

der Destillation. Die Resultate sind absolut übereinstimmend: Ammoniak-Verlust ist durch die Destillation im Vacuum ausgeschlossen.

Der Apparat eignet sich für die meisten Absorptionsanalysen.

Zum Abwägen des concentrirten Ammoniakwassers der Gaswerke (18–20% Ammoniak) wurde eine Doppelhahn-Pipette von ungefähr 50 cc Inhalt gebraucht, deren Ausflussrohr ein Capillarrohr darstellt. Der Inhalt der Capillare verliert keine wägbare Menge von Ammoniak während des Abwägens.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Ueber den gegenwärtigen Stand der titrimetrischen Eisenbestimmung gibt C. Meineke¹⁾ einen eingehenden Bericht. Der Verfasser erwähnt zunächst das erst vor einigen Jahren von H. Morath²⁾ vorgeschlagene Verfahren, welches auf folgender Grundlage beruht. Die Lösung von Ferrisalzen, auch von Ferrirhodanid, wird durch Ferrocyankalium gefällt und die Endreaction durch das Verschwinden der rothen Rhodanidfarbe angezeigt. Die Schwierigkeit, dass diese Farbe durch die intensiv blaue Farbe des nur schwer sich absetzenden Berliner Blaus verdeckt wird, hat Morath in der Weise gehoben, dass er der zu titirenden Ferrirhodanidlösung Aether zusetzt und nach jedem Zufügen von Ferrocyankalium schüttelt. Da das Rhodanid in Aether löslich, das Berliner Blau aber darin unlöslich ist und die Aetherschicht sich rasch abklärt, lässt sich die geringste Rosafärbung leicht erkennen.

Um genaue Resultate zu erhalten, empfiehlt es sich, zunächst einen Vorversuch auszuführen und alsdann bei einem zweiten Versuche die in einer $\frac{1}{2}$ Liter-Stöpselflasche befindliche Eisenoxidlösung sofort mit fast der ganzen erforderlichen Menge Ferrocyankaliumlösung zu versetzen, nun erst dem Indicator Rhodankalium und eine genügende Menge Aether hinzuzufügen und nach dem Umschütteln zu Ende zu titiren.

¹⁾ Zeitschrift f. öffentl. Chemie **4**, 433; vom Verfasser eingesandt.

²⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **1**, 211.

Dieses Verfahren hat den Vorzug, dass es durch die Gegenwart von Salpetersäure nicht beeinflusst wird, auch ist das Ferrocyankalium in solcher Reinheit im Handel, oder durch Umkrystallisiren leicht so rein zu erhalten, dass es als Urmaass dienen kann.

Unter den zahlreichen titrimetrischen Methoden zur Bestimmung des Eisens ist die eben erwähnte wohl die einzige Fällungsmethode, während die übrigen Methoden sämmtlich auf Reductions- oder Oxydationsvorgängen beruhen.

Die jodometrische Bestimmungsmethode hat sich in der Art, wie sie von M. Ripper¹⁾ vorgeschlagen wurde, besonders bei der Bestimmung kleiner Eisenmengen bewährt.

L. L. de Koninck²⁾ hat auch bei der Bestimmung grosser Eisenmengen vorzügliche Resultate erhalten, indem er erst die Luft aus dem zur Reduction dienenden Kölbchen durch Kohlensäure verdrängte und das ausgeschiedene Jod in einem Strome von Wasserdampf überdestillirte. Dieses Verfahren erscheint jedoch schon wegen des ziemlich complicirten Apparates für die technische Bestimmung des Eisens nur wenig geeignet.

In Betracht zu ziehen ist als Reductionsverfahren die Titrirung mit Zinnchlorür, welcher sich ebenbürtig die Oxydationsverfahren mit Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat anschliessen.

Bei der Reduction des Eisenchlorids mittelst Zinnchlorürs verläuft die Reaction durchaus glatt und die Beendigung der Titrirung lässt sich mit genügender Sicherheit erkennen, sofern die zu titirende Eisenslösung nicht unnöthig verdünnt ist, reichliche Mengen Salzsäure enthält und stets nahe an ihrem Siedepunkte erhalten wird. Die vorherige Ueberführung des gesammten Eisens in den Ferrizustand kann glatt durch Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsperoxyd erfolgen, deren Ueberschuss leicht zu zerstören oder zu entfernen ist. Dagegen bleibt der Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung, selbst unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln, nur kurze Zeit unverändert.

Besonders scharfe Resultate ergeben sich, wenn man nach dem bekannten Vorschlage von R. Fresenius³⁾ einen kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür anwendet und diesen durch eine titrirte Jodlösung

¹⁾ Diese Zeitschrift **35**, 629 (1896).

²⁾ Rev. univ. des mines [5] **21**, 56.

³⁾ Diese Zeitschrift **1**, 26 (1862).

zurückbestimmt. Meineke bezeichnet jedoch auf Grund einer Reihe von vergleichenden Versuchen die directe Titration als gleich genau, so dass die etwas umständlichere Modification nicht nöthig erscheint.

Bei den titrimetrischen Oxydationsverfahren unter Anwendung von Chromat oder Permanganat erfolgte die vollständige Umwandlung des vorhandenen Eisens in den Ferrozustand in früherer Zeit meist durch Behandlung mit Zink. Hierbei machen sich zwar in mehrfacher Hinsicht Uebelstände geltend, das Verfahren hat aber andererseits den Vorzug, dass durch das Zink manche Metalle, wie namentlich das Kupfer, welches in Eisenerzen bisweilen in geringer Menge vorkommt, abgeschieden werden. Um diese indessen dem späteren oxydirenden Einfluss der Titerflüssigkeit zu entziehen, ist eine Filtration erforderlich, die unter besonderen Vorsichtsmaassregeln, z. B. unter Anwendung einer Säule von granulirtem Zink, vorgenommen werden muss.

Nach einem Vorschlage von F. Kessler¹⁾ behandelt man die Ferrilösung mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung, entfernt den Ueberschuss des letzteren durch Quecksilberchlorid und kann sodann das gebildete Ferrosalz durch Titration mit Kaliumbichromat bestimmen, welches ohne Einwirkung auf das ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist.

Bei diesem Verfahren wird sich vorhandenes Kupfer in so fern störend bemerkbar machen, als auch das Kupferchlorid durch das Stannosalz zu Chlorür reducirt und dieses von dem Chromat wieder oxydirt wird. Die Entfernung des Kupfers kann entweder durch Zink oder durch Schwefelwasserstoff erfolgen, in welchem Falle die Anwendung von Zinnchlorür als Reductionsmittel unnöthig ist. Man braucht dann nur die Hauptmenge des überschüssigen Schwefelwasserstoffs aus dem Filtrate vom Schwefelkupfer durch Erwärmen oder durch Einleiten von Kohlensäure zu verjagen und den Rest durch Quecksilberchlorid zu fällen. Der entstehende weisse Niederschlag von Quecksilbersulfchlorid wird durch Kaliumbichromat gleichfalls nicht angegriffen.

Nach C. Reinhardt²⁾ wird das Quecksilberchlorür auch durch Permanganat nicht oxydirt, so dass sich das von Kessler vorgeschlagene Verfahren wesentlich einfacher gestalten lässt, wenn man die Titration mit Permanganatlösung bei Gegenwart von Mangansulfat ausführt. In dieser Abänderung ist die Methode jetzt vielfach in Anwendung, obwohl

¹⁾ Diese Zeitschrift **11**, 249 (1872).

²⁾ Diese Zeitschrift **36**, 794 (1897).

sich Quecksilberchlorür gegen Eisenchlorid nicht vollkommen indifferent verhält und es auch nicht ausgeschlossen ist, dass Permanganat oxydirend auf dasselbe einwirkt.

A. Haswell¹⁾ hat sogar eine Methode zur Bestimmung des Quecksilbers empfohlen, welche darauf beruht, dass Quecksilberchlorür in Gegenwart von Zinnchlorid mit einer sauren Lösung von Eisenchlorid behandelt und das reducirte, dem angewandten Quecksilberchlorür äquivalente Ferrochlorür bestimmt wird.

Meineke hat diese Fragen zu entscheiden gesucht, indem er zahlreiche Versuche unter annähernd den gleichen Umständen ausführte, wie sie bei dem Reinhardt'schen Verfahren vorliegen. Das Ergebniss dieser Untersuchungen wird von Meineke in folgenden Sätzen zusammengefasst.

Ferriverbindungen wirken auch bei grosser Verdünnung, wenn auch schwach, so doch immerhin bemerkbar auf Quecksilberchlorür, und zwar tritt die Wirkung um so deutlicher hervor, je grösser die Menge des Quecksilberchlorürs ist.

Permanganat wirkt ebenfalls, aber viel langsamer, oxydirend auf Quecksilberchlorür; diese Oxydationswirkung kommt fast gar nicht in Betracht, wenn man sich an schnelles Beobachten der Endreaction gewöhnt und mit dem Zusatze von Permanganat beim ersten Farbumschlage sofort aufhört.

Unter allen Umständen erfordert die Vorsicht, den Zusatz von Zinnchlorür auf das geringste Maass zu beschränken.

Dagegen hat man von einem selbst recht erheblichen Ueberschusse von Quecksilberchlorid nichts zu befürchten; ein solcher ist sogar zu empfehlen, um die Reaction mit dem vorhandenen Zinnchlorür zu beschleunigen.

Da die Oxydation des Quecksilberchlorürs durch Permanganat, wenn sie überhaupt stattfindet, verschwindend klein ist und sich erst in längerer Zeit vollzieht, als zur Erkennung der Endreaction erforderlich ist, so ist die Titrirung mit Permanganat derjenigen mit Chromat vorzuziehen, nicht nur weil sie die bequemere ist, sondern weil die Einwirkung der Ferrisalze auf das Quecksilberchlorür eine kürzere Zeit

¹⁾ Diese Zeitschrift **22**, 430 (1883).

dauert als bei der durch Tüpfelversuche zu beendenden Titrirung mit Chromat.

Wie sofort ersichtlich, kann man die oxydirende Titration durch Permanganat (oder auch durch Chromat) leicht mit einer directen Titrirung durch Zinnchlorür verbinden und so zu einer guten Controle der analytischen Ergebnisse gelangen.

Auffallend ist, dass die Titerstellungen der Permanganatlösungen durchaus abweichende Resultate ergeben, je nachdem man ein Oxalat, beziehungsweise ein Ferrosalz zur directen Einstellung oder eine Ferri-Verbindung, welche entsprechend dem Reinhardt'schen Verfahren vor der Behandlung mit Permanganat durch Zinnchlorür reducirt wird, benutzt. Die Differenzen zwischen beiden Arten der Titerstellung können Abweichungen von über 0,5 % im Eisengehalt der Erze bedingen. Auch diese Differenzen dürften nach den Versuchen von Meineke ausschliesslich auf die Reaction zwischen Quecksilberchlorür und dem entstandenen Eisenchlorid zurückzuführen sein. Die Einstellung der Titerflüssigkeit muss daher unter möglichst genau denselben Verhältnissen geschehen, wie die Titrirung bei der Analyse. Es muss zunächst bei der Titerstellung und der Analyse ungefähr die gleiche Menge Eisen vorhanden sein, und weiter ist besonders darauf zu achten, dass ein Ueberschuss von Zinnchlorür möglichst vermieden wird, dass der Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das überschüssige Zinnchlorür genügend lange Zeit gelassen wird, und dass die Titrirungen selbst möglichst schnell ausgeführt werden.

In Betreff der Titerstellung bemerkt Meineke allgemein, dass Stahlspäne, Draht oder ähnliche Stoffe nur verwendet werden sollten, wenn deren Zusammensetzung genau bekannt ist. Unter den Eisensalzen hat Meineke mit dem sogenannten Mohr'schen Salz keine besonders günstigen Erfahrungen gemacht, dagegen hat sich Ferri-Ammoniumsulfat, das fast vollkommen rein im Handel zu haben ist, sehr gut bewährt. Es ist jedoch nicht anzurathen, von dem festen Salz als Grundlage auszugehen, da sein Wassergehalt schwankend ist. Man bereitet sich zweckmässig grössere Mengen einer Lösung des Salzes, welche unter Vaselineöl aufbewahrt wird, und deren Eisengehalt leicht durch Fällung mit Ammoniak zu controliren ist.

Bei der Verwendung von Kaliumtetraoxalat oder auch anderen Oxalaten muss deren Wirkungswerth durch besondere vergleichende

Versuche mit einer Eisenverbindung von genau bekanntem Gehalt ermittelt werden.¹⁾

Zur Analyse der schwedischen Magneteisenerze bemerkt Th. Wetzke²⁾, dass der in Salzsäure unlösliche Rückstand unbedingt durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufzuschliessen ist. Diese Erze hinterlassen beim Lösen in Salzsäure häufig einen voluminösen Rückstand von schwarzer Farbe, der wahrscheinlich Schwefelverbindungen enthält; hierfür spricht wenigstens der Umstand, dass beim nachfolgenden Glühen des Rückstandes die schwarze Farbe in roth übergeht. Die von verschiedenen Seiten gemachte Einwendung, dass durch das Schmelzen im Platintiegel Platin gelöst wird und dieses bei der Titration die Erkennung der Endreaction erschwert, hält Wetzke nach seinen Erfahrungen nicht für begründet.

Nach P. Lehnkering³⁾ ergeben bei der Gehaltsbestimmung von Eisenerzen die drei gebräuchlichsten Titrationsmethoden, mit Zinnchlorür, mit Permanganat in der durch Zink reducirten, schwefelsauren Lösung und in der nach Reinhardt vorbereiteten Lösung gleich scharfe Resultate.

Zur Titerstellung benutzt Lehnkering zwei Lösungen, von welchen die erste 280 g und die zweite 336 g reinstes Ferroammoniumsulfat in 4 l schwefelsäurehaltigem Wasser enthält; je 50 cc dieser Lösungen sollen bei 15° C. 0,5, beziehungsweise 0,6 g Eisen enthalten. Der genaue Eisengehalt ist gewichtsanalytisch, auf elektrolytischem Wege nach Classen, sowie durch Titration mit einer Permanganatlösung zu bestimmen, deren Wirkungswerth gegen reinstes Kaliumtetraoxalat festzustellen ist.

Der Verfasser benutzt eine Permanganatlösung, welche durch Auflösen von 240 g festem Salz in 40 l Wasser bereitet wird und mindestens 6 Monate alt ist. Derartige Lösungen, selbst wenn sie nicht aus reinsten Materialien hergestellt sind, verändern sich in geschlossenen Ballons nach 6 Monaten nicht mehr; es ist nur die durch Temperaturdifferenzen bedingte Volumveränderung in Betracht zu ziehen, die zwischen 15° C. und 30° C. 0,3 % beträgt.

1) Persönliche Mittheilung von C. Reinhardt an C. Meineke.

2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 3, 575.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 459.

Die Eisenerze enthalten nicht selten Bestandtheile, welche bei Anwendung der drei oben genannten Titrationsmethoden Schwierigkeiten bereiten; als solche sind namentlich zu berücksichtigen: Organische Substanzen, unlösliche Schwefelverbindungen, unlösliche Oxyde und Silicate, Titan-, Arsen- und Kupferverbindungen.

Bei dem gebräuchlichen Digeriren der Erze mit Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht bleibt häufig an Schwefel, Sauerstoff, Kieselsäure und Titansäure gebundenes Eisen im unlöslichen Rückstande. Die Oxyde lösen sich fast ausnahmslos, wenn man bei den Zinnchlorürmethoden der Salzsäure eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür im Ueberschuss zusetzt. Letzteres muss durch Kaliumchlorat nachher oxydirt werden. Schmilzt man den unlöslichen Rückstand mit kohlen-saurem Natronkali, so wird das Eisen in Salzsäure löslich.

Die mit der Hauptlösung vereinigte Lösung der Schmelze enthält nun unter Umständen Arsen-, Kupfer- und Titanverbindungen, welche auf die Titirflüssigkeiten reagiren, ebenso geringe Mengen von Platin. Während Arsen die Eisentitration nach sämmtlichen drei erwähnten Methoden beeinflusst, stört das Kupfer nur bei den Methoden, bei welchen Zinnchlorür in Anwendung kommt.

Bekannt ist, dass auch Lösungen der Titansäure durch Zink bei Gegenwart von freier Säure reducirt werden und das gebildete Titan-sesquioxyd (Ti_2O_3) durch Permanganat wieder oxydirt wird. Dagegen greift concentrirte Zinnchlorürlösung selbst bei anhaltendem Kochen Titansäure nicht an, weder $Ti(OH)_4$ noch TiO_2 .

Es dürfen demnach arsenhaltige Erze nur nach dem Entfernen des Arsens titirt werden, kupferhaltige Erze, ohne Entfernung des Kupfers, nur nach der Zinkmethode und titanhaltige Erze nicht nach der Zinkmethode, aber unbedenklich nach einer der beiden Methoden, bei welchen die Reduction mit Zinnchlorür vorgenommen wird.

Hat man beim Schmelzen des unlöslichen Rückstandes zur Oxydation von Schwefelkies Salpeter zugegeben, so müssen die Nitroverbindungen sehr sorgfältig entfernt werden. Organische Substanzen, die sich z. B. in Rasenerzen in hohem Maasse finden, haben bedeutenden Einfluss auf die Richtigkeit der Zinkmethode und der Reinhardt-schen Methode; die Zinnchlorürmethode beeinflussen sie nicht.

Lehnkering hält es bei schiedsanalytischen Eisenbestimmungen für geboten, alle in Betracht kommenden Factoren zu berücksichtigen und schlägt für solche Fälle vor, in folgender Weise zu verfahren:

5 g der fein gepulverten, bei 100° C. getrockneten Substanz¹⁾ werden in einem Porzellantiegel sehr vorsichtig angewärmt und dann $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf gewöhnlichem Bunsen'schen Brenner geglüht, so dass alle organische Substanz verbrannt wird. Den Tiegelinhalt gibt man jetzt in einen Erlenmeyer'schen Kolben von etwa 350 cc Inhalt und digerirt mit 60 cc Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht im Wasserbade 4 Stunden lang unter Bedecken des Kolbens mit einem Uhrgläschen. Nach dieser Zeit dampft man im Wasserbade zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt mit 100 cc heissem Wasser, filtrirt in einen Kolben und wäscht den Rückstand mit Salzsäure und heissem Wasser aus. Den unlöslichen Rückstand schliesst man nach dem Veraschen im Platintiegel durch Schmelzen mit 5 g kohlensaurem Natronkali und etwas Salpeter auf und erhitzt so lange, bis die Masse ruhig fliesst. Die erkaltete Schmelze löst man in Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf, filtrirt, wäscht aus und fällt das Eisen im Filtrate mit Ammoniak. Den Eisenniederschlag nebst den anderen mit gefallenem Körpern filtrirt man, wäscht mit heissem Wasser aus, löst auf dem Filter in heisser, verdünnter Salzsäure und bringt die Lösung zur Hauptlösung. In die vereinigten Lösungen leitet man hierauf zur Entfernung etwa vorhandenen Arsens und Kupfers Schwefelwasserstoff ein, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht aus und fängt die Lösung in einem Kolben auf. Man kocht jetzt im Wasserbade den Schwefelwasserstoff weg, oxydirt mit chloresurem Kali und bringt die Lösung, nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors, auf 500 cc.

Von den oben genannten störenden Bestandtheilen kann sich jetzt nur noch Titansäure in Lösung befinden, welche die Titration nach dem Reduciren mit Zink beeinflussen würde. Diese Methode darf daher keine Anwendung finden.

Für die Titration mit Zinnchlorür oder nach der Reinhardt'schen Methode ist die Lösung jedoch vollkommen geeignet, und misst man dreimal je 100 cc,²⁾ die annähernd je 1 g Erz entsprechen, ab und

1) Bei höherer Temperatur verlieren schwefelreiche Kiesabbrände schweflige Säure und manche Rasenerze Kohlenwasserstoffe.

2) In der Originalabhandlung schreibt der Verfasser 50 cc vor, doch muss dies wohl auf einen Druckfehler zurückzuführen sein, da entsprechend etwa einem Gramm Substanz Lösung angewandt werden soll.

titrirt. Die Titerstellung hat bei jeder Schiedsanalyse mit den beiden oben erwähnten Urlösungen zu erfolgen.

Zur Bestimmung des Mangans und der Kieselsäure in Manganerzen bemerkt P. Lehnkering¹⁾, dass Manganbestimmungen bei Schiedsanalysen nur nach der bewährten gewichtsanalytischen Methode ausgeführt werden sollen, bei welcher das Mangan als Schwefelmangan abgeschieden wird; dagegen warnt er bei Schiedsanalysen die vielfach gebräuchlichen titrimetrischen Bestimmungsmethoden anzuwenden.²⁾ Unter allen Umständen ist auch der unlösliche Rückstand aufzuschliessen und das darin befindliche Mangan mit zu bestimmen.

Bei der Bestimmung der Kieselsäure in den Erzen muss sowohl auf unlösliche Sulfate, als auch auf Titansäure Rücksicht genommen werden. Der Verfasser schlägt daher vor, 1 g getrocknetes Erz in 15 cc Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht zu lösen, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen, den Abdampfungsrückstand im Trockenschrank $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° C. zu erhitzen, mit Salzsäure und Wasser aufzunehmen, zu filtriren und zu glühen. Der unlösliche Rückstand wird sodann durch Schmelzen mit 3 g saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen und etwa vorhandene Titanverbindungen werden aus der erkalteten Schmelze mit kaltem Wasser ausgelaugt. Nach dem Filtriren und Auswaschen, zunächst mit kaltem Wasser, dann mit heissem Wasser und Salzsäure, bleiben auf dem Filter neben Kieselsäure eventuell Bleisulfat, sowie die Sulfate der alkalischen Erden zurück. Die ganze Masse wird geglüht und gewogen und dann im Platintiegel die Kieselsäure mit Flusssäure und Schwefelsäure verjagt. Der nun verbleibende Rest wird wieder geglüht und gewogen, so dass sich die Kieselsäure aus der Gewichts Differenz ergibt.

Diese Methode kann insofern nicht als ganz einwandfrei bezeichnet werden, als dieselbe nicht berücksichtigt, dass die mit der Kieselsäure etwa abgeschiedenen Sulfate, wie das in Manganerzen häufig vorkommende Baryumsulfat, bei dem Glühen mit Kieselsäure theilweise unter Entweichen von Schwefelsäure zersetzt werden.

Richtigere Resultate werden sich daher bei folgender, schon seit Jahren im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Arbeitsweise ergeben:

1) Zeitschrift f. öffentl. Chemie 4, 463.

2) Vergl. hierzu das übereinstimmende Urtheil in dem Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse von L. L. de Koninck, deutsche Ausgabe von C. Meineke 1, 498. Verlag von R. Mückenberger, Berlin. 1899.