

Anwendung des Nitroso- β -naphtols in der anorganischen Analyse.

Von

Dr. Rob. Burgass.

Wie G. v. Knorre¹⁾ nachgewiesen, lassen sich sowohl Kobalt wie Eisen, falls letzteres als Oxyd vorhanden, durch eine essigsaure Lösung von Nitrosonaphtol einzeln bestimmen, wenn sie als Chloride oder Sulfate vorhanden sind, und es liegt der Gedanke nahe, das Kobalt und Eisen zugleich durch Nitrosonaphtol zu fällen, die Summe der Oxyde zu wägen, dann Eisen nach Auflösung desselben in Salzsäure als Eisenoxyd und aus der Differenz das Kobalt zu bestimmen.

Das Verfahren, welches sich in vollkommen glatter Weise ausführen lässt, ist folgendes: Die das Eisen und Kobalt als Sulfate oder Chloride enthaltende Lösung versetzt man, falls noch keine freie Salzsäure zugegen, mit 2 bis 3 cc Salzsäure, kocht auf, und nachdem man auf etwa 95° hat abkühlen lassen, setzt man eine heisse Lösung von Nitrosonaphtol in 50 proc. Essigsäure hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Zuvor hat man die Lösung von Kobalt und Eisen mit 10 bis 20 cc Essigsäure zu versetzen, um das Nitrosonaphtol gelöst und reactionsfähig zu erhalten, da dasselbe in Wasser sich leicht ausscheidet. Nach dem Erkalten stellt man durch Hinzufügen von ein Paar Tropfen Nitrosonaphtollösung die Probe an, ob noch ein charakteristischer Niederschlag des Eisens oder Kobalts entsteht, wobei man sich jedoch durch etwa ausfallendes gelbes Nitrosonaphtol nicht täuschen lassen darf. Bei einiger Erfahrung unterscheidet man leicht die Farbe des anfallenden betreffenden Niederschlages oder des Nitrosonaphtols. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit zeigt nach Fällung der Metalle mitunter eine andere Färbung als vorher. Der Grund liegt darin, dass zur etwaigen Oxydation des Kobalts (wenn als Oxydul vorhanden) ein Sauerstoffatom nöthig war, welches dann in der NO-Gruppe des Nitrosonaphtols durch 2 Atome Wasserstoff ersetzt wurde, so dass aus $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} OH \\ NO \end{smallmatrix}$ das $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} OH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ entstand, welches der Lösung eine dunkelgelbe bis rothbraune Färbung verleiht.

Zeigt sich nach Zusatz von Nitrosonaphtol kein neuer Niederschlag, so kann man filtriren und zuerst mit leicht salzsäure-

haltigem Wasser, dann mit heissem Wasser auswaschen. Den voluminösen Niederschlag bringt man feucht, nachdem man ihn $\frac{1}{2}$ Stunde hat stehen lassen oder durch vorsichtigen Druck gegen das zusammengefaltete Filter des grösseren Theiles seiner Feuchtigkeit beraubt hat, ohne Weiteres in einen geräumigen, geschlossenen, tarirten Tiegel (Platin), den man direct der Flamme eines guten Dreibrenners oder besser eines Muencke'schen Patentbrenners (mit kegelförmigem Schornstein) aussetzen kann. Ein Trocknen des Niederschlages oder Hinzufügen von krystallisirter Oxalsäure zu dem getrockneten Niederschlage, um das Verpuffen der Substanz zu verhindern, ist nicht nothwendig. Ich habe bei meinen sämmtlichen Versuchen stets den feuchten Niederschlag in den Tiegel gebracht und nie zeigte sich ein Aufspritzen oder Verpuffen desselben, vorausgesetzt, dass der Platintiegel geräumig genug war. Da die mittels Nitrosonaphtols erhaltenen Niederschläge sehr voluminös sind, empfiehlt es sich, namentlich bei Fällung von mehreren Metallen zugleich, nicht zuviel Substanz (0,2 bis 0,25 g) zu nehmen. Der zu verwendende Platintiegel darf nur zu $\frac{1}{3}$ ungefähr mit dem Niederschlage angefüllt sein, da bei grösseren Mengen die energische Zersetzung doch das Resultat in Frage stellen könnte. Beim Erhitzen des Niederschlages entweicht zuerst das Wasser unter Zischen, darauf zersetzt sich unter gelbbrauner Dampfbildung das Nitrosonaphtol oder es sublimirt theilweise über, bis es bei weiterem Erhitzen unter stark russender Flamme verbrennt. Sobald keine brennbaren Gase mehr auftreten, entfernt man die Flamme, hebt den Deckel ab, den man durch Hineinhalten in die Flamme von der anhaftenden Kohle zu reinigen hat, und glüht den kohligen Rückstand stark unter Luftzutritt und zwar in der Weise, dass man durch die Spitze der Flamme den unteren Theil des nun fast wagerecht gestellten Tiegels erhitzt. Dadurch wird eine leichte Circulation der Luft im Innern des Tiegels und eine gelinde Sauerstoffzufuhr bewirkt, somit dem Auftreten reducirender Gase vorgebeugt. Den Deckel des Tiegels lehne man, um sicher das Auffliegen leichter Stäubchen zu verhindern, schräg in den Tiegel hinein. Die Veraschung des Niederschlages geht auf diese Weise schnell und leicht von statten, namentlich wenn man, wie G. v. Knorre es empfiehlt, denselben mittels eines starken Platinstabes einige Male umrührt. Der Rückstand enthält ein Gemenge von Eisenoxyd und Kobaltoxyduloxyd, der in seiner Gesamtheit zu wägen ist. Um nun den Gehalt an Eisenoxyd zu

¹⁾ Vgl. d. Z. 1893, 364; — bez. der historischen Einleitung und der Beleganalysen sei auf meine Dissertation (Rostock 1896) verwiesen.

bestimmen, löse ich den Rückstand in Salzsäure, dampfe ein, neutralisire und fälle das Eisen durch Natriumacetat oder Ammoniak, löse den entstehenden Niederschlag in Salzsäure und fälle wiederum mit Ammoniak, welche Operation zwei- bis dreimal zu wiederholen ist, um sicher zu sein, dass man reines Eisenhydroxyd erhält. Ein Titiren des Eisens nach Reduction ist auch statthaft. Der Niederschlag des Eisens wird getrocknet, geglüht, sodann das Eisen aus dem entstehenden Oxyd berechnet. Die Differenz gibt den Gehalt des Rückstandes an Kobaltoxyduloxyd an, eventuell kann das Kobalt aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate leicht durch abermalige Fällung mittels Nitrosonaphtols bestimmt werden; jedoch bietet die Bestimmung aus der Differenz genügende Sicherheit.

Bei Gegenwart von Phosphorsäure zeigte nach G. v. Knorre (Ber. deutsch. 1885, 2933) der Eisenniederschlag nicht unerhebliche Mengen von Phosphorsäure. Mitunter fiel die Phosphorsäure fast quantitativ aus. Auch bei mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen lässt sich stets im Eisenoxyd Phosphorsäure, wenn auch mitunter nur in wenigen Milligrammen, nachweisen, obgleich die Lösung eines Alkaliphosphates oder von freier Phosphorsäure nach Zusatz von Nitrosonaphtol in Essigsäure keine Phosphorsäure im Niederschlage erkennen lässt, da reines Nitrosonaphtol ausfällt (v. Knorre). Auch die Gegenwart von Salzsäure vermag bei Fällungen des Eisens mit Nitrosonaphtol die mitausgefallene Phosphorsäure nur theilweise in Lösung zu bringen. Ist in der das Eisen enthaltenden Flüssigkeit nur wenig freie Salzsäure vorhanden, so fällt, bei Anwesenheit eines reichlichen Überschusses von Eisen im Verhältniss zur Phosphorsäure, diese fast quantitativ aus mit dem Eisenniederschlage. Das Filtrat zeigt nur wenige Milligramme Phosphorsäure. Während also bei Anwesenheit freier Salzsäure die Phosphorsäure zum Theil ausfällt, zum Theil in Lösung bleibt, gelingt es, die Gesamtmenge der Phosphorsäure mit dem Eisen zu fällen, wenn man nach annähernder Neutralisation der Lösung den letzten Rest der freien Salzsäure durch Zufügen von Ammoniumacetat durch freie Salzsäure ersetzt. Unter der Voraussetzung, dass das Eisen im Überschuss vorhanden war, zeigt das Filtrat keine Reaction auf Phosphorsäure.

Bei der Fällung des Kupfers mittels einer Lösung von Nitrosonaphtol in Essigsäure haben sich keinerlei Schwierigkeiten entgegengestellt, ebensowenig wie beim Kobalt, und die Resultate waren zufriedenstellende,

auch wenn die Phosphorsäure in grösseren Quantitäten vorhanden war. Die mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung von Kupfer ist nach Zusatz von 10 bis 15 cc Essigsäure mit Nitrosonaphtollösung zu versetzen, der Niederschlag nach dem Absitzen zu filtriren und zu glühen. Das gefundene Kupferoxyd zeigte nach Auflösung desselben in Salzsäure keinerlei Reaction auf Phosphorsäure.

Die Menge der anwesenden freien Phosphorsäure habe ich bei den verschiedenen Bestimmungen gesteigert. Sie beträgt im ersten Falle 0,1 g, im zweiten 0,4 g, im dritten 0,8 g Natriumphosphat. Auch bei einem Überschusse blieb das Filtrat gänzlich frei von Phosphorsäure. Was den Zusatz von freier Salzsäure anbetrifft, so sind auf 100 cc der das Kupfer enthaltenden Lösung 4 bis 5 cc Salzsäure von 1,12 sp. G. hinzuzufügen. Bei grösseren Mengen freier Salzsäure wirkt dieselbe lösend auf den Niederschlag von Kupfernitrosonaphtol.

Verhalten des Nitrosonaphtols zu Antimon. Eine neutrale Lösung von Antimon wurde nach vorherigem Zusatz von 10 cc 50 proc. Essigsäure mit Nitrosonaphtol versetzt. Es zeigte sich, wenn die Fällung heiss vorgenommen wurde, kaum ein Niederschlag. Erst beim Erkalten wurde ein solcher bemerkbar, welcher sich jedoch als fast rein ausgeschiedenes Nitrosonaphtol erwies, denn in dem abfiltrirten Niederschlage waren nur ganz minimale Mengen von Antimon nachzuweisen. Setzt man der Lösung eines Antimonsalzes einige Tropfen Salzsäure, und, um das sich bildende Antimonoxychlorid aufzulösen oder dessen Bildung zu verhindern, 5 bis 10 cc Weinsäure (1:5)²⁾ hinzu, so bleibt das Antimon vollständig in Lösung und der im Platintiegel geglühte Niederschlag verbrennt ohne Rückstand, bestand also aus reinem Nitrosonaphtol. Die Vermuthung, auf diese Weise die durch Nitrosonaphtol fällbaren Metalle von Antimon trennen zu können, wurde durch eine Reihe von Analysen bestätigt, bei denen das Antimon zum Theil in grösseren Mengen als das zu fällende Metall vorhanden war. Das Antimon, welches sowohl als Antimonsäure wie als antimonige Säure zugegen war, blieb bei Fällungen von Eisen, Kobalt und Kupfer vollständig in Lösung, und die geglühten Oxyde liessen nach Auflösung derselben in Säuren keinerlei Reactionen auf Antimon erkennen. Auch die Gegenwart von freier Phosphorsäure störte bei Fällungen des

²⁾ Es wurde bei den folgenden Versuchen stets Weinsäurelösung von dem Verhältniss 1:5 verwendet.

Kupfers und Kobalts den Gang der Analyse nicht, auch wenn sie in bedeutenderen Mengen vorhanden war. Die Trennung des Kobalts, Kupfers und Eisens von Antimon, mögen sie einzeln oder in ihrer Gesamtheit zugegen sein, ist in der Weise vorzunehmen, dass man die mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung (beim Kobalt ist eine reichlichere Menge nicht schädlich) mit etwa 10 cc Weinsäurelösung versetzt, 10 cc Essigsäure hinzufügt und aufkocht. Nachdem man die Lösung kurze Zeit hat aufkochen lassen, versetzt man sie mit der nöthigen Menge Nitrosonaphtollösung und lässt das Ganze erkalten. Die Niederschläge sind kalt zu filtriren und mit stark verdünnter Weinsäurelösung, darauf mit heissem Wasser auszuwaschen. Der Niederschlag enthält das betreffende Metall in seiner Verbindung mit Nitrosonaphtol. Es ist erforderlich, dass die zu fällenden Metalle als Chloride oder Sulfate in Lösung sind. Salpetersäure wirkt stark lösend auf die Niederschläge; Nitrate sind deshalb umzuwandeln, am besten in die entsprechenden Chloride. Auch thut man gut, die das Chlorid oder Sulfat enthaltende Lösung vorher durch Eindampfen auf ein geringeres Volumen zu bringen und annähernd, falls freie Mineralsäure vorhanden, zu neutralisiren, um sicher zu sein, dass man nicht zu viel Salzsäure hinzusetzt, die beim Eisen-, noch mehr beim Kupferniederschlag leicht lösend wirkt. Ist Eisen zu fällen, so sind höchstens 4 bis 5 cc Salzsäure (1,12) auf 100 cc der Lösung hinzuzufügen, beim Kupfer nur einige Tropfen, während beim Kobalt 10 cc auf 100 cc Lösung stattfaß sind.

Das in Lösung gebliebene Antimon reagirt auf Schwefelwasserstoff, ist jedoch als Schwefelantimon ohne weiteres nicht bestimmbar, da dieses mit ausgeschiedenem Nitrosonaphtol versetzt ist. Letzteres müsste daher erst zersetzt werden; jedoch ist das Resultat auch dann kein sicheres. Besser ist es, das Schwefelantimon sammt dem ausgeschiedenen Nitrosonaphtol mit rauchender Salpetersäure zu behandeln. Es tritt heftige Reaction ein, weshalb Vorsicht zu rathen ist. Man erhält anfangs Antimonsäure und pulverförmig ausgeschiedenen Schwefel, während das Nitrosonaphtol zersetzt wird, beim Eindampfen zur Trockene Antimonsäure und Schwefelsäurehydrat. Beim Glühen im Porzellantiegel resultirt dann reines antimon-saures Antimonoxyd, welches zu wägen ist. Die Gegenwart von Phosphorsäure vermochte das Resultat nicht zu beeinflussen.

Eine Probe von Bournonit, welche Blei, Antimon und Kupfer enthielt, wurde auf

ihren Gehalt an Kupfer untersucht, indem durch rothe rauchende Salpetersäure oxydirt wurde (spec. Gew. 1,52). Das noch in Lösung gehende Blei und Antimon blieb nach Zusatz einer Lösung von Nitrosonaphtol in Lösung, und die auf diese Weise gefundene Menge Kupfer war mit dem bekannten Gehalt übereinstimmend. Zuvor musste natürlich die zur Oxydation verwandte Salpetersäure vor Fällung des Kupfers vertrieben und das Kupfernitrat in das Chlorid verwandelt werden.

Ebenso wurde bei der Untersuchung einer Bronze, welche aus Kupfer, Antimon und Zink zusammengesetzt war, zur Bestimmung des Kupfers Nitrosonaphtol angewendet. Die Legirung wurde ebenfalls mit concentrirter Salpetersäure behandelt, auf dem Wasserbade eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Das Antimon, soweit dasselbe oxydirt, wurde abfiltrirt, das in Lösung bleibende Kupfer wurde bei Gegenwart von Zink in das entsprechende Chlorid verwandelt und dieses, unbeschadet des zum Theil noch in Lösung befindlichen Antimons, in bekannter Weise durch Nitrosonaphtol gefällt und bestimmt. Der gefundene Procentgehalt betrug 64,79 Proc., der bekannte Gehalt war 64,80 Proc. Daneben steht das durch elektrolytische Methode erhaltene Resultat mit 64,89 Proc., sowie die auf Schwefelkupfer ausgehende Bestimmung mit 64,93 Proc.

Für die Trennung des Kobalts vom Antimon erwies sich die Gegenwart von Phosphorsäure in keiner Weise als hinderlich. Das geglühte Kobaltoxyduloxyd war ganz rein, zeigte auch keine Reaction auf Phosphorsäure. Bei grösseren Mengen von Kobalt ist es zweckmässig, nachdem man den Niederschlag verascht hat, die Reduction des Rückstandes im Wasserstoffstrome vorzunehmen und das resultirende reine Kobalt zu wägen. Der Wasserstoff ist, bevor er mit dem Kobaltoxyduloxyd in Berührung kommt, durch eine mit Kalihydrat angefüllte Röhre zu leiten. Bei kleineren Mengen ist indessen diese Operation nicht nöthig und genügt es, das durch starkes Glühen unter Luftzutritt entstandene Kobaltoxyduloxyd (Co_3O_4) zu wägen.

Ist das Antimon als antimonige Säure zugegen, so sind die Resultate etwas ungenauer. Es empfiehlt sich daher, die antimonige Säure durch Kaliumchlorat unter Hinzufügen von Salzsäure vorsichtig zu oxydiren, bis keine Chlordämpfe mehr erscheinen. Bei der Trennung des Kupfers von Antimon hat man dann darauf zu achten, dass nicht zuviel Salzsäure zugegen ist, da

ja das Kupfernitrosonaphtol nicht unempfindlich gegen freie Salzsäure ist. Es ist daher die Salzsäure annähernd zu vertreiben. Besondere Aufmerksamkeit ist beim Auswaschen erforderlich. Um das Ausfallen des Antimons zu verhindern, verwende man kleine Mengen heissen Wassers, dem man reichlich Weinsäurelösung (1:5) zuzusetzen hat, daneben ein paar Tropfen Salzsäure. Überhaupt liegt die einzige Schwierigkeit bei der Trennung des Antimons von den durch Nitrosonaphtol fällbaren Metallen darin, das mechanische Ausfallen des Antimons als Hydroxyd oder Oxychlorid zu verhindern. Das bezweckt auch der Zusatz von Weinsäure. Die Vorversuche wurden ohne Zusatz von Weinsäure angestellt. Schon beim Glühen zeigte sich ein ungewöhnlicher Vorgang, indem die Masse aufpuffte. Das geglühte Eisenoxyd hatte eine gelbe Farbe, und beim Auflösen desselben in Salzsäure zeigte sich, dass Antimon mit ausgefallen war.

Nachstehend folgen im Zusammenhang die für das Gelingen der Analyse nöthigen Bedingungen: 1. Es ist höchstens 0,3 g der zu fällenden Substanz anzuwenden. — 2. Es ist eine genügende Menge freier Essigsäure nöthig (50 Proc.), um das Nitrosonaphtol wirksam zu erhalten. — 3. Die Fällung ist heiss, bei 0,95°, vorzunehmen. — 4. Um das Antimon in Lösung zu erhalten, hat man 10 bis 15 cc Weinsäurelösung hinzuzusetzen. — 5. Das Auswaschen geschieht mit nicht zuviel heissem Wasser, dem man reichlich Weinsäure und ein paar Tropfen Salzsäure beizugeben hat, dann mit Wasser allein. — 6. Beim Auswaschen ist es vorthailhaft, den Niederschlag an der Wand des Filtrums hinaufzuspülen, da dann die Veraschung im Tiegel leichter vor sich geht, als wenn das Ganze zusammengeballt ist. — 7. Der Rückstand wird in feuchtem Zustande in den Tiegel gebracht, zuerst unter Luftabschluss zersetzt, dann unter Luftzutritt geglüht.

Arsen. Eine neutrale Lösung von Natriumarsenat wurde mit einer Lösung von Nitrosonaphtol in heisser 50proc. Essigsäure versetzt. In dem nach dem Erkalten entstehenden gelbbraunen geringen Niederschlage liess die Marsh'sche Arsenprobe eine leichte Reaction auf Arsen erkennen. Die Reaction blieb aus, wenn man zu der Lösung des Natriumarsenats einige Tropfen Salzsäure hinzufügte. Eine salzsaure Lösung von Arsentrionyd zeigte, wenn heisses Nitrosonaphtol in essigsaurer Lösung hinzugesetzt wurde, auch keinen charakteristischen Niederschlag ausser dem sich etwa in der Kälte

ausscheidenden Nitrosonaphtol. Es wurden nun, da mittels Nitrosonaphtols kein Niederschlag von Arsen zu erzielen war, Versuche angestellt, mittels dieses Körpers Kupfer, Eisen oder Kobalt bei Gegenwart von arseniger Säure oder Arsensäure zu fällen. Die Fällung ging stets glatt von statten, und in den von den verschiedensten Versuchen gesammelten Rückständen war mit Hülfe der Marsh'schen Methode keinerlei Arsen nachzuweisen. Die Trennung des Kupfers, Kobalts oder Eisens vom Arsen ist nun in ganz analoger Weise auszuführen wie die vom Antimon. Die das betreffende Metall neben Arsen enthaltende Lösung ist mit Salzsäure anzusäuern³⁾, das Metall, oder wenn mehrere vorhanden sind, die Metalle, in ihrer Gesammtheit durch eine essigsäure Lösung von Nitrosonaphtol zu fällen, nachdem man vorher 10 bis 20 cc Essigsäure hinzugefügt, der Niederschlag mit heissem Wasser, dem man 2 bis 5 cc Salzsäure (1,12 spec. G.) beigegeben, sodann mit heissem Wasser allein auszuwaschen und der noch feuchte Niederschlag im Platintiegel zu glühen. In dem Filtrat zeigt sich bei längerem Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff ein Niederschlag von Arsentrisulfid bezugsweise Arsenpentasulfid. Die Fällung ist trotz des gegenwärtigen Nitrosonaphtols eine vollständige, denn nachdem der Niederschlag abfiltrirt worden, war in dem Filtrat kein Arsen mehr nachzuweisen. Das Arsen als Sulfid zu bestimmen, ist in dieser Form jedoch nicht angängig, da das mit ausgeschiedene Nitrosonaphtol störend ist. Um daher das Arsen im Filtrat zu bestimmen, ist am besten folgender Weg einzuschlagen, der sich als zuverlässig erwies. Falls Arsentrionyd in Lösung, oxydire man dasselbe durch Kalichlorat unter Hinzufügen von Salzsäure, wobei sich das in Lösung befindliche und ausgeschiedene Nitrosonaphtol zersetzt, so dass die Flüssigkeit klar erscheint. Die klare Lösung versetze man mit überschüssigem Ammoniak, dann mit Magnesiamischung und bestimme in bekannter Weise das Arsen als arsensaures Ammonmagnesium oder besser als pyroarsensaures Magnesium.

Auf die Thatsache, dass Kupfer, Kobalt und Eisen durch Nitrosonaphtol gefällt werden, während Arsen und Antimon in Lösung bleiben, gründet sich eine bequeme Trennungsmethode dieser fünf Metalle untereinander. Die bisher vorgeschlagenen Wege zeigen mannigfache Übelstände und Schwierigkeiten. Namentlich hat es schwer gehalten, das Kupfer bei Gegenwart von Arsen

³⁾ Mengenverhältnisse genau wie oben.

und Antimon quantitativ zu bestimmen. Die vielfach gebräuchliche von Classen angegebene Oxalsäuremethode hat den Nachtheil, dass sie sehr zeitraubend ist und eine Reihe von Operationen nacheinander bedingt, die keineswegs für die Genauigkeit des endlich gefundenen Resultates Garantie leisten. Dieselbe schreibt auch einen verschiedenen Gang der Analyse vor, je nachdem mehr oder weniger Antimon zugegen ist, was doch zuvor ermittelt werden müsste. Falls wenig Antimon vorhanden, ist die salpetersaure Lösung zur Trockne einzudampfen und mit Kaliumoxalat zu versetzen, nun zu filtriren und der Rückstand auszuwaschen. Nachdem dann das Filtrat eingeeengt, wobei fast die ganze Menge des Kupfers als Kaliumkupferoxalat in blauen Nadeln auskrystallisirt, fügt man Essigsäure hinzu und lässt längere Zeit stehen. Darauf filtrirt man, wäscht den Niederschlag mit Essigsäure, Alkohol und Wasser aus, trocknet, glüht schwach im Platintiegel, löst den Rückstand in Schwefelsäure und fällt nun endlich aus dieser Lösung das Kupfer elektrolytisch. Ist neben Arsen Antimon in erheblicher Menge vorhanden, so ist die Bestimmung noch umständlicher. In diesem Falle ist die Substanz erst mit etwa der vierfachen Menge Chlorammonium zu mischen und ganz schwach (was grösste Aufmerksamkeit erfordert) im Platintiegel zu erhitzen. Hierdurch wird fast die ganze Menge von Arsen und Antimon verflüchtigt, sodass also zur Bestimmung dieser beiden Metalle ein neues Quantum der Substanz erforderlich wird, und in dem Rückstande erst kann die Kupferbestimmung in der eben angegebenen Weise vorgenommen werden. — Die Bestimmung des Kupfers neben Antimon und Arsen auf elektrolytischem Wege herbeizuführen, ein Verfahren, welches in vielen Bergwerken in Gebrauch ist, hat den grossen Übelstand, dass sich der Kupferbeschlag mit einem braunschwarzen Überzug bezieht, was die Genauigkeit des Resultates natürlich beeinträchtigt. Sind die den schwarzen Anflug bedingenden Elemente in geringerer Menge vorhanden, so müssen sie erst verflüchtigt werden, indem man den den schwarzen Anflug enthaltenden Platinmantel abspritzt, ihn dann trocknet und in der Flamme glüht. Arsen und Antimon verflüchtigen sich dann, was also auch zur Bestimmung dieser Metalle eine neue Abwägung erfordert, und das Kupfer geht in Oxydul über. Nun ist der Platinmantel in ein Kupferglas zu hängen, ein grösserer gewogener Mantel darüber zu hängen, letzterer mit dem negativen, ersterer mit dem positiven Pol der Batterie zu verbinden,

mittels Salpetersäure eine Lösung der Oxyde vorzunehmen und nun endlich das Kupfer in seiner Gesamtheit elektrolytisch zu fällen. Sind Arsen und Antimon in erheblicher Menge zugegen, so ist die Bestimmung des Kupfers noch schwieriger.

Bei der Trennung des Kupfers von Antimon und Arsen mittels Nitroso-naphthols verfährt man nun einfach so, dass man das Kupfer erst heraus schafft, worauf sich im Filtrate leicht Arsen und Antimon nach der Bunsen'schen Methode nach Zersetzung des ausgeschiedenen Nitrosonaphthols trennen und einzeln auf die oben angegebene Weise bestimmen lassen. Ist auch Kobalt vorhanden, so sind Kupfer und Kobalt durch Nitrosonaphthol zugleich zu fällen, die Summe der Oxyde ist dann zu wägen, worauf dieselben in Salzsäure aufzulösen sind. Bestimmt man nun das Kupfer als Sulfid, so folgt der Gehalt an Kobalt aus der Differenz.

Eine bequeme Methode ist auch die Trennung des Eisens von Antimon und Arsen oder von beiden zugleich, was namentlich dann, wenn auch Kupfer zugegen, mit Schwierigkeiten verknüpft zu sein pflegt. In der Regel verfährt man so, dass man die das Kupfer, Antimon, Arsen und Eisen enthaltende Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, wodurch die ersten drei Metalle als Schwefelmetalle ausgefällt werden. Nachdem man dieselben abfiltrirt, übergiesst man den Rückstand mit Schwefelnatrium, wodurch Arsen und Antimon in Lösung gebracht werden. Die in Schwefelnatrium gelösten Sulfide sind nun durch Versetzen mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction als solche wieder auszuschcheiden, nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes, was längere Zeit in Anspruch nimmt, zu filtriren und auszuwaschen. Zur Trennung sind sie wiederum zu lösen, einzudampfen und mit Weinsäure zu versetzen, so dass mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Bei einer ungenügenden Menge von Weinsäure muss der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag, nachdem man die klare Flüssigkeit abgegossen, in einem Überschuss dieser Säure gelöst werden. Nun erst kann man das Arsen nach Versetzen der Flüssigkeit mit einem Überschuss von Ammoniak durch Chlormagnesium fällen, worauf das Antimon als Schwefelantimon zu bestimmen ist. Auch das früher von Schwefelantimon und Schwefelarsen getrennte Kupfer ist wiederum mit Schwefelwasserstoff zu fällen, während das vorher nicht durch Schwefelwasserstoff gefällte Eisen durch Ammoniak zu fällen ist, nachdem man zuvor den Schwefelwasserstoff zu vertreiben und das Oxydul in das Oxyd überzuführen

hat. Diese Operationen nehmen sehr viel Zeit in Anspruch und die Trennung mittels Nitrosonaphtols dürfte vorzuziehen sein, weil sie nicht so häufige Fällungen und Auflösungen bedingt, weshalb sie auch schneller und sicherer zum Ziele führt. Danach sind Kupfer und Eisen zusammen zu fällen durch Nitrosonaphtol und abzufiltriren. Während dann in dem Filtrate nach Zerstörung des Nitrosonaphtols Arsen und Antimon auf bekannte Weise getrennt und bestimmt werden können, ist der Gesamtrückstand des Kupfers und Eisens nach dem Glühen im Platintiegel zu wägen, dann in Salzsäure aufzulösen und Kupfer als Schwefelkupfer zu bestimmen. Die Differenz gibt dann den Gehalt an Eisen an. Über die störenden Einflüsse von Zinn, Wismut, Silber, Wolfram, Molybdän vergl. meine Dissertation.

Nach den Untersuchungen über das Verhalten des Nitrosonaphtols zu den am häufigsten vorkommenden Metallen ist für analytische Zwecke über den Gebrauch des Nitrosonaphtols Folgendes festzustellen:

1. Es werden durch Nitrosonaphtol einzeln oder in ihrer Gesamtheit gefällt quantitativ: Kobalt, Kupfer, Eisen.
2. Es bleiben in Lösung: Quecksilber, Nickel, Chrom, Mangan, Blei, Zink, Aluminium, Cadmium, Magnesium, Calcium, Beryllium, Antimon, Arsen.
3. Es fallen zum Theil aus und wirken bei Fällungen mittels Nitrosonaphtols störend: Silber, Zinn, Wismuth; dieselben sind daher vorher bei Seite zu schaffen als Chlorsilber, Zinnoxid und Wismuthoxychlorid.
4. Ebenso ist bei Fällungen des Eisens die Phosphorsäure, bei Fällung des Eisens, Kobalts und Kupfers auch Wolframsäure und Molybdänsäure hinderlich.

Zur Verbesserung der Arbeitsweise beim Gebrauche des einfachen Engler'schen Viscosimeters.

Von

Richard Kissling.

Vor einiger Zeit habe ich eine einfache Arbeitsweise bei der Benutzung des gewöhnlichen Engler'schen Viscosimeters angegeben (d. Z. 1894 S. 642). Dieses Verfahren ist aber, wie sich bei den tagtäglich ausgeführten Viscositätsbestimmungen gezeigt hat, noch verbesserungsbedürftig und auch verbesserungsfähig; ich glaube daher, die so ver-

besserte Arbeitsweise zur Kenntniss der Fachgenossen bringen und für alle diejenigen Fälle empfehlen zu sollen, bei denen besonders hohe Ansprüche an die Genauigkeit der Methode nicht gestellt zu werden brauchen. Bei einiger Übung lassen sich Abweichungen vom Mittel, die mehr als 2 Proc. betragen, recht wohl vermeiden, so dass also die bei der wiederholten Prüfung eines Öles gefundene längste Auslaufdauer höchstens 1020, die kürzeste mindestens 980 Sekunden beträgt, wenn die mittlere Auslaufdauer zu 1000 Sekunden bestimmt worden ist.

Für die gewöhnlichen Lagerschmieröle habe ich als Versuchstemperatur 25°, für Cylinderöle eine solche von 70° beibehalten. Die als nothwendig erkannten Änderungen erstrecken sich auf die Erzielung möglicher Gleichmässigkeit bei der Erwärmung der zu prüfenden Öle. Soll nämlich das im Viscosimetergefäss befindliche kältere oder wärmere Öl auf die Versuchstemperatur gebracht werden, so kann der Forderung, dass sämtliche Öltheilchen gleichzeitig die gleiche Temperatur besitzen, nur dadurch genügt werden, dass man für eine fortwährende Mischung der Öltheilchen sorgt, also das Öl unausgesetzt oder doch häufig umrührt. Und ebenso wie das Öl im inneren müsste auch das Wasser im äusseren Behälter in mischender Bewegung erhalten werden. Das ist aber eine ziemlich unbequeme und umständliche Operation, die mit Vortheil durch die im Nachstehenden beschriebene Arbeitsweise ersetzt werden kann.

Man bringt das betreffende Öl in einen etwa 500 cc fassenden Erlenmeyer-Kolben, stellt ein Thermometer hinein und erwärmt (bei Lagerschmieröl) auf 26 bis 27° oder (bei Cylinderöl) auf 75 bis 80°. Das Öl wird nun durch ruhiges kreisendes Schwenken des Kolbens in langsamer Bewegung erhalten (natürlich braucht dies anfänglich nicht ununterbrochen zu geschehen), bis die Temperatur auf 25,3° (im ersteren Falle) oder auf 72° (im letzteren Falle) gesunken ist. Hierauf bringt man in den äusseren Behälter des Viscosimeters Wasser von 25,2°, bez. 76° und giesst dann schnell die Öle in den inneren Behälter, senkt das auf etwa 26 bez. 75° erwärmte Thermometer ein und entfernt den Verschlussstift, sobald beide Thermometer (das im Wasser und das im Öl befindliche) die Versuchs-Anfangstemperatur von 25 bez. 70° zeigen. Wie man sieht, ist es von Wichtigkeit, dass man das Wasser möglichst schnell auf die vorgeschriebene Temperatur von 25,3 bez. 76° zu bringen vermag. Dieser Forderung lässt sich am einfachsten dadurch genügen, dass man wär-