

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

#### 1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

**R. Fresenius.**

Eine neue Methode zur Tensionsbestimmung von Sulfaten haben L. Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler<sup>1)</sup> ausgearbeitet. Ein im Prinzip gleicher Weg wurde von L. Wöhler<sup>2)</sup> bereits bei der Bestimmung der Drucke von Oxyden der Edelmetalle eingeschlagen. Hierbei wurde das Oxyd erhitzt und das Reaktionsrohr mit einem Manometer verbunden. Nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde der Druck für bestimmte Temperaturen abgelesen.

Bei der Anwendung dieser Methode bei Sulfaten ist zunächst zu beachten, dass sich das Schwefeltrioxyd in den Zersetzungsgasen nicht kondensieren darf. Gase dürfen überhaupt nicht ins Manometer gelangen. Das Gleichgewicht muss sich bei der Versuchstemperatur schnell einstellen. Ferner darf es nicht an Substanz fehlen, da man zur Konstruktion der Druckkurve eine ganze Reihe von Einzelbestimmungen ausführen muss. Schlauchverbindungen und gefettete Hähne müssen in den Teilen des Apparats, die mit dem Trioxyd in Berührung kommen, ganz vermieden werden.

Es gelang den Verfassern einen Apparat zu konstruieren, der diesen Anforderungen gerecht wird. Das Reaktionsrohr, aus Berliner Porzellan gefertigt, hat die Form einer Verbrennungsröhre. Unten zugeschmolzen, sitzt es senkrecht in einem Heräus'schen Röhrenofen, dessen Temperatur mit Hilfe des Le Chatelier'schen Pyrometers ermittelt wird. Das untere Ende des Reaktionsrohrs, das sich an der Stelle grösster Temperaturkonstanz befindet, enthält ein kleines Platinröhrchen mit Sulfat, auf dem ein kleines Platindrabnetz und etwas Platinschwamm liegen. Diese ermöglichen eine rasche Einstellung des Gleichgewichts. An das obere Ende des Reaktionsrohrs ist ein Glasrohr mit quecksilbergedichtetem Hahn angeschliffen, Glas innen, Porzellan aussen. Es führt

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **41**, 703.

2) Zeitschrift f. Elektrochemie **11**, 836; **12**, 781; **14**, 97.

zu einem angeschmolzenen Kugelkühler, der als »Luftpuffer« dient. Um das Trioxyd gasförmig zu erhalten, muss der den »Kühler« umgebende Wärmekasten mit Wasserdampf geheizt werden. Ein T-Rohr verbindet den Kühler einerseits durch einen quecksilbergedichteten Hahn mit der Luftpumpe, andererseits durch ein mit Kalziumchlorid und Natriumhydrat gefülltes Trockenrohr mit dem Manometer. Dieses steht durch einen gewöhnlichen Hahn und ein Kalziumchloridrohr mit der Aussenluft in Verbindung.

Die Druckbestimmung mit Hilfe dieses Apparats gestaltet sich in der Weise, dass zunächst das ganze System mit Hilfe einer Queckilberluftpumpe bis auf 1 *mm* evakuiert wird. Die Hähne werden geschlossen, der Ofen wird auf Temperatur gebracht. Sobald Temperaturkonstanz eingetreten ist, lässt man durch den Manometer-Hahn Luft eintreten, beachtet dabei, dass der Druck, der nun den Apparat bis zum ersten Hahn erfüllt, geringer ist als der des Sulfats bei der betreffenden Temperatur. Man liest die Stellung des Manometers ab und öffnet dann den ersten Hahn vorübergehend. Die Drucke gleichen sich zu einem höheren Gesamtdruck aus, der abgelesen wird. Durch Luftzufuhr wird nun der Druck im Kugelkühler um 10 bis 15 *mm* erhöht; nach kurzer Zeit wird der erste Hahn wieder vorübergehend geöffnet und der Druckunterschied gemessen. Dieses Verfahren muss so lange fortgesetzt werden, bis ein Druckunterschied beim Öffnen des ersten Hahnes nicht mehr festgestellt werden kann. Der jetzt herrschende Druck wird vorläufig als Gleichgewichtsdruck angesehen; bei höherer Temperatur wird dann in derselben Weise mit neuer Substanz der Druck ermittelt und so fort, bis man in der Lage ist, eine Druckkurve aufzustellen. Erst dann werden mit einem ganz kleinen Luftpuffer die eigentlich gültigen Werte ermittelt. Das grosse Kühlrohr muss bei den orientierenden Versuchen benutzt werden, um eine Diffusion des Trioxyds in den Manometerraum auch bei längerer Einwirkung zu vermeiden. Die Genauigkeit der Werte wird aber dadurch verringert, dass das Volumen des Kühlrohrs so viel grösser ist als das des Reaktionsrohrs.

In der beschriebenen Weise wurden an einer ganzen Reihe von Sulfaten Tensionsbestimmungen vorgenommen, und zwar an den Sulfaten des Eisens, Aluminiums, Chroms, Kupfers, Cers, Thors und Titans.

Aus den so gefundenen Gesamtdrucken und den Dissoziationswärmen berechnen die Verfasser die Schwefeltrioxyd-Partialdrucke.

Eine Reihe von Beobachtungen bei Ausführung dieser Bestimmungen kann hier nicht wörtlich wiedergegeben werden, es sei dieserhalb auf das Original verwiesen.

Für den Analytiker interessant ist es vor allem, dass sich eine quantitative Trennung verschiedener Metalle, speziell von Eisen und Zink mit Hilfe ihrer Sulfattensionen nach dem beschriebenen Verfahren durchführen lässt. Sie gründet sich auf folgende Überlegung: »Sind von zwei oder mehreren Sulfaten die Zersetzungsdruicke bekannt, so ist es besonders mit Hilfe des Heräus'schen Tiegel-Widerstandsofens sehr leicht, durch Fixieren einer ganz bestimmten Temperatur das eine Sulfat zu zersetzen, die übrigen unzerstzt zu erhalten, und zwar ist es die Temperatur, bei welcher der Druck der zu zersetzenden Sulfate mehr als 1 Atmosphäre beträgt. Die Sulfate mit niedrigerem Druck werden unzerstzt bleiben, und es wird eine Trennung des Oxyds vom unveränderten Sulfat durch Löslichkeitsunterschiede in Wasser und Säuren möglich sein. Natürlich dürfen bei der Temperatur, bei der das eine Sulfat den Druck von einer Atmosphäre hat, sich die andern noch nicht merklich zersetzen, denn bei bequemer Versuchsanordnung wird man in einem gewöhnlichen, bedeckten Tiegel arbeiten, bei dem Diffusion nicht völlig ausgeschlossen ist. Liegen beispielsweise die Temperaturen der Maximaltensionen so nahe bei einander wie beim Aluminium- und Ferrisulfat, so wird eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich sein, denn während Aluminiumsulfat bei zirka 750° 1 Atmosphäre hat, erreicht Ferrisulfat diesen Druck bei 710°.

Allerdings werden gerade solche Metalle, deren Trennung sich durch ihre chemische Ähnlichkeit schwierig gestaltet, auch ähnliche Zersetzungsdruicke aufweisen, wie zum Beispiel Nickel- und Kobaltsulfat, so dass eine Trennung der beiden Metalle nicht angängig ist. Eben so schwer würden sich Blei und Silber durch diese Methode trennen lassen, deren Sulfate überdies auch äusserst beständig und erst bei unbequem hoher Temperatur zu zerlegen sind. Auch dann versagt die Methode, wenn sowohl die wasserfreien Sulfate wie die entstehenden Oxyde wasser-, beziehungsweise säureunlöslich sind, also bei den seltenen Erden, bei denen eine Trennung auf diesem Wege sehr erwünscht wäre. Einfach und glatt dagegen bewerkstelligt sich die quantitative Trennung einer ganzen Zahl anderer Metall-Sulfate wie zum Beispiel der von Eisen, Aluminium und Chrom einerseits von Kobalt und Nickel andererseits, von denen besonders die Trennung von Eisen und Nickel Vorteile vor der sonst üblichen aufweist.«

Als Beispiel für die Anwendbarkeit der Methode beschreiben die genannten Forscher die Trennung von Eisen und Zink.

Bei Temperaturen, bei denen sich das Ferrisulfat bereits zersetzt, ist die Spannung des Zinksulfats noch sehr gering. Hält man eine Temperatur von  $700^{\circ}$  ein, so geht das Ferrisulfat in Ferrioxyd über, Schwefeltrioxyd entweicht, das Zinksulfat aber bleibt unverändert. Man erhitzt bis zur Gewichtskonstanz, behandelt den Tiegelinhalt mit siedendem Wasser, wobei das Zinksulfat in Lösung geht. Man filtriert das ungelöste Ferrioxyd ab, wäscht es aus und bringt es nach dem Veraschen und Glühen zur Wägung. Im Filtrat kann man das Zink mit Natriumkarbonat fällen und als Zinkoxyd bestimmen. Die als Beispiel mitgeteilte Beleganalyse zeigt genügend gute Übereinstimmung.

Die Möglichkeit, die neue Methode in gewissen Fällen anzuwenden, ist bei Durcharbeitung der Arbeitsweise sicher gegeben.

**Einen neuen Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung** empfiehlt J. Thiele<sup>1)</sup>. Die Vorrichtung ist sehr einfach. An das untere Ende eines etwa 12 cm langen, 2 cm weiten Rohres ist ein 1 cm weites Rohr angeschmolzen; im Bogen führt es zur Mitte des Hauptrohrs zurück. Der Apparat wird mit Schwefelsäure beschickt; das Ansatzrohr muss gerade ganz gefüllt sein, wenn das Thermometergefäß sich im unteren Drittel des Hauptrohrs befindet. Man erhitzt die Krümmung des Bogens und erreicht so eine regelmäßige Zirkulation der Schwefelsäure und damit ein ganz gleichmäßiges Ansteigen des Thermometers, an dem das Schmelzpunktsröhrchen mit der zu untersuchenden Substanz in üblicher Weise befestigt ist.

Der Apparat, der gleichmäßiger arbeiten soll als alle anderen Apparate ohne mechanischen Rührer, ist seit Jahren im chemischen Institut der Universität Strassburg in Gebrauch und hat sich sehr bewährt. Er wird von der Firma Karl Kramer in Freiburg i. B. angefertigt.

**Einen Gasstrom-Druckregulator**, der nach dem Prinzip des elektromagnetischen Thermoregulators konstruiert ist, beschreiben F. M. G. Johnson und K. Busch<sup>2)</sup>. Sie lassen den Gasstrom, dessen Druck sie konstant halten wollen, eine Glasglocke passieren, die mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung steht. Steigt das Quecksilber infolge des Gasdrucks bis zu einer bestimmten, beliebig einstellbaren Stelle, so wird durch einen Stift ein Stromkreis geschlossen. Der

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 996,

2) Ebenda **41**, 640,