stoffgasentwicklung gelöst (Beweis von der Abwesenheit metallischen Eisens); die Lösung reagirte sowohl auf Ferridcyankalium, wie auf Rhodankalium. Ueber die räthselhafte Entstehung dieser intermediären Oxydationsstufe des Eisens in luftfreien, fortwährend mit einem und demselben Quantum Wasser völlig angefüllten Eisenröhren, wird man sicherlich dann erst entscheiden können, wenn fragliche Röhren einer speciellen Prüfung unterworfen, wenn sie dem directen Feuer ausgesetzt worden sind. Jedenfalls mahnt eine solche Corrosion schmiedeeiserner, zu Wasserheizungen dienenden Röhren, in welchen das circulirende Wasser nicht selten eine ausserordentlich hohe Temperatur annimmt, folglich einen gewaltigen Druck auf die Wände dieser Röhren ausübt, zu grösster Vorsicht. (*Böttger's B. polyt. Notizbl.* 1866. 12.)

Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, von Clemens Winkler.

In neuerer Zeit ist man vielfach bemüht gewesen, ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens aufzufinden, welches sich auf die Ueberführung von Eisenoxyd in Eisenoxydul gründet, also auf dem entgegengesetzten Principe beruhen würde, wie die früheren Methoden zur Bestimmung dieses Metalles, welche die Gegenwart desselben im Zustande des Oxyduls voraussetzen. Die bis jetzt zur Erreichung dieses Zweckes in Anwendung gekommenen Reductionsmittel sind Zinnchlorür und Jodkalium. Die Anwendungsweisen derselben lassen aber manches noch zu wünschen übrig und trotz der vorzüglichen Resultate, welche sie geben, haben sie sich schwierig Eingang in technische Laboratorien verschafft.

Ein dem Zinnchlorür analog wirkendes, aber weit kräftigeres Reductionsmittel für Eisenoxydsalze ist nach Clemens Winkler das Kupferchlorür. Während Zinnchlorür die Reduction des Eisenchlorids in der Kälte nur theilweise hervorzurufen im Stande ist, bewerkstelligt Kupferchlorür dieselbe sofort in den niedrigsten Temperaturen und bei jeder Verdünnung mit theoretischer Genauigkeit. Es ist deshalb für die Volumetrie des Eisens ganz geeignet.

Zur Ausführung der in Rede stehenden Titrirmethode ist nun nach Clemens Winkler Folgendes nöthig.

1. Eine Auflösung von Kupferchlorür. Man stellt sich durch Auflösen von Kupferblech in Salpeter-

säure eine Kupferoxydlösung dar, dampft ab, und nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf. Diese Auflösung bringt man in einen Kolben, fügt ein dem Gewicht des trocknen Kupferchlorürs ungefähr gleiches Quantum Kochsalz zu, um bei der nachherigen Reduction die Ausscheidung festen Kupferchlorürs zu vermeiden, stellt einige Streifen Kupferblech in den Kolben und erhitzt sodann zum Kochen, so lange bis der Inhalt des Kolbens fast farblos geworden ist und somit alles Kupferchlorid sich in Chlorür verwandelt hat. Hierauf wird der Kolben verkorkt, erkalten gelassen und die erhaltene Flüssigkeit mit salzsäurehaltigem Wasser so weit verdünnt, dass ein Cubikcentimeter desselben ungefähr 6 Mgrm. Eisen entspricht.

Um den also dargestellten Titer ohne Zersetzung zum ferneren Gebrauche aufzubewahren, füllt man ihn in eine Flasche mit dicht schliessendem Stöpsel und stellt in diese eine, vom Boden bis beinahe zum Halse derselben reichende Spirale von starkem Kupferdraht zum Schutze des Kupferchlorürs vor erheblicher Oxydation. Eine solche frisch bereitete Kupferchlorürlösung reducirte z. B. pro Cubikcentimeter 6 Mgrm. Eisen von Oxyd zu Oxydul; jetzt, nach 4 Monaten ist ihre Reductionsfähigkeit, geringe Schwankungen von 0,1 bis 0,2 Mgrm. Fe ausgenommen, noch immer dieselbe, obgleich die Flasche unausgesetzt im Gebrauche gewesen und sehr oft geöffnet worden ist. Zum currenten Gebrauche empfiehlt der Verfasser jedoch eine kleinere Flasche mit der aus der grossen Flasche entnommenen Titerflüssigkeit zu benutzen, welche, wenn sie theilweise geleert ist, damit wieder gefüllt wird. Durch Einwirkung der Luft und der Salzsäure auf die Kupferspirale wird natürlich der Titer eher reicher an Kupferchlorür als ärmer, doch lässt er sich dann durch Zufügung von wenig Wasser leicht auf den alten Wirkungsgrad zurückführen. Mit gutem Erfolge anwendbar ist auch ohne Zweifel für diesen Fall das Verfahren von Fresenius, welches dieser bei Aufbewahrung von Zinnchlorürlösung in Anwendung brachte und welches in einer Absperrung der oxydablen Flüssigkeit durch alkalisches pyrogallussaures Kali besteht. Die als Titer benutzte Kupferchlorürlösung darf selbst redend nicht von Tag zu Tag in der Bürette stehen bleiben. Am zweckmässigsten und richtigsten wird es für alle Fälle sein, den Wirkungswerth des Titers zeitweilig zu bestimmen. Man hält sich deshalb

2) Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte vorrätig, welche man nach Fresenius durch Auflösen von 10,03 Grm. Clavierdraht, entsprechend 10,00 Grm. reinem Eisen in Salzsäure und chlorsaurem Kali und Verdünnen auf 1 Liter darstellt. Zu jeder Titerbestimmung misst man 10 CC. dieser Normallösung ab, welche 100 Mgrm. Eisen entsprechen.

3) Um die Beendigung der Reduction mit Schärfe beobachten zu können, bedient man sich einer Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser, von welcher man der zu untersuchenden Flüssigkeit wenige Tropfen zufügt und ihr dadurch die bekannte blutrothe Farbe ertheilt. Winkler verwendet gewöhnlich zu dem der Aufgabe entsprechenden Zwecke eine zehnpcentige Schwefelcyankaliumlösung, die Gegenwart von zu viel Schwefelcyankalium lässt die Erscheinungen undeutlicher hervortreten.

Bei der Ausführung der volumetrischen Eisenbestimmung mittelst Kupferchlorür selbst sind nur wenige Regeln zu beobachten. Zunächst ist es anzurathen, die zu titirende Eisenlösung gehörig angesäuert und in stark verdünntem Zustande unter die Bürette zu bringen. Eine Lösung, welche 100—200 Milligramm. Eisen enthält, verdinne man auf 500 und mehr Cubikcentimeter. Es ist dies zwar zum Gelingen der Operation nicht unbedingt nöthig, aber die Erscheinungen verlaufen weit klarer und deutlicher, als bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten. Beim Zusetzen der Schwefelcyankaliumlösung muss ebenfalls eine gewisse Vorsicht beobachtet werden. Es ist vollkommen hinreichend, wenn man 4—5 Tropfen der obengenannten Schwefelcyankaliumlösung zur Eisenlösung setzt; beim Zutropfen des Kupferchlorürs erfolgt dann das Verbleichen der rothen Farbe mit seltener Schärfe und erst, wenn alles Eisen zu Oxydul geworden ist, bewirkt die nächste Tropfung eine bleibende, sanfte Trübung.

Es lag im Interesse der Wissenschaft, die durch Kupferchlorür zu Oxydul reducirte Eisenlösung mittelst Zusatz titrirten Chamäleons wieder in Oxyd überzuführen, um auf diese Weise eine Controlanalyse zu erhalten. Dieses ist jedoch nicht ausführbar, da die vorhandene Rhodanwasserstoffsäure durch das übermangansaure Kali in Cyanwasserstoff und Schwefelsäure übergeführt und dadurch ein bedeutender Mehrverbrauch an Chamäleon veranlasst wird. Ebenso wirkt die in der Flüssigkeit

anwesende erhebliche Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzend auf das übermangansaure Kali, weshalb man nicht minder falsche Resultate erhält, wenn man der Eisenchloridlösung, statt Schwefelcyankalium, Jodkalium zusetzt, um die nach erfolgter Reduction auftretende Ausscheidung von Kupferjodür als Indicator zu benutzen. Beim Zurücktitriren mittelst Chamäleon macht sich dann ein deutlicher Chlorgeruch bemerkbar und man erhält viel zu hohe Gehalte.

Die Gegenwart gefärbter Metallverbindungen, z. B. der Salze des Kobalts, Nickels, Kupfers u. s. w., hindert durchaus nicht die sichtbare Wahrnehmung der Enderscheinung, wenn die Flüssigkeit hinreichend verdünnt ist. Eben so wenig stört die Anwesenheit von Arsensäure, da diese nicht durch Kupferchlorür reducirt wird. Hieraus ist ersichtlich, dass diese Methode für den Hüttenmann von Wichtigkeit ist, um auf die vorgeschriebene Weise in kurzer Zeit den Eisengehalt eines Steines, einer Speise oder eines andern Productes schnell und richtig zu erfahren.

Belege.

1) Je 10 C.C. einer Eisenchloridlösung, entsprechend 0,098 Grm. Fe, wurden mit viel concentrirter Kobalt- oder Nickelchlorürlösung versetzt und dadurch stark gefärbt. Dieselben Versuche wurden unter Anwendung von viel Arsensäure gemacht.

1 C.C. Kupferchlorür entsprach 6,0 Milligrm. Fe.

Grm.	Angewendet	Verbraucht	Gefunden	Differenz
			Grm.	
a)	0,098 Fe viel CoCl	= 16,3 C.C.	0,0978 Fe	0,0002
b)	0,098 " " NiCl	= 16,4 " "	0,0984 " "	0,0004
c)	0,098 " " CoCl u. AsO ⁵	= 16,3 " "	0,0978 " "	0,0002
d)	0,098 " " NiCl u. AsO ⁵	= 16,3 " "	0,0978 " "	0,0002

2) 1 Grm. kobalt- und nickelhaltige Speise wurde gelöst, die Lösung verdünnt und titirt.

1 C.C. Kupferchlorür entsprach 5,9 Mgrm. Fe. Es wurden verbraucht:

$$\begin{array}{l} \text{a) } 15,6 \text{ C.C.} \\ \text{b) } 15,6 \text{ " } \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{a) } 15,6 \text{ C.C.} \\ \text{b) } 15,6 \text{ " } \end{array}} \right\} = 9,204 \text{ Proc. Fe.}$$

Die Bestimmung durch Gewichtsanalyse ergab = 9,210 Proc. Fe.

Diese Ergebnisse geben zu ihrer Verwendung nicht allein in der Technik, sondern auch bei wissenschaft-

lichen Untersuchungen, die beste Hoffnung. (*Journ. für prakt. Chemie.* Bd. 95. 7.) B.

Tellur

findet sich in Südamerika im Staate Bolivia auf dem Berge Illampu, 15,000 Fuss über dem Meere, zu 5 Proc. in einem Wismutherze. Dieses wird bergmännisch gewonnen, so dass auch das Tellur, ein bis jetzt höchst seltenes Metall, jetzt allgemeiner zugänglich werden wird. (*Philos. Mag.*)

In geringer Menge finden sich Tellurerze zu Offenbanya, Salathna, Nagyag in Siebenbürgen, zu Schemnitz in Ungarn, auf der Sawodinsky-Grube am Altai, zu Spottsylvania in Virginien vor. Aber auf der Stanislaus-Grube in Californien sind diese Erze so massenhaft, dass ein eigener Schmelzprocess darauf betrieben werden kann. Nach dem Berichte von Mathewson finden sich etwa 24 Stunden von St. Francisco in dem Calaveras-Gebiete, zwischen dem Stanislaus River und dem Albany Hill, auf 3 Meilen Länge und 1 Meile Breite, eine grosse Anzahl Erzgänge und Lager in metamorphosirtem Schiefer. Dieser ist von mächtigen Serpentinmassen durchsetzt, welche fast alle die Mineralien enthalten, welche am Fusse des Nevada Range vorkommen. Die wichtigste Erzablagerung wird durch die Stanislaus-Mine abgebaut, wo die Erze der Hauptsache nach aus Tellurgold und Tellursilber bestehen, begleitet von goldreichem Schwefelkies und Spuren von Bleiglanz und Kupferkies. Nach Stetefeldt enthält das Erz der Grube hauptsächlich Sylvanit oder Schrifttellur, bestehend aus 59,6 Tellur, 25,5 Gold, 13,9 Silber, ferner geringe Mengen Tellurblei neben gediegen Gold. Bei dem grossen Werth der Erze und der Gefährlichkeit der Tellurdämpfe hat man hier mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen. Das Amalgamationsverfahren kann man nicht anwenden, weil das Gold meistens durch Tellur vererzt ist und der Gehalt an Tellurblei störend wirkt. Dr. Reich.

Grosse Halbbarkeit einer sauren Lösung der arsenigen Säure.

Eine im Jahre 1857 von Wittstein bereitete salzsaure Lösung der arsenigen Säure (1 Liter), welche in einer mit Korkstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt