

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 201—208

Aufsatzteil

11. April 1913

Alexander Classen.

Zum 70. Geburtstag.

Alexander Classen vollendet in diesen Tagen das 70. Lebensjahr. Am 13. April 1843 zu Aachen geboren, empfing Classen dort auch seine Schulausbildung. Entschlossen, sich dem Studium der Chemie zu widmen, bezog er im Jahre 1861 die Universität Gießen, wo er bei Will, Engelbach, Knop, Buff und Kopp arbeitete und Vorlesungen hörte. Im folgenden Jahre setzte er in Berlin bei Sonnenschein, Heinrich Rose, Dove, Eilhard Mitscherlich und Dubois-Reymond seine Studien fort, die in der Doktorarbeit im Jahre 1864 ihren Abschluß fanden. Die Dissertation behandelt die „Salze des Tetraäthylammoniumhydroxyds mit oxydierenden Säuren und ihre Zersetzungprodukte bei der trockenen Destillation“. Der junge Doktor war zunächst längere Zeit Assistent bei seinem Lehrer Sonnenschein, dann aber zog es ihn in seine Vaterstadt zurück. Hier ließ er sich im Jahre 1867 als Privatchemiker nieder. Wenige Jahre später wurde ihm ein Lehrauftrag für analytische Chemie an der neugegründeten rheinisch-westfälischen polytechnischen Schule in Aachen übertragen. Im Jahre 1878 zum Professor ernannt, übernahm Classen als Landolt's Nachfolger Anfang der 80er Jahre die Direktion des anorganischen Institutes an der nunmehrigen Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen, in welcher Stellung er 1895 zum Geh. Regierungsrat ernannt wurde.

Die Leitung des anorganischen Laboratoriums und des diesem später angegliederten elektrochemischen Laboratoriums der Aachener Hochschule liegt noch heute in seinen Händen.

Classens Arbeitsgebiet war von Anfang an die analytische Chemie, an deren Ausbau er sehr bald tätigen Anteil nahm. Die weittragende Bedeutung der von Wollcott Gibbs und von Carl Luckow empfohlenen Methode der Bestimmung von Metallen auf elektrolytischem Wege erkennend, widmete sich Classen vor allem dem Studium der Elektroanalyse. Die von ihm ausgearbeiteten Verfahren faßte er in einer Schrift zusammen, die unter dem Titel „Quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege“ im Jahre 1882 erschien und den Namen ihres Verfassers weiten Kreisen bekannt machte. Heute fehlt Classen's „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ — lange Zeit das einzige Buch über das wichtige Gebiet — in keinem analytischen Laboratorium. Classen hat, wie kaum ein anderer, die Entwicklung der Elektroanalyse gefördert. Unter seiner Leitung wurde das mustergültig eingerichtete anorganische und elektrochemische Laboratorium der Aachener Hochschule zum Mittelpunkt elektroanalytischer Bestrebungen in Deutschland.

Classen ist aber nicht nur der Altmeister der Elektro-

analyse, er ist ein hervorragender Vertreter der analytischen Chemie überhaupt. Das zeigen seine zahlreichen Veröffentlichungen, die sich im Journal für praktische Chemie, der Zeitschrift für analytische Chemie, der Zeitschrift für anorganische Chemie, in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft usw. finden.

Seine reiche analytische Erfahrung hat Classen in einer Reihe wertvoller Werke niedergelegt. Das zweibändige „Handbuch der analytischen Chemie“ liegt heute in sechster Auflage vor und ist ebenso wie die berühmte „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ in fremde Kultursprachen übersetzt. Ferner führte Classen die Neubearbeitung von Sonnenschein's „Gerichtlicher Chemie“ durch. Besondere Beachtung in den Kreisen der in der Praxis stehenden Analytiker fanden die „Ausgewählten Methoden der analytischen Chemie“.

Nach Friedrich Mohrs Tode wurde auf Anregung von Kolbe die Neubearbeitung der 6. Auflage der „Titriermethoden“ Classen übertragen. Dieser gab auch 1896 die 7. Auflage desselben Buches heraus. Zu einer durch die heutigen physikalisch-chemischen Anschauungen bedingten vollständigen Umarbeitung der „Titriermethoden“ konnte er sich nicht entschließen. Er schrieb vielmehr ein neues Werk: „Theorie und Praxis der Massanalyse“, das im vorigen Jahre erschien und, wie nicht anders zu erwarten war, eine außerordentlich günstige Aufnahme fand. Sein treuer Mitarbeiter H. Cloeren unterstützte ihn bei der Herausgabe dieses Buches wie auch bei einigen der vorher genannten Werke mit feinem Verständnis.

Mit Roscoe zusammen gab er die 3. Auflage des bekannten Roscoe-Schorlemerschen „Lehrbuches der anorganischen Chemie“ und die 10. und 11. Auflage des „Kurzen Lehrbuches der Chemie“ heraus. Daß Classen neben dieser umfassenden schriftstellerischen Tätigkeit auch noch Zeit fand, sich mit technischen Problemen erfolgreich zu beschäftigen, spricht für seine erstaunliche Arbeitskraft und Arbeitsfreudigkeit. Es sei hier nur erinnert an das von ihm ausgearbeitete Verfahren zur Gewinnung von Zucker und Alkohol aus cellulosehaltigem Material und das Verfahren zur Erzeugung von glänzenden Metallüberzügen auf anderen Metallen.

Weit über die Kreise der Fachgenossen hinaus ist Classen als Mensch beliebt, als Forscher geehrt und geachtet. Seine zahlreichen Schüler verehren in ihm den erfahrenen, allezeit hilfsbereiten Lehrer.

Möge es dem Jubilar vergönnt sein, noch lange Zeit in gewohnter Schaffensfreudigkeit und Frische an der Hochschule seiner Vaterstadt ebenso erfolgreich zu wirken wie bisher.

G. Fresenius.

Über die Extraktion mit flüssigen Gasen und die Ammonolyse des Hydrazinsulfates.

Von FRITZ FRIEDRICH.

(Eingeg. 30.1. 1913.)

Bei der Wahl des Solventen für eine Extraktion ist natürlich in erster Linie die Löslichkeit der zu trennenden Stoffe in demselben von ausschlaggebender Bedeutung, in zweiter Linie hat man jedoch auch darauf zu achten, daß sich der Solvent wieder leicht, ohne Verlust und ohne Zersetzung des Extraktes resp. des Rückstandes entfernen

läßt. Da das Entfernen des Solventen durch Verdampfen zu geschehen pflegt, wählt man einen Solventen von möglichst niedrigem Siedepunkt, um so niedriger, je tiefer die Zersetzungstemperatur und je höher der Dampfdruck des betreffenden Stoffes ist. Dies führt ohne weiteres zur Verwendung flüssiger Gase als Extraktionsmittel, wenn die üblichen Lösungsmittel nicht ohne Verlust oder Zersetzung des Extraktes nach der Extraktion aus letzterem wieder entfernt werden können.

Warum man sich nun in der Wissenschaft wie in der Technik nicht häufiger dieser relativ billigen Gase, wie Ammoniak, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Methylamin usw., als Extraktionsmittel bedient, liegt wohl daran, daß

das Lösungsvermögen derselben, mit Ausnahme vielleicht das des Ammoniaks, noch sehr wenig erforscht ist, und ferner im Mangel einer geeigneten Apparatur für derartige Versuche. Es sind nun schon in diesem Laboratorium von A. W. B r o w n e , T. B. W e l s h ¹⁾ und A. E. H o u l e h a n ²⁾ verschiedene Extraktionen ausgeführt worden, auf die unten näher eingegangen werden soll, doch war die hierbei verwendete Apparatur noch sehr wenig entwickelt. Der Verfasser dieses konstruierte nun, bei Übernahme der Fortsetzung dieser Arbeiten auf den Erfahrungen oben genannter fußend, folgenden Apparat.

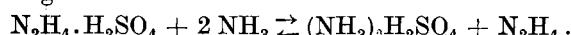
Der Apparat besteht, wie aus nachstehender Abbildung zu ersehen ist, aus drei Teilen, dem eigentlichen Extraktionsapparat, dem in diesem an drei Glaswarzen aufgehängten Behälter für den zu extrahierenden Stoff und dem aufgeschliffenen Kühler. Der Extraktionsapparat ist dem

L a n d s i e d l s c h e n nachgebildet, nur ist der Kolben F mit einem kleinen Heber und Hahn G zum Abziehen des Extraktes versehen, und der ganze Apparat mit einem Vakuummantel isoliert. Zwischen diesem Vakuummantel und dem Extraktionsapparat kann etwas von dem Kühlmittel eingebracht werden. Der Kühler ist ein Schraubenkühler ³⁾, dessen Schraubengefäß A zur Aufnahme des Kühlmittels dient. Wie der Extraktionsapparat, ist auch er mit einem Vakuummantel umgeben und, um dem Kondensat freien Ablauf zu gestatten, mit einer aus der Skizze ersichtlichen gesonderten Dampf- und Flüssigkeitsleitung ausgestattet. Zur Vermeidung eines Springens des Apparates durch Ausdehnung oder Kontraktion war es natürlich erforderlich, alle Verbindungen, welche einen Vakuummantel durchsetzen, zu federn. Der obere Tubus des Kühlers dient als Einlaß für das Gas und wird mit einem Quecksilbermanometer, welches zugleich als Sicherheitsventil dient, mit entsprechenden Trocknungs vorrichtungen (bei Verwendung von Ammoniak ein langes Rohr mit Natriumdrat) und mit der Gasquelle, einer Bombe oder einem Gasentwicklungsapparat verbunden.

Als Kühlmittel verwendet man am besten für die genannten Gase festes Kohlendioxyd und Äther, zur Kondensation von Gasen mit niedrigerem Siedepunkt, wie z. B. Sauerstoff, Methan usw. flüssige Luft. Bei Verwendung von flüssiger Luft tut man gut, um ein Springen des Apparates zu vermeiden, erst etwas Äther in denselben einzugeben und dann langsam flüssige Luft zuzusetzen. Anstatt das Kühlmittel unter Atmosphärendruck sieden zu lassen, kann man auch, um noch niedrigere Temperaturen im Kühler zu erzeugen, das Schraubengefäß mit einer Luftpumpe verbinden und das verdampfte Gas absaugen.

Der eben beschriebene Apparat bewährte sich ausgezeichnet bei einer Arbeit über die Ammonolvse des Hydrazinsulfates.

Wie schon von B r o w n e und W e l s h nachgewiesen wurde, wird Hydrazinsulfat von flüssigem Ammoniak in freies Hydrazin und Ammoniumsulfat gespalten nach der Gleichung:



Und zwar ist diese Reaktion eine umkehrbare, da freies Hydrazin, wie schon Lobry de Bruyn ⁴⁾ gezeigt hat, aus Ammoniumsulfat Ammoniak freizusetzen imstande ist. Da Ammoniumsulfat — oder vielmehr nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von L. G. U l r i c h s in diesem Laboratorium das Triammoniakat dieses Salzes — in flüssigem Ammoniak vollständig unlöslich ⁵⁾, während Hydrazin verhältnismäßig leichtlöslich ist, verschiebt sich das Gleich-

gewicht nach rechts, d. h. die Ammonolyse muß quantitativ verlaufen. Es war deshalb, wie schon B r o w n e , W e l s h und H o u l e h a n angedeutet haben, zu erwarten, daß eine bequeme Darstellung von wasserfreiem Hydrazin auf diese Weise möglich sei.

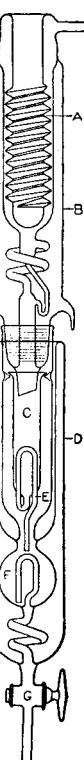
Das zu den folgenden Versuchen verwendete Hydrazinsulfat wurde nach viermaligem Umkristallisieren aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Eine abgewogene Probe dieses rein weißen Salzes wurde in einer Schleicher & Schüllschen Extraktionshülse in das Gefäß C eingesetzt und nach Öffnen des Hahnes G die Luft aus dem Apparate durch Ammoniak verdrängt. Um dem Kolben F die zum Verdampfen des flüssigen Ammoniaks nötige Wärme zuzuführen, genügte es, das Rohr zwischen dem Hahn G und dem Kolben F mit Quecksilber als gutem Wärmeleiter zu füllen. Wenn das Salz bei Zimmertemperatur mit Ammoniak ungefähr gesättigt war, wurde der Kühlmantel am Extraktionsapparat und die Schraube A des Kühlers mit Äther und festem Kohlendioxyd beschickt. Sofort kondensierte sich Ammoniak und die Extraktion begann. Hierbei blähte sich das Salz so stark auf, daß bei den ersten Versuchen die Papierhülse, einmal sogar das Gefäß C zersprengt wurde, ein andermal verstopfte sich dieses Gefäß, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte. Es wurde dann gefunden, daß sich derartige Zwischenfälle leicht vermeiden lassen durch Einbringen von Glaswolle zwischen das Salz, durch Aufsetzen der Papierhülse auf eine gelochte Porzellanplatte und durch Einschieben einiger kurzer Glasrohrstückchen zwischen Hülse und Glaswand. Nachdem die Kugel F zu ungefähr Dreiviertel mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde das Bombenventil geschlossen. Der Apparat arbeitete dann vollständig automatisch und überraschend ruhig und gleichmäßig, wie man am Manometer beobachten konnte. Da die Temperatur in diesem Apparate nie höher als der Siedepunkt des Ammoniaks resp. der Lösung des Extraktes in demselben sein kann, ist der Verbrauch an Kohlendioxyd ein geringer; er betrug durchschnittlich 3—4 Füllungen der Schraube pro Extraktion. Nach beendeter Extraktion wurde der Apparat angewärmt, das Gas durch das Sicherheitsventil entweichen lassen und der Extrakt durch den Hahn G abgezogen. Sollte die Menge des Extraktes direkt bestimmt werden, so war es natürlich nötig, den Kolben F mit flüssigem Ammoniak auszuspülen. Das Gefäß C, welches jetzt das restierende Ammoniumsulfat nebst beträchtlichen Mengen Ammoniak, als Ammoniakat an dieses Salz gebunden, enthielt, wurde nun herausgenommen, in einem Exsiccator über Schwefelsäure von diesem Ammoniakatammoniak befreit und gewogen. Die bei einigen typischen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr. des Vers.	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ verw. (g)	$(NH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ gef. (g)	$(NH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ ber. (g)	% d. Theor.	N_2H_4 gef. (g)	% d. Theor.
1.	2,082	2,14	2,11	101,4	—	—
2.	2,366	2,42	2,43	99,6	0,529	90,6
3.	4,688	4,79	4,76	100,6	0,817	95,9
4.	8,377	8,52	8,50	100,2	—	—
Mittel aus den Vers. 2, 3 u. 4						100,1

Bei den Versuchen 2, 3 und 4 konnte im Rückstand mit F e h l i n g scher Lösung kein Hydrazin mehr nachgewiesen werden, ebensowenig Schwefelsäure im Extrakt. Bei Versuch 1 wurden am Boden der Extraktionshülse einige harte Brocken von hohem Hydrazingehalt gefunden; die Extraktion war also hier nicht vollständig, weshalb dieser Versuch bei Berechnung des Mittels außer Betracht gelassen wurde. Die zu niedrig gefundenen Ausbeuten an Hydrazin sind auf die beim Ausspülen mit flüssigem Ammoniak unvermeidlichen Verluste zurückzuführen.

Wie also zu erwarten war, verläuft die Ammonolyse unter den gegebenen Bedingungen quantitativ.

Aus diesen Versuchen geht ferner hervor, daß auch einer Herstellung von wasserfreiem Hydrazin in größerem Maßstabe nach dieser Methode keine Schwierigkeiten im Wege liegen. Man würde dann natürlich an Stelle des Glasapparates einen solchen aus Eisen verwenden und könnte dann leicht bei einem Drucke von 2,4 Atm. mit Eiskühlung ar-



beiten, was bei der größeren Lösungsfähigkeit des flüssigen Ammoniaks bei dieser Temperatur nur von Vorteil sein könnte. Arbeiten in dieser Richtung sind im Gange.

Der Verfasser hofft, durch dieses Beispiel weitere Kreise der Fachgenossen auf die Verwendung flüssiger Gase als Extraktionsmittel aufmerksam gemacht und einen für Ausführung derartiger Arbeiten geeigneten Apparat geschaffen zu haben.

Am Schlusse möchte ich nicht verfehlten, auch hier Herrn Prof. Dr. A. W. Brown e für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen, ebenso der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach, von welcher der Apparat bezogen werden kann, für dessen vorzügliche Ausführung.

Cornell University, Ithaca. N. Y. [A. 26.]

Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl.

Von P. ARTMANN.

(Aus dem chem. Laboratorium d. K. K. Staatsgewerbeschule in Reichenberg i. B.)

(Eingeg. 18./2. 1913.)

I. Allgemeiner Teil.

1. Die maßanalytischen Phosphorbestimmungen im Eisen.

Die gebräuchlichen Methoden gründen sich auf die Ermittlung des Molybdäns im Ammoniumphosphormolybdatniederschlage¹⁾. Zurzeit stehen in Anwendung: a) Die oxydometrische, modifizierte Emmerton'sche Methode, die früh in Amerika Fuß faßte. Sie beruht auf der Titration des Molybdäns, das vorher durch Zink und Schwefelsäure reduziert wurde, mit KMnO_4 .

Diese Methode hat Pisani²⁾ als erster für die Molybdänbestimmung angewandt, B. Wright³⁾ für die P-Bestimmung im Stahl. Bezuglich der umfangreichen Literatur sei auf Beckurts⁴⁾ verwiesen. E. D. Campbell⁵⁾ arbeitet in salzsaurer Lösung, reduziert durch Zinnchlorür zu MoCl_5 , oxydiert mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und titriert den Überschuß des letzteren mit einer Ferrosalzlösung zurück. Cl. Jones⁶⁾ ist besonders für das Emmerton'sche Verfahren⁷⁾ eingetreten, wofür er seinen Zinkreduktor⁸⁾ empfiehlt. b) Die acidimetrische Methode hat ihren Ursprung in der Phosphatanalyse genommen. Ausführliche Literaturangaben darüber finden sich in meiner Arbeit mit R. Brandis⁹⁾. M. Mauer mann¹⁰⁾ übertrug die acidimetrische Methode zuerst auf die Eisenanalyse. Er verwendet $1/5$ -n. NH_3 bzw. H_2SO_4 und titriert mit Corallin als Indicator zurück. Alle übrigen Autoren nehmen Laugen von empirischem Wirkungswert bzw. $1/5$ -n. Titerflüssigkeit und Phenolphthalein als Indicator. Die von einer kleinen Minderheit empfohlenen Normallösungen sind wegen des niedrigen Faktors ebenso wenig empfehlenswert als die Anwendung einer $1/50$ -n. Lösung, bei welcher ein scharfer Endpunkt nie zu erwarten sein wird. Der Vollständigkeit halber seien hier auch die in meiner zitierten Arbeit unerwähnt gebliebenen Publikationen gebracht¹¹⁾.

Die jodometrischen Methoden¹²⁾ haben trotz ihres hohen Umrechnungsfaktors: $1 \text{P} \rightarrow 12 \text{Mo} \rightarrow 12 \text{J}$

1) Der Kürze halber soll dieser Niederschlag in Zukunft mit A. P. M. bezeichnet werden.

2) Pisani, Compt. rend. **59**, 301 (1864).

3) B. Wright, Dingl. Journ. **246**, 238 (1882).

4) H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, Braunschweig 1910, S. 577.

5) E. D. Campbell, Z. anal. Chem. **28**, 703 (1889).

6) Cl. Jones, Chem. News **62**, 220, 231 (1890).

7) Emmerton, Journ. anal. appl. Chem. **1**, 93 (1887).

8) Cl. Jones: Chem. News **60**, 163 (1889).

9) P. Artmann und R. Brandis, Z. anal. Chem. **49**, 1 (1910).

10) M. Mauer mann, Stahl u. Eisen **11**, 440 (1891).

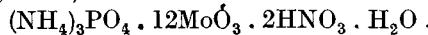
11) R. W. Mahon, J. Am. Chem. Soc. **19**, 792 (1887). J. Ohly Chem. News **76**, 200 (1887) und Chem.-Ztg. **21**, 939 (1897). Klokenberg, Stahl u. Eisen **21**, 866 (1901). L. Fricke, Ebenda **26**, 280 (1906).

keine praktische Bedeutung erlangen können und wurden auch recht ungünstig kritisiert. [Siehe L. Schneider¹³⁾.]

2. Vergleich der gravimetrischen mit den volumetrischen Methoden.

Für beide Arten der Bestimmung ist ein Niederschlag von konstanter Zusammensetzung die notwendige Voraussetzung.

Der mit Ammoniumnitrat und verd. Salpetersäure gewaschene, lufttrockene Niederschlag hat nach F. Hundeshagen¹⁴⁾ die Formel:



Wird mit Wasser gewaschen, so werden die zwei Moleküle HNO_3 durch dieses ersetzt. Bei $105-110^\circ$ getrocknet, müssen wir die Formel: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ annehmen. M. A. v. Reis¹⁵⁾ gibt an, daß der Niederschlag für Roh-eisen 11MoO_3 , für Stahl gar nur 10MoO_3 habe. Nach G. P. Baxter und R. C. Griffin¹⁶⁾ fällt nur ein Di-ammoniumphosphormolybdat, welches erst bei höherer Temperatur mit NH_4NO_3 in das Triammoniumsalz übergeht. Es ist dies aber auch die einzige Angabe über einen geringeren Ammoniumgehalt, was ich besonders hervorheben möchte.

A. Die gravimetrische Bestimmung erfolgt entweder I. durch Wägung des A. P. M. oder II. durch Überführung in das Magnesiumpyrophosphat.

I a) Nach dem bereits von Eggerz¹⁷⁾ vorgeschlagenen Verfahren durch direkte Wägung des bei $105-110^\circ$ getrockneten Niederschlages. Dabei kommen folgende Faktoren in Verwendung:

Umrechnungsfaktor	Temp. d. Trocknens	Autor
0,0160	105°	G. Cheneau ¹⁸⁾
0,01628	105°	A. Carnot ¹⁹⁾
0,0163	110-120°	H. Uelmann ²⁰⁾
0,0164	105-110°	J. Graftiau ²¹⁾
0,0164	120°	A. Tam ²²⁾
0,0165	105-110°	(Theoret. Wert).

Die größte Divergenz zwischen den einzelnen Angaben beträgt 2,5%.

I b) Nach Finkener²³⁾ wird A. P. M. entweder im Goochiegel oder nach dem Auflösen in NH_3 und Eindampfen dieser Lösung im Porzellantiegel bei $160-180^\circ$ zur Verjagung der Ammonsalze erhitzt.

Faktoren: 0,0164 (Hundeshagen l. c.)¹⁴⁾
0,0165 (L. Schneider l. c.)¹³⁾
0,01658 (Finkener)²³⁾
0,0166 (L. Schneider)²⁴⁾
0,0165 (Theoret. Wert).

Die größte Differenz beträgt nur 1,25%.

I c) Meineke²⁵⁾ löst A. P. M. in NH_3 , dampft ein und erhitzt den Rückstand auf beginnende schwache Rottglut. Das hierbei entstehende Pyrophosphormolybdat müßte die Formel: $\text{Mo}_{24}\text{O}_{72} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ haben.

12) Sahlborn, Berg. Hütt. Ztg. **56**, 83 (1897). Gooch u. Ch. Fairbanks, Z. anorg. Chem. **13**, 101 (1897). Ch. Fairbanks u. Pulman, Ebenda **29**, 354 (1901).

13) L. Schneider, Österr. Z. f. Berg. u. Hüttenw. **45**, 326 (1897).

14) F. Hundeshagen, Z. anal. Chem. **28**, 141 (1889) und Chem.-Ztg. **18**, 506 (1894).

15) M. A. v. Reis, Rep. anal. Chem. 1885, 381.

16) G. P. Baxter u. R. C. Griffin, Am. Chem. J. **34**, 204 (1905).

17) v. Eggerz, Jahresber. J. Liebig u. H. Kopp f. 1860, 620.

18) G. Cheneau, Rev. d. métall. **5**, Mai 1908, u. Compt. rend.

146, 758 (1908).

19) A. Carnot, Ann. d. mines [3] **9**, 5 (1893).

20) H. Uelmann, Dingl. Journ. **218**, 492 (1875).

21) J. Graftiau, Bill. Assoc. Chim. Sucr. Dist. **24**, 315 (1906).

22) A. Tam, Chem. News **49**, 208 (1884).

23) Finkener, Ber. **11**, 1638 (1878), u. Z. anal. Chem. **21**, 566 (1882).

24) L. Schneider, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **41**, 15 (1893).

25) Meineke, Rep. anal. Chem. **5**, 153 (1885).