Schwefelmangan abzuscheiden, abgesehen davon, dass die Ueberführung des hydratischen Niederschlags in wasserfreies Schwefelmangan nicht immer sicher gelingt. Die Abscheidung des Mangans als wasserfreies Sulfür gelingt nun stets, wenn man vorher die Auflösung einige Minuten auf Zusatz von etwas Kaliumoxalat zum Kochen erhitzt, dann ammoniakalisch macht und zu der heissen Flüssigkeit Schwefelammonium hinzufügt. Entweder entsteht sofort grünes Sulfür oder ein Gemenge beider Verbindungen; die vollständige Umwandlung erfolgt dann bald beim weiteren Erwärmen im Sandbade. Oxalsäure und Ammoniumoxalat verhalten sich ähnlich wie Kaliumoxalat, jedoch scheint mir letzteres die Ueberführung sicherer zu bewirken. Chlorammonium beeinträchtigt die Bildung des grünen Niederschlages nicht.

Digestionsöfen, Apparat zum Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren unter erhöhtem Druck für analytische und synthetische Operationen.

Von

Dr. C. O. Cech,
Privatdocent in Berlin.

Wenn es sich darum handelt, organische Substanzen zu Zwecken der Analyse nach der Methode von Carius (Bestimmung von Chlor, Jod, Brom, Schwefel, Arsen u. a. m.) der Einwirkung rauchender Salpetersäure unter erhöhtem Druck in zugeschmolzenen Glasröhren auszusetzen oder behufs synthetischer Studien Substanzen bei hoher Temperatur unter dem Druck einiger Atmosphären aufeinander einwirken zu lassen, so bedient man sich in Laboratorien eigens construirter Oefen (construirt von Carius und Erlenmeyer), sogenannter Digestionsöfen, Apparate, die auch unter der vulgären Bezeichnung «Schiesskästen» oder «Kanonenöfen» bekannt sind. Es werden bekannterweise die Substanzen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Kaliglas gegeben, und nachdem dasselbe in eine feine Spitze ausgezogen und geschlossen wurde, wird es in ein eisernes «Schutzrohr» eingeschoben und sammt diesem in eine der in dem Ofen angebrachten Röhren hineingelegt, um hierauf eine bestimmte Zeit auf eine gewisse Temperatur erhitzt zu werden.

Allein sowohl die Herstellung dieser Apparate, als auch die Handhabung derselben befindet sich heute noch in jenem Zustande, in dem die-

selben vor Jahren in die Laboratorien eingeführt wurden und man würde es kaum glauben, wie wenig Sorgfalt bisher darauf verwendet wurde, um die unter Umständen überaus gefährliche Manipulation mit diesen Apparaten durch eine zweckmässigere Construction derselben für den Chemiker weniger gefahrvoll zu gestalten.

Abgesehen davon, dass das jetzt übliche Anbringen der Digestionsöfen in den Laboratorien durch Aufhängen derselben an eine Wand vollkommen verwerflich ist, indem das Beschicken des Ofens mit Glasröhren von der Seite, den Arbeitenden stets der Gefahr aussetzt, die im Ofen liegenden oft mit hohem Druck belasteten Glasröhren durch Erschütterung des Ofens oder durch Abbrechen der Glasspitzen zu Explosionen zu veranlassen, so ist auch eine Revision der Ofenröhren selbst mit einem Spiegel ohne Gefährdung von Hand und Gesicht des Arbeitenden fast unmöglich. Befindet sich jedoch der Ofen entweder im Laboratorium selbst oder in einer offenen Loggia, so wird bei erfolgenden Explosionen der im Ofen liegenden Röhren der Arbeitende selbst in beträchtlichen Entfernungen vom Digestionsofen durch heraus geschleuderte Glassplitter und durch die freiwerdenden Flüssigkeiten oder Gase oft in hohem Grade gefährdet.

Um den angeregten Uebelständen abzuhelpen, wäre es von Vortheil, erstens, die Anlage und Construction der jetzt gebräuchlichen Digestionsöfen abzuändern, zweitens, in jedem Laboratorium wenigstens drei Digestionsöfen aufzustellen, wobei jeder derselben für andere Hitzegrade bestimmt wäre, drittens auf ein strenges Einhalten der Vorichtsmaassregeln zu achten, deren Unkenntniss oder Vernachlässigung oft mehrere Personen in Mitleidenschaft ziehen kann. Die jetzt gebräuchlichen Oefen sind viereckige Kasten von Eisenblech (0,3 Cm. Blechdicke, 1^m Länge, $\frac{1}{3}$ ^m Breite), an den vier Seiten und der Rückwand genietet, inwendig mit vier oder sechs eingienieteten eisernen Kanälen versehen, welche von der Seite (Stirnseite) mit Glasröhren beschickt werden, die sich ausserdem noch in eisernen, mit einem Deckel verschliessbaren Schutzröhre (Schliessrohr) befinden. Der ganze Ofen steht entweder frei oder ist fest an einer Wand angebracht. Die Herstellung dieser viermal aus Eisenblech genieteten Oefen ist eine kostspielige, das Beschicken und Herausziehen der Glasröhren aus dem Ofen von der Seite eine für den Arbeitenden gefährliche Manipulation. Wurde aber das Schutzrohr*) mittelst eines angeschraubten Deckels

*) Wie es aus übel angebrachter Vorsicht häufig geschieht.

verschlossen, so kann bei Explosionen die Gewalt der freiwerdenden Gase eine so enorme werden, dass nicht nur das eiserne Schutzrohr zertrümmert, sondern sogar der ganze Ofen selbst in den Nietungen auseinander gerissen wird. Bei Chlorbestimmungen aromatischer Substanzen wurde wiederholt beobachtet, dass durch das Bersten eines solchen Glasrohrs das eiserne Schutzrohr in kleine Stücke zerfasert und diese wie Projectile klafferweit geschleudert wurden. Uebrigens werden wohl in allen Laboratorien Fälle vorgekommen sein, wo bei Explosionen die in der Nähe des Ofens befindlichen Personen durch herumfliegende Glas- und Eisensplitter, sowie durch Herumspritzen ätzender Flüssigkeiten gefährdet wurden. Es ist einleuchtend, dass ein aus starkem Eisenblech in Form eines Cylinders angefertigter Digestionsöfen mit einmaliger Nietung gegen das Zerreißen eine viel grössere Widerstandsfähigkeit besitzt, als ein viereckiger, viermal genieteter Ofen, dass in dem cylindrischen Raume mehr Röhren untergebracht werden können, als in einem entsprechend grossen Viereck, und dass die Anschaffungskosten eines solchen Ofens kaum die Hälfte eines viermal genieteten betragen. Wird dieser cylindrische Digestionsöfen ausserdem zur Hälfte (siehe die Figur) in die zum Kamin führende Wand einge-

Fig. 17.

mauert, von den Seiten mit einer Lage Asche umgeben, um eine rasche Wärmeausstrahlung zu verhindern, so erfolgen alle etwa während des Erhitzens stattfindenden Explosionen der in den offenen Schutzröhren

liegenden Glasröhren in den Kaminraum. Das Beschicken und Entladen des Ofens mit Röhren geschieht nach Oeffnen der Thüre (Fig. 17. A) von vorne; man ist demnach in der Lage, sich beim Herausnehmen der Röhren aus dem Ofen eher vor den Gefahren einer Explosion zu schützen, als es bei den jetzt gebräuchlichen Apparaten der Fall ist.

Fig. 18.

Fig. 19.

Da es in jedem Laboratorium vorzukommen pflegt, dass für verschiedene Operationen zu derselben Zeit die Benutzung des Digestionsofens bei verschiedenen Temperaturen nöthig wird, so ist es von Vortheil, in die Kaminwand wenigstens drei cylindrische Digestionsöfen anzubringen. Einer von denselben liefert eine constante Temperatur von 100°C. , während zwei andere Öfen theils zu intermittirender Arbeit, theils für verschiedene Temperaturen über 100° verwendet werden können. Der Vorwurf, dass durch ein Einmauern des Ofens in der Kaminwand ungleiche

Hitzgrade an der Stirn- und Rückseite des Apparats auftreten müssen, wird durch die Thatsache entkräftet, dass eine Differenz des Luftbades von nur wenigen Wärmegraden für die zu erheizenden Glasröhren nicht nachtheilig sein kann.

Neue Methode der Eisenoxydulbestimmung in Silicaten, welche in den gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind.

Von

Professor **Albert R. Leeds.**

Die Neuheit der Methode besteht in der Darstellung der zur Lösung des Silicates verwandten Flusssäure während des Verlaufs der Analyse. Das fein pulverisirte, mit einer passenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte Mineral wird zuerst mit einer Kohlensäureatmosphäre umgeben, alsdann wird der aus einer mit diesem Gas gesättigten Atmosphäre fortwährend Fluorwasserstoff aufnehmenden Flüssigkeit auf dasselbe zu wirken gestattet. Die Vortheile der Methode sind: