

liegenden Glasröhren in den Kaminraum. Das Beschieken 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.

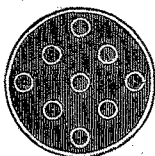
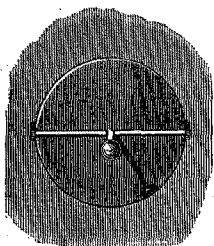


Fig. 19.



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 Hitzegrade 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 erhaltenden 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:

Erstens. Sie macht eine vorherige Darstellung einer reinen concentrirten Flusssäure unnöthig.

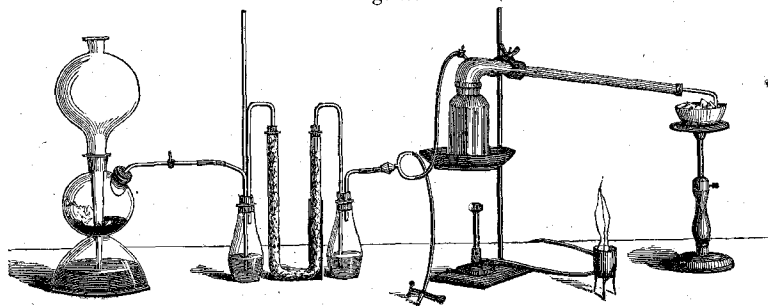
Zweitens. Die Menge der Säure, die nöthig ist, ist ausserordentlich klein, sie beträgt nur einige Cubikcentimeter; und nur soviel wird dargestellt, als zur Ausführung der augenblicklichen Analyse nothwendig ist.

Drittens. Die Mischung von Mineral und Lösungsmittel wird nicht zuerst in der Luft bewirkt und dann in die nicht oxydirende Atmosphäre übergeführt, sondern bei vollständigem Ausschluss von Luft findet Darstellung des Lösungsmittels und vollständige Lösung statt.

Die Geschichte des Verfahrens ist folgende: Es wurde ein Versuch gemacht die in Gutta-Percha-Flaschen aus Deutschland, als chemisch rein, importirte Säure zu benutzen. Es stellte sich heraus, dass dieselbe nicht nur zu verdünnt zum Bewirken der Lösung war, sondern auch eine solche Menge gelöster organischer Substanz enthielt, dass ihre Verwendung zur Eisenoxydulbestimmung ganz ausser Betracht kam. Selbst nach dreimaliger Destillation blieb ein schwarzer Rückstand in der Retorte. Die Darstellung irgend grösserer Mengen reiner Flusssäure aus Flusspath und conc. Schwefelsäure ist eine so unangenehme Arbeit, das Aufbewahren der concentrirten Säure so schwierig und die mit dem Gebrauch derselben verbundene Unbequemlichkeit so gross, dass es höchst wünschenswerth erschien, eine Art der Anwendung zu ermitteln, bei der diese Einwände nicht gemacht werden können. Unsomewhat, als die Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes von Silicaten, welche in den gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind, im Laboratorium nicht häufig vorkommt, und wenn die nöthigen Vorbereitungen zu umständlich gemacht werden, sie zu leicht, wie leider oft der Fall, ganz vernachlässigt wird.

Die Methode wird durch beigefügten Holzschnitt leicht verständlich sein.

Fig. 20.



Zu 0,5 Grm. des Minerals werden zuerst 10 CC. eines Gemenges von gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure gesetzt. 15 Grm. gepulverten reinen Flussspaths werden in die Retorte gebracht und dann die das Mineral enthaltende Schale in dieselbe eingesenkt. Hierauf wird die Luft in dem Destillirapparate durch einen etwas raschen Strom von Kohlensäure, der durch das bis fast an den Boden der Retorte eingesenkte Ende des freien Kautschukschlauches eingeleitet wird, verdrängt. Schwefelsäure wird nun vermittelt einer Pipette zum Flussspath eingeführt, die Retorte, welche vorher nur mit dem übrigen Theil des Destillirapparates in Berührung gewesen war, wird an den Helm angeschraubt, das Gas durch den Tubulus eingeleitet und der freie Theil der Verbindung abgeschlossen. Nach Verdrängen der Luft wird der Kohlensäurestrom sehr langsam gehalten, und die Retorte so lange gelinde erwärmt, bis sich das Fluorwasserstoffgas stark am Ende der Austrittsröhre bemerkbar zeigt. Es wird nun mit Erhitzen aufgehört, und die Einwirkung so lange fortgehen gelassen, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, was selten mehr wie eine Stunde in Anspruch nimmt. Der Kohlensäurestrom wird jetzt verstärkt, der Tiegel oder die Schale aus der Retorte genommen, die erzeugte Lösung auf 250 CC. mittelst ausgekochten Wassers gebracht und titirt.

Die folgenden Resultate wurden bei Prüfung des Verfahrens erhalten: 15 CC. käufliche Flusssäure, $13\frac{1}{2}\%$ wirkliche Säure enthaltend, entfärbten eine 0,0345 Grm. FeO entsprechende Menge Chamäleonlösung. Diese käufliche Säure wurde mit Fluorwasserstoff gesättigt, die erhaltene Säure nochmals destillirt. 15 CC. des so erhaltenen Products gaben eine Reaction mit Chamäleonlösung entsprechend 0,01244 Grm. FeO, und 50 CC. entsprachen 0,0375 Grm. FeO. Die im Verlauf des Verfahrens erhaltene Säure enthielt in einem Falle 16% HF, in einem andern 18%. 15 CC. dieser Säure durch ausgekochtes Wasser auf 250 CC. gebracht entfärbten 0,1 CC. Chamäleonlösung (1 CC. = 0,01244 Grm. FeO) selbst nach zweistündigem Stehen nicht.

Labradorit (A)	0,5237 Grm.	=	0,28 CC.	=	0,00316 Grm. FeO	=	0,665 %.
Hypersthen	0,8353	„	= 37,3	„	= 0,1618	„	= 19,38 „
Diallag	0,5552	„	= 6,61	„	= 0,0823	„	= 14,81 „
	0,5133	„	= 6,01	„	= 0,0748	„	= 14,56 „

Mit einer schwächeren Chamäleonlösung, die vorzuziehen war, 1 CC. = 0,00434 Grm. FeO.

Labradorit (B).	0,52	Grm.	=	0,7	CC.	=	0,003038	Grm.	FeO	=	0,584	%.
Hypersthen . .	0,5982	„	=	26,4	„	=	0,1146	„	„	=	19,17	„
Oligoklas . .	0,7000	„	=	3,06	„	=	0,01432	„	„	=	2,046	„
Pyroxen . . .	0,7102	„	=	20,00	„	=	0,09364	„	„	=	13,185	„

Prof. Cooke hat in dem Am. Journ. of Science II, XLIV, 1867 eine Methode der Eisenoxydulbestimmung beschrieben, bei der die Lösung durch Flusssäure bewirkt und mit Chamäleon titirt wird. Nach diesem Verfahren, welches ausgezeichnete Resultate gibt, wird das feingepulverte Mineral zuerst mit concentrirter Flusssäure und Schwefelsäure gemengt, alsdann durch Erwärmen gelöst, und zwar auf einem mit einem umgekehrten Trichter bedeckten Wasserbad, durch welchen von unten aus ein continuirlicher Kohlensäurestrom geleitet wird. Wie oben erwähnt, ist das Streben, die vorherige unangenehme Darstellung reiner Flusssäure zu vermeiden, der Hauptgrund, der zur Annahme der neuen Methode führte.

Mit Vergnügen erwähne ich der Mitwirkung meines Assistenten Hrn. Dr. Geo. A. Procházka bei Ermittlung der Einzelheiten und Resultate dieses Verfahrens.

Stevens Institute of Technology, Hoboken, V. S.

Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach Stolba.

Von

Fr. Mohr.

Franz Stolba*) hat den guten Gedanken gehabt, das phosphorsaure Bittererde-Ammon alkalimetrisch zu bestimmen, statt zu glühen und zu wägen. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Phosphorsäure unter allen Umständen als das genannte Salz ausgeschieden sei und Cochenilletinctur ist der Indicator. Alle diese Reaction störenden Körper, wie Eisenoxyd, Thonerde, Metallsalze sind durch den Gang der Analyse von selbst ausgeschlossen. Ueber die Ausführung der Methode verweise ich auf die unten citirte Stelle. Es knüpfen sich daran folgende Betrachtungen. Das erwähnte Doppelsalz besteht aus PO_5 , 2 MgO , NH_4O im wasserleer gedachten Zustande, also aus 1 At. Phosphorsäure und 3 At. wirklicher Basen. Werden davon 2 At. Basis durch Säure gesättigt, so bleibt die Phosphorsäure mit 1 At. Basis im neutralen Zu-

*) Diese Zeitschrift 16, 100.