Die maßgebenden Resultate Menozzis (mit a) bezeichnet) stimmen vollständig mit dem in Wiesbaden und Charlottenburg erhaltenen überein und entfernen sich nur um 0,2—0,3% von den in Zürich, Budapest, Paris, Newcastle und Middlesbrough erhaltenen. Die etwas höheren Resultate sub b) (die mit denen aus Amsterdam und Wien näher stimmen) werden von Menozzi selbst als nicht maßgebend erachtet, weil das Baryumsulfat hierbei Chlorid enthält; daß dies bei genauer Befolgung der von mir und Pattinson aufgestellten Vorschriften nicht eintritt, auch ohne die von Menozzi angewendete spätere Digestion mit verd. Salzsäure, ist oben nachgewiesen worden. Daß die Versuche c) (ohne Abscheidung von Eisen), d) und e) (Versuche von Silberberger) nicht maßgebend sind, versteht sich von selbst.

## VII. Wiesbaden.

Prof. Dr. E. Hintz berichtete am 12./7. 1904 als Resultate der Analyse des internationalen Pyritmusters:

a) Methode Lunge 48,71—48,87 = Mittel 48,79%. b) Methode Silberberger 48,70 bis 48,73 = Mittel 48,72%.

Die Methode Silberberger ist nicht angenehm; das Auswaschen des Strontiumsulfats geht langsam vor sich, die letzten Anteile des Niederschlags lassen sich nur schwer aufs Filter bringen, und der Waschalkohol zeigt zuletzt schwaches Opalieren. Filtrat und Waschflüssigkeit gaben nach

dem Verdampfen des Alkohols mit Chlorbaryum eine schwache Trübung. Das Strontiumsulfat war nicht frei von Eisen. Bei der Methode Lunge gab das Filtrat nebst Waschwasser beim Eindampfen zur Trockne neben etwas Kieselsäure nur eine minimale Menge von Baryumsulfat. Der ausgewaschene Eisen niederschlag gab bei der Prüfung auf Schwefelsäure 0,9 bzw. 1,4 mg Baryumsulfat; das gewogene Baryumsulfat zeigte bei der Reinigung eine Abnahme von 0,8 mg (also fast vollständige Kompensation dieser kleinen, ca. 0,02% S im Pyrit repräsentierenden Fehler). Die gute Übereinstimmung der Methode Silberberger mit der Methode Lunge ist dem Umstände zuzuschreiben, daß bei der Methode Silberberger verschiedene Fehlerquellen einander kompensieren.

Wie mir in weiterer Korrespondenz von Prof. Hintz mitgeteilt wurde, ist bei Ausführung obiger Versuche der Chlorbaryumzusatz in der Weise erfolgt, daß die zur Fällung bereite, zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit einer auf 200 ccm verdünnten, fast siedenden Chlorbaryumlösung rasch in einem Akt, also nicht in dünnem Strahle oder tropfenweise, gefällt wurde. Der bei der Fällung zur Anwendung gebrachte Chlorbaryumüberschuß entsprach rund  $\frac{1}{4}$  der theoretisch notwendigen Menge.

Zu dieser Arbeitsweise ist, wie mir mitgeteilt wird, bereits vor Jahren übergegangen worden, weil von E. Hintz und H. Weber ausgeführte theoretische Versuche mit Lösungen von genau bekannten Schwefelsäuregehalt ergeben hatten, daß bei einem derartigen Arbeiten der Theorie am nächsten kommende Resultate erhalten wurden.

Die Belege sollen an anderer Stelle demnächst veröffentlicht werden.

Außerdem teilt mir Prof. Hintz mit, daß er zur Prüfung des Eisenhydroxydniederschlags diesen wieder in Salzsäure auflöst, mit Ammoniak aussäßt, das Filtrat bis zur Verjagung des meisten Ammoniaks erhitzt, mit Salzsäure ansäuert und Chlorbaryum zusetzt.

### VIII. Charlottenburg.

Am 25./10. 1904 berichtete Prof. G. v. Knorre, daß er bei zwei Bestimmungen des Schwefels in dem internationalen Muster von Pyrit darin 48,68—48,56, im Mittel also 48,62% Schwefel gefunden habe. Die Eisen niederschläge sind vollständig schwefelsäurefrei, was auch nach weiteren Kontrollversuchen immer eintritt, wenn man mit überschüssigem Ammoniak 10 Minuten in der Wärme digeriert, während bei sofortiger Filtration kleine Mengen von basischem Ferrisulfat in den Eisen niederschlag eingehen.

Bezüglich der Okklusion von  $\text{BaCl}_2$  im  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlage und der Verluste an  $\text{BaSO}_4$  durch dessen Löslichkeit in den Waschwässern schließt v. Knorre sich meiner Ansicht an, daß für alle technischen und die meisten wissenschaftlichen Zwecke die Anbringung dieser kleinen, im entgegengesetzten Sinne laufenden Korrekturen gänzlich überflüssig sei.

Die Untersuchung von Ferriammoniumsulfat nach der Methode von Lunge und der von Wolff Müller-Raschig (Fällung des Benzidinsulfats) ergab genau das gleiche Resultat (vgl.

die später publizierte Arbeit v. Knorre in „Chem. Ind.“ 1905, 2 ff.).

Untersuchungen des internationalen Musters nach Silberbergers Methode unter genauer Einhaltung aller seiner Vorschriften gaben 48,49 Schwefel. v. Knorre würde diese Methode nie anwenden, denn 1. gehen die alkoholischen Waschflüssigkeiten leicht trüb durch das Filter. 2. geht die Filtration ungemein langsam von statten; 3. sieht der Strontiumsulfatniederschlag schmutzig aus und gibt nach dem Glühen niemals sofort Gewichtskonstanz; 4. macht der erhebliche Alkoholverbrauch das Verfahren ziemlich teuer; 5. muß man mit dem Zusatz der Salzsäure sehr vorsichtig sein, weil sonst ganz merkliche Mengen von  $\text{SrSO}_4$  in Lösung gehen.

v. Knorre schließt, daß die Fällung als Baryumsulfat stets die Normalmethode für Schwefelsäurebestimmung bleiben wird.

### IX. Newcastle-on-Tyne.

Herr Stead in Middlesbrough-on-Tees, Teilhaber der Firma Pattinson & Stead in Middlesbrough, hatte die Untersuchung des Pyritmusters seinem Freunde Dr. H. S. Pattinson in Newcastle übertragen, der, wie sein Vater, John Pattinson, große Erfahrung in dieser Richtung besaß. Dr. Pattinson hat, wie wir sehen werden, sich der vorliegenden Aufgabe mit großem Eifer gewidmet und mit dem Erfolge, daß für die Methode von Lunge in einigen Einzelheiten noch genauere Regeln als bisher aufgestellt werden können. Er übersandte mir seinen ausführlichen Bericht am 16./10. 1904 mit dem Ersuchen, seine Versuche nachzuprüfen, was ich natürlich mit Freuden zusagte. Leider erhielt ich kurze Zeit darauf die Nachricht von dem Hinscheiden dieses vortrefflichen Mannes und sorgfältigen Chemikers. Ich habe es aber umso mehr als eine Ehrenpflicht angesehen, die gewünschte Nachprüfung seiner Versuche durchzuführen. Ich konnte sie als vollständig richtig bestätigen, wie wir weiter unten sehen werden.

Zunächst gebe ich einen alles Wesentliche enthaltenden Auszug aus dem Berichte von H. S. Pattinson.

Er hatte das „internationale“ Muster über Middlesbrough ziemlich verspätet erhalten, und zwar in einer mit Metalldeckel versehenen, augenscheinlich nicht luftdicht geschlossenen Röhre. Die Feuchtigkeitsbestimmung ergab den abnormalen Gehalt von 3,065%; dies und der Geschmack nach Eisenvitriol zeigten, daß schon eine Oxydation eingetreten war. Dies machte nichts aus für die Vergleichung der beiden fraglichen Methoden und die Feststellung der genaueren Bedingungen zur Vermeidung von Irrtümern, aber eine Vergleichung mit den anderweitigen Untersuchungen des „internationalen“ Musters war dabei nicht statthaft. Um auch diese zu ermöglichen, erbat und erhielt Pattinson von mir eine frische Menge des „internationalen“ Musters, das dreimal unter Bestimmung aller Fehlerquellen untersucht wurde, und zwar nach den bei der vorhergegangenen Untersuchung für die Methode Lunge festgestellten Regeln. Ich führe diesen Teil seiner Arbeit zunächst an, weil die Ver-

gleichung mit den anderseits erhaltenen Resultaten nur bei diesem Muster geschehen kann.

Das frühere Muster, welches immerhin schon hier längere Zeit in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt worden war und Herrn P a t t i n s o n in einem mit gut schließendem Korke verschlossenen Röhrchen übersandt wurde, zeigte beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz 0,748%. Feuchtigkeit (die unserigen im Oktober 1904 nur 0,13). Die Analysen wurden nach Vorschrift mit dem nicht getrockneten Muster angestellt. Neben der Hauptbestimmung, d. h. des nach Vorschrift gefällten Baryumsulfats (a), wurden folgende Korrektionsbestimmungen vorgenommen: Schwefelsäuregehalt der Reagenzien (einschließlich der bei der Prüfung des Baryumsulfats verwendeten Soda b); anscheinender (in Wirklichkeit durch die Soda b verursachter) Rückhalt an Sulfat im Eisenniederschlage = c; Baryumsulfat in Lösung geblieben = d; Chlorbaryum vom Baryumsulfat mitgerissen = e. Um ein absolut richtiges Resultat = f zu erhalten, muß natürlich der Betrag b + e von a abgezogen; c + d muß dazu addiert werden. Die Zahlen lauten:

	I.	II.	III.
Einwage . . . . .	0,5037	0,5000	0,5002
a) BaSO <sub>4</sub> direkt gewogen	1,7600	1,7470	1,7490
b) BaSO <sub>4</sub> aus den Reagenzien . . . . .	0,0013	0,0013	0,0013
	1,7587	1,7457	1,7477
Entsprechender Proz.-Gehalt an Schwefel (Reduktionsfaktor 0,137 325) . . . . .	47,95	47,95	47,98
c) BaSO <sub>4</sub> aus dem Eisen-niederschlag . . . . .	0,0006	0,0010	0
d) BaSO <sub>4</sub> aus den Filtraten . . . . .	0,0015	0,0020	0,0017
Abzug für Reagenzien (b) . . . . .	0,0015	0,0014	0,0014
Total zuzuzählen . . . . .	0,0006	0,0016	0,0003
e) Abzuziehen für BaCl <sub>2</sub> . . . . .	0,0002	0,0005	0,0003
f) Netto zuzuzählen . . . . .	0,0004	0,0011	0
Korrigiertes Gewicht des BaSO <sub>4</sub> . . . . .	1,7591	1,7468	1,7477
Korrigierter Schwefelgehalt im feuchten Pyrit . . . . .	47,97		
Durchschnitt der 3 Proben Berechnet auf trockenen Pyrit . . . . .	48,33	ccm	ccm
Gesamtvolumen der Filtrate . . . . .	320	350	350
Zeit des Auswaschens ca. 45 Min.			

Hieraus erhellt, daß alle die unter c, d und e angeführten Korrekturen ganz unnötig sind, denn sie verändern das Endresultat gegenüber dem unkorrigierten nur um 0,01, 0,03 und 0%. Auch die Bestimmung des in den Reagenzien (den Aufschlußsäuren und dem Ammoniak) enthaltenen Schwefelsäure kann für alle technischen Zwecke unterbleiben, wenn man die Reagenzien qualitativ geprüft und genügend rein befunden hat. Eine Unterlassung dieser Bestimmung würde im vorliegendem Falle das Endresultat nur um 0,06% verändert haben (nach oben).

Das Resultat dieser Untersuchung von frischem Pyrit stimmt also, wie wir sehen, mit den in Zürich

und Budapest erhaltenen so genau, wie man es erwarten kann.

Die Untersuchung des augenscheinlich durch feuchte Aufbewahrung veränderten Musters, welche den größeren Teil der Arbeit von P a t t i n s o n ausmachte, kann natürlich nicht zur Vergleichung mit den anderweitigen Untersuchungen von frischem Pyrit dienen, soll aber doch eingehend beschrieben werden, erstens weil dabei eine Vergleichung der Methoden von L u n g e und S i l b e r - b e r g e r angestellt wurde, zweitens weil hierbei P a t t i n s o n zu Vorschlägen für genauere Feststellung der Regeln zur Ausführung des I. u n g e - schen Verfahrens kam, die einen unleugbaren Vorteil für die Erzielung gleichförmiger Resultate bewirken.

Die Schwefelbestimmung in diesem Muster wurde nach dem in meinen „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ 4. Aufl. (1899) S. 244 gegebenen Regeln ausgeführt und ergab zunächst:

	I.	II.
	g	g
Einwage . . . . .	0,5008	0,5004
Gewicht des BaSO <sub>4</sub> (unkorrigiert)	1,7430	1,7440
Abzug für den in den Reagenzien enthaltenen S (c) . . . . .	0,0010	0,0010
	1,7420	1,7430
Prozent Schwefel (a) . . . . .	47,77	47,83
Mittel . . . . .		47,80
K o r r e k t u r e n :		
Zu a d d i e r e n für BaSO <sub>4</sub> entsprechend dem im Eisenniederschlag zurückgehaltenen Sulfat (d) . . . . .	0,0003	0
Für BaSO <sub>4</sub> durch Abdampfen der Filtrate zur Trockne erhalten(e) . . . . .	0,0020	0,0020
Für BaSO <sub>4</sub> erhalten nach Vertreibung des Ammoniumchlorids zum Glühen (f) . . . . .	0,0010	0,0010
	0,0033	0,0030
Abzüglich des aus den Reagenzien gewonnenen BaSO <sub>4</sub> (g) . . . . .	0,0030	0,0030
Verbleibt . . . . .	0,0003	0
Abzuziehen für BaCl <sub>2</sub> im BaSO <sub>4</sub> (h) . . . . .	0,0006	0,0003
Netto Abzug . . . . .	0,0003	0,0003
Korrigierter Betrag des BaSO <sub>4</sub> . . . . .	1,7417	1,7427
Prozent Schwefel (b) . . . . .	47,76	47,82
Unterschied zwischen dem Prozentgehalt (a) und (b) . . . . .	-0,01	-0,01

B e m e r k u n g e n : Die Eisenhydroxydniederschläge wurden auf Sulfate durch Schmelzen mit 4 g Soda im Muffelofen untersucht, was im Falle I. 0,0018, im Falle II. 0,0015 g BaSO<sub>4</sub> ergab. Da aber 4 g Soda für sich allein 0,0015 g BaSO<sub>4</sub> ergab, so verbleiben als im Eisenniederschlag zurückgehalten nur die unter (d) gegebenen Zahlen 0,0003 und 0, also verschwindend kleine Beträge.

Die Soda ergab mit Silbernitrat per g: 0,0005 g AgCl = 0,0004 BaCl<sub>2</sub>. Da zur Prüfung des Baryumsulfatniederschlags auf mitgerissenes Chlorbaryum durch Schmelzen mit Soda 1 g Soda verwendet wurde, so wurden diese 0,0004 g vorweg abgezogen, und es hinterblieben noch die sehr kleinen Beträge (h) als Abzug für mitgerissenes Chlorbaryum.

Was die Korrektion für das aus den Reagenzien (Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Wasser) zu erhaltende Baryumsulfat betrifft, so erhält man im ganzen 0,0040 g BaSO<sub>4</sub>, und zwar 0,0010 bis zu dem Stadium, wo der Hauptniederschlag von BaSO<sub>4</sub> fiel (c), dann 0,0020 g beim Verdampfen der Filtrate zur Trockne (e) und weitere 0,0010 g beim Glühen zur Austreibung des Ammoniumsalzes (f). Wenn man völlig schwefelsäurefreie Reagenzien anwenden könnte, die freilich kaum zu beschaffen sind, so würde bei Anwendung eines Überschusses von 5 ccm Ammoniak und 1 ccm Salzsäure das in 350 ccm Filtrat gelöst bleibende BaSO<sub>4</sub> nicht den Betrag von 0,0030 g = 0,08% S auf 1/2 g Pyrit überschreiten.

Wie besondere Versuche gezeigt haben, wird die Löslichkeit des BaSO<sub>4</sub> durch die Gegenwart des Ammoniumchlorids in den bei der Lunge geschen Methoden angewendeten Verhältnissen nicht im merklichen Maße befördert.

Weiter ist zu bemerken, daß die in Lösung bleibenden 0,0030 g BaSO<sub>4</sub> durch den bei sogenannten „chemischen reinen“ Reagenzien dennoch vorhandenen Gehalt an Sulfaten so gut wie vollständig kompensiert werden, so daß die betreffenden kleinen Fehler (0,06—0,08%), da sie einander entgegengesetzt sind, ganz verschwinden.

Zwei andere Fehlerquellen spielen keine erhebliche Rolle in diesem Falle, während sie bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefel schon störend einwirken können, nämlich der bei Anwendung neuer Kautschukstopfen in den Spritzflaschen in das destillierte Wasser gelangende Schwefel und ein öfters in käuflichem Chlorbaryum auftretenden Gehalt an löslichen Schwefelbaryumverbindungen.

Pattinson hält dafür, daß in den von mir für die Ausführung meiner Methode gegebenen Vorschriften zwei Punkte nicht genau genug präzisiert seien und bestimmter hingestellt werden sollten, nämlich der Überschuß von Ammoniak beim Ausfällen des Eisenhydroxyds und der Überschuß von Salzsäure beim Ansäuern des ammoniakalischen Filtrats vor Zusatz des Chlorbaryums.

Der erste Punkt, also der Überschuß von Ammoniak beim Ausfällen des Eisenhydroxyds, ist darum recht wichtig, weil hiervon es abhängt, ob die Mitfällung von unlöslichem, basischem Ferrisulfat vermieden wird. Es kommt auch auf die Temperatur und die Zeitdauer der Erwärmung an, weil nur bei günstiger physikalischer Beschaffenheit der Niederschlag das Auswaschen desselben mit mäßigen Wassermengen möglich ist. In meinen verschiedenen Beschreibungen habe ich diese Bedingungen stets berücksichtigt, in den früheren schreibe ich einen entschiedenen, doch nicht allzu großen Überschuß vor. In der vorletzten Auflage der Chem. techn. Untersuch. 1899, I, 245; sage ich: „das Filtrat mit den Waschwässern wird mit Ammoniak in nicht zu großem Überschusse versetzt und die Flüssigkeit 10—15 Minuten auf 60 bis 70° erwärmt, aber nicht zum Kochen erhitzt; sie muß noch immer stark nach NH<sub>3</sub> riechen (andernfalls enthält der Niederschlag etwas ba-

sisches Ferrisulfat)“. In der letzten Auflage (1904) ist auf S. 274 genau dieselbe Vorschrift wiederholt.

Treadwell (Quant. Anal. 2. Aufl. S. 282) schreibt ausdrücklich vor, die kalte Lösung mit Ammoniak zu versetzen und dann unter Unrühren zum Kochen zu erhitzen, in diesem Falle entsteht kein basisches Sulfat, wie es beim Kochen schwach saurer Lösungen eintreten würde. Verfährt man aber wie oben, so findet man (außer in Gegenwart erheblicher Mengen von Kupfer) nie Sulfate im ausgewaschenen Niederschlag.

Pattinson sagt nun, daß doch in den Händen anderer Chemiker die Niederschläge nicht immer frei von Sulfat sind. Die hier wiedergegebenen Berichte zeigen so wie meine Angaben dieser Z. 1904, 949, daß dies allerdings bei geübten Chemikern nur selten eintritt, aber doch nicht ganz ausgeschlossen ist. Den Grund hiervon sieht Pattinson vermutlich richtigerweise darin, daß manchmal zu wenig Ammoniak im Überschuß angewendet wird, indem der eine dem Geruche nach etwas für einen großen Überschuß erklärt, was für die Nase des anderen ein geringer Überschuß ist. Er hielt es daher für erforderlich, diesen Gegenstand quantitativ festzulegen, und stellte zu diesem Zwecke eine besondere Versuchsreihe an, aus der er folgende Schlüsse zog.

1. Wenn man nach genauer Neutralisation der Eisenlösung noch 0,5 ccm Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,88) zusetzt, so kann der Niederschlag ganz erhebliche Mengen von basischem Sulfat enthalten, auch wenn man in der Kälte niederschlägt.

2. Die Tendenz zur Bildung von basischem Sulfat steigt mit der Temperatur, so daß beim Siedepunkt bei Überschuß von 3 ccm Ammoniakflüssigkeit ebenso viel Sulfat im Niederschlage bleibt, wie bei kalter Fällung bei 0,5 ccm Überschuß.

3. Das basische Sulfat nimmt in dem Verhältnisse ab, wie der Überschuß von NH<sub>3</sub> zunimmt. Bei einem Überschuß von 5 ccm Ammoniakflüssigkeit ist der kalt erzeugte Niederschlag ganz sulfatfrei, und auch beim Kochen bleibt dann nur so viel Sulfat darin, als einem Schwefelgehalte von 0,05% bei Anwendung von 0,5 g Pyrit entspricht.

4. Beim Siedepunkt reagiert das Ferrihydrat auf Ammoniumsulfat unter Bildung von basischem Sulfat. Daher soll man nicht bis zum Kochen erhitzen, um den Verlust von Ammoniak zu vermeiden und obigen Fehler zu vermeiden.

5. Um einen sulfatreien Niederschlag zu erzielen und auch die Filtration rasch zu bewerkstelligen und das Volumen der Flüssigkeit möglichst zu verringern, empfiehlt es sich, nicht weniger als 5% Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen.

In der Praxis erwärmt er die Lösung zuerst auf 70°, setzt das Ammoniak zu, läßt dann 10 Minuten stehen und filtriert durch ein 10 ccm Filter von Schleicher & Schüll Nr. 590. Indem dann die von mir für das Auswaschen gegebenen Regeln befolgt werden, kommt er auf 320—330 ccm Flüssigkeit, ausnahmsweise auf 400—450 ccm, wobei man auch noch nicht einzudampfen braucht. Das Auswaschen dauert 1/2—1 Stunde.

(Ich will schon hier bemerken, daß die hier angestellten Kontrollversuche Pattinsons Regeln bestätigt haben.)

Der andere Punkt betrifft den nach Neutralisation des ammoniakalischen Filtrats vor der Fällung mit Chlorbaryum anzuwendenden Überschuß von Salzsäure. Dieser wirkt erstens auf den physikalischen Charakter des Niederschlags und zweitens auf die Okklusion von  $\text{BaCl}_2$ , die allerdings vielleicht auch durch die Schnelligkeit des Zusatzes beeinflußt wird, doch macht es keinen Unterschied, ob man das Chlorbaryum in 2 oder 5 Minuten zufüllen läßt.

Die von Pattinson angestellte Versuchsreihe zeigte, daß bei Niederschlägen von etwa 1,75 g  $\text{BaSO}_4$ , wie sie an 0,5 g Pyrit entstehen, das Ammoniumchlorid keinen merklichen Einfluß hat. Wenn aber weniger als 0,17 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,17 auf 100 ccm Flüssigkeit vorhanden ist (also weniger als 0,5 ccm auf 300 ccm), so enthält der Niederschlag eine zu große Menge von  $\text{BaCl}_2$ , ist auch sehr fein und setzt sich langsam ab. Bei ca.  $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{3}$  ccm Salzsäure auf 100 ccm Flüssigkeit, d. h. 1 ccm auf 300—400 ccm, bleibt ganz wenig  $\text{BaCl}_2$  im Niederschlag (0,0003 bis 0,0004 g), der Niederschlag ist dicht und setzt sich schnell ab. Einmal wurde  $\frac{2}{3}$  ccm Salzsäure auf 100 ccm zugesetzt, wobei der Niederschlag sich sehr gut setzte, aber 0,0020 g  $\text{BaCl}_2$  zurückhielt. Pattinson empfiehlt daher folgende genauere Präzisierung der Vorschriften für die Lunge-sche Methode:

Man fällt das Eisen bei  $70^\circ$  mit einem Überschuß von 5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,88 spez. Gew., läßt 10 Minuten stehen, filtriert, wäscht nach Lungen's Regeln aus, wobei man auf 300 bis höchstens 400 ccm Flüssigkeit kommt, neutralisiert das Filtrat mittels Methylorange durch Salzsäure, fügt 1 ccm Salzsäure von 1,17 ccm hinzu und fällt in der Siedehitze wie gewöhnlich. Eine Korrektion für das im Eisenniederschlag zurückgehaltene Sulfat, für das in Lösung bleibende  $\text{BaSO}_4$  und für  $\text{BaCl}_2$  im  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlage ist nicht nötig, und diese zeitraubende Operation kann wegbleiben.

Bei Anwendung dieser Regeln erhielt er, wie wir oben gesehen haben, für den etwas oxyderten Pyrit einen Schwefelgehalt von im Mittel 47,80%.

Dasselbe Muster untersuchte er nun auch dreimal nach Silberbergers Methode, wozu zwei Portionen zugleich mit denen für Lungen's Methode Nr. III etwas später abgewogen wurden. Er stellte sich eine kalt gesättigte Lösung von barytfreiem Chlorstrontium in ca. 80% Alkohol her, die etwa 9,25%  $\text{SrCl}_2$ , 6H<sub>2</sub>O oder 5,5%  $\text{SrCl}_2$  enthielt. Die Behandlung des Pyrits und der daraus erhaltenen Lösung geschah genau nach Silberbergers Vorschriften. Die Filtration dauerte 8 Stunden. Die Filtrate waren zuerst ganz klar, trübten sich aber nach einigen Stunden, was auch nach Stehen über Nacht verblieb. Beim Filtrieren durch ein kleines Filter ging die Flüssigkeit immer noch etwas trüb hindurch, sie wurde eingedampft, mit heißem, saurem Wasser aufgenommen, mit

$\text{BaCl}_2$  gefüllt und das erhaltene  $\text{BaSO}_4$  in  $\text{SrSO}_4$  umgewandelt.

Im ganzen wurden für jede Bestimmung 525 bis 600 ccm Alkohol gebraucht. Außer den 8 Stunden zur Filtration des Hauptniederschlags brauchte man 11 Stunden zur Filtration und Waschung der kleinen aus den Filtraten sich abscheidenden Mengen.

Die Hauptniederschläge von Strontiumsulfat waren anfangs stets ganz weiß, wurden aber beim Erhitzen hellgrau. Erst nach viermaligem Erhitzen, anfangs auf  $800^\circ$ , dann auf  $900$ — $1000^\circ$  blieb das Gewicht bei auf 0,5 mg konstant. Beim Schmelzen mit Soda und Prüfung mit Silbernitrat zeigten sie ganz unbedeutende Chlorgehalte; dabei wurde dann auch der Eisengehalt der Niederschläge bestimmt.

Der Schwefelgehalt der Reagenzien wurde durch Kontrollversuche bestimmt. Als Reduktionsfaktor wurde der aus den internationalen Atomgewichten abgeleitete = 0,174 56 benutzt. Pattinson macht dieselbe Bemerkung wie die übrigen Beobachter über den ganz unrichtigen aus Silberbergers Zahlen abzuleitenden Reduktionsfaktor.

Es stellten sich nun folgende Ergebnisse heraus:

	I.	II.	III.
Einwage von Pyrit . . .	0,5012	0,5004	0,5003
$\text{SrSO}_4$ , Hauptniederschlag			
(a) . . . . .	1,3830	1,3800	1,3725
$\text{SrSO}_4$ , aus den Filtraten			
abgesetzt . . . . .	0,0115	0,0090	0,0070
$\text{SrSO}_4$ , aus den Filtraten			
durch Eindampfen erhalten . . . . .	0,0024	0,0024	0,0032
$\text{SnSO}_4$ , Summa: 1,3969	1,3914	1,3827	
Kontrolle der Reagenzien:	I.	II.	III.
$\text{SrSO}_4$ , Hauptniederschlag (a) . .	0,0044	0,0015	
$\text{SrSO}_4$ aus den Filtraten abgesetzt	0,0010	0,0015	
" aus den Filtraten durch Eindampfen erhalten . . . . .	0,0008	0,0008	
$\text{SnSO}_4$ , Summa: 0,0062	0,0038		
Abzug für $\text{SrSO}_4$ aus den Reagenzien . . . . .	0,0062	0,0062	0,0038
Verbleibt $\text{SrSO}_4$ : (b) 1,3907	1,3852	1,3789	
Abzüge:			
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ aus Strontianniederschlag . . . . .	0,0056	0,0057	0,0055
$\text{SrCl}_2$ aus Strontianniederschlägen . . . . .	0,0003	0,0003	0,0003
	0,0059	0,0060	0,0058

Danach korrigiertes Gewicht des Strontiumsulfats (c) . . . . . 1,3848 1,3792 1,3731 Prozentgehalt an S . . . . . 48,23 48,11 47,91

Pattinsons Schluß ist: daß schon die lange Dauer der Operationen und der große Alkoholverbrauch zur Verwerfung dieses Verfahrens führen würden. Man durfte aber auch nie die Korrektion für den Eisengehalt des Niederschlags unterlassen; irgend ein Vorteil in bezug auf Genauigkeit sei überhaupt nicht ersichtlich.

Ich habe außerdem noch die Schwefelgehalte nach den Gewichten des ersten Strontiumsulfat-

niederschlags (a) berechnet, wie es Silberberger selbst tut, und wie es auch alle übrigen Mitglieder der Kommission getan haben. Die Schwefelgehalte stellen sich dann wie folgt: Reduktionsfaktor 0,174 56.

I.	II.	III.
48,17	48,13	47,89

Diese Zahlen kommen den aus (c) berechneten, mit allen Korrekturen versehenen sehr nahe. Die in diesem Falle ganz erheblichen Fehler einschließlich des S-Gehaltes der Reagenzien, wie sie aus den Pattinsonschen Bestimmungen erhellen, haben sich allerdings zufällig fast genau kompensiert. Da aber ihr Einzelbetrag zwei- bis viermal so groß wie bei meiner Methode ist, so fällt der ihr von Silberberger gemachte Vorwurf der Unwissenschaftlichkeit in verstärktem Maße auf seine Methode zurück.

Bezeichnend ist die ganz erhebliche Abweichung der Einzelresultate voneinander, die über  $\frac{1}{4}\%$  ausmacht. Das Mittel = 48,06% ist um 0,26% höher als das von Pattinson nach der Lungen-schen Methode aus demselben veränderten Muster erhaltenen. Mit dem richtigen internationalen Muster ist es natürlich nicht zu vergleichen.

Nachträglich (am 3./12. 1904) übersandte mir Herr Stead auch die Resultate eigener Versuche mit dem „internationalen“ Pyritmuster, die folgende Ergebnisse hatten:

A) Lungen Methode, mit den von H. S. Pattinson angewendeten Überschüssen von Ammoniak und Salzsäure. Aus 0,5 g wurden erhalten rohes  $\text{BaSO}_4$  1,770 g, Korrektion für  $\text{BaSO}_4$  im Eisenniederschlag (+0,003) und im Filtrat (+0,003) und für  $\text{BaCl}_2$  im  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlage (-0,003), netto +0,003, also netto 1,767 g = 48,53% Schwefel. Das „rohe“  $\text{BaSO}_4$  würde 48,45% ergeben haben, dies ist im vorliegenden Falle maßgebend. Eine zweite Probe ergab in ähnlicher Weise aus dem „rohen“  $\text{BaSO}_4$  48,40, aus dem korrigierten (Fehler -0,003 g) 48,48%.

Mittel aus den beiden Versuchen für das „rohe“  $\text{BaSO}_4$ : 48,42%.

B) Silberbergers Methode: 48,47%. Die Methode ist viel zu kostspielig und langwierig und wird gewiß die gewöhnliche nicht verdrängen.

C) Aufschließung mit Natrium-superoxyd in bekannter Weise: 48,18% S. (Das Resultat dieser Methode ist demnach erheblich zu niedrig.)

D) Methode, wie sie im Laboratorium von Stead selbst angewendet wird. Hierbei schließt man 0,5 g Pyrit mit 15 ccm stärkster Salpetersäure (1,53 spez. Gew.) auf, setzt dann 10 ccm Salzsäure zu, dampft ab, verdampft noehmals mit 5 ccm Salzsäure, nimmt dann in 10 ccm Salzsäure mit 50 ccm heißem Wasser auf, filtriert, fällt im Kochen durch tropfenweisen Zusatz von Chlorbaryum, läßt über Nacht stehen, dekantiert die klare Lösung, behandelt den Niederschlag mit 1 ccm Salzsäure und 300 ccm kochendem Wasser, wiederholt dies dreimal, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht aus, verdampft alle Filtrate zur Gewinnung des aufgelösten Chlorbaryums, glüht den Hauptniederschlag bei niedriger Hitze, schmilzt ihn mit

Soda, bestimmt das in Lösung gehende Chlorid, sowie auch das im  $\text{BaCO}_3$  enthaltene Eisen und zieht beides vom  $\text{BaSO}_4$  ab. Auch wird alles aus den Reagenzien zu gewinnende  $\text{BaSO}_4$  abgezogen. 5 Proben ergaben: 48,36—48,39—48,36—48,58—48,52%, im Mittel 48,44% S (also praktisch identisch mit dem Resultat meiner, weitaus einfacheren und kürzeren Methode).

### X. Nachtrag aus Zürich.

Auf den gerade vor seiner letzten Erkrankung ausgesprochenen Wunsch von Dr. H. S. Pattinson, es möchten die von ihm vorgeschlagenen genaueren Regeln zur Ausführung meiner Methode einer Nachprüfung durch mich selbst unterzogen werden, habe ich dies ausgeführt. Die Versuche wurden nach meiner Anweisung und unter meiner täglichen Kontrolle von Herrn Robert Stierlin durchgeführt, dessen Mitwirkung ich schon unter I. gedacht habe, und der sich für Schwefelbestimmungen in Pyrit große Übung erworben hat.

A) Temperatur bei der Fällung des Eisenhydroxyds. Treadwell fällt in der Kälte und erhitzt dann bis zum Kochen. Pattinson fällt bei 70°, läßt 10 Minuten bei dieser Temperatur stehen und filtriert sofort. Bei meiner Vorschrift war die Temperatur bei der Fällung selbst nicht angegeben, nur war gesagt, daß man 10—15 Minuten bei 70° halten und jedenfalls nicht zum Kochen bringen solle.

Die speziell in dieser Richtung angestellten Versuche zeigten, daß es in bezug auf Vermeidung eines Rückhalts von Sulfat gar nicht auf die Temperatur ankommt, bei der man fällt, wenn nur genügender Ammoniaküberschuß vorhanden ist (s. u.). Sowohl wenn man kalt fällt und dann 10 Minuten bei 60—70° hält, ehe man filtriert, als wenn man zuerst auf 60—70° erwärmt und dann das Ammoniak zusetzt, zeigte das Ferrihydrat beim Schmelzen mit Soda nie mehr Sulfat, als schon in der Soda vorhanden gewesen war (0,0005 pro Gramm Soda). Die Fällung in der Wärme, wie sie Pattinson angibt, ist jedoch darum vorzuziehen, weil das Auswaschen dann schneller von statthen geht, und man ohne Schwierigkeiten bis auf ein Maximum von 350 ccm Flüssigkeit kommen kann.

B) Überschuß von Ammoniak bei Auffällen des Eisens. Pattinson empfiehlt einen Überschuß von 5 ccm Salmiakgeist spez. Gew. 0,88 = 7 ccm unseres Salmiakgeistes von spez. Gew. 0,915. Wir neutralisierten immer zuerst genau, bis ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab schwache Nebel gab, und setzten dann verschiedene weitere Mengen Salmiakgeist zu, worauf der Niederschlag gewaschen, getrocknet, mit Soda geschmolzen und die Schwefelsäure bestimmt wurde. Ergebnisse:

Überschuß an Einwage Salmiak- geist 0,915 an Pyrit	BaSO <sub>4</sub> bei Prüfung des Nieder- schlages	BaSO <sub>4</sub> aus der Soda	BaSO <sub>4</sub> entspr. dem basischen Ferrisulfat
0,5817 g	2 ccm	0,0006 g	0,0005 0,0001
0,6424 g	2 ccm	0,0005 g	0,0005 0
0,5256 g	7 ccm	0,0005 g	0,0005 0
0,4584 g	15 ccm	0,0005 g	0,0005 0

Schluß: Schon 2 ccm Salmiakgeist im Überschuß genügten praktisch, aber 5—7 ccm ist noch besser. Auch bewirkt in diesem Falle der entstehende Salmiak noch keinen nennenswerten Verlust bei der darauffolgenden Fällung mit Chlorbaryum, denn aus dem Filtrate wurden dann nur 0,0012 g bzw. 0,0013 g BaSO<sub>4</sub> erhalten, während die Reagenzien für sich schon 0,0011 g ergaben. Aber ein sehr großer Überschuß von Ammoniak wie beim letzten Versuch 15 ccm, ist zu verwerfen, weil dann im Filtrate von Baryumsulfat noch 0,0052 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend einem wirklichen Verlust von 0,0041 g BaSO<sub>4</sub> = 0,12% S im Pyrit nachzuweisen war.

Ich empfehle daher, wie Pattinson, einen Überschuß von 5 ccm Salmiakgeist zuzusetzen; ob dieser das spez. Gew. 0,88 oder 0,915 hat, ist gleichgültig.<sup>1)</sup>

C) Überschüß von Salzsäure bei der Ansäuerung des Filtrats vom Eisenniederschlage vor der Fällung mit Chlorbaryum. Pattinson schreibt für 1 Volumen von 300—400 ccm der Flüssigkeit 1 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,17 vor. Es kommt hier darauf an, erstens, ein schnelles Absitzen des BaSO<sub>4</sub> zu erzielen, zweitens, das Mitreißen von BaCl<sub>2</sub> zu vermeiden. Es wurden 4 Proben von je ca. 1/2 g Pyrit wie oben behandelt, die vom Eisenniederschlage abfiltrierte Lösung (ca. 35 ccm) mit Beihilfe von Methylorange genau mit Salzsäure (1,18) neutralisiert und dann verschiedene Überschüsse der letzteren zugesetzt. Hierauf wurde mit Chlorbaryum ausgefällt und die Niederschläge durch Schmelzen mit Soda und Ausfällen des Chlorids mit Silbernitrat geprüfte Resultate:

Überschüß von Salzsäure	BaCl <sub>2</sub> im BaSO <sub>4</sub> -Niederschlage	Dadurch verursachter Fehler
1 ccm	0,0003 g	0,01% S im Pyrit
1 ccm	0,0003 g	0,01% S „ „
3 ccm	0,0016 g	0,04% S „ „
6 ccm	0,0033 g	0,08% S „ „

Schluß: Die Empfehlung Pattinsons, 1 ccm Überschüß von Salzsäure anzuwenden, ist richtig.

Zur weiteren Kontrolle wurden noch zwei Analysen desselben Pyrits durchgeführt, wobei erstens die hier empfohlenen Maßregeln in bezug auf Temperatur und Überschuß an Ammoniak (5 ccm) und Salzsäure (1 ccm) zur Anwendung kamen, zweitens aber auch alle Korrekturen ermittelt wurden, die für die Fehler des Verfahrens in Frage kommen können. Der Pyrit war das „internationale Muster“ (mit 0,13% H<sub>2</sub>O). Die Ergebnisse waren:

1) Dieser Überschüß ist, wie weiterhin gefunden worden ist, vollständig ausreichend auch bei zinkhaltigem, westfälischem Pyrit, während bei der Analyse der Abbrände von diesem Kies mehr Ammoniak verwendet werden muß, wenn nicht Zinkoxyd beim Eisenhydroxyd bleiben soll, was man schon am Ausschen des letzteren erkennen kann. Weitere Untersuchungen über das Verhalten von zinkhaltigem Pyrit und Abbränden daraus sind im Gange.

	I. g	II. g
Einwage an Pyrit . . . . .	0,5410	0,5492
Gewicht des BaSO <sub>4</sub> (roh) ohne Korrektur (a) . . . . .	1,9082	1,9370
Daraus direkt berechneter Schwefelgehalt . . . . . %	48,44	48,43
Korrektionen: %	%	%
Zuzusetzen für BaSO <sub>4</sub> aus dem Eisenhydroxyd . . . . . g	0,0005	0,0006
Zuzusetzen für BaSO <sub>4</sub> in Lösung . . . . . g	0,0002	0,0003
	0,0007	0,0009
Abzuziehen für BaCl <sub>2</sub> im BaSO <sub>4</sub> . . . . . unwägbar.		
Abzuziehen für BaSO <sub>4</sub> aus allen Reagenzien, inkl. Soda . . . . . 0,0016	0,0016	0,0016
Verbleibt als Abzug netto . . . . . 0,0009	0,0009	0,0007
„Korrigiertes“ Gewicht des BaSO <sub>4</sub> (b) 1,9073	1,9363	
Korrigierter Schwefelgehalt . . . . . 48,42	48,42	

Wie man sieht, ist der „korrigierte“ Schwefelgehalt (b) so gut wie identisch mit dem direkt aus dem „rohen“ Baryumsulfatniederschlage berechneten (a) — ein weiterer und wohl endgültiger Beleg dafür, daß diese umständlichen und zeitraubenden Korrekturen für alle praktischen Zwecke durchaus unnötig sind.

Man bemerkte auch die gute Übereinstimmung des im November 1904 gefundenen mit dem unter I. erwähnten, im April und Juni 1904 gefundenen Schwefelgehalt (48,41%).

### Zusammenstellung.

Nach den mitgeteilten Berichten wurden für das „internationale“ Muster von Pyrit an verschiedenen Stellen folgende Schwefelgehalte gefunden:

	nach Lunge	nach Silberb.	Differenz
1. Zürich, April 1904 . . . . .	48,41	48,42	+ 0,01
2. Zürich, Juni 1904 . . . . .	48,40		
3. Zürich, Okt. 1904 . . . . .	48,43		
4. Budapest, Okt. 1904 . . . . .	48,41	48,45	+ 0,14
5. Wien a) Juni 1904 . . . . .	49,13	49,11	— 0,02
Wien b) Juni 1904 . . . . .	48,89	48,68	— 0,21
Wien c) Juli 1904 . . . . .	49,16		
6. Amsterdam			
a) ohne Korrektur . . . . .	48,77	48,91	+ 0,14
b) mit Korrektur . . . . .	49,10		
c) . . . . .	48,97		
7. Paris . . . . .	48,48	48,20	— 0,28
8. Mailand . . . . .	48,70	49,10	+ 0,40
9. Wiesbaden . . . . .	48,79	48,72	— 0,07
10. Charlottenburg . . . . .	48,62	48,30	— 0,32
11. Newcastle			
a) Intern. Muster . . . . .	48,33		
b) Veränd. „ . . . . .	47,80	48,06	— 0,26
12. Middlesbrough . . . . .	48,42	48,47	+ 0,05

Wir werden dadurch zu folgenden Bemerkungen veranlaßt.

Von den hier aufgeführten Schwefelbestimmungen nach Lunge in dem „internationalen Pyritmuster“, die an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, liefern A: Nr. 1, 2, 3, 4, 7, 11, 12 nur um Hundertstel von Prozenten von 48,4% abweichende Resultate. B: Nr. 8, 9, 10 geben etwas (bis 0,3%) höhere Gehalte; diese Abweichung wird für technische Zwecke noch

zulässig sein. C: Nr. 5 und 6 weichen mehr als zulässig, nämlich um 0,5—0,7% S nach oben ab. Ein Grund dafür läßt sich leider bisher nicht auffinden. In allen Fällen zeigten sich die Eisen-niederschläge ganz oder so gut wie sulfatfrei, außer bei Nr. 6a, wo aber das Resultat gerade ein ziemlich hohes war. Die (aus 2 Laboratorien stammenden) Resultate der Gruppe C weichen allerdings lange nicht so sehr von A und B ab, wie es in früheren Jahren vor Aufstellung meiner Methode beinahe in der Regel zwischen verschiedenen Laboratorien stattfand, aber immerhin mehr, als man bei den Resultaten der anderen 8 Laboratorien erwarten sollte. Hoffentlich wird die durch Dr. P a t t i n s o n angeregte und von mir bestätigte genaue Präzisierung des bei der Füllung des Eisen-niederschlags anzuwendenden Überschusses an Ammoniak und des späteren Überschusses an Salzsäure in Zukunft zur Vermeidung solcher Unterschiede führen.

An ungleichmäßiger Mischung des Musters kann der Fehler nicht liegen, ebenso wenig an ungleichmäßiger Aufschließung, da der in Rede stehende Pyrit sich leicht und mit sehr wenig Rückstand aufschließt; aber vielleicht an der Art der Füllung mit Chlorbaryum.

Jedenfalls hat die große Mehrzahl der Laboratorien (8 von 10) durchaus befriedigende Übereinstimmung in den Ergebnissen der Methode L u n g e gezeigt. Die Abweichungen der in demselben Laboratorium damit erzielten Resultate von einander betragen meist nur einige Hundertstel Prozent.

Nach der Methode S i l b e r b e r g e r wurden von vornherein meist auch in dem gleichen Laboratorium viel stärker voneinander abweichende Resultate erzielt. Dies ist nicht zu verwundern, denn alle Beobachter ohne Ausnahme rügen einerseits ein trübes Durchgehen der Waschlösigkeit und andererseits einen (bis auf  $\frac{1}{2}\%$  gehenden) Eisengehalt im Strontiumsulfat. Wenn also, wie es in der Tat der Fall ist, die Mittelgehalte nach S i l b e r b e r g e r sich in den meisten Fällen nicht stark von denen nach L u n g e unterscheiden, einige Male sogar nur um Hundertstel von Prozenten, so ist das ein ganz zufälliger, durch Kompensation grober offensichtlicher Fehler entstandener Umstand. Die Abweichungen der Resultate nach S i l b e r b e r g e r von denen nach L u n g e s Methode gehen übrigens ebenso oft nach unten, wie nach oben, letzteres im Maximum um  $0,34\%$ .

Alle Beobachter bestätigen auch die viel zeitraubendere und unangenehmere Arbeit, sowie auch den exzessiven Alkoholverbrauch, und stimmen darin überein, daß S i l b e r b e r g e r s Methode in keiner Beziehung zu empfehlen ist.

Diese Methode wird ja vielleicht trotzdem außer ihrem Urheber noch einen oder den anderen Freund finden, und man kann natürlich keinem Chemiker verwehren, sie anzuwenden. Aber ihr Anspruch, an Stelle der Chlorbaryumfüllung überhaupt und insbesondere bei der Pyritanalyse zu treten, ist durch vorstehende Untersuchung endgültig beseitigt.

### Zusammenfassung.

Die Methode von S i l b e r b e r g e r ist überhaupt und insbesondere für die Analyse von Pyrit zu verwerfen, obwohl sie durch zufällige Kompensation g r ö b e r e r Fehler zuweilen annähernd richtige Resultate ergeben kann.

Die Methode von L u n g e hat in keinem Falle den von S i l b e r b e r g e r angenommenen Fehler (Zurückhalten merklicher Mengen von Sulfaten im Eisenhydroxyd) gezeigt. Sie gibt in den Händen desselben Beobachters Resultate, die nur um Hundertstel von Prozenten voneinander abweichen; auch von den in 10 verschiedenen Laboratorien gemachten Analysen desselben Musters zeigten 8 durchaus genügende Übereinstimmung. Die Korrekturen für Verunreinigungen der Niederschläge und Löslichkeit des Baryumsulfats sowie für den Schwefelgehalt der „chemisch-reinen“ Reagenzien sind so unbedeutend und dabei zum Teil sich selbst kompensierend, daß sie das Resultat nur um einige Hundertstel von Prozenten verändern und daher für die allermeisten Fälle unterlassen werden können.

Die Vorschriften in L u n g e s Veröffentlichungen sind in zwei Punkten dahin genauer zu präzisieren, daß bei der Füllung des Eisenhydroxyds ein Überschuß von 5 ccm Salmiakgeist und bei der Ansäuerung des Filtrats ein Überschuß von 1 ccm konz. Salzsäure anzuwenden ist.

In dieser Gestalt ist die L u n g e s e h e M e t h o d e nach wie vor als maßgebende für die Pyritanalyse zu erklären.

### Nachtrag.

In einer Sitzung der I. Sektion des V. Kongresses für angewandte Chemie, der ich nicht bewohnen konnte, wurde eine Mitteilung von L. L e m a i r e verlesen, von der ich erst durch den Ende 1904 versandten Bericht des Kongresses (Bd. I, S. 381 ff.) Kenntnis erhalten habe. Diese Mitteilung ist ein Bericht über die Arbeiten einer von der Société Chimique niedergesetzten Kommission, welche Vorschläge über eine einheitliche Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten machen und dem Kongreß unterbreiten sollte. Die Kommission verwirft die trockenen Methoden zur Aufschließung des Pyrits und empfiehlt als maßgebend die Methode von L u n g e mit der einzigen kleinen Modifikation, daß man das Volumen des Filtrats und der Waschwässer vom Eisenhydroxyd auf 500 ccm bringen solle, in welchem Falle ein Rückhalt an Sulfaten im Eisenhydroxyd nicht zu befürchten sei.

## Zur Schmelzpunktsbestimmung von keramischen Produkten.

Von J. BRONN, Berlin-Wilmersdorf.  
(Eingeg. d. 13. 2. 1905.)

Vor kurzem<sup>1)</sup>) wurde an dieser Stelle ein neuer elektrischer Iridiumofen der Firma W. C. Heraeus in Hanau beschrieben, in dem Versuche mit keramischen Massen bei Temperaturen von ca. 1800° ausgeführt werden konnten. Die Herstellungs-kosten eines solchen Ofens sowie die zu seiner

<sup>1)</sup> Z. angew. Chem. 18, 79 (1905).