man absetzen lässt und filtriert. Bei dieser Aufeinanderfolge der Fällungsmittel und bei den vorgeschriebenen Konzentrationen und Temperaturen fällt Mangan stets in der olivgrünen, körnigen, wasserfreien Modifikation, während Zink, in genau derselben Weise gefällt, weisse, grossflockige, blank filtrierbare Niederschläge gibt. Nach dem Auswaschen mit schwefelammonhaltigem Wasser wird zweckmäßig verascht und geglüht und die Glührückstände mit einem grösseren Überschuss (zirka 5 ccm) konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Zinksulfat verträgt nur schwache Dunkelrotglut, während Mangansulfat weniger empfindlich ist.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen nach der Arbeitsweise der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker.

Von

R. Fresenius.

Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau im Jahre 1913 empfahl die Fachgruppe für analytische Chemie die von der Unterkommission für die Bearbeitung der Eisenerzanalyse festgelegte Arbeitsweise der Reinhardt'schen Methode zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen allgemein zur Annahme. Der von E. Hintz¹⁾ erstattete Bericht der Unterkommission, der die ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise enthält, erschien Mitte Januar 1914. Seit dem 1. März ds. Js. werden im chemischen Laboratorium Fresenius alle Eisenbestimmungen in Eisenerzen nach diesem Verfahren durchgeführt. In den Monaten März und April gelangten allein 152 Erze sehr verschiedener Art und Herkunft zur Untersuchung. Über die hierbei mit der Arbeitsweise der Fachgruppe gemachten Erfahrungen habe ich anlässlich der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn in der Fachgruppe für analytische Chemie berichtet²⁾. Dem Gedankengang

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **27**, I, 9 (1914); diese Zeitschrift **53**, 444 (1914).

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **27**, I, 331 (1914); Chemiker-Zeitung **38**, 745 (1914).

meines Vortrags folgend teile ich nachstehend einige Versuche mit, die mit der Einführung des Verfahrens in unserem Laboratorium im Zusammenhang stehen. Die Kenntnis der Arbeitsweise selbst darf ich bei den Lesern der Zeitschrift für analytische Chemie voraussetzen.

Das Neuartige an dem Verfahren ist die Vorbereitung der Probe zur Analyse. Diese nimmt zwar sehr viel Zeit in Anspruch und bedingt eine Wasserbestimmung in einer besonderen Probe, sie bewirkt aber bei richtiger Ausführung eine durchaus gleichmäßige Mischung. Von den Vorzügen der von Alexander Müller empfohlenen Mischmethode konnte ich mich in einem speziellen Fall überzeugen, noch ehe wir zu der Arbeitsweise der Fachgruppe übergingen. Bei der Bestimmung des Eisens in einer in der bis dahin üblichen Weise sorgfältig vorbereiteten Probe eines kupferfreien Eisenerzes wurden von 6 verschiedenen, erfahrenen Analytikern bei Einwage von je 1 g der bei 100° C. getrockneten Substanz folgende Werte gefunden:

Analytiker	% Fe
A	53,23
C	52,42
D	52,97
E	52,38
F	52,91
G	52,61
A	53,23
C	52,91
D	52,61
E	53,28

Die ganz ungewöhnlich grossen Differenzen verschwanden, nachdem die Probe entsprechend der Vorschrift der Fachgruppe vorbereitet worden war. Bei Einwage von je 5 g ungetrockneter Substanz wurden von drei Assistenten, die auch bei der ersten Untersuchung beteiligt waren, gefunden.

Analytiker	% Fe
A	52,74
D	52,79
E	52,90
Mittel	52,81 %.

entsprechend $52,98 \frac{\circ}{\circ}$ in bei 100° C. getrocknetem Zustand. (Wassergehalt: $0,33 \frac{\circ}{\circ}$). Das Mittel sämtlicher zuerst ausgeführter Bestimmungen in bei 100° C. getrocknetem Zustand ist $52,86 \frac{\circ}{\circ}$. Dieses Beispiel zeigt, dass durch das vorgeschriebene Mischverfahren eine gleichmäßige Mischung auch bei nicht homogenen Erzproben erzielt wird.

Bei der Behandlung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes kann man nach der Vorschrift wählen, ob man den Rückstand mit Natriumbikarbonat schmelzen oder mit Flusssäure und Schwefelsäure abrauchen will. Im allgemeinen ist das letztere Verfahren vorzuziehen. Bei Erzen, die sich sehr schwer aufschliessen lassen, rauchen wir zunächst mit Flusssäure und Schwefelsäure ab, nehmen mit Salzsäure und Wasser auf und filtrieren; der hierbei verbleibende Rückstand wird verascht und mit Natriumbikarbonat geschmolzen. Wir kombinieren also die beiden Verfahren. Es wird dann sicher ein vollständiger Aufschluss erzielt.

Nach dem Auffüllen der Hauptlösung im 500 ccm Kolben auf Marke werden bekanntlich 100 ccm abgemessen und auf 50 ccm eingedampft. Das Eindampfen im Erlenmeyerkölbchen nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch. Wir verwenden daher mit Vorliebe die oben weiter offenen Phillipsbecher, in denen das Eindampfen rasch von statten geht. Es empfiehlt sich auch, von vornherein mindestens zweimal je 100 ccm abzumessen, damit man gegebenenfalls, ohne die Lösung wieder auf Temperatur einstellen zu müssen, eine Kontrollbestimmung ausführen kann.

Noch immer unentschieden ist die Frage, ob bei kupferhaltigen Erzen das Kupfer vor der Titration ausgefällt werden muss. Der Beschluss der Fachgruppe stellt es in das Belieben des einzelnen Chemikers, ob er die Kupferfällung ausführen will oder nicht. Wie ja aus dem Bericht der Unterkommission hervorgeht, hält die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute nach dem Bericht von H. Kinder¹⁾ die Abscheidung des Kupfers für nicht erforderlich. Entgegengesetzter Ansicht sind unter anderem auf Grund experimenteller Untersuchungen L. Brandt²⁾, K. Schröder³⁾ und neuerdings wieder A. Müller⁴⁾ und L. Brandt⁵⁾.

1) Stahl und Eisen **28**, 508 (1908); diese Zeitschrift **48**, 116 (1909).

2) Chemiker-Zeitung **32**, 830 (1908); diese Zeitschrift **48**, 703 (1909).

3) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **14**, 477 (1908); diese Zeitschrift **48**, 705 (1909).

4) Privat-Mitteilung an E. Hintz; siehe Zeitschrift f. angew. Chemie **27**, 11 (1914).

5) Diese Zeitschrift **53**, 1 (1914).

In einigen Fällen habe ich aus der Lösung kupferhaltiger Eisenerze zweimal je 100 *ccm* abmessen lassen; das eine Mal wurde nach dem Einengen auf 50 *ccm* direkt titriert, das andere Mal nach der Schwefelwasserstofffällung; im letzteren Falle wurde vor der Reduktion mit Zinnchlorür mit Permanganat oxydiert. Die Ergebnisse dieser vergleichenden Titrationsen sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Nr.	Art des Erzes	Kupfergehalt des Erzes %	Eisen		Abweichung %	Analytiker
			mit Kupferfällung %	ohne Kupferfällung %		
1	Rostspat . .	0,254	46,41	46,32	— 0,09	A
2	Rostspat . .	0,248	47,77	47,77	—	A
3	Agglomerat	0,316	63,61	63,57	— 0,04	A
4	Cala-Erz . .	0,040	56,36	56,30	— 0,06	A
5	Rostspat . .	0,295	46,52	46,47	— 0,05	A
6	Rostspat . .	0,279	46,85	46,83	— 0,02	A
7	Rostspat . .	0,252	48,69	48,69	—	A
8	Abbrand . .	0,285	62,74	62,74	—	A
9	Purple ore .	0,290	62,14	62,16	+ 0,02	A
10	Rostspat . .	0,365	45,49	45,49	—	A
11	Rostspat . .	0,254	46,51	46,53	+ 0,02	B
12	Rostspat . .	0,318	44,73	44,53	— 0,20	B
13	Cala-Erz . .	0,040	56,34	56,55	+ 0,21	C

In weitaus den meisten Fällen traten gar keine Differenzen auf. Der Permanganatverbrauch stimmte innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen auf wenige Hundertstel *ccm* überein. Nur in zwei Fällen wurden Abweichungen von etwa 0,2 *ccm* konstatiert. (Versuche Nr. 12 und 13). Die Probe Nr. 11 war identisch mit Nr. 1, die Probe Nr. 13 mit Nr. 4. Ob die gelegentlich beobachteten Unterschiede auf die individuelle Arbeitsweise der Analytiker zurückzuführen sind, lässt sich auf Grund dieser wenigen Versuche nicht sagen. Vorläufig können wir uns noch nicht entschliessen, die Kupferfällung bei kupferhaltigen Erzen zu unterlassen, obwohl sie eine erhebliche Arbeitsvermehrung bedingt, da das vorliegende Material zur endgültigen Entscheidung der Frage nicht ausreicht. Ich werde aber die Frage weiter verfolgen, da es zweifellos von Bedeutung ist, zu wissen, ob das Kupfer einen Einfluss ausübt oder nicht.

Die Fachgruppe hat nun auf Antrag von H. Kinder beschlossen, dass in allen Fällen, in denen das Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, auch das Titermaterial in gleicher Weise behandelt werden soll, um den Grundsatz zu wahren, dass Titerstellung und Untersuchung unter möglichst gleichartigen Bedingungen zur Ausführung gelangen.

Ehe wir die Arbeitsweise der Fachgruppe in unserem Laboratorium aufnahmen, haben wir uns davon überzeugen wollen, ob bei reinem kupferfreien Eisenoxyd, wie wir es zur Titerstellung benutzen, die Schwefelwasserstofffällung einen Unterschied bedingt. Ich liess daher sechs verschiedene zuverlässige Analytiker dasselbe Eisenoxyd mit und ohne Schwefelwasserstofffällung aus derselben Lösung jedesmal doppelt titrieren. Da jeder der beteiligten Assistenten seine eigene Permanganatlösung hat, ist auch der Verbrauch der Permanganatlösung jedesmal ein etwas anderer. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, traten bei einigen Analytikern ziemlich erhebliche Schwankungen auf.

Nr.	1 g Eisenoxyd verbraucht Permanganatlösung		Abweichung der Mittel in ccm	Analytiker
	ohne Schwefelwasserstofffällung ccm	mit Schwefelwasserstofffällung ccm		
1	67,81 67,79 > 67,80	68,31 68,21 > 68,26	+ 0,46	A
2	67,72 67,75 > 67,74	67,74 —	—	C
3	67,81 67,97 > 67,89	67,83 67,84 > 67,84	— 0,05	D
4	68,14 68,12 > 68,13	68,05 67,95 > 68,00	— 0,13	E
5	67,61 67,61 > 67,61	67,69 67,78 > 67,74	+ 0,13	F
6	67,81 67,81 > 67,81	68,21 68,26 > 68,24	+ 0,43	G

Bei den Versuchen 1 und 6 ist ein erheblicher Mehrverbrauch nach der Schwefelwasserstofffällung zu beobachten. Vielleicht ist derselbe darauf zurückzuführen, dass noch etwas fein verteilter Schwefel in der Lösung suspendiert war, oder sich niedere Sauerstoffverbindungen des Schwefels gebildet hatten, die Permanganat verbrauchten. Diese

Differenzen verschwanden völlig, sobald nach der Schwefelwasserstoff-fällung vor der Reduktion mit Zinnchlorür mit Permanganat oxydiert wurde. Es wurden dann, wie die folgende Tabelle lehrt, von allen beteiligten Analytikern ausnahmslos innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen dieselben Werte gefunden, einerlei ob die Schwefelwasserstoff-fällung vorgenommen wurde oder nicht. Zum Vergleich wurde auch nochmals die Schwefelwasserstoff-fällung ohne nachfolgende Oxydation titriert.

Nr.	1 g Eisenoxyd verbraucht Permanganatlösung					Analytiker
	ohne Schwefelwasserstoff-fällung ccm	mit Schwefelwasserstoff-fällung mit Oxydation ccm	Abweichung in ccm	mit Schwefelwasserstoff-fällung ohne Oxydation ccm	Abweichung in ccm	
1	67,91 67,86 > 67,89	67,96 67,96 > 67,96	+ 0,07	68,44 68,08	+ 0,55 + 0,19	A
2	67,71 67,75 > 67,73	67,80 67,70 > 67,75	+ 0,02	67,64 67,74 > 67,69	— 0,04	C
3	67,94 67,90 > 67,92	67,97 67,88 > 67,90	— 0,02	67,91 67,88 > 67,90	— 0,02	D
4	67,80 67,84 > 67,82	67,76 67,78 > 67,77	— 0,05	67,70 67,76 > 67,73	— 0,09	E
5	67,87 67,77 > 67,82	67,73 67,77 > 67,75	— 0,07	67,64 67,78 > 67,71	— 0,11	F
6	67,91 67,86 > 67,89	67,85 67,87 > 67,86	— 0,03	68,02 68,14 > 68,08	+ 0,19	G
7	65,77 65,73 > 65,75	65,74 65,72 > 65,73	— 0,02	66,39 66,00	+ 0,64 + 0,25	A
8	65,65 65,62 > 65,64	65,71 65,76 > 65,74	+ 0,10	65,83 65,72 > 65,78	+ 0,14	C
9	65,94 65,92 > 65,93	65,97 65,92 > 65,95	+ 0,02	65,94 65,74 > 65,84	— 0,09	D
10	67,32 67,39 > 67,36	67,30 67,29 > 67,30	— 0,06	67,32 67,32 > 67,32	— 0,04	F
11	67,65 67,69 > 67,67	67,75 67,74 > 67,75	+ 0,08	67,60 67,71 > 67,66	— 0,01	G
12	65,76 65,76 > 65,76	65,84 65,84 > 65,84	+ 0,08	65,83 65,79 > 65,81	+ 0,05	G

Die Schwefelwasserstoff-fällung mit nachfolgender Oxydation hat demnach keinen Einfluss auf den Permanganatverbrauch des Eisenoxys.

Wir sehen deshalb davon ab, bei der Untersuchung kupferhaltiger Erze die Schwefelwasserstofffällung des Titermaterials vorzunehmen. Wir halten es aber für erforderlich, auch bei den Erzproben nach der Kupferfällung zu oxydieren, da ja nur in diesem Falle der Permanganatverbrauch des Eisenoxys stets der gleiche war wie ohne Schwefelwasserstofffällung.

Die Oxydation mit Permanganat ist ferner angebracht bei Walzenschlacken, Puddelschlacken, Walzensintern und dergleichen Materialien, die häufig kohlenstoffhaltig sind, ganz einerlei, ob die Schwefelwasserstofffällung vorgenommen wird oder nicht.

Die Arbeitsweise der Fachgruppe ist zunächst nur für die eigentlichen Eisenerze ausgearbeitet, sie lässt sich aber ohne weiteres auch auf niederprozentige Erze wie Minetten, Fernieerze, Manganerze übertragen. Da aber der Permanganatverbrauch in solchen Fällen ein sehr geringer sein kann, ist es zweckmäßig, statt 100 *ccm* 200 *ccm* zur Titration zu verwenden; diese müssen jedoch, um die richtige Konzentration einigermaßen wieder herzustellen, auf zusammen 50 *ccm* eingengt werden.

Die Übereinstimmung der von verschiedenen Analytikern erzielten Werte ist bei der Arbeitsweise der Fachgruppe eine sehr gute. Bei den von uns untersuchten Erzen wurden in jedem einzelnen Fall von den zwei oder drei beteiligten Assistenten — im ganzen waren sechs verschiedene Analytiker mit den Eisenbestimmungen beschäftigt — je 5 *g* eingewogen. Bei mehr als 50 % der untersuchten Erze betrug die Differenz der Einzelbestimmungen nur 0,10 % oder weniger; in den übrigen Fällen lag sie zwischen 0,10 und 0,16 %; nur vereinzelt betrug die Differenz etwa 0,2 %. Grössere Differenzen sind bei Anwendung des Verfahrens der Fachgruppe jedenfalls nicht zulässig.

Die Arbeitsweise der Fachgruppe hat sich bei unseren Arbeiten demnach sehr gut bewährt.

In seiner Besprechung des Berichts der Unterkommission weist H. Kinder ¹⁾ darauf hin, dass sich die Arbeitsweise der Fachgruppe mit unwesentlichen Abweichungen mit der von der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute vor mehreren Jahren veröffentlichten Eisenbestimmungsmethode ²⁾ decke, die inzwischen als allgemein im Gebrauch befindlich betrachtet werden könne. Dazu ist zu bemerken, dass die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute hauptsächlich die

¹⁾ Stahl und Eisen **34**, 419 (1914).

²⁾ Stahl und Eisen **30**, 411 (1910).

Frage der Titerstellung bearbeitet hat; sie hat auch eine Klarstellung der einzelnen Faktoren, die das Resultat bei Anwendung der Reinhardt'schen Methode beeinflussen können, herbeigeführt und hat somit die Grundlage geschaffen, auf der dann die Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker weitergebaut hat. Aus den Berichten der Unterkommission für die Bearbeitung der Eisenerzanalyse ergibt sich aber, dass erst nach Aufstellung einer bis ins einzelne gehenden Arbeitsvorschrift und nach Aufnahme der besonderen Vorbereitung in die Vorschrift die jetzt erzielte gute Übereinstimmung zwischen ganz verschiedenen Analytikern erreicht wurde.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

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

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

B. Fresenius.

Thermometrie. Der Stand eines Thermometers ist abhängig von der Temperatur, die Quecksilbergefäß und Quecksilberfaden umgibt. Bei genauen Bestimmungen macht es sich daher störend bemerkbar, wenn das Instrument nicht in seiner ganzen Länge unter dem Einfluss der zu messenden Temperatur steht; so erhält man bei der Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit je nach der Stellung des Thermometers Werte, die von einander um mehrere Grade abweichen können. Gewöhnlich hilft man sich dadurch, dass man kurze, nur Teilskalen angehende Thermometer benutzt, die stets in ihrer ganzen Länge der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt sind. Solche kurzen Thermometer empfiehlt A. S. Wheeler¹⁾ besonders für Schmelzpunktsbestimmungen; die Skala seiner Instrumente beginnt dicht an der Quecksilberkugel und umfasst jedesmal 50°. Die Thermometer sind 20 cm lang, auf die Skala entfallen aber nur 3,5 cm.²⁾

A. Hahn³⁾ behebt den erwähnten Übelstand auf andere Weise.

¹⁾ Chem. News **106**, 155 (1912); Journal of the American chemical Society **34**, 1189 (1912).

²⁾ Thermometer nach Wheeler's Angaben bringt die Firma C. Richter, Berlin N. W. 5, in den Handel.

³⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie **27**, I. 24. (1914).