

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 46.

Ueber die Trennung des Chroms von Eisen und Aluminium.

Von G. v. Knorre.

Im Jahre 1897 zeigte ich, daß sich Ceroverbindungen durch Persulfat quantitativ zu Ceriverbindungen oxydieren lassen, und gründete darauf ein Verfahren zur Cerbestimmung¹⁾.

Ferner beschrieb ich 1901 eine Methode zur Manganbestimmung, welche darauf beruht, daß sich das Mangan aus seinen Lösungen durch überschüssiges Persulfat bei Siedehitze quantitativ als Superoxyhydrat abscheiden läßt²⁾.

In neuerer Zeit sind dann eine ganze Anzahl weiterer Arbeiten, teils von anderer Seite, teils vom Verfasser erschienen, welche sich mit der Verwendung von Persulfat als Oxydationsmittel für analytische Zwecke befassen³⁾.

Speziell über die Einwirkung von Persulfat auf Chromoxydverbindungen liegen in der Literatur bisher die folgenden Angaben vor:

Nach M. Traub⁴⁾ wird violettes, schwefelsaures Chromoxyd durch eine Lösung von Überschwefelsäure in 40 proz. Schwefelsäure nicht zu Chromsäure oxydiert. In 70 proz. Schwefelsäure werde sogar umgekehrt infolge des Auftretens von Wasserstoffsuperoxyd Chromsäure durch Überschwefelsäure zu Chromoxyd reduziert.

Hugh Marshall, dem es bekanntlich als erstem gelang, Kalium- und Ammonium-

¹⁾ „Über die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden“, diese Zeitschr. 1897, S. 685—688; S. 717—725. Ber. chem. Ges. 1900, S. 1924—1929.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1149 bis 1162; Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 905—911.

³⁾ Weitere Angaben über die Bestimmung des Mangans durch Persulfat vergl. z. B.:

a) H. Marshall, Chem. News, Bd. 83, 1901, S. 76; Referat diese Zeitschr. 1901, S. 549.

b) H. D. Dakin, Journ. of the soc. of chem. ind., Bd. 21, 1902, S. 858; Referat diese Zeitschr. 1902, S. 1096.

c) H. Baubigny, Compt. rend. 135, S. 965, 1110; 136, S. 449, 1325, 1662,

d) Dittrich und Hassel, Ber. chem. Ges. 1902, S. 3266, 4072; 1903, S. 284, 1423.

e) v. Knorre, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 43, S. 1—14.

⁴⁾ Ber. chem. Ges., 22, 1889, S. 1522.

persulfat auf elektrochemischem Wege darzustellen⁵⁾), findet, daß es bei Zusatz von Silbersalzen leicht gelingt, Chromoxyd durch Persulfat zu Chromsäure zu oxydieren⁶⁾. Die oxydierende Wirkung der Persulfate wird nach ihm durch den anscheinend katalytischen Einfluß von geringen Mengen Silbersalz bedeutend verstärkt.

Seine frühere Angabe, daß Chromoxydsalze durch Ammoniumpersulfat allein nicht zu Chromsäure oxydiert würden, sondern erst bei Gegenwart von Silbersalzen, berichtigt er später⁷⁾ dahin, daß die Oxydation auch ohne Silbersalz stattfindet, durch diesen Zusatz aber beschleunigt würde.

H. Dakin gibt in seiner Arbeit: „Über die Anwendung der Persulfate in der Analyse“⁸⁾ an, daß es in saurer Lösung sehr schwer sei, durch Persulfat allein eine vollständige Oxydation von Chromoxydsulfat zu erzielen, daß aber Chromoxydsalze in ätzalkalischer Lösung durch Kochen mit Kaliumpersulfat quantitativ zu Chromaten oxydiert würden. In ammoniakalischer Lösung ist dagegen die Oxydation nach Dakin keine vollständige, es scheidet sich vielmehr ein brauner Niederschlag von CrO_2 aus.

M. Salinger⁹⁾ hat auf meine Anregung hin darüber Untersuchungen angestellt, ob es möglich ist, Mangandioxydhydrat bei Gegenwart von Metallsalzen mit Persulfat derart auszufällen, daß zwischen dem Mangandioxydhydrat und dem Metalloxyd ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis besteht.

Bei dieser Gelegenheit fand M. Salinger¹⁰⁾, daß sich Mangan und Chrom durch Persulfat quantitativ trennen lassen. Erhitzt man nämlich eine Lösung von Chromoxydsulfat (oder Chromalaun) und Mangansulfat mit überschüssigem Persulfat zum Sieden, so wird das Chromoxyd vollständig

⁵⁾ Journ. of the chem. society 1891, Bd. 59, S. 771 ff.

⁶⁾ Proceed. Royal society of Edinburgh 1900, Bd. 23, S. 163.

⁷⁾ Chem. News, Bd. 83, 1901, S. 76.

⁸⁾ Journ. of the soc. of chemical ind., Bd. 21, 1902, S. 848.

⁹⁾ Dissertation „Zur Kenntnis der Manganite“, Berlin 1902. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1903, Bd. 33, S. 322—352.

¹⁰⁾ Vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, S. 343, 344.

zu Chromsäure oxydiert, während das Mangan quantitativ als Superoxydhydrat ausfällt.

Auch durch die Versuche von Dittrich und Hassel¹¹⁾ und des Verfassers¹²⁾ wird bestätigt, daß sich Mangan und Chrom durch Persulfat quantitativ trennen lassen.

I.

Wie ich schon bei früherer Gelegenheit mitgeteilt habe¹³⁾, sollte durch weitere Versuche, deren Ausführung ich mir vorbehält, ermittelt werden, ob die Oxydation des Chromoxyds durch Persulfat in neutraler oder schwach saurer Lösung sich zu weiteren Trennungen des Chroms von anderen Elementen eignet. Aus den im folgenden beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß es gelingt, auf diesem Wege Chromoxyd von Eisen und Aluminium zu trennen.

Versetzt man eine kalte neutrale, oder mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Chromoxydsulfat oder von Chromalaun mit überschüssigem Persulfat, so erfolgt in der Kälte in Übereinstimmung mit der Angabe von M. Traube (a. a. O.) auch nach längerem Stehen keine merkliche Oxydation. Ebenso ist die Beobachtung von Traube richtig, daß unter Umständen sogar eine Reduktion von Chromsäure zu Chromoxyd erfolgen kann; und zwar dann, wenn die Versuchsbedingungen derart gewählt sind, daß eine Zersetzung der Überschwefelsäure unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd eintritt. Versetzt man z. B. eine Ammoniumpersulfatlösung mit soviel konzentrierter Schwefelsäure, daß die Flüssigkeit beim Umschütteln heiß wird (80—90°), so entstehen infolge des Zerfalls der Überschwefelsäure erhebliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd¹⁴⁾; fügt man nunmehr Chromsäure oder eine Chromatlösung hinzu, so wird die Chromsäure unter Zwischenbildung von Überchromsäure zu Chromoxyd reduziert. Ist ferner die Persulfatlösung von vorn herein mit einigen Tropfen Chromatlösung versetzt, und fügt man dann konzentrierte Schwefelsäure bis zur starken Erwärmung hinzu, so erfolgt ebenfalls Reduktion der Chromsäure. Versetzt man indessen eine verdünnte Lösung von Chromoxydsulfat in der Kälte mit überschüssigem Ammoniumpersulfat, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf etwa 300 ccm und erwärmt 5—10 Minuten

lang zum Sieden, so erfolgt Oxydation zu Chromsäure. Setzt man nach dem Abkühlen auf etwa 50° noch einmal Persulfat hinzu und erhitzt wiederum 5—10 Minuten zum Sieden, so ist das Chromoxyd quantitativ in Chromsäure verwandelt.

Es liegen also hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Oxydation der Cerosalze durch Persulfat (vergl. darüber die früheren Angaben a. a. O.).

Sowohl Cerisalze als auch Chromsäure werden infolge der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd reduziert, wenn man die Persulfat enthaltende Lösung mit einem großen Überschuß konzentrierter Schwefelsäure versetzt¹⁵⁾, dagegen gelingt in beiden Fällen die Oxydation, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd vermieden wird.

Säuert man eine verdünnte Persulfatlösung in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmt, so tritt bei etwa 84° Sauerstoffentwickelung ein, bedingt durch den Zerfall der Überschwefelsäure; das Entstehen von Wasserstoffsuperoxyd läßt sich dabei nicht nachweisen, auch nicht, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt: niemals ließen sich nach dem Erkalten der Lösung durch die Reaktionen mit Permanganat oder Chromsäure und Äther auch nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd erkennen.

Dementsprechend gelingt es, sowohl Cerosalze als Chromoxydsalze durch überschüssiges Persulfat zu oxydieren, wenn man die verdünnte, mit nicht zuviel Schwefelsäure angesäuerte Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt.

Die Angabe Marshalls, daß Silbersalze die Oxydation der Chromoxydsalze beschleunigen, kann ich vollkommen bestätigen, jedoch gelingt es auch ohne diesen Zusatz mit Persulfat allein eine vollständige Oxydation von Chromoxydsalzen zu bewirken, und die Angabe Dakins (a. a. O.), daß es in saurer Lösung sehr schwer hält, eine vollständige Überführung in Chromsäure zu erzielen, kann ich daher nicht bestätigen; ein mehrmaliges Aufkochen der verdünnten, schwach sauren Lösung mit neuen Mengen von Persulfat, wobei vor dem erneuten Zusatz die Flüssigkeit jedesmal auf etwa 50° abzukühlen

¹¹⁾ Ber. chem. Ges., Bd. 36, 1903, S. 288, 289.

¹²⁾ v. Knorre, Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 43, S. 12—14.

¹³⁾ Chemiker-Zeitung 1903, Bd. 27, Heft No. 6, S. 54.

¹⁴⁾ Vergl. v. Knorre, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 719, 720.

¹⁵⁾ Dakin (a. a. O.) hebt es als bemerkenswerte Tatsache hervor, daß Mischungen von konzentrierter Salpetersäure und Kaliumpersulfat es nicht vermögen, Chromoxydsalze zu Chromsäure zu oxydieren, während dies bei Anwendung von $KClO_3$ an Stelle von $K_2S_2O_8$ der Fall sei; offenbar verhindert auch hier das Entstehen von H_2O_2 die Oxydation.

ist, führt stets zum Ziele. Behandelt man in dieser Weise eine Lösung von Chromoxydsulfat mit Ammoniumpersulfat, fügt nachher Ammoniak in geringem Überschuß hinzu und kocht den Überschuß von NH_3 weg, so bleibt die gelbe Flüssigkeit vollkommen klar, ohne jede Abscheidung von Chromoxydhydrat.

Die Möglichkeit, Chromoxydsalze durch Persulfat zu oxydieren, bietet die Grundlage für ein bequemes Verfahren zur Trennung des Chromoxyds von Eisen und Aluminium, indem nach erfolgter Oxydation Eisen und Aluminium durch Fällung mit Ammoniak als Hydroxyde abgeschieden werden, während das Chrom als Ammoniumchromat in Lösung bleibt.

II.

Für die Erzielung genauer Ergebnisse ist es von wesentlicher Bedeutung, daß die zur Oxydation des Chromoxyds verwendeten Persulfate rein sind. Käufliche Präparate von Ammonium- und Kaliumpersulfat enthalten fast regelmäßig geringe Beimengungen von Bleisuperoxyd und Bleisulfat, die wahrscheinlich den verwendeten Bleielektroden entstammen. Beim Lösen der Salze setzen sich indessen diese Verunreinigungen leicht zu Boden. Die klar abgegossenen oder abfiltrierten Lösungen können aber ohne weitere Reinigung nicht verwandt werden, weil dieselben noch andere Verunreinigungen enthalten. Löst man z. B. käufliches Kaliumpersulfat in heißem Wasser auf, filtriert das Ungelöste ab, dampft das klare Filtrat ein und erhitzt den Rückstand im Platintiegel bis zum Entweichen weißer Dämpfe von SO_3 , so kann man bei fast allen käuflichen Präparaten beobachten, daß sich das durch Erhitzen erhaltene Kaliumsulfat in Wasser nicht klar auflöst, sondern Bleisulfat ungelöst zurückbleibt.

Die meisten käuflichen Sorten von Kaliumpersulfat enthalten demnach offenbar lösliches Bleipersulfat beigemengt, welches, durch Erhitzen zersetzt, unlösliches Bleisulfat liefert.

Dementsprechend zeigten die heißen, klar abfiltrierten Lösungen von Kaliumpersulfat auf Zusatz von Ammoniumcarbonat oder Kaliumbicarbonat auch stets schwache weiße Trübungen.

Durch Umkristallisieren des käuflichen Salzes ist es leicht, ein reines Präparat zu erhalten. Nach Marshall lösen 100 Teile Wasser von 0° nur 1,77 Teile $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dagegen ist das Salz in heißem Wasser in erheblicher Menge löslich; beim Erkalten der heißgesättigten Lösung scheidet sich daher

die Hauptmenge des Salzes aus. Versetzt man die heißgesättigte Lösung des käuflichen Salzes mit Kaliumbicarbonat, filtriert heiß ab, läßt das klare Filtrat erkalten und einige Zeit stehen, saugt die Krystalle ab und preßt sie zwischen Fließpapier, so ist das erhaltene Salz rein¹⁶⁾.

Die Verwendung des Ammoniumpersulfats ist indessen bei weitem vorzuziehen, weil es viel leichter löslich als das Kaliumsalz und weil vor allen Dingen bei Gegenwart größerer Mengen von Kalisalzen dem gefällten Eisenhydroxyd hartnäckig kleine Mengen von Alkali anhaften, die durch Auswaschen nur schwer zu entfernen sind.

Lagen größere Mengen von Chromoxyd vor und waren dementsprechend größere Mengen von Kaliumpersulfat zur Oxydation zu verwenden, so enthielt das mit Ammoniak gefällte und sorgfältig ausgewaschene Eisenhydroxyd (bez. das daraus durch Glühen erhaltene Eisenoxyd) fast regelmäßig noch wägbare Mengen von Kaliumsulfat beigemengt, auch wenn das überschüssige Kaliumpersulfat vor der Fällung mit NH_3 durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig zerstört war. Die durch Auskochen des zerkleinerten Eisenoxyds mit wenig Wasser erhaltene Lösung reagierte neutral, enthielt nicht unerhebliche Mengen von gebundener Schwefelsäure und so viel Kalium, daß auf Zusatz von saurem Natriumtartrat ein deutlich sichtbarer Niederschlag von saurem weinsauren Kalium entstand.

Auch das Ammoniumpersulfat muß vor seiner Verwendung einer Reinigung unterzogen werden, denn nie erwies sich die vom ungelösten Bleisuperoxyd und Bleisulfat abfiltrierte Lösung des käuflichen Salzes als direkt für die vorliegenden Zwecke brauchbar. Einen Beleg hierfür liefert der folgende Versuch. 100 ccm einer klaren Lösung von käuflichem Ammoniumpersulfat, welche im Liter 60 g des festen Salzes enthielt, wurden mit 50 ccm Ferriammoniumsulfatlösung versetzt; durch Fällung mit Ammoniak wurden darauf 0,3357 g Eisenoxyd gefunden, während zwei, ohne Zusatz von Ammoniumpersulfat ausgeführte Versuche den Gehalt an Eisenoxyd in je 50 ccm derselben Eisenlösung durch Fällung mit NH_3 zu 0,3290 und 0,3287 g ergaben.

Das gefundene Plus von 0,3357—0,3287 = 7 mg ist also den Verunreinigungen des Ammoniumpersulfats zuzuschreiben. Die

¹⁶⁾ In der Mutterlauge ließen sich kleine Mengen von Calcium, sowie Spuren von Eisen, Aluminium und Magnesium nachweisen.

qualitative Prüfung des Ammoniumpersulfats ergab in allen untersuchten Präparaten einen geringen Gehalt an löslichem Bleipersulfat und ferner konnte die Anwesenheit bestimmbarer Mengen von Arsensäure nachgewiesen werden; offenbar war zur Darstellung der betreffenden Proben von Ammoniumpersulfat technische, arsenhaltige Schwefelsäure benutzt worden. In einem Präparate befanden sich ferner geringe Mengen von Chlor. Naturgemäß ist die Verwendung eines chlorhaltigen Präparates für den vorliegenden Zweck von vornherein ausgeschlossen, weil Chromsäure bei erhöhter Temperatur durch Chlorwasserstoff Reduktion erleidet. Endlich enthielten fast alle Proben der käuflichen Salze auch noch kleine Mengen von Calcium. Bei der Fällung des Eisens durch Ammoniak wird nun vom Eisenhydroxyd Arsensäure mit niedrigerissen und ferner aus dem Bleipersulfat durch Ammoniak Bleihydroxyd gefällt werden, wodurch sich das Plus von 7 mg beim Eisenoxyd erklärt.

Aus den chlorkreisfreien käuflichen Präparaten konnten indessen für den vorliegenden Zweck geeignete Lösungen mit leichter Mühe in folgender Weise hergestellt werden. Das Persulfat wird unter Zusatz von Ferriammoniumsulfat in Wasser gelöst und darauf Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) in solcher Menge zugesetzt, daß eben alles Eisen als Hydroxyd ausfällt. Die vom Eisen-niederschlag abdekantierte und filtrierte Lösung ist nunmehr vom Blei- und Arsensäuregehalt befreit und direkt gebrauchsfähig. Bei den meisten Versuchen enthielt die gereinigte Lösung etwa 60 g des käuflichen Salzes im Liter.

25 ccm der vorstehend erwähnten Ferriammoniumsulfatlösung, enthaltend 0,1644 g Fe_2O_3 , wurden mit 50 ccm der gereinigten Persulfatlösung versetzt. In guter Übereinstimmung wurden jetzt durch Fällung mit Ammoniak 0,1641 g Fe_2O_3 erhalten; ein Plus in der gefundenen Eisenmenge war also nicht mehr aufgetreten.

50 ccm einer anderen Eisenalaunlösung, enthaltend 0,4878 g Fe_2O_3 , wurden ferner mit 50 ccm einer zweiten, ebenfalls gereinigten Lösung von Ammoniumpersulfat versetzt; gefunden 0,4875 g Fe_2O_3 .

Nicht von vornherein bei Beginn dieser Arbeit wurden die störend einwirkenden Beimengungen der käuflichen Präparate genügend beachtet und daher bei einer großen Zahl der zuerst ausgeführten Kontrollanalysen etwas zu hohe Eisengehalte gefunden, obgleich im Eisenoxyde sich Chrom nicht, oder doch nur in kaum wägbarer Menge nachweisen ließ.

Will man chlorhaltiges Ammoniumpersulfat für den vorliegenden Zweck verwenden, so muß das Salz vorher am besten durch Umkristallisieren vom Chlorgehalte befreit werden¹⁷⁾.

Da aber Ammoniumpersulfat auch in kaltem Wasser leicht löslich ist (100 Teile Wasser lösen bei 0° nach Marshall 58 Teile des Salzes), so läßt sich das Umkristallisieren nur unter ziemlich erheblichen Verlusten an Salz vornehmen. Die filtrierte Lösung des Salzes etwa auf dem Wasserbade einengen zu wollen, ist nicht angängig, da die Lösung bei erhöhter Temperatur alsbald sauere Reaktion annimmt und sich dann unter lebhafter Sauerstoffentwicklung rasch zersetzt. Am besten gelingt das Umkristallisieren, wenn man die bei 50—60° gesättigte Lösung zur Entfernung des Bleipersulfats mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt, den Niederschlag noch warm abfiltriert und das Filtrat ruhig stehen läßt. Nach einiger Zeit saugt man die ausgeschiedenen Krystalle möglichst trocken ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet das Salz an der Luft. Durch einmaliges Umkristallisieren wurde in dieser Weise aus einem käuflichen Präparate mit 93,7 Proz. ein solches mit 98,04 Proz. $(NH_4)_2S_2O_8$ erhalten; das erzielte Produkt konnte ohne weiteres für die Trennung von Eisen und Chrom verwandt werden.

III.

Fällt man Eisenoxydhydrat bei Anwesenheit von Chromsäure durch Ammoniak aus, so gelingt es selbst durch sorgfältiges, längere Zeit hindurch fortgesetztes Auswaschen mit heißem Wasser nicht mit Sicherheit alle Chromsäure aus dem Eisenniederschlag zu entfernen.

Zum Beleg hierfür seien die folgenden Versuche angeführt. Angewendet wurde eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ferriammoniumsulfat, in welcher der Gehalt an Eisenoxyd in 50 ccm durch Fällung mit NH_3 zu 0,2100 g Fe_2O_3 ermittelt worden war. Ferner wurden 5 g käufliche Chromsäure in Wasser gelöst, mit Ammoniak im geringen Überschuß versetzt, die Lösung filtriert und auf 250 ccm verdünnt.

a) Je 50 ccm der Eisen- und 50 ccm der Ammoniumchromatlösung (enthaltend ca. 1 g CrO_3) wurden miteinander gemischt, das Eisen als Hydroxyd durch überschüssiges NH_3 gefällt und der Niederschlag sehr lange Zeit mit heißem Wasser ausgewaschen. Das

¹⁷⁾ Spuren von Chlorid sind indessen unbedenklich und ohne merklichen schädlichen Einfluß bei der Oxydation der Chromoxydsalze.

ablaufende Waschwasser zeigte lange Zeit hindurch eine Gelbfärbung und es ergab sich endlich noch ein Mehrgewicht des Eisenoxyds: gefunden 0,2149 g Fe_2O_3 an Stelle von 0,2100 g; das Plus beträgt also 4,9 mg.

b) Bei einem zweiten, in gleicher Weise wie a) ausgeführten Versuche, wurden 0,2173 g Eisenoxyd gefunden, das Plus betrug also 7,3 mg.

Sind nur kleinere Mengen von Eisen anwesend, so gelingt es, die Chromsäure bis auf Spuren aus dem Eisenhydroxyd-Niederschlage zu entfernen, wenn man zuerst sorgfältig mit Wasser, darauf ein- bis zweimal mit Ammoniak und zum Schluß wieder mit Wasser auswäscht. Beim Übergießen des Ferrihydroxyds mit Ammoniak läßt sich an der stärkeren Gelbfärbung der Flüssigkeit beobachten, daß in der Tat Ammoniak dem Niederschlage Chromsäure entzieht.

Liegen aber größere Mengen von Eisen vor (z. B. über 0,1 g Fe_2O_3), so läßt sich auch durch Auswaschen mit Ammoniak dem Niederschlage nicht mit Sicherheit alle Chromsäure entziehen.

Zum Ziele gelangt man indessen, wenn man den Eisenhydroxydniederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser in verdünnter heißer Schwefelsäure löst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Das zum zweiten Male gefällte Eisenhydroxyd läßt sich dann mit heißem Wasser leicht rein auswaschen.

c) Gemischt je 50 ccm der obigen Ferriammoniumsulfat- und Ammoniumchromatlösung. Nach doppelter Fällung mit NH_3 wurden 0,2098 g Fe_2O_3 gefunden (an Stelle von 0,2100 g).

Das Lösen des Eisenhydroxyds läßt sich mit leichter Mühe in der Weise vornehmen, daß man auf die Trichterrohre ein etwa 3 bis 5 cm langes Stück Gummischlauch schiebt, letzteren durch einen Quetschhahn verschließt und nunmehr auf den im Filter befindlichen Niederschlag verdünnte, heiße, verdünnte Schwefelsäure gießt.

Hat sich nach einiger Zeit alles Hydroxyd gelöst, so öffnet man den Quetschhahn, läßt die Lösung in das Fällungsgefäß filtrieren, wäscht das Filter mit Wasser aus, fällt aufs neue mit Ammoniak und bringt den Niederschlag wiederum auf dasselbe Filter. Bei der ersten Fällung ist es nicht notwendig, das am Gefäße haftende Hydroxyd quantitativ abzureiben, sondern man beläßt es ruhig am Kolben. Ehe man die zweite Fällung mit Ammoniak vornimmt, ist dann darauf zu achten, daß sich das anhaftende Hydroxyd in der sauren Flüssigkeit gelöst hat.

IV.

Über die zu beachtenden Einzelheiten bei der Ausführung der Trennung des Chroms vom Eisen und Aluminium durch Persulfat seien die folgenden Angaben gemacht.

Zur Oxydation von 1 Teil Cr_2O_3 sind theoretisch rund 5,33 Teile $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, oder 4,5 Teile $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ erforderlich.

Da sich aber beim Erwärmen stets ein Teil des Persulfats unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, ohne daß dieser Anteil zur Oxydation des Chromoxyds zur Wirksamkeit gelangt, da außerdem die käuflichen Präparate niemals 100-proz. sind, so ist eine erheblich größere als die berechnete Menge von Persulfat zu verwenden.

Die Chrom, Eisen und Aluminium als Sulfate enthaltende Lösung wird in der Kälte mit soviel überschüssigem, vorher gereinigtem Ammoniumpersulfat (vergl. Abschnitt II) versetzt, daß etwa die zwei- bis dreifache der für die Oxydation des Chromoxyds erforderlichen Menge vorliegt; darauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure in solcher Menge an, daß die Ausscheidung von basischem Ferrisulfat bei Siedhitze vermieden wird, verdünnt mit Wasser auf ungefähr 300 ccm und erhitzt im geräumigen Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas 6—10 Minuten zum lebhaften Sieden.

Enthielt die Flüssigkeit von vornherein große Mengen freier Schwefelsäure, so ist die Hauptmenge der Säure vorher durch Abstumpfen mit Ammoniak zu binden und nur so viel freie Säure zu belassen, daß kein Ausfallen basischer Ferrosulfate eintritt.

Liegt das Eisen als Ferrosalz vor, so wird dadurch das Verfahren nicht weiter beeinträchtigt, aber es ist dann zu berücksichtigen, daß ein Teil des Persulfats zur Oxydation des Ferrosalzes dienen muß.

Nachdem man 6 bis 10 Minuten zum Sieden erhitzt hat, läßt man auf etwa 50° abkühlen¹⁸⁾), fügt eine neue Portion von Ammoniumpersulfat hinzu — ungefähr die Hälfte der zuerst angewandten Menge — sowie 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,16 — 1,18), verdünnt auf ungefähr 300 ccm und erhitzt ein zweites Mal 15 bis 20 Minuten lang zum Sieden. Nachdem durch das längere Kochen die Überschwefelsäure vollständig zerstört ist, kühlt man ab und übersättigt mit Ammoniak¹⁹⁾.

Die Hydroxyde des Eisens und Aluminiums werden abfiltriert und mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

¹⁸⁾ Kolben aus Jenaer Glas halten stets die Abkühlung durch direktes Einstellen in kaltes Wasser aus.

¹⁹⁾ Bei Anwesenheit von Aluminium ist der Überschuß an NH_3 durch Erwärmen zu beseitigen.

Aus den in dem Abschnitte III erläuterten Gründen ist es bei Anwesenheit von Chromsäure zur Erzielung genauer Ergebnisse geboten, die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen.

Bei etwa nicht ganz vollständiger Oxydation des Chromoxyds durch Persulfat können den Hydroxyden des Eisens und Aluminiums, außer der hartnäckig zurückgehaltenen Chromsäure, auch noch kleine Mengen von Chromhydroxyd beigemengt sein. Ist Eisen nicht vorhanden, so erkennt man an dem ganz schwach grünlichen Farbenton des ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyds einen geringen Gehalt an Chromhydroxyd.

Nach Lösung der Hydroxyde in verdünnter Schwefelsäure²⁰⁾ setzt man deshalb zweckmäßig vor der zweiten Fällung mit Ammoniak noch ein drittes Mal von der gereinigten Lösung des Persulfats hinzu (wiederum etwa die Hälfte von der zuerst verwandten Menge), erhitzt 10—15 Minuten zum Sieden und fällt nunmehr nach dem Abkühlen mit Ammoniak.

Verfährt man in der beschriebenen Weise und wiederholt die Oxydation mit Persulfat dreimal, so lassen sich genaue quantitative Trennungen des Chroms vom Eisen und Aluminium bewirken, wie sich aus der weiter unten folgenden tabellarischen Zusammenstellung der vom Verfasser ausgeführten Beleganalysen ergibt.

Angewandt wurden in den meisten Fällen je 50 ccm der Lösungen von reinem eisen- und aluminiumfreien Chromalaun ($\text{CrKS}_2\text{O}_8 + 12 \text{ aq}$), von Eisenalaun ($\text{FeNH}_4\text{S}_2\text{O}_8 + 12 \text{ aq}$) und von Aluminiumammoniumalaun ($\text{AlNH}_4\text{S}_2\text{O}_8 + 12 \text{ aq}$), in denen der Gehalt an Chromoxyd, Eisenoxyd und Aluminiumoxyd durch Fällung mit Ammoniak in je 50 ccm der Lösungen vorher auf das sorgfältigste ermittelt worden war.

In den Filtraten von den Eisen- bez. Aluminiumhydroxydniederschlägen wurde die Chrombestimmung in der Weise ausgeführt, daß nach dem Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure oder Schwefelsäure, die Chromsäure durch eine Lösung von Natriumbisulfit zu Chromoxydsalz reduziert, die überschüssige Schwefelsäure durch Erwärmen entfernt und darauf die Fällung des Chroms als Hydroxyd in bekannter Weise durch Ammoniak vorgenommen wurde.

In dem Handbuche der analytischen Chemie von Rose-Finkener wird bemerkt (Bd. II, S. 372), daß die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd durch Schwefel-

wasserstoffgas der durch Schwefelsäure vorzuziehen sei, weil bei Gegenwart der letzteren das Chromoxyd durch Ammoniak etwas schwieriger gefällt werde, wenn auch an und für sich die Reduktion durch Schwefelsäure schneller erfolge, als durch H_2S . Der Verfasser konnte indessen irgend welche Schwierigkeiten bei der Reduktion mit Natriumbisulfit nicht bemerken, wenn man nur durch Erwärmen vor der Fällung mit Ammoniak die überschüssige Schwefelsäure möglichst entfernt. — Bei der Reduktion ist ferner soviel Natriumbisulfit zuzufügen, daß etwa im Filtrate vom Hydroxydniederschlage noch vorhandene Überschwefelsäure auch vollständig reduziert wird. Es wird ja im allgemeinen bei der Oxydation des Chromoxyds durch Persulfat, wenn dabei genügend lange gekocht wird, die Überschwefelsäure bis auf ganz geringe Mengen zerstört; ist aber gelegentlich in einem Versuche bei nicht genügend langem Aufkochen noch Persulfat im Hydroxydfiltrate vorhanden und hat man gleichzeitig keine reichlichere Menge von Bisulfit zugefügt, so kann es vorkommen, daß zwar zuerst das Chrom als Chromhydroxyd quantitativ ausfällt, daß aber dann bei längerem Erwärmen durch die Einwirkung des noch vorhandenen Persulfats die Flüssigkeit sich unter Bildung kleiner Mengen von Ammoniumchromat schwach gelblich färbt. Bei den sehr zahlreichen, vom Verfasser ausgeführten Versuchen wurde diese Erscheinung indessen nur ein einziges Mal beobachtet.

Hat man die Oxydation des Chromoxyds unter Zusatz von Silbernitrat vorgenommen, so fällt das Eisenhydroxyd bei zweimaliger Fällung mit Ammoniak silberfrei aus (vergl. die Versuche No. 1 und 12 in der Zusammenstellung); bei der Fällung des Chroms erhält man indessen stets zu hohe Ergebnisse, wenn man nicht das Silber vorher entfernt. Im Versuch 1. wurden z. B. 0,2804 g Cr_2O_3 gefunden (statt 0,2772). Bei einem weiteren, in der Zusammenstellung nicht aufgenommenen, unter Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal- AgNO_3 -Lösung ausgeführten Versuche waren in der Lösung 0,1959 g Fe (als Mohrsches Salz) und 0,2772 g Cr_2O_3 als Chromalaun. Gefunden infolge des Mitauffalls von Silber 0,2989 g statt 0,2772 Cr_2O_3 . Nach der Abscheidung des Eisens durch zweifache Fällung mit Ammoniak ist deswegen das Silber aus den eingedampften Filtraten und Waschwässern zunächst durch Zusatz von Salzsäure als Chlorsilber zu fällen und erst im Filtrate vom Silberniederschlage die Chrombestimmung vorzunehmen; in dieser Weise wurde z. B. die Analyse No. 12 ausgeführt.

²⁰⁾ Wie zweckmäßig das Lösen auszuführen, ist im Abschnitt III beschrieben.

Unter Umständen ist es zweckmäßig das Eisenoxyd bez. die Tonerde zur Entfernung etwa mit niedergerissener kleiner Mengen von Kieselsäure mit etwas Flußsäure und Schwefelsäure zu befeuchten, einzudampfen und den Rückstand noch einmal zu glühen und zu wägen.

Meineke²¹⁾ hat schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß Ferri- und Aluminiumhydroxyd bei der Fällung mit Ammoniak aus dem letzteren regelmäßig kleinere Mengen von Kieselsäure aufnehmen.

So große Mengen von Kieselsäure, wie sie von Meineke gefunden, konnte ich allerdings in keinem Falle konstatieren.

Nimmt man die Oxydation und die Fällung in Gefäßen aus Jenaer Glas vor, so kann sogar in den meisten Fällen die Behandlung mit H_2SO_4 und HFl ganz unterbleiben.

dabei nebensächlich, ob der Hydroxydniederschlag noch kleine Mengen von Chrom enthält.

Wieviel Chrom bei nur einmaliger Oxydation mit Persulfat von dem Eisenniederschlage mit niedergerissen werden kann, lehren die folgenden, ganz zu Beginn der Untersuchung angestellten Versuche.

a) 4,1273 g Eisenalaun ($Fe NH_4 S_2 O_8 + 12 aq.$) wurden in Wasser gelöst, nach Zusatz von 50 ccm Chromalaunlösung — enthaltend 0,2772 g $Cr_2 O_3$ — erfolgte einmaliges Aufkochen mit überschüssigem Ammoniumpersulfat und Fällung mit Ammoniak. Gefunden 0,6898 g $Fe_2 O_3$, entsprechend 0,48286 g oder 11,70 Proz. Eisen; es berechnen sich dagegen aus der Menge des Eisenalauns 0,6844 g $Fe_2 O_3$ (theoretischer Eisengehalt 11,61 Proz.).

Beleganalysen.

No.	Vorhanden (Gramm)			Gefunden (Gramm)			Bemerkungen.
	$Cr_2 O_3$	$Fe_2 O_3$	$Al_2 O_3$	$Cr_2 O_3$	$Fe_2 O_3$	$Al_2 O_3$	
1	0,2772	0,3287	—	—	0,3283	—	Oxydiert unter Zusatz von 2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal- $AgNO_3$ -Lösung.
2	0,2772	0,3287	—	—	0,3290	—	—
3	0,2772	0,3287	—	0,2776	0,3290	—	—
4	0,2772	—	0,2228	0,2766	—	0,2231	—
5	0,2772	—	0,2228	0,2775	—	0,2225	—
6	0,2772	0,3287	—	0,2768	—	—	—
7	0,2772	0,1959	—	0,2774	0,1960	—	Das Eisen lag als Ferrosalz (0,9600 g Mohrsches Salz) vor. Der Versuch wurde ausgeführt unter Zusatz von 0,0121 g Mn als Manganammoniumsulfat. Im Manganiederschlage waren 7,2 mg $Fe_2 O_3$, in der Lösung 0,3266 g $Fe_2 O_3$ enthalten.
8	0,3126	0,3339	—	0,3128	0,3338	—	—
9	0,3126	0,4878	—	—	0,4875	—	—
10	0,3126	0,4878	—	—	0,4881	—	—
11	0,3126	0,4878	—	—	0,4881	—	—
12	0,3126	0,4878	—	0,3129	0,4879	—	Zusatz von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung.

Es braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß die Trennung des Chromoxyds von Eisen und Aluminium durch Persulfat auch für qualitative Zwecke verwendbar ist.

In diesem Falle genügt es vollkommen, die Sulfatlösung mit einem reichlichen Überschuß von Persulfat, sowie — wenn nicht schon von vornherein freie Säure in genügender Menge vorliegt — etwas verdünnter Schwefelsäure zu versetzen und darauf $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden zu erhitzen.

Fällt man dann mit Ammoniak Eisen und Aluminium als Hydroxyde aus, so bleibt das Chrom als Chromat in Lösung. Es ist

Das Eisenoxyd enthielt demnach 0,6898 — 0,6844 = 5,4 mg Chromoxyd. Dementsprechend wurden im Filtrate vom Eisenhydroxyde auch nur 0,2728 g $Cr_2 O_3$ gefunden, an Stelle von 0,2772 g.

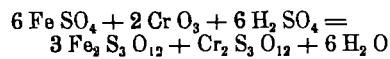
b) Der gleiche Versuch wurde unter Anwendung von 1,2803 g Eisenalaun ausgeführt. Gefunden 0,2172 g $Fe_2 O_3$ an Stelle der berechneten 0,2123. Es waren demnach mit dem Eisenoxyde 0,2172 — 0,2123 = 4,9 mg $Cr_2 O_3$ ausgesunken.

V.

Die maßanalytische Bestimmung der Chromsäure läßt sich bekanntlich sowohl auf jodometrischem Wege, als auch durch Titration mit Permanganat durchführen. Will man bei Anwesenheit von Ferrisalzen das jodometrische Verfahren verwenden, so hätte

²¹⁾ Repertorium der analyt. Chemie Bd. VII, 1887, S. 757/758.

man sich des von R. Bunsen angegebenen Destillationsverfahrens zu bedienen. Bequemer dürfte es deshalb im allgemeinen sein, die Chromsäure durch eine bestimmte, überschüssige Menge von Ferrosalz gemäß der Reaktionsgleichung:



zu reduzieren und darauf den Überschuß an Ferrosalz durch Titration mit Permanganat zu ermitteln.

Hat man nach den im vorstehenden gemachten Angaben Chromoxydsalze durch Persulfat zu Chromsäure oxydiert, so würde die maßanalytische Bestimmung der Chromsäure mit Ferrosalz und Permanganat nur dann zu richtigen Ergebnissen führen können, wenn man nach vollendetem Oxydation den Überschuß an Persulfat vollkommen zerstört hat, da Überschwefelsäure ebenso wie Chromsäure Ferrosalze zu Ferrisalzen oxydiert.

Bei den folgenden Versuchen wurde daher stets durch längeres, etwa 20 Minuten währendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der Überschuß an Persulfat entfernt²²⁾.

Zur Verwendung gelangten eine Permanganatlösung, von welcher 1 ccm 5,795 mg Eisen anzeigen, und je 50 ccm einer Chromalaunlösung, enthaltend 0,3126 g Cr₂O₃. Aus der oben angeführten Reaktionsgleichung ergibt sich, daß 6 Fe (6 × 56) 2 Mol. Cr O₃, bez. 1 Mol. Cr₂O₃ (152,2) entsprechen.

1 ccm der Permanganatlösung entspricht demnach

$$\frac{5,795 \times 152,2}{6 \times 56} = 2,625 \text{ mg Cr}_2 \text{ O}_3.$$

1. In 50 ccm der Chromalaunlösung wurden nach dem Verdünnen mit ca. 100 ccm Wasser etwa 5 g Eisenalaun gelöst, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sowie mit 50 ccm Persulfatlösung (60 g im Liter) versetzt und 6 Minuten lang zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen und Zusatz von neuen 50 ccm Persulfatlösung, sowie 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,18) wurde endlich die Flüssigkeit annähernd 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die entstandene Chromsäure wurde nunmehr nach vollständiger Abkühlung und sehr starker Verdünnung der Flüssigkeit durch Titration mit Permanganat bestimmt.

²²⁾ Dabei tritt gegen Schluß — nach annähernd vollständiger Zersetzung der Überschwefelsäure — mitunter ein Stoßen der Flüssigkeit auf. Durch mehrmaliges Umschütteln während des Kochens und Verwendung eines geräumigen Erlenmeyer-Kolbens lassen sich indessen Verluste durch Verspritzen leicht vermeiden.

Angewandt wurde zur Reduktion eine mit Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung; durch einen Vorversuch war ermittelt, daß 25 ccm derselben 43,35 ccm Permanganatlösung verbrauchten. Von der Eisenvitriollösung mußten 3 Pipettenfüllungen von je 25 ccm zur Chromsäure enthaltenden Flüssigkeit hinzugesetzt werden, bis dieselbe eine rein grüne Färbung zeigte; dabei wurde die gleiche 25 ccm-Pipette benutzt, welche schon beim Vorversuch zum Abmessen der Vitriollösung gedient hatte.

Der Überschuß an Ferrosulfat entsprach 10,8 ccm K Mn O₄.

75 ccm Fe SO ₄ -Lösung entsprechen	$3 \times 43,35$	= 130,05 ccm K Mn O ₄
Der Überschuß an Fe SO ₄ entspricht		= 10,80
Der Chromsäure entsprechen		= 119,25 ccm K Mn O ₄

Daraus berechnet sich die Menge des Chromoxyds zu $119,25 \times 0,002625 = 0,3130$, an Stelle der vorhandenen 0,3126.

2. Der gleiche Versuch wurde wiederholt. Dem durch die Chromsäure oxydierten Ferrosulfat entsprachen 119,05 ccm K Mn O₄. Der Gehalt an Chromoxyd berechnet sich zu $119,05 \times 0,002625 = 0,3125$ g (statt 0,3126 g).

Wesentlich ist es, die Flüssigkeit vor der Titration mit Permanganat stark zu verdünnen, um bei der durch die Anwesenheit von Chromoxydsulfat bedingten Grünfärbung der Lösung die Endreaktion deutlich erkennen zu können; sind einige Tropfen Permanganat im Überschuß vorhanden, so zeigt die Flüssigkeit eine lavendelblaue Färbung.

3. Verfahren wie unter 1., nur erfolgte ein Zusatz von 10 g Eisenalaun und wurde von vornherein etwas stärker angesäuert, um bei der großen Eisenmenge die Ausscheidung von basischem Ferrisulfat möglichst zu vermeiden. Der Chromsäure entsprachen 118,8 ccm K Mn O₄. Demnach gefunden $118,8 \times 0,002625 = 0,3119$ g Cr₂O₃ (statt 0,3126).

4. Verfahren wie unter 1., aber an Stelle von Eisenalaun wurde 5 g Kupfervitriol zugesetzt.

Gefunden: 119,4 K Mn O₄, oder $119,4 \times 0,002625 = 0,3133$ g Cr₂O₃, an Stelle der vorhandenen 0,3126 g.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich, daß man mit einer für die meisten Zwecke vollkommen ausreichenden Genauigkeit auch die aus dem Chromoxyd durch Oxydation mit Persulfat gebildete Chromsäure maßanalytisch bestimmen kann und daß dabei die Anwesenheit von Ferrisalzen (sowie von Kupfersalzen) nicht störend einwirkt. Hauptbedingung ist, daß man das

überschüssige Persulfat vor der Titration durch längeres Kochen der angesäuerten Lösung vollständig zerstört.

Es ergibt sich von selbst, daß man in der Lage ist, sowohl den Gehalt an Eisen, als auch den an Chrom maßanalytisch zu bestimmen. In einem aliquoten Teile der Lösung der ursprünglichen Substanz wird das Ferrisalz in bekannter Weise reduziert und das entstandene Ferrosalz mit Permanganat titriert. In einem weiteren aliquoten Teile der Lösung wird das Chromoxyd durch Persulfat oxydiert und die Chromsäure, wie beschrieben, maßanalytisch bestimmt.

Liegen in einer Substanz Mangan, Eisen und Chrom vor, so läßt sich die Bestimmung aller drei Elemente in bequemer Weise maßanalytisch durchführen. In einem aliquoten Teile der Lösung wird zunächst wieder das Eisen nach vorheriger Reduktion durch Permanganat bestimmt. Ein zweiter, größerer aliquoter Teil der Lösung wird darauf mit überschüssigem Persulfat gekocht, der Niederschlag von Mangansuperoxyhydrat abfiltriert, ausgewaschen und im Filtrat nach Zerstörung des Persulfatüberschusses — der Chromsäuregehalt, wie beschrieben, ermittelt.

Der Manganniederschlag wird endlich in überschüssiger, titrierter Ferrosulfatlösung gelöst und der Überschuß an Fe SO_4 durch Titrieren mit KMnO_4 bestimmt.

Kurz erwähnt sei, daß Versuche darüber angestellt wurden, ob nicht der Überschuß an Persulfat statt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure auch durch Erwärmen mit überschüssigem Mangansulfat beseitigt werden könnte.

Manganpersulfat zersetzt sich bei Siedehitze entsprechend der Gleichung:



Es liegt also nahe anzunehmen, daß in einer Ammoniumpersulfatlösung, welche mit soviel Mangansulfat versetzt ist, daß auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ mehr als 1 Mol. Mn SO_4 vorliegt, durch Sieden alle Überschwefelsäure zerstört wird. Dies ist indessen nicht der Fall.

50 ccm einer Lösung von Manganammoniumsulfat, enthaltend 0,1213 g Mn, wurden mit 0,3 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ versetzt und die Flüssigkeit 6 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das Filtrat vom Manganniederschlage enthielt noch annähernd 0,075 g Ammoniumpersulfat, obgleich ein großer Überschuß an Mangansulfat angewendet worden war.

VI.

Im Jahre 1887 habe ich ein Verfahren zur Trennung des Eisens vom Chrom be-

schrieben²³⁾, welches darauf beruht, daß Eisen aus Ferrisalzen durch Nitroso- β -naphtol quantitativ als Ferrinitrosonaphthol ausgeschieden wird, während das Chrom in Lösung bleibt, wenn man die Flüssigkeit mit einer genügenden Menge von Salzsäure versetzt hat.

Während der Ausführung der vorstehend beschriebenen Untersuchungen hatte ich Gelegenheit, auch einige weitere Versuche betreffend die Trennung von Eisen und Chrom durch Nitrosonaphthol auszuführen, über welche an dieser Stelle das Folgende berichtet werden möge.

Meine frühere Veröffentlichung beginnt mit dem Satz:

„Versetzt man eine essigsäurehaltige Chromoxydsalzlösung mit einer Lösung von Nitrosonaphthol in Essigsäure, so bleibt die Flüssigkeit zwar zunächst klar, aber bei längerem Stehen und noch schneller beim Erwärmen auf Siedehitze entsteht ein roter, in Wasser unlöslicher Niederschlag von Chromnitrosonaphthol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O NO}_3\text{Cr}$).“

Fällt man daher Eisen bei Anwesenheit von Chrom ohne Zusatz von Salzsäure durch Nitrosonaphthol aus, so erhält man infolge des Mitfallens von Chrom zu hohe Ergebnisse (vergl. darüber die früheren Angaben a. a. O.).

Dagegen wurden für das Eisen genaue Werte erhalten, wenn auf 100 ccm der Eisen und Chrom enthaltenden Flüssigkeit ein Zusatz von etwa 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) erfolgte.

In Ergänzung meiner früheren Angaben habe ich zunächst reines Chromnitrosonaphthol hergestellt und analysiert.

Frisch gefälltes, sorgfältig ausgewaschenes Chromhydroxyd wurde in kalter, überschüssiger Essigsäure gelöst und mit einer kalten Lösung von Nitrosonaphthol in Essigsäure versetzt. Essigsäure lag dabei in solcher Menge vor, daß eine Ausscheidung von freiem Nitrosonaphthol nicht eintrat. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde der ausgeschiedene rote Niederschlag abfiltriert, mit 50-proz. kalter Essigsäure ausgewaschen und bei 90° bis 100° getrocknet.

Nach dem Trocknen zeigte das Chromnitrosonaphthol eine dunkelrotbraune Farbe.

0,7795 g des bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrockneten Präparates lieferten, bei Luftzutritt im Platintiegel verascht, 0,1012 g Cr_2O_3 , entsprechend 0,06921 g oder 8,90 Proz. Chrom, berechnet für ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O NO}_3\text{Cr}$) 9,16 Proz.

Bezüglich der Ausführung der Trennung sei zunächst hervorgehoben, daß es unbedingt

²³⁾ Ber. chem. Ges. 1887, Jahrgang XX, S. 289.

erforderlich ist, die Fällung des Eisens mit Nitrosonaphthol in der Kälte vorzunehmen. Nimmt man die Fällung in der Wärme oder gar etwa bei Siedehitze vor, so fällt auch bei Anwesenheit der vorgeschriebenen Menge von Salzsäure Chrom mit dem Ferrinitrosonaphthol mit aus.

Wenn ich auch in meiner früheren Arbeit (vergl. den zitierten ersten Absatz) bereits sage, daß die Ausfällung des Chromnitrosonaphthols durch Erwärmung bis zur Siedehitze beschleunigt wird, so habe ich damals doch nicht genügend betont, daß die Ausführung der Trennung unbedingt in der Kälte zu erfolgen habe.

Operiert man in der Kälte in der früher vorgeschriebenen Weise, so erhält man sehr genaue Ergebnisse (vergl. auch die früheren Beleganalysen).

a) Angewandt eine Eisenalaunlösung, in welcher der Gehalt an Eisenoxyd durch Fällung mit Ammoniak in je 50 ccm zu 0,3287 g und 0,3290 g ermittelt worden war.

50 ccm dieser Eisenlösung wurden gemischt mit 50 ccm Chromalaunlösung (enthaltend 0,2772 g Cr_2O_3) und die kalte Flüssigkeit mit Essigsäure und 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) versetzt; darauf wurde unter Umrühren eine kalte Lösung von 3 g Nitrosonaphthol in Essigsäure zugefügt und das voluminöse, schwarze Nitrosonaphtoleisen nach etwa 8 stündigem Stehen in der Kälte abfiltriert²⁴⁾.

Durch Veraschen des noch feuchten Niederschlags im Platintiegel²⁵⁾ wurden in vorzüglicher Übereinstimmung mit der angewandten Menge 0,3287 g Fe_2O_3 erhalten.

b) Gemischt 50 ccm einer anderen Eisenalaunlösung (enthaltend 0,3339 g Fe_2O_3) mit 50 ccm der gleichen Chromalaunlösung (mit 0,2772 g Cr_2O_3). Die Mischung wurde versetzt mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12), ferner unter Umrühren mit einer kalten Lösung von 3 g Nitrosonaphthol in 50 ccm 90 proz. Essigsäure und mit 40 ccm Wasser. Gesamtvolumen 200 ccm. Nach 14 stündigem Stehen in der Kälte wurde der Eisenniederschlag abfiltriert. Gefunden 0,3339 g Fe_2O_3 , in voller Übereinstimmung mit der im Vorversuche ermittelten Menge.

In meiner früheren Arbeit gebe ich an, daß im Filtrate vom Eisenniederschlag das Chrom durch Ammoniak anscheinend nicht quantitativ als Hydroxyd abgeschieden werde. In

²⁴⁾ Da der Eisenniederschlag sehr voluminös, sind große Filter zu verwenden, die zweckmäßig mit Essigsäure anzufeuchten sind.

²⁵⁾ Vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, Heft 9, S. 266.

der Annahme, daß vielleicht ein kleiner Teil des Chromoxyds durch die Einwirkung des überschüssigen Nitrosonaphthols zu Chromsäure oxydiert werde und letztere dann bei der Fällung mit Ammoniak als Chromat in Lösung bliebe, wurde versucht, vor der Fällung mit Ammoniak durch Schwefligsäure die etwa gebildete Chromsäure zu reduzieren. Dementsprechend wurde im Versuche b. das Filtrat vom Eisenniederschlag zur Entfernung der Essigsäure zur Trockne gedampft, der Rückstand mit stark verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, Natriumbisulfit zugegeben und nach Entfernung der Schwefligsäure die Fällung mit Ammoniak vorgenommen.

Gefunden 0,2780 g Cr_2O_3 (statt 0,2772). Die Fällung erfolgt also quantitativ; das Operieren ist aber insofern nicht sehr angenehm, als durch die Anwesenheit der organischen Substanzen das Chromhydroxyd mißfarben ausfällt und das Filtrat auch dunkelbraun gefärbt ist. — Im allgemeinen ist es daher vorzuziehen, in einem aliquoten Teil nur das Eisen durch Nitrosonaphthol, in einem zweiten Eisen und Chrom zusammen durch Ammoniak zu fällen.

Bei der Ausführung der Trennung von Eisen und Chrom mit Nitrosonaphthol ist es endlich noch von Bedeutung, auch auf die Zeitdauer der Fällung zu achten. Man filtert den Eisenniederschlag nach 8—16 stündigem Stehen in der Kälte ab.

Filtriert man etwa schon nach 3 Stunden ab, so kann es vorkommen, daß noch einige Milligramme Eisen in Lösung bleiben, läßt man dagegen mehrere Tage stehen, so können sich dem Eisenniederschlag andererseits einige Milligramm Chromnitrosonaphthol beimengen.

Um mich davon zu überzeugen, ob die Trennung von Eisen und Chrom durch Nitrosonaphthol auch ohne besondere Übung bequem ausführbar ist, ließ ich zwei derartige Trennungen durch Studierende ausführen.

Herr stud. Junius fand, ausgehend von 0,9318 g Eisenalaun und 0,3323 g Chromalaun, durch Trennung mit Nitrosonaphthol 0,1534 g Fe_2O_3 und 0,0504 g Cr_2O_3 ; daraus ergibt sich der Eisengehalt des Eisenalauns zu 11,53 Proz. (Theorie 11,61 Proz.), der Chromgehalt des Chromalauns zu 10,45 Proz. (Theorie 10,45 Proz.). Das Volumen der Lösung betrug 300 ccm; angesäuert war mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12). Filtriert wurde nach 8 stündigem Stehen in der Kälte.

Herr stud. Koltonski fand ferner bei Verwendung von 0,8138 g Eisenalaun und

0,7107 g Chromalaun 0,1347 g Eisenoxyd, entsprechend einem Gehalte des Eisenalauns an Eisenoxyd von 16,55 Proz. (berechnet 16,58 Proz.). Das Gesamtvolumen der Flüssigkeit betrug 300 ccm, sie enthielt etwa 50 ccm 90 proz. Essigsäure und war mit 15 ccm Salzsäure angesäuert; das Filtrieren erfolgte nach 16 stündigem Stehen in der Kälte.

Charlottenburg, im Oktober 1903.

Über die progressive Magerung der Tone mit Chamotte-Sand.

(Neunte Mitteilung über den Ton von St. Louis.)

Von Dr. Otto Mühlhäuser.

In meinen beiden letzten Abhandlungen¹⁾ ist die Magerung des St. Louis-Tons in qualitativer Hinsicht eingehend erörtert worden. Ton und Magermittel wurden in jedem einzelnen Falle zu gleichen Teilen gemischt. Das Magermittel wurde aber in — in mechanischem Sinne — verschiedener Zusammensetzung: in verschiedener Korngröße bez. in Form von Mischungen von Körnern verschiedener Größe zur Anwendung gebracht, um eben durch die Verschiedenheit der Qualität der Klassen bez. Mischungen etwa dadurch bedingte Effekte in den daraus hergestellten Massen und Steinen zum Ausdruck zu bringen.

Um nun auch den Einfluß des Chamotte-Versatzes in quantitativer Beziehung kennen zu lernen, habe ich den Ton mit verschiedenen Mengen Sand gemagert, die Ingredienzen aber der Qualität nach nicht variiert.

Der zu den Versuchen dienende Sand hatte die folgende Zusammensetzung:

Klasse	8	...	1,71	Proz.
-	10	...	16,08	-
-	14	...	19,22	-
-	18	...	6,89	-
-	20	...	29,46	-
-	40	...	9,11	-
-	60	...	4,05	-
-	80	...	2,03	-
-	100	...	11,34	-

Das Raumgewicht des Chamotte-Sandes, nach der „langsamten Methode“²⁾ bestimmt, betrug 150,8 g. Im übrigen hatte das zur Herstellung des Sandes dienende Material dieselben Eigenschaften, war in der nämlichen Weise³⁾ erbrannt und gewonnen worden, wie früher mitgeteilt wurde. Zu den Versuchen wurden Ton und Sand in trockenem Zustande abgewogen, in den in der folgenden Tabelle angegebenen Verhältnissen gemengt und die einzelnen Massen nach Überführung in den formrechten Zustand in 100 g-Steine⁴⁾ verformt.

Aus der Tabelle und Fig. 1 und 2 geht hervor, wie sich die Massen beim Trocknen bezügl. Wasser-Abgabe und Schwindung be tragen.

Marke	Mischverhältnis		Gewicht vom nassen Stein g	Gewicht nach dem Trocknen g	Trockenverlust Proz.	Ursprüngl. Länge des Steins mm	Länge nach dem Trocknen mm	Schwindung Proz.
	Ton Proz.	Chamotte Proz.						
I	100	0	100	82,80	17,20	78,5	74,1	5,6
II	90	10	100	83,95	16,05	78,5	74,5	5,1
III	80	20	100	84,20	15,80	78,5	75,2	4,2
IV	70	30	100	85,10	14,90	78,5	75,7	3,5
V	60	40	100	86,75	14,20	78,5	75,8	3,5
VI	50	50	100	86,95	13,05	78,5	76,7	2,3
VII	40	60	100	87,65	12,35	78,5	77,4	1,4

Je mehr Sand man dem Tone einbindet, desto weniger Wasser benötigt man zur Darstellung einer formrechten Masse, desto weniger schwindet letztere beim Trocknen.

Beim Verglühen resp. beim Erhitzen auf eine Temperatur, bei welcher Kegel 014 niedergeht, verhalten sich die Steinchen, wie aus der nachstehenden Tabelle erheilt.

Marke	Gewicht nach dem Brennen g	Brennverlust Proz.	Länge nach dem Brennen mm	Brennschwindung Proz.	Stein plus Wasser g	Ab sorbiertes Wasser g	Porosität Vol.-Proz.	Volum ccm	100 . V g	
									100 . V	g
I	72,25	12,8	72,8	1,8	82,10	9,85	25,9	37,9	52,4	
II	74,20	11,6	73,7	1,1	84,95	10,75	27,6	39,0	52,6	
III	75,60	10,2	74,6	0,8	86,75	11,15	27,9	40,0	52,8	
IV	77,80	8,6	75,1	0,8	89,10	11,30	27,5	41,1	52,8	
V	79,30	7,5	75,6	0,3	90,65	11,35	27,3	41,5	52,3	
VI	81,71	6,0	76,5	0,3	93,45	11,75	27,5	42,7	52,3	
VII	83,35	4,9	77,2	0,3	95,20	11,85	27,4	43,3	51,9	

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 761 u. S. 1055.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 394.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 223 u. 737.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 150.