

Wasser in langen, spiessigen Krystallen vom Schmp. 228—229° sich abscheidet.

0.2551 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.4205 g CO<sub>2</sub>, 0.1261 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>3</sub>J. Ber. C 44.56, H 5.30.

Gef. » 44.94, » 5.5.

Hr. Dr. E. Speyer hat mich bei diesen Versuchen unterstützt.

## 716. R. Silberberger: Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

(Eingegangen am 1. December 1903.)

Auf Seite 3387 dieser »Berichte« wendet sich G. Lunge gegen meine Behauptung, dass man nach seinem Verfahren bei der Bestimmung des Schwefels in Pyriten um 0.89 pCt. resp. 2.2 pCt. in Bezug auf den Schwefel zuviel finden kann. Lunge führt zur Vertheidigung seiner Methode einzig und allein die Thatsache an, dass sein Verfahren »seit mindestens zwanzig Jahren in Hunderten von Laboratorien in Europa und Amerika sozusagen täglich ausgeübt wird, und dass jährlich Millionen von Tonnen Pyrit danach verkauft werden« und dass es unerklärlich ist, »dass ein verhältnissmässig so enormer Fehler in der Schwefelbestimmung bisher unbeobachtet geblieben sein sollte«. Dass Letzteres trotzdem vorkommt, und dass die langjährige und allgemeine Ausübung einer Methode keineswegs eine genügende Bürgschaft für deren Richtigkeit ist, lehrt uns die Geschichte. Ich brauche nur darauf zu verweisen, dass die Eisentitration mittels Permanganats in salzsaurer Lösung seit Marguerite ebenso allgemein vorgenommen wurde, trotzdem sie, wie fünfzehn Jahre später Löwenthal und Lenssen nachgewiesen, vollständig unrichtige Resultate liefert.

Nun kann man andererseits ganz wohl auf Grund einer empirischen Methode — und als solche ist die Lunge'sche anzusehen, nachdem sie eingestandenermaassen auf Compensation zweier Fehler, welche noch weit innerhalb des analytisch Nachweisbaren liegen, beruht — übereinstimmende und daher brauchbare, wenn auch consequent zu niedrige Resultate erhalten. Auf keinen Fall aber ist die Aufdeckung der letzteren Thatsache, wie Lunge annimmt, geeignet, »Beunruhigung und Verwirrung im Handel zu erzeugen«, denn gesetzt den Fall, meine Methode würde in einem Laboratorium der Praxis Eingang finden, so müsste der Preis der Gewichtseinheit des Pyritschwefels dem höheren Analysenresultate entsprechend niedriger gesetzt werden.

Wenn ich mich nun nicht genau an die Vorschrift Lunge's gehalten habe, so geschah es aus dem Grunde, weil ich in Uebereinstimmung mit Küster und Thiel zur Ueberzeugung kam, dass es, trotzdem ich mir alle erdenkliche Mühe genommen habe, mit einer einmaligen Eisenfällung nicht gelingt, den Niederschlag schwefelsäurefrei zu erhalten. Möglich ist, dass Lunge und seine Practicanten die Methode besser beherrschen und mehr Geschicklichkeit an den Tag legen; auf jeden Fall bildet dieser Umstand eine nicht unerhebliche Schwierigkeit, welche bei meinem Verfahren wegfällt.

In Anbetracht des Gesagten sehe ich einer eventuellen Nachprüfung meiner Angaben von anderer »auf diesem Felde erfahrener Seite« mit Ruhe entgegen.

Wien, im November 1903.

**717. B. Glasmann: Ueber eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an Paranitrotoluol.**

(Eingegangen am 8. December 1903.)

Behufs Ausarbeitung einer Methode zur technischen Darstellung des Paranitrotoluols habe ich eine für diesen Zweck nothwendige und überhaupt für die analytische Praxis wünschenswerthe, volumetrische Bestimmungsmethode des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an Paranitrotoluol aufgefunden.

Das Princip der Methode basirt auf Folgendem. Rosenstiel<sup>1)</sup> hat eine Methode zur Bestimmung des Gehalts eines rohen Toluidins an Paratoluidin angegeben, die sich wie folgt gestaltet. 0.2 g der Base werden in 80 g Aether gelöst, dazu aus einer Bürette eine Lösung von 1.062 g Oxalsäure in 250 ccm Aether so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag von oxalsaurem Paratoluidin entsteht, oder bis Lakmuspapier geröthet wird. Diese Methode ist, was Genauigkeit anbelangt, nicht ganz einwandfrei, schon darum, weil die Titration mit einer im Titer sehr labilen, ätherischen Oxalsäurelösung geschieht. Sie lässt sich aber mit Vortheil dahin modificiren, dass man das gefällte Paratoluidinoxalat von dem in der Lösung verbliebenen oxalsauren Orthotoluidin trennt<sup>2)</sup>, es in Wasser löst und mit einer  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titrirt, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Handelt es sich um die Bestimmung des Gehalts eines rohen Nitrotoluols an Paranitrotoluol, so reducirt man es zu Toluidin und bestimmt darin nach obiger Methode den Paratoluidingehalt.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 26, 249.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 908 [1883].