

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2} \text{ für 1 Liter}$$

und

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 v} \text{ für } v \text{ Liter.}$$

Wir sind also auf diesem Wege zu demselben Ergebniss gekommen, welches van 't Hoff auf empirischem Wege ableitete. In welcher Weise die Association des Anions oder Kations an den Complex $(\text{H}_2\text{O})_5$ oder $(\text{H}_2\text{O})_6$ zu denken ist, soll später noch ausführlich erörtert werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass die Gleichung nur dann gilt, wenn nur das Anion oder nur das Kation sich anlagert; es besteht also diese Möglichkeit nur für eines der Ionen.

Studien

über die maassanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduction von Eisenoxydverbindungen.

Von Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.

(Mittheilung aus dem chem. analyt. Institute der k. k. D. Techn. Hochschule zu Prag.)

Gelegentlich der Untersuchung über die Darstellung krystallisirter Thonerde¹⁾ etc. hatte ich eine grössere Reihe von Bestimmungen des Eisens neben Thonerde auszuführen und hatte dabei Veranlassung, die verschiedensten maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Eisens durchzuprüfen und bezüglich des Grades ihrer Genauigkeit zu erproben. Meine in dieser Richtung angestellten Versuche erstreckten sich einerseits auf die Methoden der directen maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxys, wie sie namentlich für den Fall, dass das Eisen in salzsaurer Lösung vorliegt, mehrseitig und in verschiedenen Modificationen empfohlen worden sind, andererseits auf die Methode der maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls, nach vorheriger Reduction etwa vorhandenen Eisenoxys, in ihren verschiedenen Modificationen, wobei ich insbesondere noch Gelegenheit nahm, die für die Reduction empfohlenen verschiedenen Mittel einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen.

Ich hatte bei diesen Arbeiten mehrfach Gelegenheit, nicht nur die Unzuverlässigkeit einer ganzen Reihe von empfohlenen Methoden festzustellen, sondern auch zu erfahren, dass

selbst Methoden, welche allgemein als zuverlässig gelten und darum mit Vorliebe angewendet werden, in Bezug auf die Verlässlichkeit ihrer Resultate sehr erhebliche Mängel aufweisen, die namentlich dann besonders fühlbar werden, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Eisenmengen handelt. Bei der Wichtigkeit, welche eine genaue Kenntniss des Grades der Genauigkeit der dem Analytiker so häufig vorkommenden Eisenbestimmung für die analytische Praxis ohne Zweifel hat, halte ich es nicht für überflüssig, die Ergebnisse meiner bezüglichlichen Untersuchungen in Kürze mitzutheilen und zugleich über ein neues Verfahren der Reduction von Eisenoxysalzlösungen zu berichten, welches alle Mängel ausschliesst, die den sonst gebräuchlichen Reductionsmethoden anhaften.

Von den für die directe maassanalytische Bestimmung des Eisenoxys angegebenen Methoden habe ich zunächst die von Fresenius²⁾ ausgearbeitete Modification der Zinnchlorürmethode, ebenso wie die von Uelsmann³⁾ empfohlene abgekürzte Methode geprüft, ohne indessen zu vollkommen befriedigenden Resultaten zu gelangen. Zumal bei Bestimmung kleiner Eisenmengen, für welche das Verfahren von Uelsmann, wie schon andererseits bemerkt, ganz unsicher ist, ist auch die Fresenius'sche Methode der Rückmessung des Überschusses von Zinnchlorür mit Jodlösung, mit nennenswerthen Mängeln behaftet, welche bei Bestimmung kleiner Eisenmengen zu einer gewissen Unsicherheit führen.

Der Bestand solcher ergibt sich schon, abgesehen von der unter gewissen Versuchsbedingungen eintretenden Reaction zwischen Eisenchlorür und Jod bei Gegenwart eines Alkalichlorides und der hierdurch bedingten Inanspruchnahme eines Theiles des Jods durch das vorhandene Eisenoxydulsalz, aus der Nothwendigkeit doppelter Titration.

Sind die hierdurch bedingten Fehler auch nicht gross, so dass sie bei Bestimmung grösserer Eisenmengen wohl vernachlässigt werden können, so machen sie sich, wenn es gilt, kleine Mengen von Eisen zu bestimmen, doch sehr deutlich bemerkbar. Dann ist das Verfahren aber auch verhältnissmässig umständlich, und endlich ist die leichte Veränderlichkeit der Zinnchlorürlösung eine Fehlerquelle, deren Vermeidung eine öfter wiederholte Controle des Wirkungswerthes erfordert, da die Oxydation selbst bei der vorgeschlagenen Art der Aufbewahrung und des Abfüllens der gestellten

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 1173.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 26.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 50.

Lösung, unter einer Schicht von Petroleum bez. unter einer Leuchtgas- oder Kohlensäuregas-Atmosphäre, nicht ganz vermieden werden kann und überdies beim Erhitzen der mit Überschuss von Zinnchloridlösung versetzten zu titirenden Lösung sich einstellen muss.

Noch weniger verlässlich erscheint die von Cl. Winkler⁴⁾ vorgeschlagene Methode der Titration von Eisenoxysalzlösungen mit Kupferchlorür, da bekanntlich der Endpunkt der Reaction durch das Verschwinden der Rhodanfärbung nicht scharf erkannt werden kann, die Haltbarkeit der Kupferchlorürlösung aber noch mehr zu wünschen übrig lässt als die der Zinnchlorürlösungen.

Von den sonstigen für die directe Bestimmung des Eisenoxys empfohlenen Verfahren hat sich weiter die von Campbell angegebene, auf die von E. F. Venable⁵⁾ mitgetheilten Färbungsverschiedenheiten von Kobaltchlorür oder -nitrat in einer Lösung von starker Salzsäure, bei Gegenwart von Eisenoxyd und andererseits bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen gegründete Methode der maassanalytischen Bestimmung von Eisenoxysalzen durch Titration mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung und Verwendung eines Zusatzes von Kobaltchlorür als Indicator als durchaus ungenau erwiesen.

Vor Allem ist die Erkennung des Endpunktes der Reaction, der darin liegt, dass die bei Gegenwart von Eisenoxysalz grünblaue Färbung der Flüssigkeit nach erfolgter Reduction des Eisenoxys durch Zinnchlorür in eine rein blaue übergeht, ungemein schwierig und so unverlässlich, dass man bei Bestimmungen geringer Mengen von Eisenoxyd leicht um 100 Proc. des factischen Werthes fehlen kann. Dazu kommt noch die Veränderlichkeit der Zinnchlorürlösung.

Wesentlich glücklicher schien mir der in der neuesten Zeit von C. Zengelis⁶⁾ gemachte Vorschlag zu sein, die directe Titration von Eisenoxysalzen mit Zinnchlorür bei Anwendung von molybdänsaurem Natrium als Indicator⁷⁾ auszuführen.

Die von demselben angegebenen Resultate seiner Versuche sprechen für eine verhältnissmässig grosse Sicherheit in der Erkennung des Endpunktes der Reaction und liessen daher eine befriedigende Genauigkeit erwarten. Versuche, welche ich über die Verlässlichkeit des Verfahrens anstellte,

⁴⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 423.

⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 312.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2046.

⁷⁾ Bei meinen Versuchen habe ich übrigens auch die Anwendung einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von phosphormolybdänsaurem Natrium als Indicator versucht und möchte dieser den Vorzug geben.

liessen mir jedoch die Angabe Zengelis' nicht vollkommen bestätigt erscheinen und insbesondere fand ich die Angabe, dass die nach seiner Vorschrift bereitete Indicatorlösung gegen Eisenchlorür unempfindlich sei, nicht zutreffend.

Eisenchlorür giebt vielmehr bei gewissen, keineswegs allzu hohen Concentrationsgraden, mit der Indicatorlösung gleichfalls eine blaue, oder richtiger gesagt blauviolette Färbung, deren Entstehen natürlich die Schärfe der Erkennung der Endreaction merklich beeinflusst. Für Bestimmungen grösserer Eisenmengen (Zengelis wendete Lösungen mit einem Gehalte von 1 Proc. Eisen an) können die so verursachten Fehler wohl vernachlässigt werden, bei Bestimmung von kleineren Eisenmengen machen sie sich jedoch merklich fühlbar. Zudem haften der Methode auch alle die Mängel an, welche den Tüpfelmethode zukommen, so dass, wenn die Methode auch in manchen Fällen den andern Titrationmethoden mit Zinnchlorür vorgezogen werden kann, sie doch keineswegs vollkommen befriedigt.

Völlig unsicher in ihren Resultaten fand ich die von R. W. Mahon⁸⁾ angegebene Methode der Titration mit Zinnchlorür bei Anwendung von Quecksilberchlorid und Platinchlorid als Indicator, wobei als Zeichen des Vollzuges der Reaction das Auftreten eines schwarzen Niederschlages (angeblich Mercuroplatin) dienen soll. Die Erkennung dieser Endreaction lässt sehr viel an Schärfe zu wünschen übrig und macht wegen dieser Unsicherheit die Methode für die Bestimmung kleiner Eisenmengen ganz unbrauchbar.

Von den jodometrischen Methoden der Bestimmung des Eisenoxys ist die ursprünglich von Duflos ausgearbeitete, später von C. Mohr⁹⁾ durch Zurücktitriren des freien Jods mit Natriumthiosulfat verbesserte Methode, die sich auf die Reaction zwischen Eisenchlorid und Jodkalium gründet, für die Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen nur bedingungsweise brauchbar, da, wie K. Seubert und A. Dorner¹⁰⁾ durch ihre eingehenden Untersuchungen gezeigt haben, bei zunehmender Verdünnung die Rückwirkung des frei werdenden Jods auf das Eisenchlorür eintritt, so dass bei gewissen Verdünnungen Eisenchlorid und Jodkalium nicht mehr auf einander einwirken. Die diesem Verfahren von Mohr gegebene Form und noch mehr die Form der Ausführung, welche de Koninck

⁸⁾ Amerik. Chem. J. 15, 360.

⁹⁾ Liebig's Ann. 105, 53 u. 113, 752.

¹⁰⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 339 u. 411; vgl. a. K. Seubert u. R. Rohrer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 137 u. F. W. Küster ebend. 11, 165.

und E. Nihoul¹¹⁾ empfohlen haben, machen das Verfahren ziemlich umständlich und unbequem, wenn sich mit demselben in der de Koninck-Nihoul'schen Ausführungsform auch vorzügliche Resultate erzielen lassen.

Ich habe es darum nicht für nöthig erachtet, diese Methode weiter zu prüfen, und hielt dies auch bezüglich der neueren Zeit von R. Namias¹²⁾ vorgeschlagenen Methode der Titration von Eisenoxydsalzen mit Kaliumbichromat und Bestimmung des Überschusses dieses mit Zinnchlorür bei Gegenwart von Jod und Stärke nicht für geboten, da diese Methode kaum bessere Resultate gewärtigen liess als die oben besprochene von Fresenius.

Ebenso wenig erschien mir dies bezüglich der von Kremer und Landolt¹³⁾ angegebenen Methode erforderlich, welche auf die ursprünglich von Scherer vorgeschlagene Reduction von Eisenoxydsalzen durch Natriumthiosulfat sich gründet, nach deren Vollzug der Überschuss des Thiosulfats durch Jodlösung zurück gemessen wird. Denn bekanntlich leidet diese Methode, welche übrigens J. T. Norton jun.¹⁴⁾ noch einmal erfunden hat, trotz der Empfehlung, welche ihr Fleischer angedeihen liess, nicht nur an den Fehlern aller Restmethoden, sondern insbesondere auch daran, dass der Verlauf der Reduction des Eisenoxydsalzes durch Thiosulfat wesentlich von dem Gehalte an freier Säure beeinflusst wird.

Die von Oudemans jun.¹⁵⁾ vorgeschlagene vermeintliche Verbesserung dieser Methode ist bereits von F. Mohr¹⁶⁾ als unbrauchbar verurtheilt worden und kann wohl eben so wenig wie das, in der Absicht, eine Eliminierung der Fehler der Oudemans'schen Methode zu erreichen, von A. Haswell¹⁷⁾ empfohlene Verfahren, bei der Titration von Eisenoxydsalzen mit Thiosulfat Salicylsäure als Indicator zu verwenden, unter die Methoden eingereiht werden, welche eine zureichende Schärfe der Erkennung des Endpunktes der Reaction gewärtigen lassen.

Die Färbung, welche Salicylsäure mit Eisenoxydsalzen giebt, ist bei geringer Menge von Eisenoxyd, namentlich bei Gegenwart freier Säuren, an sich sehr schwach und wird beim Erwärmen der Flüssigkeit, das für die Reduction mit Thiosulfat erforderlich ist, noch wesentlich schwächer. Überdies wird

die Erkennung des Endpunktes der Reaction noch weiter geschmälert durch die beim Zurücktitriren des Thiosulfatüberschusses mit Kaliumbichromat auftretende Grünfärbung des Chromoxydsalzes, welche der violetten Salicylsäurefärbung fast complementär ist.

Ich möchte übrigens an dieser Stelle bemerken, dass ich versucht habe, die Sicherheit in der Erkennung des Eintritts der Endreaction durch eine Modification des Haswell'schen Verfahrens in der Art zu erreichen, dass ich als Indicator statt Salicylsäure, das unter dem Namen Antipyrin bekannte Phenyl dimethylpyrazolon verwendete, das bekanntlich mit Eisenoxydsalzen eine rothe, bez. orangerothe Färbung giebt. Dieser Indicator schien mir den Vortheil zu bieten, dass die Färbung, die er mit Eisenoxydsalzen liefert, beim Erwärmen sich nicht merklich verändert, und dass auch der bei Gegenwart von überschüssiger freier Säure bestehende deutliche gelbe Farbenton noch immer die Wahrnehmung des Überganges aus Gelb in Farblos, wenigstens bei Tageslicht, möglich erscheinen liess.

Vergleichende Versuche, welche ich mit Anwendung dieses Indicators angestellt habe, liessen nicht jenen Grad von Übereinstimmung der Resultate erzielen, welche von einer absolut verlässlichen Methode gefordert werden muss.

In ihren Grundlagen von den übrigen directen Titrationsmethoden des Eisenoxyds wesentlich verschieden, schienen mir die Methode von H. Moraht¹⁸⁾ einer näheren Prüfung werth, umso mehr, als die Resultate, welche Moraht anführt, in der That eine recht befriedigende Übereinstimmung zeigen. Bei Vornahme von vergleichenden Versuchen fand ich jedoch, dass der Grad der Genauigkeit nicht nur bei sehr kleinen Eisenmengen kein befriedigender, sondern dass selbst bei grösseren Eisenmengen die Sicherheit der Bestimmung eine ziemlich geringe ist. Es kann das auch nicht auffallen, wenn bedacht wird, dass das scharfe Erkennen des Endpunktes der Reaction an dem Verschwinden der Rothfärbung des Äthers, ganz von dem Grade der Verdünnung der Lösung und von der Dicke der Ätherschicht abhängig ist und, dass es wesentlich beeinträchtigt wird durch die Blaufärbung, welche die Wandung des Gefässes in Folge des Anhaftens von Berlinerblau annimmt. Allein nicht durch diese Umstände allein wird eine Unsicherheit in der Bestimmung bedingt, sondern es werden, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, die Bestimmungs-

¹¹⁾ Rev. univ. d. M. (5) 21, 58.

¹²⁾ Gaz. chimic. ital. 19, 473.

¹³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 214.

¹⁴⁾ Americ. Journ. Science Sillim. (4) 8, 25.

¹⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 129.

¹⁶⁾ s. dessen Lehrb. der chem. analyt. Titrimethode, V. Aufl. 1877, S. 294.

¹⁷⁾ Repert. der analyt. Chem. 1, 179.

¹⁸⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 211.

resultate auch ganz erheblich durch die Höhe des Gehaltes der Lösung an freier Säure beeinflusst und namentlich wirkt ein Überschuss von Schwefelsäure merklich auf das Resultat ein. Überdies glaube ich, dass auch die durch den oft vorkommenden Gehalt an Äthylsuperoxyd oxydirende Wirkung des Äthers, von welchem Moraht erhebliche Mengen (50 ccm) zu verwenden vorschreibt, sich fühlbar machen kann. Übrigens ist, worauf Moraht selbst aufmerksam macht, das Verfahren bei Gegenwart von anderen Ferrocyanalkalium fällenden Körpern überhaupt nicht anwendbar. Lässt sich also dieses Verfahren, das ziemlich zeitraubend und umständlich ist, für Bestimmungen grösserer Mengen von Eisen, bei einiger Übung und Einhaltung möglichst gleicher Versuchsbedingungen, als eine innerhalb gewisser Grenzen anwendbare directe Bestimmung des Eisenoxyds bezeichnen, so bietet es dagegen nicht jenen Grad von Sicherheit in der Bestimmung, der erforderlich ist, wenn nicht allzu grosse Fehler sich ergeben sollen, vollends nicht bei Bestimmung kleiner Eisenmengen.

Weitaus häufiger, ja wo anwendbar, fast ausschliesslich verwendet, sind die Methoden der maassanalytischen Bestimmung des Eisens in Form von Eisenoxydul. Von diesen ist die auf die Oxydation der Ferrosalze mit Kaliumchromat¹⁹⁾ sich gründende, wegen der Mängel, welche den Tüpfelmethode anhaften, kaum allgemeiner in Gebrauch gekommen, wiewohl sie bei einiger Übung sehr genaue Resultate zu erzielen gestattet. Allgemein dagegen steht die Chamäleonmethode im Gebrauch. Diese, zuerst von Margueritte²⁰⁾ angegebene Bestimmungsweise, die gewiss zu den einfachsten und elegantesten gehört, ermöglicht bekanntlich die Erzielung sehr befriedigender Resultate und lässt an Sicherheit der Erkennung der Endreaction und an Verlässlichkeit der Resultate, wenn es sich um Bestimmung nicht allzu geringer Eisenmengen handelt, kaum etwas zu wünschen übrig. Namentlich gilt dies von allen Fällen, wo man in rein schwefelsaurer Lösung, also bei Ausschluss von Halogenverbindungen und selbstverständlich allen anderen die Chamäleonlösung reducirenden Körpern arbeiten kann. Die für den Fall des Vorhandenseins von Halogenverbindungen, namentlich der bekanntlich besonders störend wirkenden Salzsäure empfohlenen Mittel, um die Chamäleonmethode anwendbar zu machen²¹⁾,

lassen immer noch einen Rest von Ungenauigkeit der Bestimmung übrig und sollten daher nur als Nothbehelf und nur dann in Anwendung kommen, wenn man auf eine besondere Genauigkeit der Bestimmung verzichten kann.

Es sind darum alle jene Methoden, bei welchen man durch Anwendung von Zinnchlorür die Reduction des Eisensalzes bewirkt, um das gebildete Eisenoxydul dann mit Chamäleon zu messen, nur bedingungsweise zu empfehlen, weil die Sicherheit der Bestimmung durch die Einführung eines Chlorids in die Lösung unbedingt leidet. Dies ist, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, selbst dann der Fall, wenn, wie dies C. Reinhardt²²⁾ und später analog auch M. Hauffe²³⁾ vorgeschlagen haben, nach vorheriger Beseitigung des etwaigen Überschusses an Zinnchlorür durch Zusatz von Quecksilberchlorid, durch Zusatz von Schwefelsäure²⁴⁾ oder Mangansulfat²⁵⁾ die Wirkung des Chlorids auf das Chamäleon aufgehoben wird. Denn eine vollständige Vermeidung dieses zersetzenden Einflusses lässt sich damit nicht erreichen und zudem stört die gelbe Färbung, welche das entstehende Eisenchlorid der Flüssigkeit ertheilt, die scharfe Beobachtung des Momentes, wo ein Überschuss von Chamäleon sich in der Flüssigkeit findet. Kann dieser letztere Übelstand nach dem Vorschlage von Reinhardt durch Zusatz von Phosphorsäure auch beseitigt werden, so bleibt doch noch immer der zersetzende Einfluss des vorhandenen Chlorids, der sich namentlich bei längerer Dauer des Titrationsversuches geltend macht. Dabei ist ferner noch zu berücksichtigen, dass nach den Versuchen von C. Meineke²⁶⁾ auch eine Wechselwirkung des Quecksilberchlorürs mit dem Eisenchlorid in Betracht gezogen werden muss. Das würde erfordern, dass bei Anwendung von Quecksilberchlorid zur Wegschaffung des Überschusses an Zinnchlorür die Lösung vor dem Titiren durch Filtration von dem abgeschiedenen Mercurchlorid befreit würde, was umständlich und für die Erzielung genauer Resultate nicht förderlich ist.

Das Gleiche gilt von dem Vorschlage von Hamilton P. Cady und Alf. P. Rüdiger²⁷⁾, den Überschuss des Zinnchlorürs durch Quecksilbersulfat zu beseitigen und

¹⁹⁾ Chem.-Ztg. 13, 323.

²⁰⁾ Chem.-Ztg. 21, 894.

²¹⁾ Vgl. F. Kessler, Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 381.

²²⁾ Vgl. Cl. Zimmermann, Ber. d. D. ch. G. 14, 779.

²³⁾ Zeitschr. f. öf. Chem. 4, 433.

²⁴⁾ Americ. Chem. Soc. 19, 575.

¹⁹⁾ Vgl. Penny Chim. Gaz. 8, 330.

²⁰⁾ Compt. rend. 22, 587.

²¹⁾ Vgl. Löwenthal u. Lenssen, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 329.

zugleich den schädlichen Einfluss des Chlorids zu paralysiren, und es kann aus denselben Gründen auch dem von H. Bya²⁸⁾ gemachten Vorschlage, die Titration des mit Zinnchlorür reducirten Eisensalzes, nach dem Wegschaffen des Überschusses an Reductionsmittel mit Quecksilberchlorid, mit Kaliumbichromat auszuführen, übrigens auch darum nicht das Wort geredet werden, weil in das Verfahren dann überdies noch die Mängel der Tüpfelanalyse eingeführt werden.

Es bleiben dann für die Vornahme der Reduction von Eisenoxydlösungen, die zuerst angewandte Einwirkung von Zink, allein oder im Contact mit Platin, dann jene mit schwefliger Säure bez. mit Sulfiten, ferner jene mit Schwefelwasserstoff und endlich jene mit metallischem Kupfer. Was die Reduction mit schwefliger Säure anbelangt, für welche P. T. Austen und G. B. Huff²⁹⁾ und später auch T. W. Hogg³⁰⁾ die Verwendung von Natriumsulfit in saurer Lösung und R. W. Atkinson³¹⁾ die Anwendung von Ammoniumdisulfit bei Neutralisation mit Ammoniak und nachträglichem Ansäuern empfohlen haben und die speciell auch Hamburger bei Bestimmung sehr kleiner Mengen als verlässlich geschildert hat, so besteht kein Zweifel, dass dieselbe nur bei Anwendung sehr grossen Überschusses an Reductionsmittel zu einer vollständigen Reduction des Eisenoxydsalzes führt. Dann hat man aber Mühe, den Überschuss der schwefligen Säure vollkommen aus der Lösung zu entfernen und damit die Fehler zu vermeiden, welche bei Gegenwart eines Überschusses von schwefliger Säure eintreten. Jakoby hat darum das Verfahren, zumal bei Bestimmung kleiner Eisenmengen, als nicht empfehlenswerth bezeichnet. Wenn auch, wie Huppert³²⁾ nachgewiesen hat, bei Einhaltung gewisser Maassnahmen, wie starkes Einengen der Lösung und Kochen in Gefässen mit Glasverschluss, sich die von Jakoby hervorgehobenen Fehler beseitigen lassen, so erscheint dieses Reduktionsverfahren doch kaum einwandfrei, weil bei Anwendung der von Huppert vorgeschlagenen Vorsichtsmaassregeln die Möglichkeit einer theilweisen Oxydation des gebildeten Eisenoxydsalzes nicht ausgeschlossen ist.

Besseres lässt sich von der von H. L. Wells und W. L. Mitchell³³⁾ vorgeschlagenen Reduction mit Schwefelwasserstoff sagen. Diese leidet allerdings unter dem

Mangel der Unannehmlichkeit des Operirens mit Schwefelwasserstoff, sowie unter dem Übelstande, dass die Gegenwart von aus- geschiedenem, fein vertheiltem Schwefel wegen der bestehenden Trübung der Flüssigkeit das Erkennen der ersten Spuren von Rothfärbung der Lösung erschwert. Allein hier kommt die Unsicherheit der vollständigen Entfernung des Überschusses von Schwefelwasserstoff weniger in Betracht, da man nach längerem Kochen nur nöthig hat zu prüfen, ob die entweichenden Dämpfe nicht mehr auf Bleipapier reagiren. Rascher gelingt die Austreibung des Überschusses an Schwefelwasserstoff allerdings, wenn man durch die Flüssigkeit während des Siedens Kohlensäuregas hindurchleitet, wodurch das Verfahren natürlich nicht vereinfacht wird. In Folge der bestehenden Trübung der Flüssigkeit fallen die Resultate bei Anwendung dieses Reductionsmittels freilich immer etwas höher aus und man hat, wenn man mit verdünnter Chamäleonlösung ($\frac{1}{100}$ normal), wie dies bei Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen nöthig ist, einen merklichen Überschuss anzuwenden, um den Eintritt der Rothfärbung deutlich zu erkennen. Die Gegenwart des fein vertheilten Schwefels scheint keinen störenden Einfluss auszuüben.

[Schluss folgt.]

Neueres über Laboratoriums-Vacuum-Trockenapparate.

Von Gustav Christ & Co.

Vacuumapparate, namentlich Vacuumtrockenapparate, finden immer mehr Eingang in chemische Laboratorien zum Eindampfen und Trocknen von Substanzen, welche höhere Temperaturen nicht ertragen, von solchen, welche ihre Feuchtigkeit sehr schwer abgeben bez. beim gewöhnlichen Luftdruck niemals vollständig trocken werden, und ferner von solchen, welche gleichzeitig vor Luftinfection geschützt sein müssen, z. B. bei bacteriologischen Arbeiten. Die bisher übliche Form war ausschliesslich die cylindrische, deren Vorzug in der Widerstandsfähigkeit gegen Druck besteht. Indessen hat sich diese Form nicht für alle Fälle als brauchbar erwiesen, namentlich da auch das Unterbringen von Schalen, Tiegeln und anderen Gefässen darin un bequem war und durch besondere Einsatzstücke ermöglicht werden musste. Dazu kam der Übelstand, dass die Wärmeübertragung von dem geheizten Mantel auf die Präparate fast ausschliesslich durch Strahlung erfolgen musste, weil die Übertragung durch den stark verdünnten Luft- und Dampfgehalt ganz gering ist; dies fällt besonders ins Gewicht bei den im allgemeinen angewandten niedrigen Temperaturen (Wasserbadheizung). Dieser Missstand ist gehoben durch eine neue Construction der Apparate mit flachem Boden (Fig. 1), welche auch den Vor-

²⁸⁾ Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1888, 144.

²⁹⁾ Chem. News 46, 287.

³⁰⁾ Chem. News 59, 207.

³¹⁾ Chem. News 49, 117.

³²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, 87.

³³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 878.