

Titrimetrische Zinkbestimmung durch Ferrocyankalium.

Von

Dr. L. L. De Koninck, und Dr. E. Prost,
ord. Professor I. Assistent für anal. Chemie
an der Universität Lüttich an derselben Universität.

I. Einleitung. Seitdem M. Schaffner i. J. 1856¹⁾ das Verfahren veröffentlicht hat, welches heute seinen Namen trägt, ist die titrimetrische Bestimmung des Zinks in seinen Erzen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, welche bezwecken, sei es das Verfahren, welches im Anfange viel zu wünschen übrig liess, zu vervollkommen oder neue zu entdecken. Dieses erklärt leicht die Bedeutung, welche sie mit gutem Recht beanspruchen darf, besonders für Zinkhüttenwerke. Von allen vorgeschlagenen Verfahren scheinen nur zwei im gewöhnlichen Gebrauch angenommen zu sein.

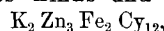
In Belgien, in Frankreich, in Deutschland und in allen anderen Ländern des Continents, ist, soviel wir wissen, das Verfahren mit Schwefelnatrium von Schaffner fast ausschliesslich im Gebrauch; es ist selbst das einzige in verschiedenen der neuesten englischen und französischen Werken²⁾ für die Bestimmung des Zinks beschriebene Verfahren; in Deutschland ist es gewiss das meist verbreitete; Coda³⁾ gibt es ausschliesslich an. In Amerika scheint es anders zu sein; nach einem Berichte der wissenschaftlichen Gesellschaft von Colorado⁴⁾, erstattet durch ein Comité, welches hauptsächlich beauftragt war, Gleichmässigkeit in den Methoden der Chemiker dieser Gegend einführen zu suchen, wäre das Verfahren von Galletti⁵⁾, verbessert durch Fahlberg⁶⁾, gegründet auf die Niederschlagung des Zinks durch Ferrocyankalium in Gegenwart von Säure, in diesem Erzdistrict allein verwendet oder wenigstens im Allgemeinen vorgezogen, da es das einzige ist, welches durch die in Rath genommenen Chemiker angegeben ist. Es ist auch dasjenige, welches von G. L. Dougherty in einer Schrift über Erzanalysen angegeben ist⁷⁾ (d. Z. 1890, 306).

Die Verfahren von Schaffner und Galletti sind die einzigen, welche man in allen wichtigen Handbüchern der letzten

Jahre⁸⁾ findet; es sind auch die einzigen, welche nach M. Bragard verdienen, in seiner Arbeit⁹⁾ über die Zinkbestimmung eine gründliche Betrachtung zu erfahren, sowie die einzigen, mit denen sich Bein¹⁰⁾ beschäftigt.

Das Verfahren mit Schwefelkalium von Schaffner ist besonders bearbeitet; man findet eine vollständige Beschreibung in verschiedenen Werken. Man ist im Allgemeinen einig über die Arbeitsweise und besonders über die Anwendung von Polkapapier als Indicator.

Beim Verfahren mit Ferrocyanür sind die verschiedenen Autoren, welche hierüber geschrieben haben, nicht einmal einig über die Formel der Reaction, welche die Grundlage des Verfahrens bildet. Nach Einigen soll der erhaltene Niederschlag Ferrocyanzink sein, $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$; nach Anderen wäre er das schon lange von Mosander beschriebene¹¹⁾ Ferrocyanür des Zinks und Kaliums,



nach Anderen noch entspräche die Zusammensetzung des Niederschlages¹²⁾ der Formel $\text{K}_{16}\text{Zn}_{20}(\text{Fe}_2\text{Cy}_{12})_7$ oder würde selbst mehr oder weniger unbestimmt sein, denn ungeachtet der grossen Reinheit, in welchem man Ferrocyankalium erhalten kann, und der fast vollständigen Unveränderlichkeit dieses Reagens empfehlen sie, versuchsweise das Verhältniss zwischen diesem Salz und der Quantität des gefällten Zinks zu bestimmen. Dieses Verhältniss wäre nicht so einfach, als es die Formeln anzeigen, durch welche man gewöhnlich die Reaction ausdrückt¹³⁾.

Nach der Beschreibung, welche die verschiedenen Autoren des Verfahrens angeben, scheint dessen Ausführung ausserordentlich einfach zu sein, während es durchaus nicht das gleiche ist für das Verfahren von Schaffner. Warum ist letzteres in unseren Laboratorien auf dem Continent vorgezogen? Ist dieser Vorzug verdient oder nur Ergebniss des Schlendrians? Es ist das was wir haben untersuchen wollen! Einer von uns hat, durch seine frühere Stellung, eine grosse Erfahrung über das Verfahren mit Schwefelnatrium; wir werden uns also in richtiger Kenntniss äussern können, nachdem wir die Resultate unserer gründlichen Untersuchung des Verfahrens mit Ferrocyankaliums werden dargelegt haben.

¹⁾ Dingler 140, 114 und 143, 263. J. de pharm. [3] 29, 205 und 31, 70.

²⁾ Riche und Gelis, Silva, Halphen, Clowes und Coleman.

³⁾ Oest. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1890, 123.

⁴⁾ Chem. N. 67, 5 und 17 (1893).

⁵⁾ Mém. prés. à l'Acad. roy. des scienc. de Turin; Bull. Soc. chim. 2, 83 (1864).

⁶⁾ Zft. f. anal. Ch. (1874), 379.

⁷⁾ D. Z. 1890, 306; Eng. and min. J. 1890, 178.

⁸⁾ Kerl, Balling, Post, Böckmann u. s. w.

⁹⁾ Inaug.-Diss., Berlin 1887; Berg- u. Hüttn.-Ztg. 1887, 100.

¹⁰⁾ Rep. d. anal. Ch. 6, 275 (1886).

¹¹⁾ Handwörterbuch der Chemie 1848, 86.

¹²⁾ Zulkowski, Dingler 249, 175 (1883).

¹³⁾ Mohr sagt: Die Zersetzung geht nicht im System (Normalsystem) vor sich. (Mohr-Classen 1886, 459.)

Man hat vorgeschlagen, zur titrimetrischen Zinkbestimmung die Fällung durch das Ferrocyanür unter 3 verschiedenen Bedingungen anzuwenden:

1. in saurer Lösung (Galletti),
2. in ammoniakalischer Lösung (A. Renard),
3. in ammoniakalischer Weinsäurelösung (Giudice).

Wir beschränken uns heute auf das Studium des Galletti-Verfahrens, das älteste und verbreitetste der drei.

II. Geschichtliches. Galletti hat i. J. 1864 zum ersten Male¹⁴⁾ das Verfahren der Zinkbestimmung durch Ferrocyanür beschrieben, dessen Prinzip er bei Gelegenheit der Veröffentlichung eines ähnlichen Verfahrens, zur Kupferbestimmung¹⁵⁾ einige Jahre vorher angegeben hatte.

Nachdem er das Eisen durch Ammoniak getrennt hatte, machte er das Filtrat sauer durch Essigsäure, erhitzte gegen 40° und liess die Ferrocyanürlösung dazu fliessen. Er erkannte das Ende des Versuches am milchartigen Aussehen, welches die Mischung im Augenblick annimmt, wo das Reagens anfängt vorzuherrschen. Der empfohlene Titer für die Flüssigkeit ist $T_{Zn} = 0,010$ g. Der Verfasser gibt keine Zahlen zur Stütze seines Verfahrens an; er scheint mit demselben zufrieden zu sein, es ist indessen unmöglich, dass es unter dieser ursprünglichen Form Resultate von annehmbarer Genauigkeit verschaffen kann. Galletti nimmt an, dass der Niederschlag einfaches Ferrocyanzink ist; er schreibt den Unreinigkeiten des angewendeten Reagens den Umstand zu, dass die Resultate nicht mit der theoretischen Berechnung übereinstimmen. Er empfiehlt, nicht mit einer Mineralsäure anzusäuern, da ein Überschuss die Reaction theilweise aufheben könnte, was man merkt, wie er¹⁶⁾ sagt, an der gelben Farbe der Flüssigkeit, welche Farbe von Ferrocyanalkalium herrührt, welches nicht in Reaction getreten ist. Diese Färbung entsteht in der That, aber Galletti hat sich geirrt über die Ursache; wir werden sehen, wodurch sie entsteht und das Mittel, sie zu verhindern.

In einer neuen Notiz¹⁷⁾ kommt derselbe Autor auf die Anwendung seines Verfahrens zurück bei der Probe der Erze, um die Be-

reitung der Zinklösung etwas zu verbessern, aber die Bestimmung des Zinks macht sich immer auf die gleiche Art.

Die Gegenwart des Bleies ist ohne Einwirkung; Mangan wird ausgeschieden, indem man Brom zur ammoniakalischen Lösung hinzufügt und dann 24 Stunden der Luft aussetzt. Wir werden den Einfluss dieser Anwendung des Broms und die Vorsichtsmaassregeln, welche diese verlangt, sehen.

Nach Galletti könnte man, ohne vorherige Ausscheidung des Niederschlages von Eisenhydrat titrieren.

Im Jahre 1874 veröffentlichte C. Fahlberg¹⁸⁾ als neu, ohne Galletti zu nennen, das Verfahren mit Ferrocyanür; sein Verfahren unterscheidet sich von demjenigen des Vorgenannten dadurch, dass der Niederschlag sich bildet in salzsaurer Lösung und überhaupt durch das angewandte Mittel das Ende der Probe zu erkennen. Fahlberg benutzt hierzu, indem er denselben umkehrt, die vorher bei der Titrirung der Phosphorsäure durch Uranlösung angewandten Mittel, indem er mit Urannitrat tüpfelt, um durch die braune Färbung, welche sich zeigt bei der Berührung mit einem Tropfen der Mischung, den Augenblick zu erkennen, wo das Ferrocyanalkalium anfängt vorzuherrschen. Nach diesem Verfahren — was aber unrichtig ist — soll die Gegenwart des Mangans ohne Einfluss sein, wenn die Lösung sauer genug ist. In jedem Versuch soll die Lösung angesäuert werden durch 10 bis 15 cc Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht (23,82 Proc. HCl) = 2,4 bis 4,0 g HCl. Dies ist zu viel.

Fahlberg empfiehlt wie Galletti, die Ferrocyanlösung zu dem $T_{Zn} = 0,01$ g zu bereiten und den Titer mit einer reinen salzsäuren Zinklösung zu bestimmen, zu der man 5 Th. Chlorammonium auf 1 Th. Zink zusetzt, um möglichst feine Flocken zu erhalten, die sich, ohne Ferrocyanalkalium einzuschliessen, schnell zu Boden setzen¹⁹⁾. Fahlberg bezeichnet immer den Niederschlag als Ferrocyanzink und scheint also zu glauben, das er wirklich solcher ist. Um das Zink in einem Erze zu bestimmen, löst er es auf in Königswasser, worin Salzsäure vorherrscht, fällt das Kupfer u. s. w. durch Schwefelwasserstoff, oxydirt die Eisensalze durch Salpetersäure, fällt durch Ammoniak im Überschuss und filtrirt. Das ammoniakalische Filtrat wird angesäuert durch Salzsäure in dem angegebenen Verhältniss, dann lässt man nach und nach eine titrirte Flüssigkeit von Ferrocyanür ein-

¹⁴⁾ Mém. présenté à l'Accad. roy. des scienc. de Turin 1864; Bull. Soc. chim. 2, 83 (1864).

¹⁵⁾ Mém. présenté à l'Acad. roy. des scienc. de Turin 1856.

¹⁶⁾ Mémoire cité, traduction française, Liège 1865, S. 8 en note.

¹⁷⁾ Mémoire publié en italien, Gênes 1868; Zft. f. anal. Ch. 1869, 135.

Ch. 96.

¹⁸⁾ Zft. f. anal. Ch. 1874, 379.

¹⁹⁾ a. a. O. S. 380.

fließen, bis die Tüpfelprobe mit Urannitrat das Ende der Operation anzeigt. Wir werden sehen, dass diese Art der beschriebenen Operation verschiedene Quellen von Irrthümern enthält, welche der Autor nicht entdeckt hat. Deshalb ist nicht zu bewundern, dass die veröffentlichten mit 11,3 bis 23 proc. Erze aus dem Harz erhaltenen Resultate mangelhaft sind; mit den gravimetrisch erhaltenen verglichen, zeigen sie Unterschiede, welche 0,49 Proc. zu wenig über 19,77 Proc. und 0,33 Proc. über 3,57 Proc. erreichen; es ist weit von der Genauigkeit, welche man verlangen kann und die man durch das Schaffner-Verfahren erreichen kann.

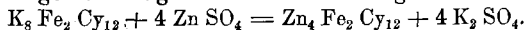
In demselben Jahr 1874 veröffentlichte Galletti²⁰⁾ eine 3. Ausgabe seiner Schrift; die einzige angegebene Änderung bezieht sich auf das Verhältniss des Ammoniaks und der Essigsäure, welche man anzuwenden hat, wenn man das Zink titriren will, ohne vorher den Eisenniederschlag zu entfernen. Der Autor gibt wieder keine Resultate an, welche erlauben würden, die Genauigkeit seines Verfahrens zu schätzen.

F. Maxwell Lyte²¹⁾ schlägt seinerseits die Anwendung von Ferrocyanür zur Bestimmung des Zinks vor. Wir besitzen nicht die Originalarbeit, welche nach H. Fresenius²²⁾ nichts Besonderes bietet.

R. W. Mahon²³⁾ theilt nicht die Ansicht der Autoren, welche der Gegenwart des Mangans keinen Einfluss zuschreiben; nach ihm würde ein besonderer Überschuss von Salzsäure nicht verhindern, das Ferrocyanmangan zu fällen. Er schlägt vor, um die Lösung von Mangan zu befreien, das Zink mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Essigsäure zu fällen, den Niederschlag zu sammeln und in Salzsäure aufzulösen. Das ist sehr unpraktisch. Da die Originalarbeit uns fehlt, wollen wir weiter nicht darauf eingehen.

Bei Gelegenheit der Anwendung einer Zinklösung zur titrimetrischen Bestimmung der Ferrocyanalkalien hat K. Zulkowski, welcher ebenso wie Fahlberg die Arbeiten seiner Vorgänger ignorirt zu haben scheint, die Wirkung des Ferrocyanürs auf die Zinksalze bearbeitet und sich nebenbei mit der Zinkbestimmung beschäftigt²⁴⁾. Indem er Gebrauch macht von einer normalen Ferrocyanürlösung (105,5 g im Liter) und einer halbnormalen von reinem Zinkkaliumsulfate,

K_2SO_4 , $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ (442,57; 110,82 g im Liter), erkennt dieser Autor leicht, dass die Reaction zwischen dem Zinksalz und dem Ferrocyanür nicht so einfach ist, als die allgemein zugelassene Formel angibt:

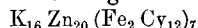


In der That, als er die Ferrocyanlösung in einem gemessenen, mit Schwefelsäure angesäuerten Volum der Zinklösung fließen liess, constatirte er, dass für 25 cc der letzten, waren nicht 12,5 cc, sondern 17,75 bis 19,5 cc nöthig, je nach der Acidität und der Concentration der Mischung.

Bei zunehmender Säuerung vermindert sich das Volumen des Ferrocyanürs; es vermindert sich auch mit der Verdünnung der Zinklösung. Endlich würde es auch nicht gleichgiltig sein, zum Ansäuern verdünnte oder concentrirte Säure anzuwenden. Wohl verstanden, das Gewicht der reinen Säure müsste in beiden Fällen das gleiche sein.

Nach Zulkowski ist es gleichgiltig, ob man die Zinklösung in das Ferrocyanür einlaufen lässt oder umgekehrt. Das Verhältniss zwischen den Mengen der beiden reagirenden Stoffe ist in beiden Fällen gleich.

Wenn man die Zinklösung kocht und gleich darauf titirt, während sie noch warm ist, würde man gleichmässige Resultate erhalten, unabhängig von der Acidität, und der Niederschlag, welcher dann pulverartig ist, anstatt gallertartig zu sein²⁵⁾, würde eine beständige Zusammensetzung haben. Zulkowski erkennt das Ende seiner Versuche in der Bildung von Berlinerblau durch Berührung eines Tropfens der Mischung und eines Tropfens von Eisenchlorid. Das Verschwinden dieser Reaction ist schwerer zu erkennen als sein Erscheinen; der Autor empfiehlt desshalb, das Ferrocyanür in die Zinklösung laufen zu lassen, anstatt umgekehrt zu handeln. Indem er, vom Überschusse an Reagens, welcher nöthig ist um das Ende der Titration anzuzeigen, Rechnung trägt, gibt Zulkowski dem in der Wärme erhaltenen Niederschlag die Formel



und die Formel $K_{16}Zn_{12}(Fe_2Cy_{12})_5$ demjenigen in der Kälte in Anwesenheit eines Überschusses an Ferrocyanalkalium erhaltenen.

Diese verwickelten Formeln scheinen unwahrscheinlich; wir werden in der That sehen, dass sie falsch sind²⁶⁾.

²⁵⁾ Wir werden sehen, dass diese Umwandlung eine grosse Bedeutung hat.

²⁶⁾ Der Autor macht ohne Zweifel bei der letzten Formel einen Irrthum in seinen Berechnungen; die Reaction in Gegenwart eines Überschusses des Ferrocyanürs ist sehr schärf, und das atomistische Verhältniss zwischen dem Kalium und dem Zink ist 2:3, sei 8:12 und nicht 16:12.

²⁰⁾ Modificazioni ai metodi di determinazione etc.; Genua 1874; Zft. f. anal. Ch. 1875, 189.

²¹⁾ Chem. News 1875, 31, 222.

²²⁾ Zft. f. anal. Ch. 1875, 343.

²³⁾ Amer. chem. J., 1882, 4, 53.

²⁴⁾ Dingler 1883, 249, 175.

Wir wollen noch eine Notiz des G. S. Stone²⁷⁾ anführen, von dem das Original uns fehlt, und welche wenig Bedeutung zu haben scheint. Der Autor will Zink und Mangan gleichzeitig mit Ferrocyankalium bestimmen, indem er salpetersaures Kobalt als Indicator anwendet und erhält das Zink durch den Unterschied, nachdem Mangan bestimmt ist, andertheils vermittels des Permanganats. Der Verfasser scheint, wie andere, dasjenige zu ignoriren, welches vor ihm gemacht ist.

Ausser den hier beschriebenen Arbeiten kann man noch einige Notizen anführen, in welchen man allein eine Schätzung der Methode findet.

F. Regelsberger²⁸⁾ bezeichnet bei Gelegenheit der Analysen der Aluminiumlegierungen die Zinkbestimmung durch Ferrocyanür als sehr schnell und genau genug. Wir werden hier an die oben beschriebenen Arbeiten von Bein und Bragard erinnern. Der erstere, welchem offenbar die nöthige Erfahrung fehlt, um die titrimetrischen Verfahren nach ihrem rechten Werth zu schätzen, sagt weder von dem Verfahren des Schaffner noch von dem des Galletti und Fahlberg viel; er zieht ihnen die gravimetrischen Verfahren vor. Bragard²⁹⁾ schreibt dem Niederschlag des Ferrocyanürs die Zusammensetzung zu, welche übereinstimmt mit der Formel $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$, sobald die Reaction beendet ist; in dieser Hinsicht hat er Recht, wie wir sehen werden; wann das Zink im Überschuss ist wäre die Zusammensetzung repräsentirt durch die Formel $K_4Zn_{10}(Fe_2Cy_{12})_3$, hier hat er Unrecht. Nach dem Autor sollte der Niederschlag mit dem als Indicator gebrauchten Urannitrat reagiren; deshalb bringt er ein Stück Filtrirpapier zwischen den Glasstab, welcher den Tropfen trägt, und ein zweites Blatt, welches getränkt ist mit Uransalz, und er sieht den Versuch nicht als beendet an, wenn sich nicht eine bemerkenswerthe Färbung auf diesem zweiten Papier zeigt. Indem er auf diese Weise das Verfahren unnütz complicirt, hebt er, nach unserer Ansicht viel von der Empfindlichkeit des Indicators auf, sodass die Genauigkeit des Verfahrens nach ihm nur 0,5 Proc. erreicht.

Die Acidität der Flüssigkeit wirkt nach ihm auf das Resultat, aber weder die Verdünnung noch die Gegenwart des Ammoniaks; er will jedenfalls sagen des Ammoniaksalzes. Um unsere Anweisungen über in periodischen Publicationen erschienenen Arbeiten, erinnern

wir noch an den im Anfange dieser Arbeit citirten Bericht, welcher der Gesellschaft von Colorado gemacht worden war. Diese Gesellschaft hat an verschiedene Chemiker 5 Erzproben gesandt, welche sorgfältig präparirt und mit den grössten Vorsichtsmaassregeln analysirt waren. Alle haben das Zink bestimmt, indem sie dasselbe titrirt in saurer Flüssigkeit durch Ferrocyankalium mit Uransalz als Indicator. Die Resultate waren folgende:

No.	A	B	C	D	E	F	G ¹	G ²
1	15,31	15,39	15,66	15,08	14,62	³⁰⁾ 14,38	14,22	
2	24,34	24,53	24,23	23,80	22,00	23,62	22,95	23,11
3	10,76	10,83	11,88	10,69	10,50	11,07	8,58	9,20
4	6,42	6,58	8,73	6,85	6,30	6,89	5,24	5,64
5	16,14	16,46	15,86	15,90	15,37	16,08	13,40	12,84

Die genauen durch Wägen gefundenen Gehalte waren:

14,64 — 24,11 — 10,71 — 6,31 — 16,09.

Die Erze No. 1 und 2 enthielten, besonders No. 1, Cadmium in ansehnlicher Quantität welches die erhaltenen meist zu hohen Resultate erklärt, da die Chemiker nicht die Vorsicht angewendet, dieses Metall vorher auszuschneiden. Es ist zu bemerken, dass sie vom Schwefelwasserstoff keinen Gebrauch machen; wenn das Mineral Kupfer enthält, fällen sie dieses mit gekörntem Blei, mit welchem die saure Lösung geschüttelt wird.

Man kann aus dem Gange der Resultate folgern, dass das Verfahren fähig ist, genaue Bestimmungen zu liefern, aber es ist nöthig, dass es in bestimmter Weise und mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt wird.

Dieses ist auch der Schluss, welchen man aus einer Arbeit des B. C. Himmann³¹⁾ ziehen kann, welcher die geeignetsten Mittel behandelt, um die Gesamtmenge des Zinks eines Erzes in Lösung zu bringen um dasselbe durch Titiren mit Ferrocyanür zu bestimmen. Im Jahre 1875 hat F. Laur³²⁾ eine Übersicht über die hauptsächlichsten Verfahren der Zinkbestimmung in den Erzen gegeben, aber ohne Kritik. Das Verfahren mit Ferrocyanür ist da nach Galletti beschrieben; der Autor ignorirte die Anwendung des Uransalzes als Indicator, welches im Jahre vorher von Fahlberg vorgeschlagen war.

III. Die Reaction des Ferrocyankaliums mit den Zinksalzen in saurer

³⁰⁾ Mittel von 4 übereinstimmenden Versuchen No. 1 ist nicht analysirt gewesen.

³¹⁾ School of Mines Quart. 1893, No. 1; Chem. News 67, 30 (1893).

³²⁾ Bull. de la Soc. de l'ind. minér. [2] 4, 147 (1875).

²⁷⁾ J. of the amer. chem. Soc. 1895, 473 im Auszug in Bull. Soc. chim. [3] 1885, 14, 1082.

²⁸⁾ d. Zft. 1891, 475.

²⁹⁾ a. a. O.

Lösung. Wie man im Vorhergehenden gesehen hat, stimmen die Autoren wenig überein in der Zusammensetzung des Niederschlages, welcher sich in saurer Zinklösung durch Hinzufügen des Ferrocyankaliums bildet. Alle erkennen an, dass, wenn man Ferrocyanür in hinreichender Menge hinzufügt, damit dieses so weit vorherrscht, dass es durch ein Uransalz oder sonst anders erkennbar ist, bemerkenswerth mehr verbraucht wird, als theoretisch nothwendig ist, um einfaches Zinkferrocyanür, $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, hervorzubringen. Ungeachtet dessen schreiben gewisse Chemiker diese Formel dem Niederschlag zu und erklären durch die Gegenwart von Unreinigkeiten in den angewandten Producten die beobachteten Differenzen, obgleich sie bedeutend sind.

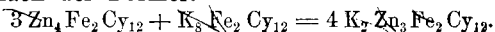
Die Autoren, welche die Ferrocyanüre bearbeitet haben, haben lange³³⁾ erkannt, dass der Zinkniederschlag, mit Ferrocyanalkaliumüberschuss erhalten, ein Doppelsalz ist: $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$; dieses hat verschiedene Analytiker nicht verhindert, ihm eine complicirtere Formel zuzuschreiben.

Diese Frage der Zusammensetzung des Niederschlages, resp. des Verhältnisses zwischen Zink und Ferrocyankalium war für uns von ganz besonderer Bedeutung; es war also wichtig dieselbe definitiv festzustellen. Unsere Versuche haben uns schnell über den streitigen Punkt aufgeklärt. Bei den ersten Titirungen, welche wir ausgeführt haben, um uns eine Idee zu bilden über den Werth des Verfahrens mit Ferrocyanür, wie es von den meisten Autoren beschrieben ist (direkte Titration in Salzsäure haltiger Lösung), haben wir eine halbnormale Lösung von Ferrocyanür³⁴⁾ einlaufen lassen in 25 cc einer ebenfalls halbnormalen Lösung von Zinkchlorür³⁵⁾, welche leicht mit Salzsäure gesäuert war, und verdünnt mit 150 cc Wasser und dabei constatirt dass, von 26 bis 28 cc an, man erhält indem man sogleich mit Uransalz³⁶⁾ probirt, eine braune, sichtbare Färbung, welche nicht stärker wird,

wenn man fortfährt, Ferrocyanür hinzuzufügen, ist um so weniger merklich, als man eine längere Zeit zwischen dem Hinzufügen der titrirten Flüssigkeit und dem Tüpfelversuch vergehen lässt, und verschwindet sogar, wenn diese Zeit lang genug ist; aber von 33,3 bis 33,5 cc an, gibt die Tüpfelprobe eine immermehr dunklere Farbe, und dieses trotz der, seit der Zufügung des Ferrocyanürs gelaufenen Zeit.

Dieses lässt sich auf verschiedene Arten erklären. Die wahrscheinlichste, welche wir zuerst angenommen haben ist folgende: Sobald man das Ferrocyanür in die Zinklösung giesst, bildet sich in erster Linie Ferrocyanürzink, $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, so lange das Zinksalz im Überschuss ist. Die Formel

$4\text{ZnCl}_2 + \text{K}_8\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} = 8\text{KCl} + \text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ würde dasjenige darstellen, welches sich in der ersten Phase der Reaction bildet, nämlich in unserem Versuch bis zum Hinzufügen von 25 cc Ferrocyanür. Indem man fortfährt, dieses Reagens hinzuzufügen, würde das Ferrocyankalium mehr oder weniger langsam mit dem Zinkpräcipitat reagiren, um doppeltes Ferrocyanür darzustellen, $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, nach der Formel:



Da diese Reaction nicht augenblicklich stattfindet, würde die Mischung im Anfange mit dem Urannitrat reagiren, was weder Ferrocyanzink noch das Doppelferrocyanür thut.

Gewisse Versuche, welche wir nächstens beschreiben werden, machen uns vielmehr glauben, dass sich von vornherein Doppelferrocyanür bildet; dieses, zuerst gallertartig, konnte in dieser Form mit dem Uransalz reagiren, soweit kein grosser Überschuss von Zink vorhanden ist; es erleidet aber eine moleculare Umsetzung welche sich offenbart durch den Übergang des gallertartigen, durchsichtigen in einem zusammenhängenden Zustande, welcher mehr oder weniger kreidig aussieht, ein Zustand, in welchem es nicht mehr mit dem Indicator reagirt. Vielleicht sind beide Erklärungen genau, es sei beide Phenomena finden gleichzeitig statt. Jedenfalls, soviel ist sicher: der Indicator zeigt nur dann definitiv und bestimmt an, wenn das angewendete Volumen an Ferrocyanür ziemlich genau der Bildung des Doppelsalzes entspricht und ausserdem reagirt weder das Doppelsalz noch das einfache Ferrocyanzink, wenn es sich überhaupt bildet, mit dem Uransalze, nach einer hinreichenden Digestion.

Es ist gleichfalls bestätigt, dass ein Überschuss von Kaliumferrocyanür sich nicht verbindet mit dem Doppelsalz $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, wenigstens bei den Bedingungen unserer Ver-

³³⁾ Mosander, Handw. d. reinen und angew. Chem. 1848, 86; F. Reindel, Dingler 190, 395 (1869); G. Wyrouboff, Ann. de Ch. et de Phys. [5] 8, 444 (1876).

³⁴⁾ Das Moleculargewicht von $\text{K}_8\text{Fe}_2\text{Cy}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist 843,52; das Normalgewicht ist dargestellt durch $\frac{1}{8}$ dieser Zahl und ist folglich 105,44 g. Unsere halbnormale Lösung ist hergestellt durch 52,72 g reines Salz im Liter.

³⁵⁾ Erhalten durch Auflösung von 16,2775 g reinem Zink in so wenig wie möglich Salzsäure und Verdünnen zum Liter.

³⁶⁾ Lösung von 1 Proc. krystallisirtem Urannitrat. Diese Lösung haben wir in allen unseren Versuchen gebraucht, nachdem wir constatirt hatten, dass diese Concentration die passendste war.

suche. Diese Versuche sind ausgeführt vermittels der halbnormalen Lösung des Zinkchlorürs und einer viertelnormalen Lösung für Zink³⁷⁾ des Ferrocyankaliums. In jedem Versuche haben wir 25 cc Zinklösung angewendet, verdünnt mit 100 cc Wasser und angesäuert mit Salzsäure.

A. Hinzugefügt 29 cc Ferrocyanür; das Zink ist also im Überschuss, selbst wenn man die Bildung von $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ annimmt, welche 37,5 cc verlangen würde. Der Niederschlag, zuerst sehr gallertartig, wird nach und nach weiss und flockig, er schrumpft zusammen und setzt sich in weniger als 15 Minuten vollständig nieder.

B. Hinzugefügt 38 cc Ferrocyanür, somit 0,5 cc mehr als die nöthige Menge, um das Zink vollständig als $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ niederzuschlagen. Der Niederschlag zeigt sich genau so wie in dem vorigen Versuch. In der durch Ruhe geklärten Flüssigkeit bewirkt ein neuer Zusatz von Ferrocyanür einen reichlichen Niederschlag, es blieb somit ziemlich viel Zink in der Lösung und folglich ist der ursprüngliche Niederschlag nicht ausschliesslich gebildet von $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, wenn er überhaupt diese Verbindung enthält.

Der im ersten Versuch A. erhaltene Niederschlag verhält sich ganz wie derjenige des zweiten; man muss daraus schliessen, dass es auch, trotz des grossen Überschusses von Chlorzink, nicht $\text{Zn}_4\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ ist.

C. Hinzugefügt schnell 50 cc Ferrocyanür, nämlich die theoretisch nöthige Menge, um alles Zink als $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ niederzuschlagen.

Diese Mischung unmittelbar versucht, gibt eine stark braune Färbung mit dem Urannitrat. Gleich darauf auf ein Filter gebracht, gibt das Gemisch zuerst ein vollständig klares Filtrat, welches keine Färbung mit dem Uran gibt, und ist also frei von Ferrocyanür. Nach einigen Augenblicken wird das Filtrat sehr trübe, nach und nach wird es aber wieder klar. Das Filtrat färbt zu keiner Zeit den Indicator.

Ein kleiner Theil dieser ursprünglichen nicht filtrirten Mischung bei Seite gesetzt, bleibt milchig und reagirt sehr schwach mit dem Uransalz.

D. Schnell hinzugefügt 50 cc Ferrocyanür und stark geschüttelt. Die Probe des Gemisches durch das Urannitrat hat gegeben:

unmittelbar	eine intensiv braunrothe Färbung
nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Minute	eine Kaffeemilch Färbung
- - 1 -	eine id. klare Färbung
- - $1\frac{1}{2}$ -	eine sehr schwache Reaction
- - 2 Minuten	keine Färbung.

Hinzugefügt noch 5 cc Ferrocyanür.

Die Mischung zeigt bei Prüfung mit Uran eine sehr intensive braune Färbung; der Tüpfelversuch, alle $\frac{1}{2}$ Stunde wiederholt, gibt dasselbe Resultat selbst nach 2 Stunden der Digestion.

E. Zu der, in einem Messkolben von 200 cc enthaltenen Zinklösung fügt man 25 cc Ferro-

cyanür hinzu, füllt mit Wasser bis zum Striche, schüttelt heftig und überlässt dann der Ruhe. Der Niederschlag beträgt sich wie in den Versuchen A. und B. Nach 3 Stunden Ruhe nimmt man 100 cc ab von der klaren Flüssigkeit, welche man mit Ferrocyanür kalt titirt, bis man eine leicht braune Färbung durch die Berührung mit Uran erhält, selbst wenn der Versuch nach einigen Minuten wiederholt wird. Angewendet sind 11,30 cc.

Mit 2 Tropfen Ferrocyanür mehr gibt der Versuch mit Uran eine deutliche Färbung, welche einen Überschuss des Reagens anzeigt.

Die Wichtigkeit dieses Versuches zur exakten Kenntniss der Reaction hat uns bestimmt, ihn unter etwas verschiedenen Bedingungen zu wiederholen.

F. Wir haben die gleiche halbnormale Zinklösung angewendet, aber eine Ferrocyanürlösung $\frac{1}{2}$ normale für Zink.

25 cc Chlorzink verdünnt mit 100 cc mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser sind in einen 200 cc-Messkolben eingeführt; man lässt 13 cc Ferrocyanür dazu laufen und füllt bis zur Marke mit Wasser.

Der sehr gallertartige Niederschlag bleibt so. Nach 48 Stunden hat er dasselbe Aussehen behalten und füllt ungefähr noch $\frac{2}{3}$ des ganzen Volumens aus; die überstehende Flüssigkeit ist vollkommen klar. Man filtrirt nun, um 100 cc klare Flüssigkeit zu erhalten (I).

Man nimmt den auf dem Filter gesammelten Theil des Niederschlages vollständig vom Filter ab, das Filter wird gewaschen und das Ganze vereinigt mit dem in dem Ballon gebliebenen Theil (II). Dieser Versuch ist doppelt ausgeführt.

I. Um die in (I) übriggebliebene Menge des Zinks zu bestimmen, fügt man 6 cc Ferrocyanür hinzu; nach 15 Minuten Digestion ist der Niederschlag weiss, undurchsichtig geworden; man constatirt mit Urannitrat die Gegenwart eines Reagensüberschusses, welchen man durch Zinkchlorür zurücktitirt. Halbnormal ZnCl_2 , gebraucht: 1,70 und 1,75 cc. Das Ende des Versuches zeigt sich mit der grössten Genauigkeit.

II. Zu der trüben Flüssigkeit (II) fügt man, beim ersten Versuche, nach und nach erst 6 cc, dann 2 cc und endlich 1 cc, im Ganzen 9 cc Ferrocyanür zu, so dass das Reagens vorherrschend ist. Bei der zweiten Operation fügt man auf einmal 9 cc Ferrocyanür hinzu.

Nach einiger Zeit der Digestion sind die Niederschläge weiss geworden, man titirt zurück durch halbnormal ZnCl_2 ; gebraucht: 1,25 und 1,35 cc.

Das Ende der Versuche äussert sich nicht mit sehr grosser Klarheit, was wir der verhältnissmässig grossen Quantität des Niederschlages zuschreiben.

Aus den Versuchen E und F folgt also, dass selbst in Gegenwart eines grossen Überschusses von Zinksalz (50 und 48 Proc.) der Niederschlag, hervorgebracht durch das Ferrocyanür, hauptsächlich gebildet ist aus Kalium-Zinkferrocyanür, aber dennoch Ferrocyanzink enthält, welches weiter reagirt mit

³⁷⁾ Wir bezeichnen normal für Zink eine Lösung, welche präcipitirt Volumen für Volumen eine normale Zinksalzlösung als $\text{K}_2\text{Zn}_3\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$.

dem Ferrocyankalium und dasselbe ziemlich schnell fixirt, so dass endlich $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ gebildet wird.

Wenn das Ferrocyanür in hinreichender Menge vorhanden ist oder besser noch wenn es im Überschuss ist, so ist der Niederschlag ausschliesslich aus der Verbindung $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ gebildet.

Diese Verbindung ist gallertartig im Augenblick ihrer Bildung und reagirt deutlich mit dem Uransalz, aber sie modificirt sich ziemlich schnell, verdichtet sich und reagirt bald nicht mehr mit dem letzteren.

Der Niederschlag, in Gegenwart eines Zinküberschusses gebildet, enthält eine gewisse Menge Ferrocyanzink; dieses scheint aus den letzten Versuchen zu folgen, da im Filtrat nur 90,4 — 71,7 — 70,8 Proc. der Zinkmenge gefunden worden sind, welche hätte übrig bleiben müssen, wenn der Niederschlag ausschliesslich aus $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ gebildet gewesen wäre. Gleichgiltig welches die Form sei, unter welcher der Zinküberschuss in der ursprünglichen Fällung vorhanden ist, reagirt es noch mit dem Kaliumferrocyanür, so dass man endlich $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ erhält, aber ohne Zweifel langsamer, als wenn es sich in der Lösung befunden hätte.

Wir haben als nöthig erachtet uns über diese Betrachtungen ausdehnen zu müssen da dieselben über das ganze Verfahren obwalten.

IV. Versuche nach der besten Form des Verfahrens. Es würde sich aus dem Vorhergesagten ergeben, dass die Reaction regelmässiger und der Termin derselben klarer gezeichnet sein sollen, wenn man so arbeitet, dass das Ferrocyanür immer soviel wie möglich im Überschuss in Rücksicht auf das Zink sei, d. h. wenn man die Zinklösung in das Ferrocyanür giesst, statt dieses in die Zinksalz enthaltende Flüssigkeit fliessen zu lassen, was Zulkowski³⁸⁾ schon erkannt hatte. Da es sich um die Zinkbestimmung handelt, kann man den Zweck entweder durch umgekehrte Titrirung erreichen, was nicht sehr praktisch ist, oder besser wendet man die Rücktitrirung an.

Ausserdem hat diese Arbeitsweise, in diesem Falle noch einen, von Mohr³⁹⁾ schon angegebenen Vortheil und zwar, dass man das Ende der Reaction an der fortschreitenden Abnahme der Intensität der durch den Indicator hervorgebrachten Färbung herannahen sieht, während in der directen Titrirung das Ende sich plötzlich zeigt, so

dass man es leicht übersieht. Aus diesen verschiedenen Gründen haben wir dem Zurücktitriren den Vorzug gegeben. Trotzdem haben wir constatiren wollen was die direkte Titrirung geben kann. Unsere, in dieser Richtung gemachten Versuche haben uns bald zu dem Schluss geführt, dass die Rücktitrirung viel vortheilhafter ist. Wir halten also für unnöthig dieselbe ausführlich zu beschreiben. Wir begnügen uns damit zu sagen, dass wenn man in der Kälte titrirt, zeigt sich sowohl in salzsaurer als in einer essigsauren Lösung das Ende des Versuches sehr schlecht; die Tüpfelprobe fällt verschieden aus, je nachdem man eine längere Zeit verstreichen lässt zwischen dem Zusatz der Flüssigkeit und der Tüpfelprobe. Wenn man mit der Bestimmung im Augenblick aufhört, wo das Urannitrat anfängt zu reagieren, erhält man im Allgemeinen nur ungenaue Resultate, veränderlich mit den Arbeitsbedingungen und dem Aussehen des Niederschlages. In der Wärme geht die moleculare Umwandlung desselben schneller und folglich ist die Reaction deutlicher. Wenn man langsam operirt, unter bestimmten Bedingungen und besonders in der Wärme, kann man Resultate erhalten, mit denen man zufrieden sein könnte, wenn man in der Rücktitrirung nicht ein Verfahren besässe, welches viel befriedigendere Resultate gibt.

Renard⁴⁰⁾ hat die Rücktitrirung des Ferrocyanürs durch das Permanganat in Vorschlag gebracht; aber dieser Weg verlangt die Abscheidung des Zinkniederschlages durch Filtration, da das Ferrocyanzink reagirt mit dem Permanganat. Wir haben die Versuche in dieser Richtung nicht verfolgt. Die Rücktitrirung vermittels einer Zinkchlorürlösung hat uns erlaubt, sowohl mit reinen Zinksalzlösungen als mit Erzen ganz befriedigende Resultate zu erhalten; wir sind also bei diesem Verfahren geblieben. Es bleibt uns übrig durch Versuche die günstigsten Bedingungen der Ausführung fest zu stellen.

Einfluss der Zeit. Es ist nicht gleichgültig, den Tüpfelversuch vermittels Urannitrat unmittelbar nach der Mischung des Zinksalzes und des Ferrocyanürs oder nach einigen Minuten auszuführen: es muss das Minimum der Zeit bestimmt werden, nach welcher man gewiss ist, ein zuverlässiges Resultat zu erhalten.

In den folgenden Versuchen haben wir jedes Mal 20 cc halbnormale $ZnCl_2$ in eine Mischung fliessen lassen, enthaltend 50 cc

³⁸⁾ a. a. O.

³⁹⁾ Mohr-Classen 1886, 458.

⁴⁰⁾ C. r. 67, 450 (1868).

viertelnormal (für Zink) Ferrocyannür, 10 cc Salzsäure 5 Mal normal, 50 cc Chlorammonium von 20 Proc.⁴¹⁾ und 100 cc Wasser. Die Zurücktitrirung ist ausgeführt mit derselben Chlorzinklösung⁴²⁾.

1. Die Zurücktitrirung so schnell als möglich ausgeführt,
2. - - - unmittelbar, aber ohne Eile, ausgeführt,
3. - - - nach $\frac{1}{2}$ Viertelstunde ausgeführt,
4. u. 4. bis - nach $\frac{1}{4}$ Stunde ausgeführt,
5. - - - nach $\frac{1}{2}$ Stunde ausgeführt.

No. des Versuches	1.	2.	3.	4.	4. bis 5.	5.
Zn Cl ₂ zurück	5,50	5,00	4,65	4,55	4,45	4,55
Zn Cl ₂ im Ganzen	25,50	25,00	24,65	24,55	24,45	24,55

15 Minuten genügen also, um moleculare Umwandlung des Niederschlages zu erhalten.

Es ist zu bemerken, dass der Einfluss der Zeit sich nur auf den ursprünglichen Niederschlag überträgt, und man ist berechtigt zu fragen, ob derjenige welcher sich während der Zurücktitrirung bildet, nicht auf den Indicator wirkt. Wir haben in zahlreichen Versuchen niemals Gelegenheit gehabt, dieses zu constatiren, sei es, dass die Dauer der Zurücktitrirung genügt in Gegenwart von Kaliumferrocyannürüberschuss, um die moleculare Umwandlung des Niederschlages hervorzubringen, sei es, dass die Gegenwart des ursprünglichen schon umgebildeten Niederschlages die Umwandlung der neuen Theile beschleunigt⁴³⁾.

Einfluss des vorläufigen Überschusses von Ferrocyannür. Man soll sich fragen, ob ein bedeutender Überschuss von Ferrocyannür nöthig ist, um gänzlich und schnell das kleine Quantum Ferrocyanzink welches sich zu bilden scheint beim Vermischen des Ferrocyankaliums mit dem Zinksalze, in das Doppelsalz $K_2Zn_3Fe_2Cy_{12}$ umzubilden.

Wir haben 5 Lösungen dargestellt, welche wir in voriger Reihe erhielten, 10 cc Salzsäure, 50 cc Chlorammon und 100 cc Wasser, dann wechselseitig 5, 10, 15, 20 und 24 cc halbnormale Zn Cl₂. Wir haben in jede dieser Lösungen 50 cc viertelnormale Ferrocyannür (für Zink) gegossen und zurücktitrirt nach viertelstündiger Digestion.

	1	2	3	4	5
Zn Cl ₂ zurück	19,50	14,55	9,50	4,45	0,80
Zn Cl ₂ im Ganzen	24,50	24,55	24,50	24,45	24,80

⁴¹⁾ Wir haben festgestellt, dass der Einfluss des Salmiaks sehr wenig fühlbar ist. Siehe weiter.

⁴²⁾ Dieselben Lösungen von Salzsäure, Chlorammonium und Chlorürzink werden wir gebrauchen in allen weiteren Versuchen; wir werden es uns erlassen, in Zukunft ihre Zusammensetzung anzudeuten.

⁴³⁾ Vgl. noch die bezüglichen Abschnitte vom Einfluss des Chlorammoniums und der Salzsäure.

Man sieht, dass ein Überschuss von 5 cc Zn Cl₂ auf 25 cc i. e. $\frac{1}{5}$ oder 20 Proc. vollkommen genügend ist, um die Umwandlung in 15 Minuten hervorzubringen. Das einzige Resultat, welches vom Mittel ziemlich abweicht, ist dasjenige, wo der Überschuss an Ferrocyankalium kleiner als 1 cc ist.

Einfluss der Ordnung der Mischung. Es ist gleichgültig, ob die Zinklösung in das Ferrocyannür gegossen wird oder umgekehrt. Wir haben in verschiedenen Versuchen bald in einer, bald in der anderen Ordnung gearbeitet ohne die geringste Verschiedenheit in den Resultaten zu erhalten, noch in der Schnelligkeit, mit welcher die moleculare Umwandlung der Niederschläge erfolgt. Ausserdem haben es uns folgende specielle Versuche demonstirt:

Für diese Versuche sind vier ammoniakalische Lösungen gewonnen worden; die beiden ersten, A. und B., vermittels reinen Zinks, die beiden anderen, C. und D., vermittels Erzen. Wir haben jedesmal 100 cc verwendet, welche mit Salzsäure neutralisirt wurden und nachher angesäuert durch 10 cc H Cl 5 normal. Nach der Mischung mit dem Ferrocyannür im Überschuss, haben wir die Lösungen 15 Minuten der Ruhe überlassen, dann mit Zinkchlorür zurücktitrirt. Zuerst (I) wurden Versuche gemacht, indem wir die Zinklösung in das Ferrocyannür giessen, dann (II) umgekehrt.

Die gebrauchten Volumen des Ferrocyannürs sind dieselben in den Versuchen gewesen, bezüglich ein und derselben Zinkflüssigkeit; es genügt, um das Resultat zu entscheiden, die für die Zurücktitrirung gebrauchten Volumen von Zn Cl₂ anzuzeigen.

	I		II	
A.	2,80—2,92—2,84	Mittel	2,852	2,89
B.	6,02—6,08—6,08	-	6,050	6,04
C.	2,73—2,70	-	2,715	2,70
D.	5,18—5,15—5,08	-	5,137	5,16

Das Aussehen des Niederschlages, zuerst gallertartig und durchsichtig, dann kreideartig und undurchsichtig, ist gleich in beiden Fällen und die Schnelligkeit der Umbildung ist auch dieselbe. Die Ordnung der Mischung ist also ohne jeden Einfluss.

Einfluss des Chlorammoniums.

In jedem Versuche der beiden folgenden Reihen hat man 20 cc Zn Cl₂, 50 cc Ferrocyannür viertelnormal für Zink, 10 cc Salzsäure und 150 cc einer Mischung von Wasser und 20 Proc. Chlorammon in den hier unten angegebenen Verhältnissen angewendet; Zurücktitrirung durch Zn Cl₂.

No.	NH ₄ Cl	H ₂ O	Zn Cl ₂ zurück	Zn Cl ₂ im Ganzen
			1.	2.
1	0	150	5,05	25,05
2	id.	id.	5,00	25,00
3	25	125	4,75	24,75
4	50	100	4,55	24,55
5	75	75	4,60	24,60
6	100	50	4,50	24,50
7	125	25	4,55	24,55
8	150	0	4,75	24,75

Diese zwei Versuchsreihen sind mit Unterbrechung von mehreren Tagen und mit verschiedenen Ferrocyanürlösungen ausgeführt worden; die gebrauchte Flüssigkeit für die erste Serie ist hergestellt aus durch Umkristallisation gereinigtem Salz, während man für die zweite von dem reinen Ferrocyanür des Handels Gebrauch gemacht hat. Man wird bemerken, dass die Zahlen der zweiten Serie regelmässiger abnehmen als diejenigen der ersten.

Es kommt daher dass, bei der letzten, die Rücktitrirung ist nur nach 20 bis 45 Minuten Digestion ausgeführt worden, während für die erste, wir keine Rechnung von der Zeit getragen haben, da ihr Einfluss uns damals noch unbekannt war.

Der Einfluss des Chlorammoniums ist also zu beachten; die Resultate sind beträchtlich verschieden, je nachdem die Lösung davon frei ist (No. 1 u. 2) oder davon enthält (No. 3 bis 8), aber in den Grenzen, in welchen dieses Salz gewöhnlich vorhanden sein muss in der Praxis (No. 3 u. 4), ist eine Differenz von wenig Einfluss. Wenn man die Bestimmungen in Gegenwart des Chlorammoniums wird ausführen müssen, wird sich doch empfehlen, das Ferrocyanür in Gegenwart einer beinahe gleichen Menge Chlorammonium zu titrieren. Wir finden keine Erklärung für den Einfluss des Chlorammoniums, welcher sich durch die Vermehrung des Betrages zwischen dem Ferrocyanür und dem Zink äussert. Man könnte annehmen wie für die Salzsäure, dass das Zinkferrocyanür ein wenig auflöslich in dem Reagens sei; folglich ein Überschuss von Ferrocyanür nöthig, um die vollständige Fällung hervorzubringen. Dieses ist aber nicht der Fall: ein sehr einfacher Versuch hat es uns bewiesen.

Man lässt 2 Tropfen Zehntelnormal-Ferrocyanür in 15 cc Wasser fallen, welchem man 1 Tropfen $\frac{1}{5}$ normaler neutraler Zinksalzlösung hinzugefügt hatte; es zeigt sich nur eine kaum merkbare Trübung, während man eine solche sehr deutlich erhält, wenn man den Versuch wiederholt, indem man das Wasser durch die 20 proc. Lösung von Chlorammonium ersetzt. Wenn man aber die Flüssigkeit des ersten Versuches in 2 gleiche Theile theilt, zu dem einen 10 cc Wasser hinzufügt, zum anderen 10 cc Chlorammonium, so findet man, dass die letztere Mischung deutlich trübe wird, während die erste sich nicht verändert. Das Chlorammonium begünstigt also die Bildung des Niederschlages. Es ist ohne Einfluss auf die Deutlichkeit, mit welcher sich das Ende des Versuches zeigt, wenn seine Menge nicht sehr übertrieben ist (No. 3 bis 6).

[Schluss folgt.]

Untersuchungen über Citratlöslichkeit der Thomasschlacken.

Von

Dr. H. Dubbers.

Die in letzter Zeit häufigen Veröffentlichungen über Versuchsergebnisse mit der Wagner'schen Citratlösung zur Werthbestimmung der Thomasschlacke betonen alle, dass die Ausarbeitung dieser im Princip brauchbaren Methode doch noch nicht denjenigen Grad von Schärfe erreicht hat, der für einen Käufer wie den Verkäufer bindende und befriedigende analytische Methode erforderlich ist.

Die neueren Arbeiten aus den Versuchstationen und landwirthschaftlichen Laboratorien zu Dahme, Posen, Wien, Berlin über diesen Gegenstand sind daher ausserordentlich erwünscht und werthvoll. Dem Wunsche, zur Ausarbeitung der Wagner'schen Untersuchungsweise zu einer scharfen Methode mit beizutragen, verdanken die nachstehenden Untersuchungen ihre Entstehung und Veröffentlichung.

Um zunächst auf einen Punkt der letzten Arbeit von Passon in Kürze zurückzukommen, so kann ich den grossen Einfluss des Kieselsäuregehaltes und die dadurch bedingten Fehler in der Phosphorsäurebestimmung vollauf bestätigen. Während Passon sich künstliche kieselsäurereiche Mischungen herstellte, kamen mir viele sehr kieselsäurereiche Schlacken von bester Citratlöslichkeit vor, und ich hatte vielfach das merkwürdige Ergebniss, dass diese Schlacken zu 104 bis 106 Proc. der Gesamtposphorsäure citratlöslich waren!

Während nun aber die veröffentlichten Untersuchungen sich mehr auf die zweckmässige Weiterverarbeitung der einmal nach Wagner'scher Vorschrift erhaltenen Lösung und die Bestimmung der Phosphorsäure darin erstrecken, so fehlen fast vollständig zahlenmässig belegte Untersuchungen über die Herstellung der Lösung selbst aus dem Thomas-mehl, und es wäre doch auch denkbar, dass gerade in der Herstellungsweise dieser Lösung schon ein Grund für die vielfachen Analysendifferenzen zu finden wäre, und nicht allein in der Bestimmung der Phosphorsäure in dieser Lösung. Der Grund für diese Lücke in den Untersuchungen wird wohl darin zu suchen sein, dass die von Wagner gewählte Herstellungsweise der fraglichen Lösungen, empirisch gefunden, übereinstimmende Resultate mit praktischen Düngungsversuchen ergab, und so als eigentlich ausserhalb der rein chemischen Discussion gestellt betrachtet wurde. Trotzdem dürfte