

a)	Angewendet	3,71	gefunden	3,71	ccm CO ₂
b)	"	5,74	"	5,85	"
c)	"	2,94	"	2,91	"
d)	"	1,47	"	1,46	"
e)	"	3,42	"	3,50	"

Die Methode ist also sehr gut. Sie läßt sich natürlich ganz ebenso auf elektrolytisches Chlor anwenden, das man in bekannter Weise in die Bürette einführt und mittels der Niveauflasche darin abmisst, worauf dann genau wie oben darin Chlor neben Kohlensäure bestimmt wird.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, Juli 1906.

Zur Schwefelbestimmung im Pyrit.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 1./10. 1906.)

In dieser Z. 19, 1668 (1906) findet sich eine Mitteilung: „Zur Schwefelbestimmung im Pyrit“, von D e n n s t e d t & H a ß l e r, die mit einem Kalauer der ödesten Art schließt, nämlich einem auf den N a m e n des Gegners gemachten Wortwitzchen, das noch dazu an den Haaren herbeizogen werden mußte, da es nur unter der grotesken Voraussetzung stimmt, daß man Aufschließungen mit Königswasser auf dem gewöhnlichen Arbeitsweise offen vornehme. Das Urteil über den Geschmack eines solchen Tones in einer wissenschaftlichen Zeitschrift überlasse ich natürlich ganz und gar deren Lesern. Auch fällt es mir nicht ein, mit jenen Herren über die mir mehr als zweifelhaft vor kommende Behauptung zu streiten, daß man nach ihrer Methode gegenüber der meinigen Zeit erspare, geschweige denn, daß man in der gleichen Zeit die doppelte Zahl von Analysen anstellen könne. Auch darüber will ich nicht reden, daß der Versuch jener Herren, die gewöhnlich mit meinem Namen bezeichnete und nunmehr in allen Einzelheiten von einer großen Anzahl von Chemikern der Hauptländer vereinbarte Methode zur Pyritanalyse durch die ihrige zu verdrängen, der Lage der Sache nach keinerlei Nutzen, sondern nur Verwirrung und Schaden im Pyrithandel anrichten kann. Aber dagegen muß ich mich denn doch bestimmt verwahren, daß sie eine ungehörige Reklame für ihr Verfahren durch direkte Entstellung von Tatsachen zu machen versuchen. Ich muß also folgendes konstateren:

1. D e n n s t e d t und H a ß l e r stellen die Sachlage so hin, als ob noch heute, nachdem alle Umstände bei der Pyritanalyse nach L u n g e durch die Arbeiten von H i n t z und W e b e r einerseits, die von L u n g e und S t i e r l i n ¹⁾ andererseits ausgeführten Arbeiten aufgeklärt worden sind, Abweichungen bis 0,3% im Schwefelgehalt, wie sie früher unter verschiedenen Beobachtern auftraten, als leicht vorkommend anzusehen seien. Dazu

haben sie nicht das mindeste Recht, nachdem ich auf Grund meiner Erfahrungen erklären konnte²⁾, daß jetzt die Abweichungen 0,1% nicht übersteigen können, was doch wahrlich alle Anforderungen entspricht. Kommen denn etwa D e n n s t e d t und H a ß l e r weiter als dies?

2. D e n n s t e d t und H a ß l e r wollen die Sache sogar so wenden, als ob jene 0,3% mir „fehlten“, und ich mir „über deren Verbleib keine Rechenschaft geben könne“, während sie behaupten, die 0,3% steckten in von mir übersehnen schwefelhaltigen Aufschließungsrückständen oder in basischem Ferrisulfat (oder beiden), was ich für mich und für alle meine Mitarbeiter als völlig ausgeschlossen erklärt habe und noch heute erkläre. Leute, die so etwas übersehen können, sind nicht zu Mitgliedern, geschweige denn Vorsitzenden der Internationalen Analysenkommission gewählt worden. Für ihre, hiermit also direkt als falsch zurückweisende Behauptung, jene 0,3% seien von mir übersehen worden, geben D e n n s t e d t und H a ß l e r keinerlei Zahlenbelege. Wohl aber verraten sie die Unstichhäftigkeit ihrer Argumente unwillkürlich selbst, indem sie angeben, sie hätten den Rückstand von der Aufschließung „entweder mit Soda und Salpeter geschmolzen oder mit Sodalösung extrahiert oder endlich am besten im Sauerstoffstrom verbrannt“ und „fast in allen Fällen“ noch Schwefelsäure gefunden, bis 0,3% Schwefel entsprechend. Ich will davon absehen, daß bei so minimaen Mengen unbedingt stets genaue Kontrollversuche mit den verwendeten Reagenzien ausgeführt werden müssen, wovon wir kein Wort hören. Aber wie konnten die Herren vergessen, daß sowohl nach der L u n g e schen, wie nach der D e n n s t e d t schen Verbrennungsmethode nur der „n u t z b a r e“ Schwefel bestimmt wird (was sie ja selbst in dieser Z. 18, 1563 (1905) betont haben!), während sie nach obigem bei einigen ihrer, im einzelnen gar nicht beschriebenen Versuche, durch das Schmelzen mit Soda und Salpeter doch den „Gesamt-schwefel“ bekommen!

3. Während es sonst üblich und von mir und meinen Mitarbeitern stets eingehalten worden ist, die Berichte über Analysenmethoden derart abzufassen, daß der Leser über die Genauigkeit der Arbeit ein Urteil gewinnen kann, muten uns die Herren D e n n s t e d t und H a ß l e r zu, ausschließlich auf ihr „ipse dixit“ hin zu g l a u b e n , daß ihre Verbrennungsmethode die beste, wenn nicht gar die einzige gute sei. Zwar sagen sie jetzt (S. 1668), sie hätten bereits früher (diese Z. 18, 1562 [1905]) gezeigt, „daß die Verbrennung nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse im Sauerstoffstrom zu absolut genauen Resultaten führt“. Aber diese Behauptung steht im schroffen Widerspruch mit den Tatsachen. In jenem Aufsatze vom September 1905 beschäftigten sich D e n n s t e d t und H a ß l e r zunächst ausführlich mit der „L u n g e schen Methode“, an der sie glaubten, den Fehler entdeckt zu haben, daß beim Aufschließen des Pyrits basisches Ferrisulfat entstehen könne, dessen Schwefel nicht in Lösung gehe, wenn man nach der Vorschrift 1 ccm konz. Salzsäure und z u g l e i c h schon 100 ccm heißes Wasser zusetze. Man könnte aber diesen Fehler ver-

1) Diese Z. 18, 1921 (1905).

2) Diese Z. 18, 1656 (1905).

meiden, wenn man zuerst mit den vorgeschriebenen 1 ccm konz. Salzsäure ganz kurze Zeit erhitze und dann erst die 100 ccm heißes Wasser zusetze³⁾. Sie fahren dann fort: „Ändert man in diesem Sinne die Lunge'sche Vorschrift ab, so bekommt man für den gleichen Pyrit auch stets dieselben, nur innerhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler schwankenden Zahlen. So haben wir beim internationalen Pyritmuster gefunden 48,69—48,86%. „Jedenfalls läßt sich der Fehler in sehr einfacher Weise, wie angegeben, vermeiden, so daß dann gegen die Genauigkeit der Lunge'schen Methode nichts mehr einzuwenden ist“. Dann erst kommen die Ausführungen über die längst bekannten Methoden zur Schwefelbestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und die Beschreibung der Form, welche Dennstedt und Haßler dieser Methode gegeben haben — aber ohne Anführung eines einzigen Zahlenbeleges. Es ist also einfach nicht wahr, wenn die Herren Dennstedt und Haßler jetzt, unter Berufung auf die Mitteilung vom September 1905, sagen, sie hätten „bereits früher gezeigt, daß die Verbrennung nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse im Sauerstoffstrom zu absolut genauen Resultaten führt“. Sie haben das weder damals, noch sonst irgendwie „gezeigt“, sie haben es nur behauptet.

4. Aber das vielleicht Sonderbarste ist, daß sie heute, d. h. in dieser Z. 19. 1669 (1906), eine Spalte vor der eben erwähnten Behauptung, die identischen 48,69—48,86% als die im Hamburger Staatslaboratorium durch Verbrennung gefundenen Zahlen hinstellen! Diese Identität entspricht nicht etwa einem wunderbaren Zufalle, wogegen sowohl a) bei der von Dennstedt und Haßler (angeblich) abgeänderten Lunge'schen Methode, wie auch b) bei der Verbrennungsmethode von Dennstedt und Haßler genau dieselben 48,69—48,86% erhalten worden wären, denn heute berufen sie sich für Methode b) auf dieselbe Stelle ihres Aufsatzes in dieser Z. 18, 1553 (1905), die dort mit vollster Bestimmtheit nur für Methode a) paßt! Erkläret mir, Graf Oerindur usw.

Aus diesem Wirrwarr einen Ausweg zu finden, ist wahrlich nicht meine Sache. Wie sich die Herren Dennstedt und Haßler auch dazu stellen mögen, so wird man mir nach den hier gegebenen Proben doch nicht zumuten, die Polemik mit ihnen weiter zu führen.

Es kann mir persönlich absolut gleichgültig sein, welche Methode der Schwefelbestimmung von den Chemikern überhaupt und im Pyrithandel insbesondere angewendet wird, da ich für diesen seit einer ganzen Reihe von Jahren keine Schiedsanalysen mehr angestellt habe. Meine Bemühungen zur Herbeiführung gleichförmiger Analysenmethoden, die mir schon unverhältnismäßig große Opfer an Zeit und Arbeitskraft gekostet haben, entspringen

³⁾ Ich habe in diese Z. 18, 1656 (1905) ausgeführt, daß ich selbst nie anders verfahren habe und daß also die „Abänderung“ meiner Methode durch die Herren D. u. H. nur eine vermeintliche ist.

ausschließlich meinem Wunsche, die Interessen der chemischen Technik zu fördern. Wenn mir dabei, wie im vorliegenden Falle, gewisse Unannehmlichkeiten erwachsen, so finde ich genügenden Ersatz dafür in der anderweitig nicht fehlenden Anerkennung der erzielten Resultate.

Abhängigkeit der Siedepunkte der Erdöldestillate vom Barometerstande.

Von LEO UBBELOHDE.

Vorläufige Mitteilung.

(Eingeg. d. 28.9. 1906.)

Der Einfluß des Luftdruckes auf die Höhe der Siedepunkte von Petroleumdestillaten ist bis jetzt nicht zahlenmäßig bekannt und wurde deshalb bei Destillationsproben von Erdölfraktionen nicht berücksichtigt. Wie unten gezeigt wird, sind die Fehler, welche durch Nichtberücksichtigung des Einflusses des Barometerstandes möglich sind, jedoch so erheblich, daß sie nicht vernachlässigt werden dürfen. Die oben bezeichnete Untersuchung soll die Grundlagen für eine Umrechnungstabelle zur Zurückführung der Siedepunkte auf den mittleren Barometerstand geben.

Begrundung,

Die Notwendigkeit der Untersuchung ist im folgenden kurz begründet durch Entwicklung einer Formel, welche den Wirkungsbereich des Barometerstandes auf die Destillationsergebnisse erkennen läßt. Es sei α der Unterschied im Siedepunkte für eine Änderung des Luftdruckes von 1 mm Quecksilber, es sei b der Luftdruck in Millimetern Quecksilber, dann ist $(b - 760) \cdot \alpha$ die Abweichung des Siedepunktes bei dem Luftdruck b vom Siedepunkte bei mittlerem Luftdruck 760 mm.

Ist ferner m die bei 1° Wärmeanstieg überdestillierende Menge, so weicht die beim Luftdruck b mm erhaltene Menge von der beim mittleren Luftdruck 760 mm erhaltenen Menge ab um

$$\Delta = (b - 760) \cdot \alpha \cdot m$$

Nun ist aber

$$m = \frac{M}{S}$$

wobei M die Gesamtmenge des angewandten Stoffes und S die Entfernung der unteren und oberen Siedegrenze des angewandten Stoffes bezeichnet¹⁾, folglich ist

$$\Delta = \frac{(b - 760)}{S} \cdot \alpha \cdot M,$$

¹⁾ Voraussetzung dabei ist, daß innerhalb gleicher Wärmeunterschiede gleiche Mengen überdestillieren. Dieses trifft gewöhnlich annähernd zu. Für die später zu berechnende Tabelle kommt diese Unsicherheit nicht in Betracht, da die Tabelle nur die Korrektion der Siedepunkte zum Gegenstande hat.