um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, dann wird der ganze Apparat mit Chlor gefüllt. Man lässt den Gasstrom nie schneller als 150 Blasen in der Minute gehen und erwärmt je nach Bedarf mittels Flachbrenners. — Bei Anwendung eines Asbestpfropfens hat man dafür zu sorgen, dass nichts nach rückwärts destilliert; die Röhre wird für solche Fälle etwas länger genommen. — Das weitere Verfahren ist gelegentlich der Bleiglanz-Analyse (Seite 171) ausführlich beschrieben worden.

Über die Titrierung des Zinks durch Kaliumferrocyanid.

Von

Dr. Ernst Murmann, Pilsen.

Die Titrierung des Zinks nach der älteren Schwefelnatrium- wie nach der neueren Cyanidmethode leidet an verschiedenen Mängeln. Erstere erfordert das genaue Einhalten derselben Bedingungen, und die Beendigung der Reaktion lässt sich fast nur durch eine Tüpfelreaktion ermitteln, auch ist die Schwefelnatriumlösung sehr veränderlich; letztere Methode ist zwar gegenüber den Einflüssen verschiedener Mengen von Salzen und Säuren ziemlich unempfindlich, die Lösung des Kaliumferrocyanides ist weiter im Dunkeln sehr haltbar, aber die Beendigung der Reaktion liess sich auch hier bisher nur mittels einer Tüpfelprobe erkennen und erforderte, vom Beginn des Titrierens an gerechnet, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit, wenn nicht die schon von de Koninck empfohlene Erwärmung der Flüssigkeit angewendet wird. Immerhin ist es auch da lästig, die Beendigung der Reaktion nicht direkt erkennen zu können.

Ich habe es nun unternommen, den Fehler, der bei der Cyanidmethode gemacht wird, unter verschiedenen Umständen ziffermässig festzulegen, sowie die Titration direkt zu gestalten.

I.

Die Vergleichslösung bereitete ich mir indem ich genau 10 g möglichst reinen Zinks, dessen Bleigehalt nachträglich durch Zufügen eines mit dem ausgeschiedenen Blei gleich schweren Stückchens Zink ersetzt wurde, zu 1 Liter löste. Andererseits wurden 43,11 g reines, kristallisiertes Kaliumferrocyanid zu 1 Liter gelöst. Als Indikator für die Tüpfelprobe diente die gebräuchliche 1-prozentige Lösung von Uranylнитrat. Doch will ich gleich hier bemerken, dass es nötig ist, gegen Ende ein gleiches Mengen-

verhältnis zwischen der zu prüfenden Zinklösung und der Uranlösung einzuhalten, denn bei mehr Uranylнитrat tritt die Färbung eher ein. Am leichtesten trifft man es, wenn gleich grosse Tropfen beider Lösungen auf den Porzellanteller gebracht werden. Der auf diese Weise zu vermeidende Fehler beträgt 0,1—0,2 cc der Vergleichs-Zinklösung auf etwa 150 cc Gesamtfüssigkeit.

In den folgenden Tabellen ist unter Salzsäure immer solche vom spezifischen Gewicht 1,075 verstanden, unter Salmiak eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung. Die Resultate wurden immer durch Zurücktitrieren mittels der Zinklösung erhalten, nachdem ein gewisser Überschuss der Cyanidlösung zugefügt worden war. Die bei Zimmertemperatur ausgeführten Proben wurden erst nach Verlauf einer Viertelstunde zu Ende titriert. Zu jeder Probe wurden 2 Tropfen einer ziemlich gesättigten Lösung von schwefliger Säure gesetzt.

Versuch 1.

Zink- lösung	Wasser	Salmiak	Salzsäure	Tempe- ratur	Kaliumferro- cyanid	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung
cc	cc	cc	cc		cc	cc
22,3	—	15	10	30°	23,80	10,70
22,8	—	15	10	30°	24,35	10,68
	+ 100					
23,6		15	10	30°	25,52	10,70
	+ 100					
24,0		15	10	30°	25,75	10,73

Versuch 2.

Zink- lösung	Wasser	Salmiak	Salzsäure	Tempe- ratur	Kaliumferro- cyanid	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung
cc	cc	cc	cc		cc	cc
23,95	—	—	10	16—18°	24,65	10,29
	+ 100					
24,40		—	10	16—18°	25,15	10,31

Versuch 3. Einfluss des Salmiaks.

Zink- lösung <i>cc</i>	Wasser <i>cc</i>	Salmiak <i>cc</i>	Salzsäure <i>cc</i>	Tempe- ratur	Kaliumferro- cyanid <i>cc</i>	10 <i>cc</i> Zinklösung entsprechen Cyanidlösung <i>cc</i>
21,7	—	— + 5	5	30—40°	21,90	10,10
22,15	—	+ 10	5	30—40°	22,30	10,07
22,65	—	+ 10	5	30—40°	23,0	10,15
23,3	—	+ 15	5	30—40°	23,65	10,15
23,9	—	+ 10	5	30—40°	24,35	10,19
24,7	—	im Ganzen also 50	5	30—40°	25,1	10,17
25,4	+ 100	„	5 + 5	30—40°	25,95	10,21
26,1	—	„		30—40°	26,75	10,23

Versuch 4. Einfluss der Salzsäure.

Zink- lösung <i>cc</i>	Wasser <i>cc</i>	Salzsäure <i>cc</i>	Temperatur	Kaliumferro- cyanid <i>cc</i>	10 <i>cc</i> Zinklösung entsprechen Cyanidlösung <i>cc</i>
21,85	—	2 + 3	16—18°	22,00	10,07
22,45	—	+ 5	16—18°	22,50	10,02
22,75	—	+ 10	16—18°	23,05	10,13
23,3	—		16—18°	23,60	10,13
23,6	—	+ 10 zusammen also 30 <i>cc</i>	16—18°	25,55	10,82

Doch war zuletzt die Tüpfelprobe mit der Uranlösung zu unempfindlich.

Versuch 5. Einfluss des Chlornatriums.

Zink- lösung	Wasser	Chlor- natrium- Lösung konz.	Salzsäure	Tempe- ratur	Kaliumferro- cyanidlösung	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung
cc	cc	cc	cc		cc	cc
20,90	—	—	5	30—40°	21,3	10,20
		+ 5				
21,55	—		5	30—40°	21,8	10,11
		+ 15				
22,05	—		5	30—40°	22,5	10,20
		+ 15				
22,65	—	zusammen also 35 cc	5	30—40°	23,0	10,15
	+ 100					
23,20		"	5	30—40°	23,6	10,17

II. Direkte Titration unter Zusatz von Uransalz.

Die Mängel der Tüpfelprobe veranlassten mich, das Uranylnitrat (Lösung 1:100) oder Uranylchlorid gleich der Probe zuzusetzen, gestützt auf die Beobachtungen, dass einerseits in heisser Lösung die Umsetzung des teilweise gebildeten braunen Urandoppelsalzes mit dem noch vorhandenen Zinksalz sehr rasch vor sich geht, andererseits die Lösung sich so lange nicht durch die Spuren darin enthaltenen Eisens blau färbt, als das Kaliumferrocyanid noch im Überschusse ist. Die Braunfärbung im ersten Falle erlaubt, ohne den Zinkgehalt auch nur annähernd zu wissen, von diesem Punkt an noch einige Kubikzentimeter der Cyanidlösung zufließen zu lassen, um dem Niederschlag die richtige Zusammensetzung zu geben; die Blaufärbung beim Zurücktitrieren zeigt das Verschwinden der sie verdeckenden Braunfärbung an. Dieser Übergang zur blauen Färbung ist das Kennzeichen für die Beendigung der Reaktion und tritt nahezu beim selben Punkte ein wie bei der Tüpfelprobe, immerhin ist es für genaue Bestimmungen unerlässlich, die Lösungen nach dieser neuen Vorschrift zu stellen.

Auf 100—150 cc Lösung genügen 2—5 cc der genannten Uranylösung. Bei wenig Uransalz ist die Reaktion empfindlicher, aber weniger deutlich. Der Farbenumschlag von bräunlich in blaugrau ist sehr scharf, wenn die Lösung fast kochend heiss ist, und 0,1 cc der gebräuchlichen Zinklösung (0,01 g Zink in 1 cc) genügt schon, um ihn herbei-

zuführen. Auch bei künstlicher Beleuchtung ist der Farbenwechsel gut sichtbar, so dass diese Methode entschieden viel schneller als die bisher angewendete Tüpfelprobe ausführbar ist und überhaupt die Überlegenheit über die ältere Schwefelnatriummethode erreicht hat.

Versuch 1. Einstellung der Cyanidlösung mittels der Zinkchloridlösung.

100 cc Wasser, 10 cc Salmiaklösung, 10 cc Salzsäure und 20,0 cc Zinkchloridlösung wurden zum Kochen erhitzt, die Cyanidlösung in geringem Überschuss zufließen gelassen und fast kochend heiss zurücktitriert. Als Indikator dienten 5 cc einer 1-prozentigen Uranyl-nitratlösung.

Zink- lösung	Kaliumferro- cyanidlösung	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung	Anmerkung
cc	cc	cc	
22,1	22,4	10,15	Die weiteren Zahlen wurden erhalten, indem wieder Cyanidlösung zugefügt und darauf mit der Zinklösung wieder zurücktitriert wurde.
22,3	22,65	10,16	
22,4	22,8	10,18	
22,5	22,9	10,19	
22,55	22,95	10,18	

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, steigt der Verbrauch an der Cyanidlösung mit längerem Erhitzen, aber nur unmerklich, infolge Freiwerdens von Blausäure.

Versuch 2. 100 cc Wasser, 15 cc Salmiaklösung, 10 cc Salzsäure und 25,0 cc Zinkchloridlösung wurden bei 30° unter Anwendung der Tüpfelprobe titriert.

	Zink- lösung	Kaliumferro- cyanidlösung	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung
	cc	cc	cc
a.	27,5	28,0	10,16
	27,65	28,2	10,20

Dieselbe Probe, mit 5 cc der Uranlösung versetzt und fast kochend heiss titriert.

	Zink- lösung cc	Kaliumferro- cyanidlösung cc	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung cc	Anmerkung
b.	28,75 28,95 29,05 29,15	29,2 29,35 29,5 29,6	10,15 10,14 10,15 10,15	Der Wirkungswert der Zink- lösung ist hier also etwas geringer.

Versuch 3. 100 cc Wasser, 10 cc Salmiaklösung, 5 cc Salzsäure wurden bei Zimmertemperatur unter Anwendung der Tüpfelprobe titriert. Die Lösung des Kaliumferrocyanides war für diesen Versuch aus klein kristallisiertem, vollständig lufttrockenen und etwas zerriebenen Salz hergestellt.

	Zink- lösung cc	Kaliumferro- cyanidlösung cc	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung cc	Anmerkung
	24,15 24,30	24,60 24,75	10,18 10,19	

Eine gleich zusammengesetzte Lösung wurde mit 3 cc einer 1-prozentigen Uranylchloridlösung versetzt und fast kochend heiss titriert.

20,6 20,75 21,0 21,1 21,2 21,4	20,6 20,8 21,1 21,3 21,45 21,65	10,00 10,02 10,05 10,10 10,12 10,12	Auch hier ist also der Wirkungs- wert der Zinklösung etwas geringer wie bei der Tüpfelprobe.
---	--	--	--

III. Vergleich beider Methoden.

Um Anhaltspunkte zum Vergleich beider Arten der Titration für Erzproben zu gewinnen, wurden 2,5 g Zinkblende in Salzsäure gelöst, darauf wenig Salpetersäure zugefügt (nebenbei bemerkt, empfehle ich

diese Modifikation, ebenso wie bei Bleiglanz), filtriert, mit Schwefelsäure abgedampft, filtriert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert, mit Brom oxydiert, in einen 500 cc-Kolben, enthaltend 100 cc Ammoniak und 10 cc konzentrierte Ammonkarbonatlösung, filtriert, und der Kolben zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde ein bestimmter Teil für den Versuch verwendet. (Ich erwähne noch, dass grosse Mengen von Ammonsulfat den Gehalt des ausgefällten Eisenoxydhydrates an Zinkhydroxyd nach meiner Erfahrung zwar etwas verringern, jedoch nicht zum Verschwinden bringen; einige Zehntel-Prozente Zink entgehen so der Bestimmung, wenn man die Ausfällung nicht wiederholt).

a) Mit 5 cc Uranlösung versetzt, nach der Neutralisation mit 10 cc Salzsäure versetzt, fast kochend heiss titriert.

Kaliumferro- cyanidlösung	Zum Zurück- titrieren verwendete Zinklösung	Für die Probe verbrauchte Zinklösung	Prozente Zink der Probe	Anmerkung
cc	cc	cc		
28,8	1,45	26,88	53,76	Unter der aus der Ver- gleichsprobe gefundenen Annahme berechnet, dass 10,17cc der Cyanidlösung entsprechen 10 cc der Zinklösung, enthaltend 10 g Zink im Liter.
29,2	1,75	26,97	53,94	
29,45	1,95	27,01	54,02	
			Im Mittel:	
			53,88	

b) Nach der Neutralisation mit 10 cc Salzsäure versetzt, unter Anwendung der Tüpfelprobe bei 30° bestimmt.

28,65	1,75	26,87	53,74	Unter der aus der Ver- gleichsprobe gefundenen Annahme berechnet, dass 10,18cc der Cyanidlösung entsprechen 10 cc der Zinklösung, enthaltend 10 g Zink im Liter.
28,80	1,80	26,97	53,94	
28,95	2,05	26,86	53,72	
			Im Mittel:	
			53,80	

Fasse ich die Resultate zusammen, so ergibt sich oder wird neuerdings bestätigt:

1. Grössere Mengen von Salzen, unter anderem Chlorammonium, steigern den Verbrauch an Kaliumferrocyanid nur langsam. 2. Salzsäure in steigender Menge vermehrt ebenfalls langsam den Verbrauch, darf jedoch nicht in Mengen von mehr als 20 cc (vom spezifischen Gewicht

1,075) auf 100—150 cc Flüssigkeit vorhanden sein. 5 cc reichen vollkommen aus. 3. Da freie Salpetersäure nicht vorhanden sein darf, empfiehlt sich für die heisse Methode Uranylchlorid statt Uranylnitrat.

In der Absicht, die Reaktion noch deutlicher zu machen, habe ich unter anderem versucht, Eisenchlorid in sehr geringer Menge zuzusetzen (zum Beispiel 1—2 Tropfen einer Lösung, erhalten aus 1 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid auf 50 cc Wasser), fand dies aber nicht für zweckmäßiger.

Ferner habe ich das Uransalz durch Molybdän- oder Wolframsalz zu ersetzen versucht, aber nur bei letzterem liess sich ein ziemlich deutlicher Farbumschlag von grünlich in gelb wahrnehmen, genügend, die Beendigung der Reaktion anzuzeigen. Doch ziehe ich das Uransalz als Indikator entschieden vor, und zwar das Chlorid.

Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Azetatverfahren.

Von

W. Funk.

(Aus dem chem. Labor. d. kgl. Bergakademie Freiberg Sa.)

Einleitendes.

Die Zahl der Methoden, welche zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe von einander dienen, ist ziemlich gross. Ebenso sind auch die Ansichten über Güte und Brauchbarkeit einzelner derselben recht verschieden, so dass erst weitere eingehende Untersuchungen hinsichtlich dieser Punkte völlige Klarheit schaffen können. Ich habe nun eine Reihe dieser Verfahren einer Prüfung unterzogen, deren Resultate ich jetzt und später an dieser Stelle mitteilen werde. Bei dem grossen Umfange des Stoffes beschränke ich mich auf eine Anzahl Methoden zur Trennung des Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks, die wegen ihrer häufigen Anwendung allgemeineres Interesse verdienen.

Schon an anderer Stelle¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass die in der qualitativen Analyse übliche Trennung des Eisens von Mangan, Nickel und Kobalt durch Ammoniak für quantitative Analysen kaum zu benutzen ist und dass auch die Trennung des Eisens von Zink durch Ammoniak,

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 18, 1687 (1905).