

Jodoform,  $\text{CHJ}_3$ . 0.2034 g Sbst.: 0.3638 g AgJ, 0.1965 g J, 96.65 pCt. J (ber. 96.62 pCt.).

Aethylenjodid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ . 0.2222 g Sbst.: 0.3700 g AgJ, 0.1999 g J, 89.96 pCt. J (ber. 90.07 pCt.) — 0.1550 g Sbst.: 0.2576 g AgJ, 0.1392 g J, 89.79 pCt. J (ber. 90.07 pCt.).

Monochloressigsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl.COOH}$ . 0.1236 g Sbst.: 0.1876 g AgCl, 0.0464 g Cl, 37.52 pCt. Cl (ber. 37.53 pCt.).

Trichloressigsäure,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . 0.2324 g Sbst.: 0.6098 g AgCl, 0.1508 g Cl, 64.90 pCt. Cl (ber. 65.10 pCt.). — 0.1504 g Sbst.: 0.3958 g AgCl, 0.0979 g Cl, 65.06 pCt. Cl (ber. 65.10 pCt.).

Trichlorchinon,  $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_2$ . 0.2134 g Sbst.: 0.4302 g AgCl, 0.1064 g Cl, 49.84 pCt. Cl (ber. 50.32 pCt.).

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

## 572. G. Lunge: Zur Bestimmung von Schwefel in Pyriten.

(Eingegangen am 8. October 1903.)

Auf S. 2755 dieser Berichte hat R. Silberberger eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure beschrieben, für die er den Anspruch erhebt, dass sie gegenüber der uralten und bisher so gut wie allgemein angewendeten Fällung als Baryumsulfat ausserordentlich grosse Vorzüge besitze. Insbesondere sollen diese Vorzüge bei Gegenwart von Eisensalzen zur Geltung kommen, und die neue Methode wird daher auch speciell für die Bestimmung des Schwefels in Pyriten empfohlen.

Selbstverständlich kann man sich über die Berechtigung dieser Empfehlung erst dann schlüssig machen, wenn die neue Methode von anderer, in diesem Felde erfahrener Seite nachgeprüft worden ist, und ich enthalte mich deshalb bis dahin jeder Meinungsäusserung darüber. Dieses Stillschweigen kann ich aber nicht auf den Punkt ausdehnen, dass nach Silberberger das unter meinem Namen bekannte Verfahren zur Schwefelbestimmung im Pyrit einen viel zu niedrigen Gehalt ergeben soll, nämlich in dem von ihm untersuchten Falle nur 38.84 pCt. Schwefel statt 39.73 pCt., also ein Minus von 0.89 pCt. auf den Pyrit, oder von 2.2 pCt. auf den Schwefel selbst berechnet. Wenn man bedenkt, das mein Verfahren seit mindestens zwanzig Jahren in Hunderten von Laboratorien in Europa und Amerika so zu sagen täglich ausgeübt wird, und dass jährlich Millionen von Tonnen Pyrit danach verkauft werden, so ist es einerseits unerklärlich, dass ein verhältnissmässig so enormer Fehler in der Schwefelbestimmung bisher unbeachtet geblieben sein sollte, und ist es andererseits nöthig,

ungesäumt Verwahrung dagegen einzulegen, dass nicht durch eine derartige Behauptung ohne strengste Prüfung derselben Beunruhigung und Verwirrung im Handel mit einem der wichtigsten Ausgangsmaterialien der chemischen Industrie erzeugt werde.

Es wäre ja möglich, dass Silberberger schliesslich Recht behielte, aber wahrscheinlich ist dies bisher nicht, denn seine eigenen Aeusserungen scheinen darzulegen, dass er in der Ausführung meines Verfahrens nicht genügende Erfahrung besitzt, woher wohl seine zu niedrigen Resultate damit stammen werden. Er sagt nämlich (S. 2760): »Das Lösen und wiederholte Fällen des Eisenhydroxydniederschlages, sowie die Eigenschaft desselben, Schwefelsäure in Gestalt basischer Sulfate zurückzuhalten, bilden bei der Methode von Lunge unvermeidliche Fehlerquellen.« Auf S. 2756 und 2759 citirt er für meine Methode: »Lunge, I. Band S. 244.« Damit kann er nur die »Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden« meinen, auf die obige Seitenzahl passt. Aber weder dort, noch an einer der ziemlich zahlreichen anderen Stellen, wo meine Methode beschrieben ist, steht irgend etwas von »Lösen und wiederholtem Fällen des Eisenhydroxydniederschlages«, wie es Silberberger nach S. 2759 allerdings ausgeführt hat. Das wäre also schon nicht mehr meine Methode; ich habe dieses Vorgehen nie für nöthig gefunden und würde es daher schon wegen der grossen Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens verwerfen. Andererseits habe ich nicht nur an allen jenen Stellen gesagt, sondern durch viele Hunderte von Versuchen mit meinen eigenen Händen und von Seiten meiner Assistenten und Praktikanten strict nachgewiesen, dass bei richtiger Ausführung meiner Vorschrift ein Zurückhalten von basischen Sulfaten im Eisenhydroxyd nicht stattfindet. Dieser Nachweis wird nach meiner Vorschrift, die auch an der von Silberberger citirten Stelle angeführt ist, dadurch erbracht, dass man den Niederschlag trocknet, mit Soda schmilzt und die Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure prüft. Diese Controlle braucht ein geübter Analytiker für gewöhnlich nicht anzuwenden, aber in wichtigen Fällen wird er es doch thun, und in meinem Laboratorium müssen es alle Praktikanten thun, da sie eben die nöthige Uebung noch nicht besitzen und sich selbst, sowie auch mich davon überzeugen sollen, ob sie das Auswaschen des Eisenhydroxyds richtig vorgenommen haben. Oft gelingt dies selbst den Anfängern auf Grund der gedruckten Anweisung sofort, zuweilen nicht gleich, aber stets beim zweiten oder dritten Male. Genau dasselbe hatte ich übrigens schon im Jahre 1899 angeführt, und zwar als Erwiderung auf denselben Vorwurf, den Silberberger jetzt erhebt. Da er für den Letzteren die Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 100, citirt, so hätte er doch meine in demselben Bande derselben Zeitschrift, S. 454, zu findende Antwort nicht übergehen sollen und durfte nicht jenen da-

mals bündig widerlegten und seitdem meines Wissens nicht wiederholten Vorwurf als einen notorischen Fehler meiner Methode hinstellen.

Einen nicht ganz unbedeutenden Theil des angeblichen Deficits bei meiner Methode, den sie mit allen gewöhnlichen Bestimmungen der Schwefelsäure als Baryumsulfat theilen würde, schreibt Silberberger dem allbekannten Umstande zu, dass einerseits Chlorbaryum vom Baryumsulfat eingeschlossen wird, andererseits aber Baryumsulfat im Filtrate bleibt. Die von mir a. a. O. S. 247 hervorgehobene Thatsache, dass, wie durch einen so zuverlässigen Forscher wie Th. W. Richards (Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 418 und 423) festgestellt worden ist, diese beiden Fehlerquellen unter gewöhnlichen Umständen einander gerade compensiren, und dass daher bei meiner Methode, auch ohne umständliche Correcturen, ein der Wahrheit sich genügend annäherndes Resultat zu erwarten ist, will Silberberger nicht gelten lassen, weil eine zufällige Compensation der Art nicht als »wissenschaftlich genau« anzusehen sei. Das ist zwar in der Theorie, aber doch nur anscheinend richtig, denn bekanntlich giebt es in der Theorie ebenso wenig ein absolutes Auswaschen, wie völlige Unlöslichkeit der Niederschläge, und alle unsere analytischen Bestimmungen und Trennungen stellen nur Annäherungen an die Wahrheit dar. Sonst müssten ja bei gut ausgeführten Analysen stets Resultate erhalten werden, die bis zu den Grenzen des Wägens identisch sind, was doch wahrlich nicht der Fall ist. Jener Einwurf Silberberger's hat also gar keine praktische Bedeutung, am allerwenigsten für alle Zwecke der chemischen Industrie.

Wenn also Silberberger nach meiner Methode über 2 pCt. Schwefel zu wenig findet, so scheint er sie noch nicht völlig zu beherrschen, und damit fällt auch vorläufig jeder Anlass dahin, ein Verfahren als ungenau hinzustellen, auf dessen Grund Werthe von Millionen von Mark gehandelt werden.

Immerhin wird Silberberger's Arbeit Veranlassung geben, dass die beim Berliner Congress für angewandte Chemie eingesetzte Internationale Analysen-Commission auch die Frage der Pyritanalyse in den Bereich ihrer Arbeiten zieht, obwohl sie bisher keiner weiteren Klärung zu bedürfen schien.