

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen nach der Reinhardt'schen Methode. Im Anschluss an die Diskussion zwischen H. Kinder und P. Lehnkering¹⁾ über die Fehlerquellen bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat ist noch über einige Vorschläge zu berichten, die eine einheitlichere Ausführung der Reinhardt'schen Methode anstreben. So hat A. Müller²⁾ das folgende Verfahren mitgeteilt, das bei Titerstellung und Titration alle Fehlerquellen nach Möglichkeit vermeiden lässt. Zur Titerstellung benutzt man einen Walzdraht³⁾ von bekanntem Eisengehalt und löst etwa 0,6 g des abgeschmirgelten Drahtes in einem 450 cc fassenden Erlenmeyer-Kölbchen in 25 cc Salzsäure von 1,12 spezifischem Gewicht. Man oxydiert mit 1 g Kaliumchlorat (in Pastillenform), gibt 18—20 cc Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und erhitzt weiter, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Nach einigem Erkalten giesst man 50 cc Salzsäure (1 : 3) in den Kolben, erhitzt zum Sieden und setzt vorsichtig, zuletzt tropfenweise, Zinnchlorür hinzu, bis die Flüssigkeit eben farblos geworden ist. Man kühlt ab, gibt 25 cc Quecksilberchloridlösung (1 : 20) hinzu, schwenkt eine Minute um und spült mit der Verdünnungsflüssigkeit in das Titrationsgefäß über. Zur Herstellung der Verdünnungsflüssigkeit wird 1 l Leitungswasser mit 60 cc der Manganphosphorsäurelösung⁴⁾ versetzt und durch zwei Tropfen Permanganatlösung eben rot gefärbt. Es ist ratsam, sich an eine bestimmte Titrationsart zu gewöhnen und die Permanganatlösung immer in derselben Weise zufließen zu lassen. Die Titration ist beendet, wenn die Lösung durch einen Tropfen Permanganatlösung für einige Augenblicke eine schwache Rosafärbung annimmt. Der mit Eisendraht festgestellte Titerwert der Permanganatlösung stimmte mit dem mit Sörensen'schem Natriumoxalat ermittelten Wirkungswert

1) Vergl. diese Zeitschrift **46**, 788 (1907).

2) Stahl und Eisen **26**, 1477.

3) C. Gerhardt in Bonn liefert Ringe von je 100 g Eisendraht, dessen Analyse beigefügt ist und nachgeprüft werden kann.

4) 200 g Mangansulfat werden in 600 cc mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Wassers gelöst, die filtrierte Lösung wird mit 500 cc Phosphorsäure von 1,3 spezifischem Gewicht, dann mit 400 cc Schwefelsäure und nach dem Erkalten nochmals mit 500 cc Phosphorsäure versetzt.

nahezu überein. Der etwas höhere Titer auf Eisendraht wurde vermutlich durch eine geringe Oxydation des Eisens bewirkt. Es stimmten wenigstens beide Titerwerte sehr gut überein, als die Lösung nach dem Zusatze von Quecksilberchlorid 3—4 Minuten der Ruhe überlassen und zur Verhütung einer Oxydation etwas fein gepulvertes Natriumbikarbonat eingetragen wurde. Die von Kinder beobachteten Differenzen zwischen den beiden Arten der Titerstellung erklärt Müller¹⁾ durch die zu grosse Menge der von Kinder verwendeten Salzsäure. Wie Kinder²⁾ behauptet, wird jedoch die von ihm verwendete Salzsäuremenge durch das Kochen so vermindert, dass sie der von Müller benutzten entsprechen wird.

Die Behandlung des Erzes gestaltet sich in folgender Weise: 1,0, 1,2, beziehungsweise 0,9 g der lufttrocknen, fein zerriebenen Erzprobe wird durch mehrstündiges Digerieren bei 90 bis 95° C. in 50 cc Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht gelöst. Oxydation, Abrauchen mit Schwefelsäure und die weitere Behandlung finden genau wie bei der Titerstellung statt. Organische Körper enthaltende Erze werden nach dem Abwägen kurze Zeit im Porzellantiegel geglüht.

Erze, deren Rückstand auch nach 24-stündigem Behandeln mit Salzsäure noch Eisen enthält, werden nach Lehnkering mit reinstem Natriumkarbonat aufgeschlossen; in die salzsaure Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, aufgeköcht, nochmals eingeleitet, filtriert und ausgewaschen. Das Filter wird verascht, mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat gekocht und die Lösung nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die vereinigten Filtrate kocht man aus und bringt, sofern 5,0, 6,0, beziehungsweise 4,5 g Erz genommen wurden, nach dem Abkühlen auf 500 cc. Je 100 cc werden auf die Hälfte abgedunstet, mit einer Pastille Kaliumchlorat oxydiert und wie bei der Titerstellung weiter behandelt.

Vorschläge zu einer Normalhandelsmethode für die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen sind von P. Lehnkering³⁾ gemacht worden. Hierbei konnte nur die Reinhardt'sche Methode in Frage kommen, deren Fehlerquellen bekannt sind und daher leicht vermieden werden können. Die Hauptfehlerquellen, die so häufig zu Differenzen führen, sind jedoch weniger in der Methode selbst, als

1) Stahl und Eisen 27, 204.

2) Stahl und Eisen 27, 344.

3) Stahl und Eisen 27, 202.

in der falschen Titerstellung, in der mangelhaften Aufschliessung der Erze, sowie der Nichtbeseitigung solcher Körper zu suchen, welche ausser Eisen auf Permanganat einwirken. (Organische Substanzen, Arsen, Kupfer, Platin.)

Bei der Titerstellung ist nach Lehnkering ausschliesslich das Sörensen'sche Natriumoxalat zu verwenden. Man löst 0,6705 g trockenes Natriumoxalat, welches 0,5590 g Eisen entspricht, in etwa 300 cc ausgekochtem, kaltem Wasser unter Zusatz von 30 cc konzentrierter Schwefelsäure und titriert die auf etwa 70° C. erhitzte Lösung bis zur bleibenden, schwachen Rötung mit der Permanganatlösung.

Bei den meisten Erzen genügt folgende Behandlung: 1 g der bei 100° C. getrockneten, mehlfeinen Erzprobe, oder bei lufttrocknen Proben eine der nebenher bestimmten Feuchtigkeit entsprechende höhere Einwaage wird in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 cc Inhalt mit 15 cc Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht unter beständigem Schwenken bis zum beginnenden Sieden erhitzt, und tropfenweise aus einer Bürette eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure von 1,12 spezifischem Gewicht so oft zugesetzt, bis wiederholtes Erwärmen keine Gelbfärbung der Erzlösung mehr bewirkt. Bei den meisten Eisenerzen ist nach 15 Minuten alles Eisen gelöst und die Titration kann dann in der später zu beschreibenden Weise erfolgen.

Sind jedoch die Erze nicht frei von organischen Substanzen, Schwefelkies, Eisentitanaten, unlöslichen Eisensilikaten, Arsen- und Kupferverbindungen, so empfiehlt sich folgender Weg: Die abgewogene Erzprobe, entsprechend 1 g Trockensubstanz, wird in einem Porzellantiegel vorsichtig angewärmt und hierauf eine halbe Stunde geröstet. Die erkaltete Erzprobe wird mittels 30 bis 40 cc konzentrierter Salzsäure in einen Erlenmeyerkolben von etwa 300 cc Inhalt gespült und zwei Stunden bis zu ganz schwachem Sieden erhitzt, wobei man die verdampfte Salzsäure einigemal ersetzt. Dann wird die Erzlösung mit etwa 100 cc heissen Wassers verdünnt, der Rückstand abfiltriert und abwechselnd mit heissem Wasser und heisser verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Der Rückstand wird in einem Platin- oder Silbertiegel mit einem Gemenge von 5 g Kalium- Natriumkarbonat und 0,5 g Kalisalpeter aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und dann zum völligen Lösen des Eisenoxyds mit etwa 20 cc konzentrierter Salzsäure erwärmt. Hierauf fällt man das Eisen mit Ammoniak, wäscht das Eisenhydroxyd sorg-

fältig mit siedendem Wasser aus, durchsticht das Filter und spritzt den Filterinhalt mit verdünnter, heisser Salzsäure zur Hauptlösung, unter sorgsamem Nachwaschen des Filters. In der erhitzten, auf 300 cc mit Wasser verdünnten Lösung stumpft man den grössten Teil der Säure mit Natronlauge ab, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, lässt den verschlossenen Kolben 4 Stunden im Dunkeln stehen und filtriert einen vorhandenen Niederschlag ab. Der abfiltrierte Niederschlag wird verascht, in wenig Salzsäure und chlorsaurem Kali gelöst, die verdünnte Lösung nochmals mit Schwefelwasserstoff gefällt und filtriert. Das Filter wird mit heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, und die vereinigten Filtrate werden nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs mit chlorsaurem Kali oxydiert. In der oxydierten Erzlösung fällt man das Eisen mit Ammoniak, filtriert, wäscht mit siedendem Wasser aus und bringt den Eisenniederschlag in den Kolben zurück. Man wäscht das Filter mit etwa 60 cc verdünnter heisser Salzsäure, entsprechend 18 cc konzentrierter Salzsäure, nach, wobei sich das gesamte Eisen im Kolben löst, und reduziert wie oben mit Zinnchlorür. Nach erfolgter Reduktion bedeckt man den Kolben und spritzt nach einer Minute seine Innenwand mit etwa 60 cc kaltem Wasser ab, so dass die Temperatur der Erzlösung noch etwa 50° C. beträgt, setzt 60 cc einer 5-prozentigen Sublimatlösung zu, schwenkt den bedeckten Kolben einmal um und wartet wieder eine Minute. Eine schwache seidige Trübung zeigt an, dass die Reduktion mit Zinnchlorür richtig ausgeführt wurde, während sowohl das Ausbleiben dieser Trübung, als auch eine stark milchige oder gar graue Trübung die Probe als unbrauchbar charakterisiert.

Inzwischen hat man in eine 4 l fassende Porzellanschale 2 Liter kaltes, ausgekochtes Wasser und 60 cc der Reinhardt'schen Mangansulfatlösung gebracht und die Flüssigkeit durch Permanganatlösung schwach angerötet. In die Schale bringt man die Erzlösung, spült mit etwa 400 cc kaltem, ausgekochtem Wasser nach, und titriert schnell, höchstens innerhalb einer halben Minute, bis eben Rotfärbung eintritt.

Nach H. Kinder¹⁾ wird bei der vorstehenden Methode die sehr langsame Einwirkung des Quecksilberchlorids auf sehr verdünnte Zinnchlorürlösung nicht genügend berücksichtigt. P. Lehnkering²⁾ be-

1) Stahl und Eisen, 27, 344.

2) Stahl und Eisen, 27, 601.

streitet jedoch die Notwendigkeit der Wartezeit nach Zusatz von Quecksilberchlorid nicht und hält es für unbedenklich, die Zeit auf fünf Minuten zu verlängern, wenn durch Zusatz von etwas Soda eine Oxydation der Eisenlösung verhütet wird. Kinder bezeichnet es als unbedingt erforderlich, dass Titerstellung und Erztitration unter denselben Bedingungen ausgeführt werden.

Gegenüber dem Vorschlage von A. Müller bemerkt Kinder, dass sich ein längerer Eisendraht nicht oxydfrei erhalten lässt. Ausserdem darf die salzsaure Lösung des Drahts nicht mit Schwefelsäure abgeraucht werden, da hierbei eine Verflüchtigung von Eisenchlorid zu befürchten ist.

F. Nannestadt¹⁾ beschreibt ein Verfahren, das in norwegischen Eisenwerken zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen vielfach angewendet wird. Die salzsaure Lösung des Eisenerzes wird mit einer konzentrierten Zinnchlorürlösung reduziert und das überschüssige Zinnchlorür durch tropfenweisen Zusatz einer Chlorkalklösung oxydiert, bis die Flüssigkeit einen schwach gelblichen Schein erhält. Nun versetzt man die heisse Flüssigkeit mit einer stark verdünnten Lösung von Zinnchlorür, bis gerade Entfärbung eintritt, verdünnt mit 300—400 cc kaltem Wasser und titriert mit Kaliumbichromatlösung unter Benutzung von Kaliumferricyanid als Indikator.

E. Hedén²⁾ empfiehlt die bekannte Zinnchlorürrmethode, nach welcher die oxydierte salzsaure Lösung des Erzes mit Zinnchlorürlösung reduziert und der Überschuss der letzteren mit Jodlösung zurückbestimmt wird.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Über den Geruch organischer Verbindungen teilt Oldo Bolis³⁾ folgendes mit.

Die neuerdings emporblühende Industrie der künstlichen Riechstoffe hat dem Geruch organischer Körper und dem Zusammenhang zwischen

1) Tidskr. for Kemi, Farm. og Terapi 1907, S. 255; Pharm. Zentralhalle 48, 992.

2) Tidskr. for Kemi, Farm. og Terapi 1907, S. 275; Pharm. Zentralhalle 48, 1022.

3) Chemiker-Zeitung 28, 61.