

## Studien über die maassanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduction von Eisenoxydverbindungen.

Von Dr. Wilhelm Heinrich Gintl.

(Mittheilung aus dem chem. analyt. Institute der  
k. k. D. Techn. Hochschule zu Prag.)

[Schluss von S. 402].

Bezüglich der am häufigsten empfohlenen und angewendeten Methode der Reduction mit Zink ist mehrseitig nachgewiesen worden, dass sie keineswegs so verlässlich ist, als man früher allgemein annahm, und insbesondere hat L. Storch<sup>34)</sup> durch eine grössere Reihe exacter Versuche nachgewiesen, dass die Reduction mit Zink, die in der Kälte überaus träge und selbst bei mehrstündiger Einwirkung nur unvollständig erfolgt, bei Mitverwendung von Platin zwar beschleunigt, aber in der Kälte auch bei 3-stündiger Einwirkung noch nicht vollendet wird und dass sie vollständig nur bei Anwendung grösserer Überschüsse an Zink und bei Einwirkung in der Hitze durch längere Zeit ( $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  St.) gelingt.

Auch Fr. Scheiding<sup>35)</sup> hat später Angaben über die Unzuverlässigkeit der Reduction mit Zink gemacht und die Bedingungen angegeben, welche eingehalten werden müssen, um eine vollständige Reduction zu erreichen. Nach ihm müssen auf 0,15 g Eisen in 250 ccm Lösung mehr als 20 g Zn und 30—50 ccm Schwefelsäure verwendet und nach 5—6-stündigem Zuwarten unter Luftabschluss gekocht werden<sup>36)</sup>, ein Verfahren, das gewiss nicht als bequem bezeichnet werden kann.

Bei der Nothwendigkeit der Anwendung so bedeutender Überschüsse an Zink wird der Einfluss der Verunreinigungen des Zinks, von welchen namentlich jene mit Eisen in erster Reihe in Betracht kommt, schon sehr merklich und kann, da absolute Eisenfreiheit auch bei den besten Sorten chemisch reinen Zinks des Handels nur selten zu finden ist, selbst, wenn sich der Eisengehalt nur in den Grenzen von hundertel Procenten bewegt, bei Bestimmungen, wo es sich nur um Milligramme von Eisen handelt, leicht Fehler veranlassen, welche 10 und mehr Proc. des wahren Werthes betragen.

Dieser Übelstand wird gewiss durch den Vorschlag von D. J. Carnegie<sup>37)</sup>, die Re-

duction mit Zinkstaub vorzunehmen, nicht verringert, wohl eher vergrössert, da der Zinkstaub noch weit weniger leicht rein zu haben ist, als regulinisches Zink, so dass, wenn auch zugegeben werden kann, dass die Reduction bei der grossen Oberfläche viel rascher von Statten geht, als mit granulirtem Zink, sich dieses Verfahren für genaue Bestimmungen kaum empfehlen dürfte. Gegenüber der Reduction mit Zink bietet die von L. Storch<sup>38)</sup> vorgeschlagene Methode der Reduction mit Kupfer, welcher die neueren Zeit von Gilbert T. Morgan<sup>39)</sup> als besonders wirksam empfohlene Reduction mittels Zinkgranalien, die vorher mit einer Kupfersulfatlösung digerirt wurden, im Wesen gleichkommt, unleugbar grosse Vortheile und es ist daher leicht begreiflich, dass dieselbe in vielen Laboratorien Eingang gefunden hat. Insbesondere ist es die Sicherheit der Reduction innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Zeit, dann aber der Umstand, dass das Kupfer verhältnissmässig viel leichter als das Zink frei von Verunreinigungen erhalten werden kann, die Einfluss auf das Bestimmungsergebniss zu nehmen vermögen, was einen wesentlichen Vorzug dieses Verfahrens vor anderen Reductionsmethoden bedingt.

Allein dieser Methode kommt eine Eigenthümlichkeit zu, welche zwar, wie die von L. Storch angeführten Belegresultate darthun, bei der Titration von Eisenlösungen mit grösserem Eisengehalte und der Arbeit mit  $\frac{1}{10}$  N.-Permanganatlösung der Verlässlichkeit der Resultate keinen nennenswerthen Eintrag thut, da nur ein geringer Mehrverbrauch an Permanganatlösung (ca. 0,03 ccm  $\frac{1}{10}$  Permanganatlösung bei einem Gesamtverbrauche von 29,65 ccm und 0,04 ccm bei einem Gesamtverbrauch von 20,70 ccm und 0,07 ccm bei einem Verbrauche von 16,6 ccm) sich ergab, welcher aber bei Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen sich sehr merklich fühlbar macht.

Diese Eigenthümlichkeit besteht darin, dass bei den mit Kupfer reducirten Eisenlösungen, die, nach Vollendung der Oxydation des Eisenoxyduls, bei weiterem Chamäleonzusatz eintretende schwach rothe Färbung nicht standhält, sondern nach verhältnissmässig sehr kurzer Zeit verschwindet. Es bedingt dies eine Unsicherheit in der Erkennung des Endpunktes der Reaction, deren Einfluss auf das Resultat man sich nur dadurch entziehen kann, dass man das erste Auftreten einer einige Augenblicke bestehenden

<sup>34)</sup> Ber. d. öst. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 15, 9.

<sup>35)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 75.

<sup>36)</sup> Die Angabe des Verfassers, dass andernfalls grössere Fehler gemacht und sogar die doppelte Menge gefunden werden könnte, ist übrigens nicht verständlich.

<sup>37)</sup> Chem. News 57, 148.

<sup>38)</sup> s. oben.

<sup>39)</sup> The Analyst 26, 225.

Rothfärbung (oder bei kupferreicheren Lösungen violetten Färbung) als Endpunkt der Reaction ansieht. Allein selbst wenn man so vorgeht, macht sich ein Einfluss dieses eigenthümlichen Verhaltens auf das Bestimmungsergebnis dann geltend, wenn man, wie dies in vielen Fällen unvermeidlich ist, die Operation der Zuführung der Permanganatlösung langsamer ausführt. Dann macht sich das, die Reduction der Permanganatlösung bedingende Moment in der mit Kupfer reducirten Lösung schon während des Verlaufes der Titration in höherem Maasse geltend, als bei rascher Arbeit und bedingt einen Mehrverbrauch an Permanganatlösung über das Maass dessen, welches zur Oxydation des Eisenoxydulsalzes erforderlich wäre.

So kommt es, dass man mit diesem Reduktionsverfahren leicht zu höheren Resultaten gelangt, als sie thatsächlich sein sollten, und dass der hierdurch bedingte Fehler unter Umständen sehr erheblich werden kann, erweisen die im Folgenden mitgetheilten Ergebnisse meiner bezüglichen Versuche.

Es schien mir von Interesse, festzustellen, worin der Grund der erwähnten Eigenthümlichkeit zu suchen ist. Es lag zunächst nahe, anzunehmen, dass, bei dem in Frage stehenden Reduktionsprocesse in Folge des bei Wechselwirkung zwischen Kupfer und Eisenoxyd in schwefelsaurer Lösung im Verlaufe der Reduction sich ergebenden Zusammentreffens von Eisenoxydul und Kupferoxydsalz bei Gegenwart eines Kupferüberschusses, sich geringe Mengen von Kupferoxydulsalz bilden, welche auf das Permanganat reducierend wirken. Storch hat in seiner citirten Arbeit nun aber nachgewiesen, dass das nicht der Fall sei, und nur in einem Falle, bei starkem Eindampfen der mit Kupfer in Berührung stehenden Lösung machte er eine Beobachtung, welche ihn zur Annahme veranlasste, dass wirklich ein Kupferoxydulsalz entstanden sei, das beim Verdünnen mit Wasser in Kupfersulfat und fein vertheiltes Kupfer zerfiel. Für den Fall des Operirens mit verdünnten Lösungen schien darum die Annahme, dass Kupferoxydul die Ursache des beobachteten Zurückgehens der Chamäleonfärbung sein könnte, nicht sehr wahrscheinlich, und dies namentlich mit Rücksicht darauf, dass die nachträgliche Entfärbung der Chamäleonlösung verhältnissmässig langsamer erfolgt, als durch eine Eisenoxydulsalzlösung, während doch bekanntlich sich Kupferoxydulsalze weit leichter und rascher oxydiren, als Eisenoxydulsalze.

Eine zweite Erklärung liesse sich in der Annahme finden, dass bei der Einwirkung von Kupfer auf eine, grössere Mengen von

freier Schwefelsäure enthaltende Eisenlösung in der Wärme Spuren von schwefliger Säure entstehen, die reducierend auf die Permanganatlösung wirkt. Diese Annahme erscheint indessen bei der bekannten Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Kupferoxydsalzlösungen noch unwahrscheinlicher als die erste, oder richtiger gesagt, sie könnte nur als eine Voraussetzung für diese gedacht werden.

Übrigens würde auch schweflige Säure einen viel rascheren Verlauf der Entfärbung des Permanganatüberschusses bedingen müssen, als er thatsächlich beobachtet werden kann.

Es schien sonach nur die Annahme zu erübrigen, dass gewisse Verunreinigungen des Kupfers an dieser eigenthümlichen Erscheinung Schuld tragen. Um einer möglichen Erklärung dieser Erscheinung näher zu kommen, unternahm ich eine Reihe von Versuchen, u. z. zunächst mit reinem Kupfer. Ich stellte mir dieses durch Elektrolyse einer verlässlich reinen Kupfersulfatlösung dar, welche ich durch Auflösen von aus einer stark sauren Kupfervitriollösung gefälltem und sorgfältig gereinigtem Schwefelkupfer bereitet hatte. Zur bequemeren Handhabung des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers verwendete ich eine Spirale aus dickem Platindraht als Kathode und stellte mir so eine etwa  $1\frac{1}{2}$  mm dicke Kupferschicht auf der Platindrachtspirale her.

Andererseits fertigte ich mir aus einem weichen Kupferdraht von nahezu gleicher Dicke wie der verkupferte Platindraht und derselben Länge wie dieser eine Anzahl von Spiralen an, nachdem ich vorher festgestellt hatte, dass sich in diesem Kupferdraht in einer Quantität von 3 g nur Spuren von Eisen, aber sonst kein in dieser Kupfermenge nachweisbarer anderer Gemengtheil finde. Zunächst führte ich einige Versuche der Reduction einer Ferrisulfatlösung mit diesen Spiralen nach der Vorschrift von Storch aus.

Die Eisenlösung wurde aus reinem Eisenvitriol bereitet, dessen Wirkungswerth übrigens vorher durch gegen reine Oxalsäure gestellte Permanganatlösung controlirt worden war. Es wurde mit  $\frac{1}{10}$ -N.- und  $\frac{1}{100}$ -N.-Eisenoxydlösungen gearbeitet, die so hergestellt wurden, dass die entsprechenden Mengen von Eisenvitriol in Wasser gelöst, die Lösungen mit Salpetersäure unter Schwefelsäurezusatz oxydirt und nach dem Verjagen des Restes an Oxyden des Stickstoffs die erhaltenen Eisensulfatlösungen auf das erforderliche Volumen verdünnt wurden. Zur Controle des Eisengehaltes wurde sodann in grösseren Mengen der einzelnen Eisenlösungen das Eisen je zweimal gewichtsanalytisch be-

stimmt und so der effective Eisengehalt der Lösungen ermittelt.

Die betreffenden Lösungen enthielten pro 1 Liter:

Lösung Ia	
= 7,8272 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , daher deren Index $J = 0,09784$	
Lösung IIa, durch Verdünnung von I erhalten,	
= 0,7827 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , daher deren Index $J = 0,009784$	
Lösung IIb	
= 0,7875 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , - - - = 0,009844	
Lösung IIc	
= 0,7780 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , - - - = 0,009725	
Lösung IId	
= 0,7840 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , - - - = 0,00980	

Die Permanganatlösungen wurden in drei Concentrationsgraden verwendet, die durch Stellung gegen Oxalsäure ermittelt wurden. Und zwar hatten die verwendeten Lösungen die Indices

Lösung A <sub>1</sub>	= 0,09899
- B <sub>1</sub>	= 0,009975
- B <sub>2</sub>	= 0,0100
- C	= 0,4908

Die zum Ansäuern verwendete Schwefelsäure enthielt rund 30 Proc. Monohydrat und es wurde festgestellt, dass 20 ccm dieser Säure mit 30 ccm Wasser verdünnt bleibend stark roth gefärbt wurden durch Zusatz eines Tropfens der Permanganatlösung C, während von der Permanganatlösung A<sub>1</sub> knapp 0,02 ccm, von der Lösung B<sub>1</sub> nicht ganz 0,1 ccm erforderlich waren, um eine deutliche rosenrothe Färbung zu erzielen.

Die bei der Arbeit verwendeten Büretten waren sorgfältig geaichte Glashahnbüretten mit  $\frac{1}{10}$  Theilung, wobei der etwas über 1 mm betragende Abstand der einzelnen Theilstriche noch 0,025 ccm zu schätzen gestattete.

Die zur Reduction verwendeten Kupferdrahtspiralen wurden theils nach vorherigem Ausglühen in der Flamme des Bunsenbrenners durch Einwerfen in Alkohol mit völlig blanker metallischer Oberfläche hergestellt und nach sorgfältigem Abspülen mit destillirtem Wasser verwendet, theils wurden sie durch Glühen und Erkaltenlassen im Wasserstoffstrom blank hergestellt, später auch bei einzelnen Versuchen directe, ohne vorherige Reduction, ja sogar nach oberflächlicher Oxydation durch Erhitzen unter Luftzutritt verwendet.

Die elektrolytisch verkupferte Platindrahtspirale wurde, weil blank, ohne weitere Vorbereitung benutzt.

1. a) Es wurde zunächst die galvanisch verkupferte Platinspirale in einem Kölbchen mit 4 ccm Schwefelsäure mit 40 ccm Wasser verdünnt, mit Bunsenventil verschlossen, durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten und Entfernung der Spirale mit Permanganatlösung B<sub>1</sub> versetzt. Verbraucht wurde bis zum Eintritt einer einige Secunden bleibenden Rothfärbung 0,7 ccm. Die Flüssigkeit entfärbte sich nach einigen Minuten und

blieb nach allmählichem weiteren Zusatz von 0,4 ccm Permanganat durch längere Zeit rosenroth. Gesamtverbrauch = 1,1 ccm.

b) Der Versuch mit der Kupferdrahtspirale erforderte unter gleichen Verhältnissen 0,7 ccm Permanganatlösung.

c) Die verkupferte Platindrahtspirale mit 4 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser durch 20 Stunden in mit Bunsenventil verschlossenem Kolben in der Kälte digerirt. Verbrauch 0,5 ccm der Lösung B<sub>1</sub>, darauf 2 Stunden am Wasserbade digerirt, Verbrauch 1 ccm Lösung B<sub>1</sub>. Im Ganzen 1,5 ccm.

d) Die Kupferdrahtspirale unter gleichen Verhältnissen ergab einen Gesamtverbrauch von 0,7 ccm.

Um das Verhalten der beiden Spiralen bei Gegenwart einer Eisenoxydlösung zu vergleichen, wurden

2. je 20 ccm der Eisenlösung Ia mit Zusatz von 4 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser verdünnt, im Kolben mit Bunsenventil verschlossen, einerseits mit der verkupferten Platindrahtspirale, andererseits mit der Kupferdrahtspirale durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Wasserbade digerirt. Hierauf wurde erkalten gelassen, die Spirale sorgfältig abgspült und beide Proben titirt.

Die mit der verkupferten Platindrahtspirale reducirte Lösung verbrauchte 19,9 ccm der Permanganatlösung A<sub>1</sub>, entsprechend 19,69 ccm  $\frac{1}{10}$  N.

Die mit der Kupferdrahtspirale reducirte Lösung erforderte 19,8 ccm derselben Permanganatlösung, entsprechend 19,6 ccm  $\frac{1}{10}$  N.

In beiden Fällen hätten 19,56 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Permanganatlösung verbraucht werden sollen. In beiden Fällen zeigte sich jedoch nach verhältnissmässig kurzer Zeit eine Entfärbung der austitirten Lösungen und zwar war der Rückgang der Färbung ein ziemlich rascher, so dass im Verlaufe von etwa 5 Minuten noch je 0,2 ccm der Permanganatlösung verbraucht wurden, um endlich eine bleibende Färbung zu erzielen. Da durch diese Versuche ausser Zweifel gestellt war, dass das elektrolytisch gefällte Kupfer sich nicht wesentlich anders, eher noch etwas ungünstiger verhalte, als der Kupferdraht, so muss geschlossen werden, dass der Mehrverbrauch an Permanganat nicht durch Verunreinigungen des Kupfers bedingt wird. Es wurde darum bei den weiteren Versuchen von der Verwendung elektrolytisch gefällten Kupfers abgesehen und lediglich mit Kupferdrahtspiralen gearbeitet.

Um sicherzustellen, ob die in Frage stehende Erscheinung nicht auf eine vielleicht doch auftretende Bildung von Schwefeldioxyd zurückzuführen sei, stellte ich eine Reihe von Versuchen unter Ausschluss von Schwefelsäure an. Es erübrigte nur die Wahl der Phosphorsäure. Ich verwendete eine 20-proc. Orthophosphorsäurelösung, die vollkommen

arsenfrei und frei von Oxydationsstufen des Stickstoffs war.

Von dieser Lösung erforderten 10 ccm mit 40 ccm Wasser verdünnt 0,1 ccm der Permanganatlösung B<sub>1</sub> zur bleibenden Rothfärbung.

Es wurden

3. a) 10 ccm der Phosphorsäurelösung mit 40 ccm Wasser verdünnt, in mit Bunsenventil verschlossenem Kolben mit der Kupferdrahtspirale durch 1½ Stunden am Wasserbade digerirt. Der Verbrauch betrug 0,6 ccm Lösung B<sub>1</sub>; die Färbung erhielt sich nur sehr kurz und war bis zur Erzielung einer längerwährenden Rothfärbung noch ein weiterer Zusatz von 0,3 ccm Lösung erforderlich.

b) 4 ccm der Phosphorsäurelösung mit 40 ccm Wasser verdünnt, verbrauchten nach 1½-stündigem Erwärmen mit der Kupferspirale unter sonst gleichen Verhältnissen 0,4 ccm Lösung B<sub>1</sub>; die Färbung ging langsam zurück.

c) 4 ccm Phosphorsäurelösung mit 40 ccm Wasser 1½ Stunden im offenen Kolben erhitzt brauchten 0,3 ccm Lösung B<sub>1</sub>; die Färbung ging ebenfalls allmählich zurück, aber langsamer als bei Versuch 3b.

d) 10 ccm Phosphorsäurelösung mit 40 ccm Wasser 1½ Stunden im offenen Kolben erhitzt, Verbrauch 0,45 ccm Lösung B<sub>1</sub>; die Färbung ging langsam zurück.

4. a) 24,46 ccm Eisenlösung Ia, 4 ccm Schwefelsäure, mit nicht reducirter Spirale (10,6 g), 1½ Stunden am Wasserbade bei Verschluss mit Bunsenventil, verbrauchen . . . . .

b) 24,46 ccm Eisenlösung Ia, 4 ccm Schwefelsäure, mit im Wasserstrome reducirter Spirale, 1½ Stunden erhitzt mit Bunsenventil, brauchen . . . . .

c) 24,46 ccm Eisenlösung Ia, 4 ccm Schwefelsäure, mit in Alkohol reducirter Spirale, 1½ Stunden erhitzt mit Bunsenventil, brauchen . . . . .

d) 24,61 ccm Eisenlösung IIb, 4 ccm Schwefelsäure, mit nicht reducirter Spirale, 1½ Stunden erhitzt mit Bunsenventil, brauchen . . . . .

e) 24,61 ccm Eisenlösung IIb, 4 ccm Schwefelsäure, mit im Wasserstoffstrom reducirter Spirale, 1½ Stunden erhitzt mit Bunsenventil, brauchen . . . . .

f) 24,61 ccm Eisenlösung IIb, 4 ccm Schwefelsäure, mit in Alkohol reducirter Spirale, 1½ Stunden mit Bunsenventil erhitzt, brauchen . . . . .

g) 24,61 ccm Eisenlösung IIb, ohne Schwefelsäure, mit in Alkohol reducirter Spirale, 1½ Stunden mit Bunsenventil erhitzt, brauchen . . . . .

Zur Titration 1 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt.

h) 24,61 ccm Eisenlösung IIb, mit 4 ccm Schwefelsäure, wie sub 4g, brauchen . . . . .

i) 24,61 ccm Eisenlösung IIb, mit 4 ccm Schwefelsäure, mit im Wasserstoffstrom reducirter Spirale, 1½ Stunden erhitzt mit Bunsenventil, brauchen . . . . .

k) 24,61 ccm Eisenlösung IIb, mit 4 ccm Schwefelsäure, mit nicht reducirter Spirale, 1½ Stunden erhitzt mit Bunsenventil, brauchen . . . . .

l) 24,5 ccm Eisenlösung II d, mit 4 ccm Schwefelsäure, mit im Wasserstoffstrom reducirter Spirale, 1½ Stunden mit Bunsenventil erhitzt, brauchen . . . . .

m) 24,5 ccm Eisenlösung II d, mit 10 ccm Schwefelsäure, sonst wie sub 4l, brauchen . . . . .

Diese Versuche ergeben, dass bei Ausschaltung der Schwefelsäure die Erscheinung der nachwirkenden Reduction zwar etwas vermindert wird, aber nicht verschwindet, sohin nicht auf Rechnung einer intermediären Bildung von schwefliger Säure zu setzen ist.

Ich stellte nun, um zu bestimmen, ob und welchen Einfluss die Dauer der Einwirkung des Kupfers, dann die gleichzeitige Einwirkung von Luft, endlich eventuell auch die Menge der Schwefelsäure auf die nachwirkende Reduction etwa ausübt, eine Reihe von systematischen Versuchen an, wobei ich zugleich das Verfahren insofern variierte, als ich z. Th. mit Kupferspiralen arbeitete, welche vorher nicht reducirt wurden, z. Th. mit solchen, die vorher durch Glühen im Wasserstoffstrome, und endlich mit solchen, welche durch Eintauchen der glühenden Spirale in Alkohol oberflächlich blank gemacht waren.

Die Gewichte der verwendeten Spiralen waren ursprünglich ziemlich gleich, zwischen 10,62 und 11,9 g schwankend, so dass die Grösse der Oberfläche bei dem Umstände, dass sie aus ein und demselben Stücke Kupferdraht hergestellt waren, nur mässig differirte. Das Ergebniss dieser Versuche war folgendes<sup>40)</sup>:

24,52 ccm Lösung A<sub>1</sub> = + 0,06 ccm.

24,50 ccm Lösung A<sub>1</sub> = + 0,04 ccm.

24,70 ccm Lösung A<sub>1</sub> = + 0,24 ccm.

24,94 ccm Lösung B<sub>1</sub> = + 0,33 ccm.

24,79 ccm Lösung B<sub>1</sub> = + 0,18 ccm.

25,59 ccm Lösung B<sub>1</sub> = + 0,98 ccm.

24,89 ccm Lösung B<sub>1</sub> = + 0,28 ccm.

25,54 ccm Lösung B<sub>1</sub> = + 0,93 ccm.

24,74 ccm Lösung B<sub>1</sub> = + 0,13 ccm.

24,96 ccm Lösung B<sub>1</sub> = + 0,35 ccm.

24,60 ccm Lösung B<sub>2</sub> = + 0,10 ccm.

24,70 ccm Lösung B<sub>2</sub> = + 0,20 ccm.

<sup>40)</sup> Die in Folgendem angeführten Mengen der Lösungen sind der besseren Übersichtlichkeit

halber auf Mengen 1/10- bez. 1/100 N.-Lösung umgerechnet.

n) 24,5 ccm Eisenlösung II d, mit 15 ccm Schwefelsäure, sonst wie sub 4 l, brauchen . . . . .	24,60 ccm Lösung B <sub>2</sub> = + 0,10 ccm.
o) 24,5 ccm Eisenlösung II d, mit 20 ccm Schwefelsäure, sonst wie sub 4 l, brauchen . . . . .	24,60 ccm Lösung B <sub>2</sub> = + 0,10 ccm.
p) 24,5 ccm Eisenlösung II d, mit 30 ccm Schwefelsäure, sonst wie sub 4 l, brauchen . . . . .	24,60 ccm Lösung B <sub>2</sub> = + 0,10 ccm.
q) 24,5 ccm Eisenlösung II d, mit 4 ccm Schwefelsäure, mit im Wasserstoffstrom reducirter Spirale, 1 1/2 Stunden mit Bunsenventil erhitzt, brauchen . . . . .	24,80 ccm Lösung B <sub>2</sub> = + 0,30 ccm.
r) 24,5 ccm Eisenlösung II d, mit 4 ccm Schwefelsäure, wie sub 4 q im offenen Kolben erhitzt, brauchen . . . . .	24,80 ccm Lösung B <sub>2</sub> = + 0,30 ccm.
s) 24,46 ccm Eisenlösung Ia, mit 4 ccm Schwefelsäure, mit im Wasserstoffstrom reducirter Spirale, in mit Bunsenventil verschlossenem Kolben 2 Stunden erhitzt, brauchen . . . . .	24,51 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,05 ccm.
t) 24,46 ccm Eisenlösung Ia, mit 4 ccm Schwefelsäure, wie oben mit derselben Spirale 2 Stunden im offenen Kolben erhitzt, brauchen . . . . .	24,60 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,14 ccm.
u) 24,46 ccm Eisenlösung Ia, mit 4 ccm Schwefelsäure, mit im Wasserstoffstrom reducirter Spirale, durch 7 Stunden in mit Bunsenventil verschlossenem Kolben erhitzt, brauchen . . . . .	24,80 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,34 ccm.
v) 24,46 ccm Eisenlösung Ia, mit 4 ccm Schwefelsäure, mit derselben Spirale durch 7 Stunden im offenen Kolben erhitzt, brauchen . . . . .	24,87 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,41 ccm.

Endlich wurde

- |   |                                  |
|---|----------------------------------|
| w) dieselbe Kupferdrahtspirale mit 4 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser durch 7 Stunden am Wasserbade mit Bunsenventil verschlossen erhitzt und erforderte | 1,50 ccm Lösung B <sub>1</sub> . |
| z) Dieselbe Kupferdrahtspirale, unter gleichen Verhältnissen wie oben im offenen Kolben erhitzt, erforderte   | 2,00 ccm Lösung B <sub>1</sub> . |

Bei allen vorangeführten Versuchen wurde die Titration mit der ersten einige Secunden bleibenden Rothfärbung, bez. bei den concentrirteren und daher nach der Reduction blau gefärbten Lösungen bis zum ersten Eintritte der Violett-Färbung, beendet und auf das in allen diesen Fällen sich noch einstellende allmähliche Verschwinden der Färbung nicht geachtet. Letzteres machte sich übrigens in allen Fällen, besonders rasch in den concentrirteren Lösungen, sowie in jenen bemerkbar, bei welchen die Kupfereinwirkung durch längere Zeit fortgesetzt wurde. Aus dem Vergleiche dieser Versuchsergebnisse folgt, dass bei der Reduction mit Kupfer:

1. In allen Fällen nicht nur, wie Storch angegeben hat, bei 1 1/2-stündiger Dauer der Einwirkung in der Hitze eine vollständige Reduction des Eisenoxyds erreicht wird, sondern dass ein Mehrverbrauch an Permanganat erfordert wird, welcher über das Maass dessen hinaus geht, was zur Hervorbringung eines röthlichen Farbtones in der gleichen Menge Flüssigkeit erforderlich ist.

2. Dass dieser Mehrverbrauch nicht in allen Fällen constant ist, sondern auch unter sonst gleichen Verhältnissen (vgl. Vers. d und k) um ein Geringes schwankt und dass dieser Mehrverbrauch bei concentrirteren Lösungen relativ grösser ist, als bei verdünnten (vgl. Versuch a, b und k).

3. Dass, wie schon Storch gefunden hat, die Säuremenge unter sonst gleichen Verhältnissen nicht wesentlich auf den Mehr-

verbrauch an Permanganat Einfluss hat (vgl. Versuch l, m, n, o, p).

4. Dass auch der Umstand, ob die Reduction im offenen oder im geschlossenen Kolben ausgeführt wird, unter gleichen Verhältnissen nur einen geringen Einfluss auf den Mehrverbrauch an Permanganat hat, dass dieser jedoch bei concentrirteren Lösungen grösser ist, als bei verdünnten, wobei beim Erhitzen unter Luftzutritt mit der Dauer der Einwirkung der Mehrverbrauch wächst (vgl. Versuch q und r und s, t und v).

5. Dass das Kupfer mit nicht blanker Oberfläche und durch Reduction im Wasserstoffstrom hergestellter blanker Metalloberfläche sich ziemlich gleich verhält und höchstens das nicht blanke Kupfer eine geringe Steigerung des Permanganatverbrauches bedingt (vgl. Versuch a, b und d und e, i, k und l), dass dagegen unter sonst gleichen Verhältnissen bei Reduction des Kupfers durch Alkohol stets eine erhebliche Steigerung des Permanganatverbrauches sich bemerkbar macht (vgl. Versuch a, b und c, d, e und f, h und i).

6. Dass endlich mit zunehmender Dauer der Einwirkung des Kupfers der Mehrverbrauch steigt und dies sowohl bei Gegenwart von Eisenlösungen, wie auch bei Wechselwirkung mit Schwefelsäure allein (vgl. Versuch b, s und u, t und v, w und z).

Die auffällige Erscheinung, dass mit dem durch Einwirkung von Alkohol auf die glühende Kupferspirale blank gemachten

Kupfer sich ein constant höherer Mehrverbrauch an Permanganat ergab, was um so beachtenswerther ist, als man in Laboratorien diese bequeme Art der Herstellung blanker Kupferspiralen allgemein anzuwenden pflegt, führte mich zu der Vermuthung, dass die Ursache dieser Erscheinung in der oberflächlichen Bildung einer organischen Kupferverbindung liegen könnte, die sich auch bei sorgfältigem Abspülen der mit Alkohol reducirten Spirale nicht entfernen lässt. Ich habe, um diese Frage zu entscheiden, 2 Kupferspiralen, die vorher im Sauerstoffstrome erhitzt worden waren, in der besprochenen Weise durch Einwerfen der glühenden Spiralen in Alkohol blank gemacht, sodann sorgfältig mit destillirtem Wasser abgewaschen und hierauf in gelinder Wärme getrocknet. Ich brachte dann diese Spiralen in ein Verbrennungsrohr, vor welches ich ein U-Rohr mit Barytwasser vorlegte, und erhitzte die Spiralen in einem Strome reinen Sauerstoffs. Sobald dieselben glühend wurden, trat in dem Barytwasser eine deutliche Fällung von Baryumcarbonat auf, während zugleich an dem vorderen, kalten Ende des Verbrennungsrohres sich ein zarter Beschlag von Feuchtigkeit wahrnehmen liess. Die Menge der so, bei einem Gesamtgewichte beider Spiralen von circa 22 g, erhaltenen Kohlensäure war sehr gering, doch liess ihr Auftreten keinen Zweifel, dass es sich um das Vorhandensein einer organischen Verbindung auf der Kupferoberfläche handle. An eine Ermittlung der Natur dieser organischen Substanz war bei der minimalen Spur, in der sie sich vorfindet, nicht zu denken. Ich halte es jedoch für das Wahrscheinlichste, dass Acetylenkupfer vorliegt, dessen Bildung bei Einwirkung des glühenden Kupfers auf Alkohol sehr wohl erklärlich wäre. Wie ein bezüglicher Versuch, den ich mit zu diesem Zwecke hergestelltem Acetylenkupfer angestellt habe, lehrte, wird das Acetylenkupfer, das von verdünnter Schwefelsäure selbst beim Erhitzen kaum angegriffen wird, bei Einwirkung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenoxydlösung schon bei mässigem Erwärmen grösstentheils gelöst, während die Eisenlösung reducirt wird. Lässt sich so für den jedenfalls am auffälligsten bemerkbaren Einfluss des durch Reduction mit Alkohol blank gemachten Kupfers für den Mehrverbrauch an Permanganat eine mindestens sehr wahrscheinliche Erklärung geben, so bleibt noch zu erörtern, worauf der, wenn auch im Allgemeinen geringere, Mehrverbrauch an Permanganat bei Verwendung von nicht reducirtem oder von im Wasserstoffstrom reducirtem Kupfer zurückzuführen ist. Ich

glaube nicht fehlzugehen, wenn ich annehme, dass der Grund dieser Erscheinung in dem Auftreten von geringen Mengen von Kupferoxydul und der bekannten Eigenschaft desselben liegt, sich mit verdünnter Schwefelsäure und ohne Zweifel auch mit Phosphorsäure unter Bildung von Kupfersulfat, bez. saurem Phosphat, und metallischem Kupfer zu zersetzen. Storch hat zwar durch einen Versuch unter Einhaltung der von ihm gewählten Versuchsbedingungen constatirt, dass beim Erhitzen von Kupfer mit Kupfersulfat, bei Gegenwart eines Überschusses von Ferrosulfatlösung kein Cuprosulfat entsteht, dagegen hat R. Luther<sup>41)</sup> in seiner Arbeit „über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen (II)“ den Nachweis erbracht, dass bei Einwirkung von metallischem Kupfer auf Kupfersulfatlösung sich Cuprosulfat bildet, dessen Menge er titrimetrisch bestimmt hat.

Abgesehen von der übrigens auch von Storch gemachten Beobachtung kann ich zur weiteren Begründung dieser Annahme auch das von mir beobachtete Verhalten der Lösungen bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf metallisches Kupfer in der Wärme (vgl. Versuch 1 a, b, c, d und 4 w und z), sowie das Ergebniss der mit Phosphorsäure angestellten Versuche (vgl. 3 a, b, c, d), dann aber auch das Ergebniss von Versuchen anführen, welche ich mit Kupferoxydul selbst angestellt habe.

Ich bereitete mir dieses durch Reduction einer Fehling'schen Lösung in gelinder Wärme, Sammeln und sorgfältiges Auswaschen des entstandenen Niederschlages. Bei Vertheilung dieses Niederschlages in Wasser verändert sich bei Zusatz von Schwefelsäure die schön hellrothe Farbe des Niederschlages sofort ins Rothbraune und die Lösung nimmt eine schwach bläuliche Färbung an. Ich versetzte diese Lösung nach dem Abgiessen von dem sich ziemlich rasch absetzenden Niederschlage mit Permanganatlösung. Sofort trat Entfärbung ein und es bedurfte eines mehr als 1 ccm der Lösung B<sub>1</sub> betragenden Zusatzes, um eine bleibende Röthung der Lösung zu erzielen. Verwendet man sehr wenig des Kupferoxyduls, etwa 1 mg, vertheilt in einer grösseren Menge von Wasser (ich verwendete 40 ccm) und setzt dann Schwefelsäure (4 ccm) zu, so verschwindet der röthliche Schein, den die Flüssigkeit nach der Vertheilung des Kupferoxyduls im Wasser zeigte, sofort vollständig. Die Flüssigkeit erscheint farblos und klar und lagert erst nach längerer Zeit eine Spur eines zarten bräunlichen Sedimentes

<sup>41)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 385.

(metall. Kupfer) ab. Bei Zusatz von Permanganatlösung B<sub>1</sub> verschwand die Rothfärbung sofort bis zu einem Verbrauch von ca. 1 ccm. Dann verblasste die Färbung nur langsam aber stetig, und es konnte noch ein weiterer Zusatz von 1 ccm der Permanganatlösung gemacht werden, um endlich eine mehrere Minuten bleibende Rothfärbung der Lösung zu erzielen.

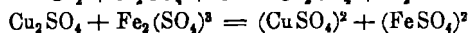
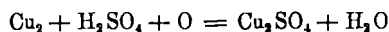
Ich schliesse aus diesen Thatsachen, dass bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferoxydul sich zwar der Hauptsache nach der Zerfall des zunächst entstehenden Kupferoxydulsalzes in Kupferoxydsalz und Kupfer vollzieht, dass sich aber endlich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Kupferoxydsalz, dem Kupferoxydulsalz und dem metallischen Kupfer einstellt, der zur Folge hat, dass eine geringe Menge von Kupferoxydul sich in Lösung erhält. Die Gegenwart dieses bedingt die sofortige Reduction des Permanganats, während die Gegenwart des in der Lösung vorhandenen höchst fein vertheilten Kupfers die weiter folgende allmähliche Reduction und die langsam verlaufende weitere Entfärbung veranlasst. Eine weitere Stütze für diese Annahme fand ich in dem Verhalten der betreffenden Lösungen gegen Schwefelmilch in der Hitze. Bekanntlich hat Orłowski<sup>42)</sup> gefunden, dass Kupferoxydulsalze beim Kochen ihrer Lösungen mit Schwefelmilch eine graue Färbung des Schwefels bedingen. Ich habe diese Reaction geprüft und sehr empfindlich gefunden. Mit Hülfe derselben konnte ich nachweisen, dass, wenn man selbst nur eine Spur von Kupferoxydul in Wasser vertheilt, etwas Schwefelsäure zusetzt, sodann mit einer geringen Menge von in Wasser vertheilter sorgfältig gewaschener Schwefelmilch versetzt und kocht, sich schon nach einigen Augenblicken die Schwefelmilch schmutzig graugrün bis grau färbt.

Eine Kupfervitriollösung zeigt diese Erscheinung nicht. Die Schwefelmilch bleibt selbst bei längerem Kochen rein gelblich weiss. Digerirt man jedoch eine solche unter Zusatz von Schwefelsäure mit metallischem Kupfer in der Wärme durch selbst nur kurze Zeit ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde), so giebt sie sofort die Orłowski'sche Reaction.

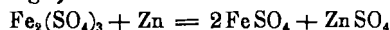
Ich halte es daher für gerechtfertigt, anzunehmen, dass die bei der Reduction von Eisensalzen mit Kupfer sich bemerkbar machende Erscheinung darauf zurückzuführen ist, dass bei Berührung einer Kupferoxyd enthaltenden Lösung mit metallischem Kupfer in der Wärme, in dem Augenblicke, wo die

Reduction des Eisenoxys vollzogen ist, sich eine Spur von Kupferoxydulsalz bleibend in der Lösung erhält, welches nach Aufhebung des Contactes mit dem Kupfer allmählich in Kupferoxydsalz und fein vertheiltes Kupfer zerfällt, das in dem Zustande äusserst feiner Vertheilung in der Flüssigkeit sich lange suspendirt erhält und durch seine Gegenwart, wenn auch langsam, weiter reducirend auf die Permanganatlösung wirkt.

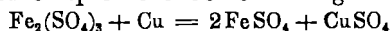
Bei dieser Annahme drängt sich die Frage auf, ob die Reduction des Eisenoxysalzes durch metallisches Kupfer nicht wenigstens z. Th. eine Folge der Einwirkung von Cuprosulfat auf das Eisenoxysalz ist und also wenigstens theilweise nach der Gleichung verläuft:



also abweichend von dem Reductionsprocesse mit Zink, welcher nach der derzeitigen Anschauung<sup>43)</sup> sich nach dem Schema vollzieht:

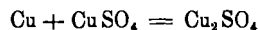


nach Analogie dessen man sich den Reactionsverlauf entsprechend der Gleichung:

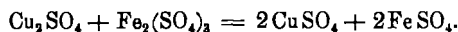


vorzustellen hätte.

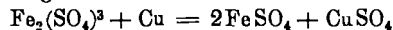
Man hätte es dann mit einem Vorgange zu thun, der, nachdem die erste Menge von  $\text{CuSO}_4$  gebildet ist, sich nach der Gleichung fortsetzt:



und



Ein solcher Verlauf der Reaction lässt erwarten, dass bei der Reduction einer Eisenoxysalzlösung eine grössere Menge von Kupfer in Lösung gehen müsse, als der Gleichung



entspricht. In der That fand ich bei 2 Bestimmungen, bei welchen ich auf je 25 ccm einer von freier Säure möglichst freien Ferrisulfatlösung ( $\frac{1}{10}$  norm.) metallisches Kupfer in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken liess, die Menge des in Lösung gegangenen Kupfers einmal = 0,09248 g, ein zweites Mal = 0,0892 g, während nach der obigen Gleichung diese Menge nur 0,0794 g hätte betragen sollen.

Da unter den dargelegten Verhältnissen die massanalytische Bestimmung des Eisens nach der sonst so bequemen Chamaeleonmethode, selbst bei der gewiss relativ einfachsten und innerhalb gewisser Grenzen auch befriedigende Resultate liefernden Storch'schen Reductionsmethode, nicht jene Sicherheit der

<sup>42)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, 215.

<sup>43)</sup> Vgl. Storch, loc. cit.

Bestimmung gewährt, auf die bei Bestimmung kleiner Eisenmengen nicht verzichtet werden kann, so schien es mir nicht überflüssig, zu versuchen, ob sich nicht auf dem Wege der Anwendung eines anderen Reductionsmittels die Mängel des Verfahrens umgehen liessen.

Es lag nahe, die directe Reduction mit Wasserstoff unter Mitwirkung eines Contactkörpers zu versuchen. Als solchen versuchte ich zunächst Platinmohr.

In der That gelingt die Reduction selbst von concentrirteren Eisenoxydlösungen unter entsprechenden Bedingungen vollständig.

Ich verwendete 24,46 ccm der Lösung Ia mit 4 ccm Schwefelsäure angesäuert, trug 1,5 g durch Erwärmen mit Salzsäure und sorgfältiges Waschen gereinigten Platinmohr in die Lösung ein und leitete sodann, während ich am Wasserbade erhitze, durch 2½ St. einen langsamen Strom von durch Waschen mit Chromsäure-Schwefelsäure und weiters Silbernitratlösung gereinigtem Wasserstoffgas in das Gemenge ein. Hierauf wurde die Lösung rasch filtrirt, der Platinmohr mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit der Permanganatlösung A<sub>1</sub> titrirt. Es wurde verbraucht 24,4 ccm, also um 0,06 ccm weniger als erforderlich gewesen wäre, was wohl auf Rechnung des Umstandes zu setzen ist, dass während der Filtration eine theilweise Oxydation der Eisensulfatlösung eingetreten war.

Bei einem zweiten Versuche verwendete ich zu einer gleichen Menge Eisenlösung nur 0,2 g Platinmohr, wobei ich von der Absicht ausging, die lästige Filtration vielleicht vermeiden zu können, wenn nur wenig vom Platinmohr in der Flüssigkeit suspendirt ist. Nach 2½-stündiger Dauer der Einwirkung von Wasserstoff auf die erhitze Lösung war die Reduction beendet. Es wurden, da die Trübung der Flüssigkeit den Endpunkt der Reaction erst bei starker Rothfärbung deutlich erkennen liess, verbraucht 24,9 ccm Lösung A<sub>1</sub>, also ein merklicher Überschuss. Diese Erfahrungen sowie die durch Versuche constatirte Thatsache, dass die Einwirkung des Wasserstoffs in der Hitze mindestens 2½ Stunden dauern müsse, ehe die Reduction vollständig wurde, liessen dieses Verfahren, wenn auch zweifellos zu einer vollkommenen Reduction des Eisenoxyds führend, nicht für die Praxis geeignet erscheinen.

Dagegen führte mich die Erkenntniss, dass bei Gegenwart eines Contactkörpers eine vollständige Reduction von Eisenoxydsalzen durch Wasserstoffgas möglich sei, auf den Gedanken, Palladium mit Rücksicht auf seine Fähigkeit, Wasserstoff zu occludiren, als Vermittler der Reduction zu verwenden.

Ich versuchte zunächst die Reduction so auszuführen, dass ich ein spiralig zusammengerolltes Stück dünnen Palladiumblechs in die zu reducirende Eisenlösung einlegte und unter Erhitzung am Wasserbade Wasserstoffgas in der Art einleitete, dass die aufsteigenden Gasblasen das Palladiumblech berühren mussten.

Wiederholte Versuche mit gemessenen Mengen von Eisenoxydlösung ergaben, dass die Reduction auf diese Weise sehr langsam von Statten geht, und es ergab sich bei Anwendung von 24,46 ccm der Eisenlösung IIa erst nach 8-stündiger Dauer des Einleitens von Wasserstoffgas eine vollständige Reduction. Der Permanganatverbrauch betrug 24,49 ccm der Lösung B<sub>1</sub>, war also nur um 0,03 ccm höher als der Theorie entsprach.

Da ich bei diesen Versuchen die Wahrnehmung machte, dass der Endpunkt der Reaction sich äusserst scharf erkennen lässt, da keinerlei Verblässen der bis zu einer bleibend rosenrothen Färbung mit Permanganatlösung versetzten Flüssigkeit sich im Verlaufe einer längeren Zeit bemerkbar machte, so schien mir das Verfahren eines weiteren Studiums werth. Ich griff nun zur Anwendung von mit Wasserstoff beladenem Palladium, auf dessen reducirende Wirkung auf Eisenoxydsalze bereits Schwarzenbach und L. Kritschewsky<sup>44)</sup> in ihrer Inauguraldissertation aufmerksam gemacht haben, das ich in Form eines zu einer Spirale gewundenen 0,35 mm dicken Drahtes verwendete.

Die Beladung mit Wasserstoff nahm ich durch Verwendung des Palladiumdrahtes als Kathode bei der Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, unter Benützung von Platin als Anode, vor. Als Stromquelle benutzte ich 2 hinter einander geschaltete Bunsenelemente von 160 mm Höhe. Nach kurzer Dauer der Wasserzersetzung trat lebhaft Gasentwicklung am Palladiumdraht auf, an welchem Anfangs in Folge der Aufnahme des Wasserstoffs seitens des Palladiums nur Spuren einer Gasentwicklung bemerkbar waren<sup>45)</sup>.

<sup>44)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 1886, 374.

<sup>45)</sup> Ich möchte an dieser Stelle bemerken, dass ich bei Beschaffung des zu den mitzutheilenden Versuchen verwendeten Palladiumdrahtes die Erfahrung machte, dass einzelne Sorten von Palladiumdraht des Handels, selbst von renommirten Firmen bezogen, keinen Wasserstoff occludirten bez. die als Palladiumwasserstoff bezeichnete Verbindung nicht bilden, selbst wenn man ihn vorher am Gebläse heftig ausgeglüht hat. Diese auffallende Erscheinung bestimmte mich, diese Sorten des Palladiumdrahtes einer Analyse zu unterwerfen, welche ergab, dass dieselben aus einer Legirung von Palladium und Platin mit geringem Gold- und Kupfergehalt, sowie geringen Mengen von Rhodium und Ruthenium be-



Der so mit Wasserstoff beladene Palladiumdraht (im Gewichte von 2,88 g) wurde direct in die in einem Kolben eingemessene, angesäuerte Eisenoxylösung übertragen. Der Kolben wurde mit einem Bunsenventil verschlossen und am Wasserbade digerirt. Es trat sofort lebhaft Gasentwicklung von dem Palladiumdrahte ausgehend auf, während sich die Flüssigkeit sichtlich entfärbte. Nach

$\frac{3}{4}$ -ständigem Erhitzen hörte die Gasentwicklung auf, doch ergaben wiederholte Versuche, dass in diesem Zeitpunkte die Reduction noch keine ganz vollkommene war. Wenn man jedoch nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung noch weiter  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden lang erhitzt, dann ist die Reduction stets beendet.

Die bezüglichen Versuche ergaben folgende Resultate:

1. 24,46 ccm der Eisenlösung Ia, mit 4 ccm Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade mit Bunsenventil erhitzt, verbrauchten . . . . .	24,50 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,04 ccm.
2. 24,46 ccm Eisenlösung Ia, wie oben, verbrauchten . . . . .	24,50 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,04 ccm.
3. 39,13 ccm Eisenlösung Ia, wie oben, verbrauchten . . . . .	39,10 ccm Lösung A <sub>1</sub> = — 0,03 ccm.
4. 19,57 ccm Eisenlösung Ia, mit 10 ccm Schwefelsäure, wie oben, verbrauchten . . . . .	19,60 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,03 ccm.
5. 52,73 ccm Eisenlösung Ia, mit 10 ccm Schwefelsäure, wie oben, verbrauchten . . . . .	52,76 ccm Lösung A <sub>1</sub> = + 0,03 ccm.
6. 24,46 ccm Eisenlösung IIa, mit 4 ccm Schwefelsäure, wie oben, verbrauchten . . . . .	24,50 ccm Lösung B <sub>1</sub> = + 0,04 ccm.
7. 24,61 ccm Eisenlösung IIb, mit 4 ccm Schwefelsäure, wie oben, verbrauchten . . . . .	24,69 ccm Lösung B <sub>1</sub> = + 0,08 ccm.
8. 24,31 ccm Eisenlösung IIc, mit 4 ccm Schwefelsäure, wie oben, verbrauchten . . . . .	24,35 ccm Lösung B <sub>2</sub> = + 0,04 ccm.
9. 2,44 ccm Lösung IIa, mit Wasser auf 25 ccm verdünnt, sonst wie oben, verbrauchten . . . . .	2,49 ccm Lösung B <sub>1</sub> = + 0,05 ccm.

Diese Resultate lassen erkennen, dass die Reduction mit elektrolytisch mit Wasserstoff beladenem Palladium bei  $1\frac{1}{2}$ -ständiger Dauer der Einwirkung in der Hitze vollkommen von Statten geht und zwar sowohl in concentrirteren als auch in ganz verdünnten Lösungen (Versuch 9), bei geringeren und grösserem Säureüberschuss, und dass der Mehrverbrauch an Permanganat das Maass dessen, was zur Erzielung der Rothfärbung einer farblosen Flüssigkeit erforderlich, in keinem Falle überschreitet. Eine einzige Ausnahme bildet der Versuch 3, bei welchem ein Minderverbrauch sich ergab, welcher

wohl darauf zurückzuführen ist, dass bei diesem Versuche die Spirale aus der heissen Flüssigkeit entnommen und diese sodann im offenen Kolben erkalten gelassen wurde.

Da die elektrolytische Beladung des Palladiumdrahtes mit Wasserstoff eine gewisse Unbequemlichkeit bedingt und nicht in allen Fällen leicht ausführbar ist, so schien es von Interesse zu ermitteln, ob die Reduction nicht in gleicher Weise mit einem im Wasserstoffstrom beladenen Palladiumdrahte ausführbar sei.

Die bezüglichen Versuche ergaben folgende Resultate:

10. 24,46 ccm Eisenlösung Ia, 4 ccm Schwefelsäure wurden mit Palladiumdraht, welcher im Wasserstoffstrom geglüht und darin erkalten gelassen wurde, durch $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade mit Bunsenventil digerirt: verbraucht wurden . . . . .	24,47 ccm Permanganatlösung A <sub>1</sub> .
11. 24,31 ccm Eisenlösung IIc, mit 4 ccm Schwefelsäure mit in gleicher Weise beladenem Palladiumdraht in gleicher Weise reducirt, verbrauchten . . . . .	24,35 ccm Permanganatlösung B <sub>1</sub> .
12. 24,31 ccm Eisenlösung IIc, mit 4 ccm Schwefelsäure mit in gleicher Weise beladenem Palladiumdraht in gleicher Weise reducirt, verbrauchten . . . . .	24,36 ccm Permanganatlösung B <sub>1</sub> .

Diese Versuche zeigen, dass auch in solcher Art mit Wasserstoff beladenes Palladium selbst stärkere Eisenlösungen vollkom-

men zu reduciren vermag und dass es sohin

stehen. Iridium vermochte ich nicht sicher nachzuweisen. Ich fand in einer Sorte solchen Palladiumdrahtes 50,80 Proc. Palladium, 42,11 Proc. Platin, 4,40 Proc. Gold, 1,24 Proc. Kupfer, 0,02 Proc. Eisen, 1,21 Proc. Rhodium und 0,6 Proc. sonstiger Platinmetalle, mit welchen ich die Reaction des Rutheniums bekam. Eine von einer zweiten Firma bezogene Sorte von Palladiumdraht, welcher ebenfalls keinen Wasserstoff aufnahm, ergab bei der Untersuchung ebenfalls das Vorhandensein grösserer Mengen von Platin und Gold neben seltenen Platinmetallen, Spuren von Kupfer und Eisen. Der Palladiumgehalt dieser Sorte betrug 50,27 Proc. Eine dritte Sorte (von Siebert in Hanau bezogen) enthielt

98,16 Proc. Palladium neben 1,47 Proc. von durch Quecksilbercyanid nicht fällbaren Platinmetallen (fast nur aus Platin bestehend) und 0,42 Proc. Eisen. Das von mir verwendete Palladiumblech wies gleichfalls einen Gehalt von 98,42 Proc. Palladium auf. Als einfachstes Erkennungsmittel, ob ein Palladiumdraht für die Beladung mit Wasserstoff geeignet ist, kann man das Verhalten des Palladiums gegen mässig concentrirte Salpetersäure in der Wärme benutzen, in welcher sich das Palladium, wenn es nicht stark legirt ist, leicht und ohne Rückstand auflöst. Die von mir als unbrauchbar erkannten Legirungen wurden von concentrirter Salpetersäure selbst beim Kochen nicht angegriffen.

nicht unbedingt nöthig ist, die Beladung mit Wasserstoff elektrolytisch vorzunehmen.

Es schien mir von Interesse, zu ermitteln, wie viel Eisenoxyd ein in der einen oder der andern Art mit Wasserstoff beladener Palladiumdraht überhaupt zu reduciren vermag. Ich führte die Versuche so aus, dass ich den in der einen und der anderen Weise beladenen gewogenen Palladiumdraht in einen Überschuss der Eisenlösung eintrug und durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Wasserbade erhitze und sodann das gebildete Oxydulsalz titrimetrisch bestimmte<sup>46)</sup>.

Diese Versuche ergaben folgende Resultate:

13. Palladiumdraht (2,48 g), mit 2 hintereinander geschalteten Bunsenelementen durch  $\frac{1}{4}$  Stunde beladen, mit 50 ccm  $\frac{1}{2}$  norm. stark saurer Eisenoxydlösung am Wasserbade durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt, mit Permanganat vom J = 0,4908 titirt, verbrauchten 18,4 ccm Permanganatlösung, entsprechend 9,03 ccm normal = 0,7224 g Eisenoxyd, d. i. für 1 g Palladium = 0,2912 g Eisenoxyd.

14. Palladiumdraht (2,96 g),  $\frac{1}{2}$  Stunde in gleicher Weise beladen, am Wasserbade durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt, verbrauchten 33,7 ccm obiger Permanganatlösung = 16,54 ccm normal = 1,3232 g Eisenoxyd, d. i. für 1 g Palladium = 0,4470 g Eisenoxyd.

15. Palladiumdraht (2,88 g), durch 1 Stunde wie oben beladen,  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Wasserbade erhitzt, verbrauchten 37,6 ccm obiger Permanganatlösung = 18,45 ccm normal = 1,476 g Eisenoxyd, d. i. für 1 g Palladium = 0,5125 g Eisenoxyd.

16. Palladiumdraht (2,48 g), wie oben durch  $4\frac{1}{2}$  Stunden bei lebhafter Wasserzersetzung mit einer Accumulatornbatterie (es wurde ein Strom von 2 Amp. und circa 6 Volt Spannung verwendet) beladen, verbrauchten 34,3 ccm obiger Permanganatlösung = 16,83 ccm normal = 1,3464 g Eisenoxyd, d. i. für 1 g Palladium = 0,5832 g Eisenoxyd.

17. Palladiumdraht (2,48 g), durch  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur einer Atmosphäre von Wasserstoff ausgesetzt, dann mit 50 ccm stark saurer Eisenoxydlösung am Wasserbade durch  $1\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt, verbrauchten 12,05 ccm obiger Permanganatlösung, entsprechend 5,91 ccm normal = 0,4728 g Eisenoxyd, d. i. für 1 g Palladiumdraht = 0,1906 g Eisenoxyd.

18. Palladiumdraht (2,88 g), bei 100° C. im Wasserstoffstrom durch  $\frac{1}{2}$  Stunde beladen, sonst wie oben, verbrauchten 27,45 ccm obiger Per-

manganatlösung = 13,47 ccm normal oder 1,0776 g Eisenoxyd, d. i. für 1 g Palladium = 0,3741 g Eisenoxyd<sup>47)</sup>.

Bei allen diesen Versuchen waren die Palladiumdrahtspiralen vollkommen entladen, was dadurch sicher gestellt wurde, dass dieselben unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der reducirten Lösung in eine zweite Eisenoxydsalzlösung eingetragen und mit dieser weiter erhitzt wurden, wobei sich in keinem Falle mehr eine weitere Reductions- wirkung nachweisen liess.

Bemerken möchte ich noch, dass die elektrolytisch beladenen Spiralen beim Eintragen in die zu reducirende Lösung stets eine lebhafte Wasserstoffentwicklung zeigen, die übrigens alsbald aufhört, während der im Wasserstoffstrom in der Wärme beladene Draht beim Eintragen in die Flüssigkeit meist nur in den ersten Augenblicken ein minimales Auftreten von Gasblasen zeigt.

Wie die angeführten Versuche erkennen lassen, ist die Reduction von Eisenoxyd- lösungen mit Palladiumwasserstoff, selbst bei concentrirteren Lösungen, vollkommen verlässlich, auch dann, wenn man nur mit im Gasstrom bei 100° C. beladenem Palladium- draht arbeitet. Sie verläuft beim Erhitzen am Wasserbade in längstens  $1\frac{1}{2}$  Stunden und bietet den grossen Vortheil, dass sie den Endpunkt der Reaction beim Titiren äusserst scharf und sicher erkennen lässt und, da nichts vorhanden ist, was wie bei der Kupfermethode einen Verbrauch an Permanganat bedingen könnte, die für das Eisen- oxydul erforderliche Menge an Permanganat sehr scharf zu ermitteln gestattet.

Dass dies namentlich bei Bestimmung geringer Eisenmengen von besonderem Werthe ist, zeigen folgende vergleichende Versuche.

So ergab die Bestimmung des Eisen- oxydulgehaltes in einem Wasser für 1 Liter des Wassers:

maassanalytisch nach der Kupfer- methode bestimmt . . . . .	0,00156 g Fe O
nach der Palladiummethode be- stimmt:	
a) . . . . .	0,00081 - -
b) . . . . .	0,00085 - -

In einem zweiten Wasser wurde gefunden für 1 Liter des Wassers:

nach der Kupfermethode . . . . .	0,0013 g Fe O
nach der Palladiummethode . . . . .	0,0005 - -

<sup>46)</sup> Der Versuch, das Maass der reducirenden Wirkung durch Digeriren des beladenen Palladium- drahtes mit einem Überschusse von angesäuerten Permanganatlösung zu ermitteln, ergab das inter- essante Resultat, dass entgegen der Angabe von Schwarzenbach und Kritschewsky (s. oben) das Permanganat durch Palladiumwasserstoff, selbst in stark schwefelsaurer Lösung, nicht zu Mangan- sulfat, sondern zu  $MnO_2$  reducirt wird, das sich theilweise abscheidet, theilweise aber so fest an den Palladiumdraht anlegt, dass es die reducirende Wirkung des occludirten Wasserstoffs hindert.

<sup>47)</sup> Diese Werthe entsprechen der Reductions- wirkung von 0,00364 bez. 0,00558, 0,0064 und 0,00678 g H, dann 0,002383 und 0,004674 g H, der Formel  $Pd_2H$ , die mehrfach für Palladiumwasser- stoff vorgeschlagen wurde, würden 0,00471 g H entsprechen.

In einem dritten Wasser fand ich für 1 Liter des Wassers:

gewichtsanalytisch bestimmt. . .	0,00054 g FeO
nach der Kupfermethode . . .	0,0010 - -
nach der Palladiummethode. . .	0,00057 - -

Die Methode bietet überdies den Vortheil, dass sie in schwefelsaurer Lösung kein fremdes Metall in die Lösung einführt. Ich kann darum diese Reductionsmethode, welche von den Mängeln der übrigen Reductionsweisen vollkommen frei ist, als sehr zweckmässig empfehlen.

Zur Ausführung derselben gehe ich so vor, dass ich die Palladiumdrahtspirale nach dem Beladen mit Wasserstoff in die zu reducierende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, die in einen Kolben eingefüllt ist, so eintrage, dass ein Ende des Drahtes in den Kolbenhals hinaufragt, während die Spirale sonst von der Flüssigkeit vollkommen bedeckt ist. Ich verschliesse dann den Kolben mit einem Bunsenventil und erhitze  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Wasserbade. Sodann lasse ich sammt der Spirale erkalten, hebe diese endlich aus der Flüssigkeit, spüle sie sorgfältig ab und titriere direct. Die Reduction lässt sich übrigens ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat auch im offenen Kolben durchführen.

Prag, März 1902.

### Zur Selbstentzündung einer Flasche comprimierten Sauerstoffs beim Öffnen des Ventils.

In dem Bericht über die Sitzung des Württembergischen Bezirksvereins vom 14. März d. J. (Zeitschr. angew. Chem. 1902, H. 15, S. 367) wird ein von Herrn Dr. Bujard vorgetragener Fall von Selbstentzündung einer Flasche comprimierten Sauerstoffs beim Öffnen des Ventils erwähnt, dessen Ursache nicht ganz aufgeklärt werden konnte.

Im Anschluss an diesen Sitzungsbericht erlaube ich mir nun darauf hinzuweisen, dass drei ganz ähnlich verlaufene Unfälle in der „Österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen“, Wien 1899, H. 34, S. 427 von dem k. k. Bergrath Joh. Mayer beschrieben sind in dessen Abhandlung: „Vorrichtungen zum Nachfüllen von Sauerstoff-Flaschen bei den Rettungsapparaten. Weitere Erfahrungen über die Verwendung dieser Apparate und den Rettungsdienst beim Bergbaubetriebe.“

Die ausführliche Beschreibung der Unfälle mag im Original nachgelesen werden; ich möchte hier nur noch erwähnen, dass als die Ursache der Entzündung die Eigenschaft des zum Einfetten der Baumwolldichtungsschnur verwendeten Fettes erkannt wurde, sich in reinem Sauerstoff, der auch nur auf 25 Atm. comprimirt ist, zu entzünden.

Dasselbe dürfte in dem von Dr. Bujard mitgetheilten Falle mit der Kautschukdichtung der Fall gewesen sein. Es wird von Bergrath Mayer empfohlen, nur ungefetteten Asbest als Dichtungsmaterial für Sauerstoffflaschen zu verwenden.

F. Russig.

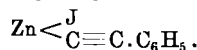
## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 7./20. März 1902.

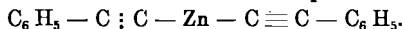
N. Menschutkin berichtet über die Geschwindigkeit der Reaction von Pyridin, Piperidin, Chinolin, Isochinolin und deren Derivaten mit Bromhydrinen. Es wurden die Constanten der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und dabei dieselben Regelmässigkeiten, wie bei den Benzolderivaten, gefunden: eine Seitenkette in der o-Stellung zum Stickstoffatom drückt die Grösse der Constante stark herab. Beim Einführen einer Seitenkette in die m- oder p-Stellung wächst die Constante.

Sch. Jocitsch macht folgende Mittheilungen: 1. Über die Wirkung von Zinkspähnen auf den Essigester des Trichlormethyl-o-tolylcarbinols in Alkohollösung. Es resultirt in guter Ausbeute (bis 80 Proc.) das o-Tolyl- $\alpha$ -dichloräthylen (Siedp. 223—225° unter 769 mm Druck). 2. Über die Reaction der monosubstituirten Acetylene mit zinkorganischen Verbindungen. Auf eine ätherische Lösung von Zinkmonoäthyl (die sich ganz ähnlich dem Grignard'schen Magnesiummonoäthyl verhält und sich ebenfalls an der Luft nicht entzündet) wirkt Phenylacetylen ganz so, wie auf die entsprechende Magnesiumverbindung, unter Bildung

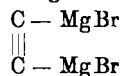
von Monozinkphenylacetylen



Dasselbe lieferte mit Methylhexanon denselben Alkohol vom Schmelzp. 98—99°, den der Verf. schon in der Februarsitzung beschrieben hat. Auch Zinkäthyl reagirt mit Phenylacetylen unter Bildung eines krystallinischen, in Äther fast unlöslichen, an der Luft sich nicht entzündenden Körpers der Formel



Derselbe gab mit Methylhexanon ebenfalls den Alkohol vom Schmelzp. bei 97—99°. 3. Über die Wirkung von Monomagnesiumphenylacetylen auf Chloral bez. Butylchloral in ätherischer Lösung. Es wurden die entsprechenden secundären Alkohole (Siedep. 165—166° unter 6 mm Druck, bez. 187—189° unter 6 mm Druck) erhalten. 4. Über die Reaction von Acetylen mit magnesium- und zinkorganischen Verbindungen. Acetylen bildet beim Einwirken auf Brommagnesiumäthyl in ätherischer Lösung eine Verbindung



als eine zähe Flüssigkeit, die sich an der Luft nicht entzündet, durch Schlag nicht explodirt,