starkwandigen Kolben, übergiesst ihn mit heisser verdünnter Schwefelsäure und erhitzt rasch zum Kochen. Das Zink und das reducirte Eisen lösen sich in wenigen Minuten auf. Man verkorkt dann den Kolben gut, lässt abkühlen und titirt das Eisen direct mit Chamäleon. Enthält das Erz organische Substanzen, so muss es vor dem Zusatz des Zinkpulvers geröstet werden, weil sonst die Lösung für die Titrirung zu dunkel wird. Dies trat allerdings auch öfter ein, selbst wenn das Erz keine organischen Substanzen enthielt und es ergab sich aus wiederholten Versuchen, dass die Einwirkung der Verbrennungsgase hierzu Veranlassung gab. Diesem Uebelstande wurde dadurch begegnet, dass man eine dicke Lage Zink aufbrachte oder auch gepulverten Borax, welcher eine Schmelzdecke bildet und das darunter befindliche Gemenge vor der Einwirkung der Verbrennungsgase schützt.

Ganz besonders vortheilhaft ist die Anwendung von etwas gröber gepulvertem Zink zur Reduction von Eisenoxydlösungen. Gekörntes Zink sowie Zinkblech machen es bekanntlich oft schwierig, eine vollständige Reduction und Lösung zu erhalten, während der fein vertheilte Zinkstaub beides in kurzer Zeit erreichen lässt.

Ein neues Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung der Vanadsäure, welches Otto Lindemann*) angegeben hat, gründet sich auf das Verhalten der genapnten Säure zu Eisenoxydul. Setzt man zu einer mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Eisenvitriollösung vanadsäures Alkali oder eine mit Schwefelsäure bewirkte Auflösung von Vanadsäureanhydrid, so wird das Eisenoxydulsalz auf Kosten des Sauerstoffes der Vanadsäure in Eisenoxydsalz verwandelt. Die Reaction vollzieht sich, wie Lindemann durch besondere Versuche, hinsichtlich deren ich auf die Originalabhandlung verweise, ermittelt hat, im Sinne folgender Gleichung:

1 g Eisen entspricht also 1,630357 g Vanadsäure.

Als Maassflüssigkeit zur Titrirung der Vanadsäure bedient sich der Verfasser einer mit Schwefelsäure stark angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon von bekanntem Gehalt. Um dieselbe vor Oxydation möglichst zu schützen, bewahrt man sie in der-

*) Ueber die quantitative Bestimmung des Vanadins in Eisenerzen. Inaugural-dissertation, der philosophischen Facultät zu Jena vorgelegt. Goslar; gedruckt bei Ed. Brückner 1878.

selben Weise auf, wie die zur Eisentitrirung dienende Zinnchlorürlösung. *) Trotzdem ist es rathsam, vor jeder Versuchsreihe den Titer der Eisenoxydullösung nochmals festzustellen. Dies geschieht zweckmässig mit einer Normallösung von doppelt chromsaurem Kali, welche im Liter, je nachdem man mit concentrirteren oder verdünnteren Lösungen arbeiten will, $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Aequiv. dieses Salzes in Grammen enthält. Man verfährt umgekehrt wie bei der Penny'schen Methode der Eisenoxydulbestimmung d. h. man misst eine bestimmte Menge der Chromsäurelösung ab und lässt die Eisenoxydullösung aus einer Bürette bis zur vollendeten Reduction der Chromsäure zufließen. Es geschieht dies, um das Verfahren der Titerstellung dem bei der Titrirung der Vanadsäure möglichst ähnlich zu machen und einem etwaigen geringen Mehrverbrauch an Eisenoxydul bis zum Eintreten der Endreaction Rechnung zu tragen. Zur Erkennung des Endpunktes bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Ferridcyankalium **) auf einer Porzellanplatte zusammen, bis Blaufärbung eintritt.

Die zu titrende Vanadsäurelösung wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure ***) schwach angesäuert und genügend verdünnt, dann lässt man aus einer Bürette anfangs schnell, dann langsamer und zuletzt tropfenweise unter beständigem Umrühren die Eisenoxydullösung hinzufliessen, bis nach öfterem Probiren mit Ferridcyankalium die Eisenoxydulreaction eintritt. Bei schwefelsauren Lösungen verwandelt sich die gelbe Färbung der Flüssigkeit allmählich in die hellblaue des Vanadtetroxydes, was indessen die deutliche Erkennung des Endpunktes der Reaction nicht verhindert, da beim tropfenweisen Zusammenbringen der verschieden gefärbten Flüssigkeiten auf weissem Grunde die blaue Färbung der Lösung vollständig verdeckt wird. Salzsäure Lösungen

*) R. Fresenius, Anleit. zur quantitat. chem. Analyse, 6. Auflage, Bd. 1, p. 290.

**) Zur Herstellung dieses Indicators genügt es, vor jeder neuen Versuchsreihe einen kleinen Krystall von Ferridcyankalium von der Grösse eines Stecknadelkopfes in circa 75—100 cc Wasser aufzulösen; man erhält so eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, welche das Ende der Reaction mit grosser Schärfe erkennen lässt.

***) Bei Anwendung von Salzsäure muss man sich zuvor von der Reinheit derselben überzeugen und namentlich darauf achten, dass dieselbe keine Spur freien Chlors oder schwefliger Säure enthält, welche beiden Verunreinigungen das Resultat erheblich alteriren würden.

erscheinen nach beendigter Reaction in Folge der tingirenden Eigenschaft des gebildeten Eisenchlorids hellgrün gefärbt. *)

Die Gegenwart anderer Körper, wie Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Chloralkalien und Ammonsalze, ist ohne nachtheiligen Einfluss, wie der Verfasser durch besondere Versuche festgestellt hat; selbst geringe Mengen von Kalinitrat beeinträchtigten die Genauigkeit des Resultates nicht. Hinsichtlich dieser Versuche, sowie der vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen, aus welchen sich ergibt, dass das Verfahren ein durchaus brauchbares ist, verweise ich auf die Originalabhandlung.

Im Anschluss an seine Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Vanadsäure hat Lindemann auch seine Erfahrungen über die Auffindung und Bestimmung des Vanads in Erzen mitgetheilt.

Zur Nachweisung des Vanades empfiehlt der Verfasser folgendes Verfahren. Etwa 5 g feingeriebene Substanz werden mit der zwei- bis dreifachen Menge calcinirter Soda und ebensoviel Schwefelblumen gemengt und in einem bedeckten Porzellantiegel über der Lampe erhitzt, bis die Masse vollständig geschmolzen ist und kein Schwefel mehr sublimirt. Nach dem Erkalten laugt man mit Wasser aus, filtrirt vom Rückstande ab und versetzt die dunkel rothbraune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in geringem Ueberschuss. Besitzt der ausgeschiedene Schwefel eine bräunliche Färbung, so kann man hieraus schon fast mit Bestimmtheit schliessen, dass Vanad. zugegen ist; zur völligen Gewissheit gelangt man aber erst, wenn man den getrockneten Niederschlag in einem Porzellantiegel zur Entfernung des Schwefels bei Luftzutritt röstet und den hier verbleibenden, geringen, dunkel gefärbten, bisweilen auch wohl geschmolzenen Rückstand entweder mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt oder mit etwas Salpeter und Soda schmilzt, die Schmelze in wenig Wasser löst und schwach ansäuert. In beiden Fällen wird bei Gegenwart von

*) Einen Ueberschuss von Eisenoxydul von vornherein anzuwenden und mit Chromsäure zurückzutitriren erwies sich als unstatthaft, da beide Körper, sowohl das Eisenoxydul wie das entstandene Vanadtetroxyd durch Chromsäure höher oxydirt werden; wohl aber konnte man — sofern die Endreaction überschritten war — eine abgemessene Menge Chromsäurelösung, deren Verhältniss zum Eisenoxydul genau bekannt war, hinzufügen, dann durch vorsichtiges Titriren mit Eisenoxydullösung das Ende der Reaction wieder hervorrufen und das der zugefügten Chromsäuremenge entsprechende Volum der Eisenoxydullösung in Abzug bringen.

Vanad auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd die charakteristische Rothfärbung eintreten.

Lindemann versuchte auch, sich dieser Methode zum Zweck der quantitativen Bestimmung zu bedienen, überzeugte sich aber bald, dass bei einmaliger Schmelzung des fein geriebenen Erzes, selbst bei Anwendung noch grösserer Quantitäten Schmelzmittel, als die oben angegebenen, die Aufschliessung keine vollständige ist und dass es ferner — in Uebereinstimmung mit den auch von anderer Seite gemachten Erfahrungen — nie gelingt, sämmtliches, als Sulfosalz in Lösung befindliche Vanad mit irgend einer Säure daraus abzuscheiden.

Mit dem alten Aufschliessungsverfahren — Schmelzen mit einem Gemisch von salpetersauren und kohlensauren Alkalien — wurden befriedigende Resultate erhalten, doch entzog sich auch hier öfters ein Theil des Vanads der Aufschliessung, so dass der Rückstand einer nochmaligen Schmelzung unterworfen werden musste, wenn nicht eine besonders innige Mischung der Materialien in der Weise herbeigeführt worden war, dass man die auf's Feinste gepulverte Substanz (etwa 25 g) mit concentrirter Salpetersäure in einer Platinschale zu einem zarten Brei anrührte, diesen einige Zeit auf dem Wasserbade digerirte, hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vorsichtig neutralisirte, noch gleiche Theile Salpeter und kohlensaures Natronkali hinzumischte und die Masse unter Umrühren zur Trockne brachte. Die Schmelzung kann in einem Tiegel aus getriebenem Eisen über dem Gebläse ausgeführt werden.

Auch mit kohlensaurem Natronkali allein lässt sich häufig die Aufschliessung gut erreichen; man verwendet davon die vierfache Menge des Erzes und schmilzt in einem Platingefäss in der rothglühenden Muffel eines Probirofens eine halbe Stunde lang; eventuell wird der Rückstand nochmals geschmolzen.

Die nach einer dieser Methoden erhaltene Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt; es ist dies eine sehr mühsame und langwierige Operation. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Salzsäure eingedampft und die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden. Die von derselben abfiltrirte Lösung wird auf 60—70° C. erwärmt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, 24 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen und filtrirt. Das jetzt mehr oder weniger deutlich blau gefärbte Filtrat wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes gekocht,

auf ein geringes Volum eingedampft und dabei durch Zusatz einiger Krystalle von chlorsaurem Kali die Oxydation des Vanadtetroxydes zu Vanadsäure bewirkt. Sobald durch den Geruch kein Chlor mehr wahrgenommen werden kann und die Concentration der Flüssigkeit bis zum Beginn der Ausscheidung von Salzen fortgeschritten ist, lässt man erkalten, bringt ausgeschiedene Salze durch Verdünnung mit Wasser wieder in Lösung und fügt Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, um dadurch sicher jede Spur freien Chlors zu binden. Nun säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert die Vanadsäure mit Eisenoxydullösungen in der oben beschriebenen Weise.

Auf diese Art hat der Verfasser den Vanadgehalt des in der Nähe von Salzgitter vorkommenden Bohnerzes bestimmt; die Titrirungen in den nach den verschiedenen Aufschlussmethoden erhaltenen Lösungen ergaben gut übereinstimmende Resultate nämlich 0,237, 0,216 und 0,224 Proc., also im Mittel 0,226 Proc. Vanadsäure.

Aus dem Umstande, dass auch beim Aufschliessen mit kohlensaurem Natronkali allein ohne Salpeterzusatz die Gesamtmenge des in dem Erze enthaltenen Vanades als Vanadsäure erhalten wurde, schliesst Lindemann, dass das Vanad in den Brauneisensteinen als Vanadsäure vorkommt, während Czudnowitz*) früher zu der Annahme gelangte, dass es darin in Form einer niederen Oxydationsstufe enthalten sei.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Quecksilbers und des Cadmiums. Das Quecksilber wird, wie schon Luckow**) angegeben hat, durch den galvanischen Strom aus saurer Lösung in regulinischer Form am negativen Pole abgeschieden.

Neuerdings hat F. W. Clarke***) seine Erfahrungen über die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers mitgetheilt. Er brachte eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung von Quecksilberchlorid in eine Platinschale, welche mit dem Zinkpol einer sechszelligen Bunsen'schen Chromsäurekette in Verbindung stand. Als positive Elektrode diente ein Streifen Platinblech, der in die Lösung eintauchte. Anfangs schlug sich Quecksilberchlorür nieder, welches aber innerhalb einer Stunde nach und nach zu Metall reducirt wurde. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkte Ammoniak keine Spur einer Trübung.

*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **120**, 20.

) Diese Zeitschrift **8, 24.

***) American Journ. of science and arts **16**, 200; vom Verfasser eingesandt.