

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 20.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nachf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße 11. **Stuttgart**, Fleischbrücke, Königstr. 11, I.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

Inhalt: G. v. Knorre: Über die Verwendung des Nitrosonaphthols in der quantitativen Analyse insbesondere zur Trennung von Eisen und Zirkon 241; — C. Hoitsema: Über eine angebliche Änderung der Voithardschen Silberbestimmung 647; — G. Fendler: Fortschritte und Bewegungen auf dem Gebiet der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903 650; — Sitzungsberichte: Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu Petersburg; Chemische Gesellschaft Rom; Chemische Gesellschaft Mailand; Neu-York; Society of Chemical Industry 656; — Referate: Agrikultur-Chemie; Apparate und Maschinen 657; — Metallurgie und Hüttenfach 658; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 661; — Faser- und Spinnstoffe 662; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 663.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil: Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau; Neu-York 663; — Bekanntmachung über den Versand von Sprengstoffen 665; — Handelsnotizen 666; — Personalnotizen; Neue Bücher; Bücherbesprechungen 668; — Patentliste 670.

Vereinsnachrichten: Württemberger Bezirksverein; — Mitgliederverzeichnis 672.

J. O. Arnold & G. B. Waterhouse, Einfluß v. Schweiß u. Mangan auf Stahl 658.
Bekanntmachung üb. den Versand v. Sprengstoffen 665.

A. Bigot, Glaserte Tonwaren 661.
A. Binz, Ätzen v. Baumwollfärbungen m. Hydro-sulfiten 663.
H. Bucherer, Kenntnis der Zinkkalktufe 663.
Coppadore, Reaktion bei sehr niedrigen Temperaturen 666.
O. v. Czadek, Eisenaufnahme d. Spinats bei Düngung m. Eisensalzen 657.

W. Elbers, Konstruktion v. Kontinuier-Breitbleich-Apparaten 663.

G. Fendler, Fortschritte d. Nahrungsmittelchemie 1902 u. 1903 650.

F. Gärtnner, Gewinnung v. Strontiumcarbonat aus Strontian-Rückständ. 661.
Giolitti, Quantitative Bestimmung des Urans 656.

A. G. Green & A. B. Steven, Verwendung d. Ammoniensäure beim Färben mit sauren Farbstoffen 662.

R. Haller, Viskose im Zeugdruck 663.

L. Hecke, Innerer Krankheitskeim d. Flugbrandes im Getreidekorn 657.

— Plasmoparacubensis in Österreich 657.

G. Helmrich, Neues Verfahren zum Waschen von Wolle 663.

V. Höbling & H. Ditz, Darstellung von Schwefelsäureanhيدrit u. Schwefelsäure durch Kontaktsubstanzen 661.

C. Hoitsema, Angebl. Änderung der Volhard'schen Silberbestimmung 647.

M. Kitschelt, Belichtungsversuche 662.

G. v. Knorre, Verwendung des Nitrosonaphthols zur Trennung v. Eisen und Zirkon 641.

Leo, Herstellung von Stahlgußblöcken ohne Windpfeife 659.

Mathews, Künstliche Seide 656.

E. Möller, Beseitigung von Steinansatz in Verdampfungsapparaten 657.

Monti, s. Purgotti.

Newiadomsky, Oxydation v. Indigo-Disulfosäure 656.

J. J. Niessen, Kunstpflasterstein 662.

H. Ostwald, Magnetische Aufbereitung nach Weatherill 659.

Patenteverwertung-Unternehmung, s. I. Spitz.

E. Pohl, Herstellung von Dinassteinen 662.

Purgotti & Monti, Benzoylsalol 656.

N. Reiser, Walken v. wolleinen Stoffen 662.

E. Renfert, Wasserhärten des Bindemittel a. Hochofenschlacke u. Ätzkalk 661.

R. Salvadori, Bleicarbonat 661.

O. Schmidt, Kristallisierte Zement 672.

J. Schütz, s. I. Spitz 662.

P. Schütze, Absaugen von Gasen u. Dämpfen 658.

J. Seissl, Wanderung und Rückwanderung d. Stickstoffes in Blatt u. Stengel v. Polygonum sachalinense 657.

Seliwanoff u. Pistschimuki, Jodometrische Bestimmung v. Säuren 656.

O. Simmersbach, Bewertg. v. Hochofen- u. Gießereikoks 660.

Peter Spence & Sons, Ltd., Herstellung einer Titanverbindung 661.

I. Spitz u. J. Schütz u. Patent-Verwertungs-Unternehmung, Versilbern von Tafelglas 662.

A. B. Steven, s. A. G. Green.

F. Thomas, Einwirkung d. Ferrisulfates a. Kupfersulfat 658.

Wallaschko, Robinin 656.

G. B. Waterhouse, s. J. O. Arnold.

K. Wittmann, Chemie der Hagebutte 657.

F. Wüst, Wirkung d. Kalksteinzuschlags b. Kupolofenschmelzen 660.

Über die Verwendung des Nitroso-naphthols in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Eisen und Zirkon.

Von G. v. KNORRE.
(Eingeg. d. 23.3. 1904.)

I.

Angeregt durch die Arbeit von A. Gutbier und G. Hüller: „Über die quantitative Trennung des Zirkons vom Eisen“¹⁾, und die sich an diese Arbeit anknüpfende Diskussion mit K. Daniel und H. Leberle²⁾, habe ich versucht, ob sich auch eine Trennung von Zirkon und Eisen durch Nitrosonaphthol bewerkstelligen läßt.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 32, 92.

²⁾ „Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot“, Z. anorg. Chem. 34, 393.

Nach den Angaben von Gutbier und Hüller (a. a. O.) läßt sich Eisen neben Zirkon nach dem alten Verfahren von Rivot³⁾ mit größter Genauigkeit [bis auf Zehntel Milligramme] bestimmen, während Daniel

Vgl. ferner die Antwort von A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 36, 302, und die letzte Entgegnung von K. Daniel, Z. anorg. Chem. 37, 475.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 30, 188.
Liebigs Ann. 78, 211.

Das von Rivot zunächst für die Bestimmung des Eisens neben Aluminium empfohlene Verfahren beruht bekanntlich auf der Ermittlung des Gewichtsverlustes, welches das Oxydgemisch bei der Reduktion im Wasserstoffstrom erleidet; der Gewichtsverlust entspricht dem Sauerstoff des vorhandenen Eisenoxyds. Nach Rivot läßt sich ferner die Eisenbestimmung in gleicher Weise auch in Gemischen von Fe_2O_3 mit ZrO_2 , BeO und Cr_2O_3 durchführen.

und Leberle (a. a. O.) im Gegensatz dazu zu dem Schlusse gelangen, daß das Verfahren für genauere Bestimmungen unbrauchbar ist; die Versuchsfehler vermehren sich, da der experimentell bestimmte Sauerstoffverlust auf Fe_2O_3 umzurechnen ist, im Verhältnis von $3 \times 16 : 159,8$ oder rund 3:10, und darin bestünde vor allen Dingen die Schwäche der Rivotischen Eisenbestimmung neben Tonerde, Zirkondioxyd usw.

Um so wunderbarer erscheint es Daniel⁴⁾, daß bei den 14 Beleganalysen, welche Gutbier und Hüller in ihrer ersten Arbeit anführen, nur Differenzen im Eisenoxydgehalte von — 0,3 bis + 0,2 mg vorliegen, bei der schlechtesten der angeführten Analysen also nur ein Fehler von 0,1 mg, im Durchschnitt ein solcher von 0,018 mg gemacht sein könnte. Es zeigen dann die späteren, nach dem Rivotischen Verfahren von Gutbier ausgeführten Analysen in seiner Entgegnung (a. a. O.) auch viel größere Differenzen in den Eisenoxydmengen [3,9 mg, 2 mg und 6 mg], in besserer Übereinstimmung mit den von Daniel und Leberle gefundenen Differenzen von — 1,1 mg bis — 7,3 mg.

Eine erheblichere Genauigkeit läßt sich also mit dem Rivotischen Verfahren kaum erzielen.

Da sich Eisen und Aluminium durch Nitrosonaphol ungemein scharf trennen lassen⁵⁾, so lag es nahe, die Trennung von Eisen und Zirkon auch hiermit zu versuchen, obgleich Atkinson und Smith⁶⁾ bei Gelegenheit einer Arbeit über die Trennung von Eisen und Beryllium durch Nitrosonaphol⁷⁾ angeben, daß Uran- und Cerosalze, Lanthanammoniumnitrat, Praseodym- und Neodymnitrat, Terbium- und Erbiumsalze, Wolframate und Molybdate durch Nitroso- β -naphtol nicht, dagegen Zirkoniumchlorid und Ceriammoniumnitrat zum Teil gefällt würden. Immerhin nämlich erschien es nicht als ausgeschlossen, daß die Ausfällung des Zirkons sich unter gewissen näher zu erforschenden Bedingungen verhindern ließe.

Angewandt wurden bei den weiter unten beschriebenen Versuchen die folgenden Lösungen, deren Gehalte an Zirkonerde, bezw. Eisenoxyd durch Fällung mit Ammoniak ermittelt waren.

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 34, 393; 37, 475.

⁵⁾ Ilinski und v. Knorre, Berl. Berichte 18, 2728—2734.

⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 17, 688.

Clafens ausgewählte Methoden 1, 718.

⁷⁾ Vgl. über denselben Gegenstand auch Schleier, Chem.-Ztg. 16, 420.

Nr. der Lösung	Gelöster Stoff	Gehalt der Lösung
I	Zirkoniumchlorid	0,2385 g ZrO_2 in 50 ccm
II	Zirkoniumnitrat	0,1936 " " "
III	Zirkoniumchlorid	0,1545 " " "
IV	Eisenchlorid	0,4025 g Fe_2O_3 i. 100 ccm
V	Ferriammonium-sulfat	0,1940 " " "
VI	Eisenchlorid	0,1131 " " 50 ccm

Die verwandte Essigsäure war bei allen Versuchen 90%ig.

Das Auswaschen des Ferrinitrosonaphols erfolgte zuerst mit kaltem, zum Schluß mit kochendem Wasser. Der Niederschlag läßt sich leicht auswaschen; dabei ist zu beachten, daß infolge des Mitaufzettens von freiem Nitrosonaphol das Waschwasser bis zum Schluß gelbgefärbt abläuft, und es keineswegs notwendig ist, etwa auszuwaschen, bis das Filtrat farblos erscheint.

Die vollständige Ausfällung des Eisens läßt sich leicht daran erkennen, daß die über dem ausgeschiedenen schwarzen Ferrinitrosonaphol stehende Flüssigkeit vollkommen klar und durch gelöstes freies Nitrosonaphol intensiv gelb gefärbt erscheint. Hat man die Fällung des Eisens bei Siedhitze vorgenommen, so muß man die Flüssigkeit vor dem Abfiltrieren vollkommen abkühlen lassen. —

Das Veraschen des Ferrinitrosonaphols wurde stets in der Weise ausgeführt, daß der noch feuchte Niederschlag samt Filter in einen geräumigen tarierten Platintiegel gebracht, das Filter im Tiegel sorgfältig geschlossen und darauf bei bedecktem Tiegel sofort mit der vollen Flamme eines großen Bunsenbrenners⁸⁾ erhitzt wurde. Treten keine brennbaren Gase mehr auf, so wird der Deckel abgehoben und bei Luftzutritt mit angelegtem Deckel geglüht, bis die Kohle verbrannt ist, wobei man event. die Verbrennung durch vorsichtiges Umrühren mit einem starken Platindraht beschleunigen kann.

Wie ich bereits früher⁹⁾ angegeben, und wie alle weiteren seitdem ausgeführten Analysen bestätigen, läßt sich in dieser Weise die Veraschung ohne jeden Verlust durchführen; die Innenseite des Platintiegeldeckels zeigte nach dem Glühen niemals herangespritzte Teile des Niederschlags.

II.

1. 50 ccm der Lösung I wurden mit 100 ccm der Eisenchloridlösung IV gemischt und auf 250 ccm verdünnt.

In je 100 ccm der verdünnten Lösung (enthaltend 0,1610 g Fe_2O_3 und 0,0954 g

⁸⁾ Schr geeignet für den vorliegenden Zweck sind z. B. Fletcher- oder Müncke-Brenner.

⁹⁾ Diese Z. 1893, 266.

ZrO_2) wurde das Eisen durch 2,5 g in Essigsäure gelöstes Nitrosonaphthol gefällt; die Fällung erfolgte in der Kälte unter Zusatz von insgesamt 35 ccm Essigsäure; abfiltriert wurde der Niederschlag nach $3\frac{1}{2}$ Stunde.

Das Gewicht der veraschten Niederschläge betrug:

- a) 0,2329 g,
- b) 0,2329 g.

In beiden Versuchen a) und b) war also in Übereinstimmung mit dem Befunde von Atkinson und Smith (a. a. O.) Zirkon mitgefallen, und zwar $0,2329 - 0,1610 = 0,0719$ g ZrO_2 , also bei weitem die Hauptmenge des ursprünglich in Lösung befindlichen Zirkons; im Filtrate vom Eisenniederschlage befanden sich nur noch $0,0954 - 0,0719 = 0,0235$ g ZrO_2 .

2. Es sollte geprüft werden, ob durch Ansäuern mit Salzsäure das Ausfällen von Zirkon verhindert werden könne.

Damit das Eisen als Ferrinitrosonaphthol quantitativ ausfällt, dürfen — wie frühere Versuche¹⁰⁾ zeigten — 100 ccm der Lösung mit nicht mehr als 5 ccm HCl (spez. Gew. 1,12) versetzt werden.

a) Bei zwei Parallelversuchen wurden je 25 ccm der Eisenchloridlösung IV (enthaltend 0,1006 g Fe_2O_3) mit 50 ccm der Zirkonlösung I gemischt, die Mischungen auf 100 ccm verdünnt und mit je 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) versetzt [also mehr als für die vollständige Fällung des Eisens überhaupt zulässig ist]. Die Fällung des Eisens erfolgte darauf in der Kälte durch je 1,5 g Nitrosonaphthol, gelöst in 20 ccm Essigsäure; das Abfiltrieren wurde nach etwa 30 Stunden vorgenommen.

Die veraschten, schön hellrot gefärbten Niederschläge wogen:

- a) 0,2295 g,
- b) 0,2481 g.

Da sich Eisen im Filtrate vom Ferrinitrosonaphthol deutlich nachweisen ließ, so waren in den veraschten Niederschlägen sicherlich weniger als je 0,1006 g Fe_2O_3 (die angewandte Menge) enthalten, und die Glührückstände bestanden demzufolge zu mehr als 50% aus Zirkondioxyd; beim Kochen derselben mit starker Salzsäure blieb dementsprechend Zirkondioxyd in reichlicher Menge ungelöst zurück. Also selbst durch Zusatz größerer Salzsäuremengen, als sie für eine quantitative

Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol überhaupt zulässig sind, läßt sich das gleichzeitige Mitfallen von Zirkon nicht vermeiden.

- b) Bei zwei weiteren Versuchen wurde nur so viel Salzsäure zugesetzt, als für die quantitative Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol zulässig war [auf 100 ccm Flüssigkeit 5 ccm Salzsäure].
- a) Gemischt wurden 25 ccm Lösung IV (enthaltend 0,1006 g Fe_2O_3) mit 50 ccm Lösung II; im übrigen wurde operiert wie unter 2a); das Abfiltrieren erfolgte nach 20 Stunden.

Der veraschte Niederschlag wog 0,1676 g; ausgefallen waren demnach $0,1676 - 0,1006 = 0,0670$ g ZrO_2 .

- b) Während bei den bisher beschriebenen Versuchen die Abscheidung des Ferrinitrosonaphthols in der Kälte erfolgte, wurde nunmehr geprüft, ob etwa die Vornahme der Fällung bei Siedhitze in der mit Salzsäure versetzten Lösung zu günstigeren Ergebnissen führte.

50 ccm der Lösung III wurden gemischt mit 50 ccm Lösung VI und nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure und 10 ccm Essigsäure zum Sieden erhitzt; darauf wurde eine heiße Lösung von 1,5 g Nitrosonaphthol in 10 ccm Essigsäure unter Umrühren zugetropft. Nach fünfstündigem Stehen in der Kälte wurde der Ferrinitrosonaphthol abfiltriert.

Das Gewicht des veraschten Niederschlags betrug 0,1507 g; mit dem Eisen waren demnach $0,1507 - 0,1131 = 0,0376$ g ZrO_2 ausgefallen.

Ohne weiteres gelingt es also nicht, die Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol so zu bewirken, daß mit dem Eisenniederschlage kein Zirkon mitfällt.

Gleichgültig, ob man mit oder ohne Zusatz von Salzsäure, ob man in der Kälte oder bei Siedhitze fällt, stets ist dem Ferrinitrosonaphthol Zirkon beigemengt.

III.

Fügt man zu einer Zirkonlösung nach und nach kleine Mengen von Oxalsäure, so entsteht ein Niederschlag, welcher beim Umschütteln wieder verschwindet. Durch vorsichtigen Zusatz von mehr Oxalsäurelösung wird der Niederschlag schließlich bleibend, löst sich aber leicht und vollständig in einem Überschuß von Oxalsäure auf. Auch in überschüssigem Ammoniumoxalat ist das Zirkonoxalat löslich.

¹⁰⁾ Berl. Berichte 18, 2728.

Aus diesen Lösungen wird Zirkon durch überschüssiges Ammoniak als Hydrat vollständig gefällt.

Es wurde nun versucht, die Fällung des Eisens mit Nitrosonaphthol unter vorherigem Zusatz von überschüssiger Oxalsäure vorzunehmen, um dadurch event. das Mitfallen von Zirkon zu verhindern.

1. 100 ccm der Lösung IV wurden auf 250 ccm verdünnt und zur Anstellung von zwei Parallelversuchen je 100 ccm dieser verdünnten Eisenchloridlösung (enthaltend 0,1610 g Fe_2O_3) mit je 50 ccm der Lösung II gemischt. Die Mischung wurde mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar erschien, und darauf mit 10 ccm Essigsäure angesäuert.

Als nun zur klaren kalten Flüssigkeit ein Zusatz von ca. 1,5 Nitronaphthol [gelöst in ca. 10 ccm Essigsäure] erfolgte, konnte eine Fällung von schwarzem Ferrinitrosonaphthol nicht beobachtet werden, vielmehr schied sich nur gelbbraun gefärbtes Nitrosonaphthol aus.

Durch die Anwesenheit der Oxalsäure wird also in der Kälte die Aussfällung des Eisens als Ferrinitrosonaphthol vollkommen verhindert.

Erst als die Flüssigkeit fast bis zum Sieden erhitzt wurde, trat eine Abscheidung von Ferrinitrosonaphthol ein. Nach etwa 20-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und verascht; gefunden:

- a) 0,0655 g Fe_2O_3
 - b) 0,0712 g Fe_2O_3
- } statt 0,1610 g Fe_2O_3 .

Demnach läßt sich auch durch Erwärmen der Flüssigkeit eine vollständige Fällung des Eisens bei Anwesenheit von Oxalsäure nicht bewirken.

2. Bei dem vorigen Versuche war die Fällung zuerst in der Kälte vorgenommen und erst nachträglich — als in der Kälte kein Ferrinitrosonaphthol ausfiel — erwärmt worden. Es wurde nunmehr versucht, ob ein Unterschied eintritt, wenn die Fällung von vornherein bei Siedhitze vorgenommen wird.

50 ccm der Lösung IV (enthaltend 0,0970 g Fe_2O_3) wurden gemischt mit 20 ccm der Lösung II und darauf Oxalsäure bis zum Entstehen der klaren Flüssigkeit zugefügt; nach Zusatz von 100 ccm Wasser und 10 ccm Essigsäure wurde zum Sieden erhitzt und hierauf eine heiße Lösung von ca. 1,5 g Nitrosonaphthol in 10 ccm Essigsäure zugefügt.

Der veraschte Niederschlag wog 0,0794 g. Ein Unterschied liegt demnach vor, denn

von der Gesamtmenge des Eisens waren hier annähernd 82 % gefällt, während sich bei dem vorigen Versuch 1. nur rund 42 % der Eisenmenge ausgeschieden hatten.

Jedenfalls läßt sich aber auch bei Siedhitze eine vollständige Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol nicht erzielen, wenn Oxalsäure in der Lösung anwesend ist.

3. Ferrisulfatlösung wurde bei Zimmertemperatur mit einer Auflösung von Ammoniumoxalat im Überschuß versetzt; auf Zusatz einer kalten Lösung von Nitrosonaphthol in Essigsäure schied sich nur freies, gelbes Nitrosonaphthol aus.

Durch die Anwesenheit von freier Oxalsäure oder von Oxalat läßt sich also die Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol in der Kälte ganz verhindern.

Es liegen demnach hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei dem Verhalten der Ferrisalze gegen Rhodankalium oder Rhodiammonium.

Bekanntlich verschwindet die blutrote Farbe des Eisenrhodanids bei Zusatz von Oxalsäurelösung, so daß die hochempfindliche Reaktion auf Ferrisalze mit Rhodankalium bei Anwesenheit von Oxalsäure gänzlich versagt. —

4. Die blutrote Färbung des Eisenrhodanids tritt aber wieder hervor, wenn man die Oxalsäure enthaltende, entfärbte Lösung mit Salzsäure stark ansäuert. Dementsprechend wurde versucht, ob die störende Einwirkung der Oxalsäure bei der Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol sich durch Zusatz von Salzsäure aufheben läßt.

a) Je 100 ccm der Lösung V (enthaltend 0,1940 g Fe_2O_3) wurden mit überschüssiger Oxalsäure, 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und 10 ccm Essigsäure versetzt, darauf zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von 2 g Nitrosonaphthol in 10 ccm Essigsäure gefällt. Ein Zusatz von Zirkonlösung erfolgte bei diesem Versuche nicht. Nach vollständigem Erkalten (etwa drei Stunden) wurde abfiltriert. Gefunden:

- a) 0,1934 g Fe_2O_3
- b) 0,1936 g Fe_2O_3

an Stelle von 0,1940 g. Die Fällung des Eisens war also quantitativ erfolgt.
b) Ferner wurden 50 ccm der Lösung VI (enthaltend 0,1131 g Fe_2O_3) mit 20 ccm n.-Oxalsäurelösung [1,26 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$], 50 ccm Wasser, 5 ccm Salzsäure (1,12) und 10 ccm Essigsäure versetzt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und eine heiße Lösung von

1,5 g Nitrosonaphthol in 10 ccm Essigsäure unter Umrühren zugefügt.

Nach etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden — die Flüssigkeit war vollkommen erkaltet — wurde das Ferrinitrosonaphthol abfiltriert; der veraschte Niederschlag wog 0,1127 g (statt 0,1131 g).

5. Auf Grund des Ergebnisses der vorstehend unter 4. beschriebenen Versuche, daß nämlich auch in Gegenwart von Oxalsäure das Eisen bei Siedhitze durch Nitrosonaphthol quantitativ gefällt werden kann, wenn man vorher mit Salzsäure ansäuert, wurde nunmehr die Trennung von Eisen und Zirkon unter den gleichen Bedingungen durchzuführen versucht.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung des Versuchs	Angewandt			Gefunden	
	ccm Lösung VI	Fe ₂ O ₃ in g	ccm Lösung III	ZrO ₂ in g	Fe ₂ O ₃
a.	50	0,1131	100	0,3090	0,1140
b.	50	0,1131	50	0,1545	0,1130
c.	50	0,1131	50	0,1545	0,1130
d.	50	0,1131	100	0,3090	0,1136
e.	50	0,1131	50	0,1545	0,1131
f.	10	0,0226	50	0,1545	0,0220

Über die Einzelheiten bei der Ausführung der Versuche sei noch das Folgende bemerkt: Nach Mischung der Eisenchloridlösung mit der Zirkonchloridlösung erfolgte der Zusatz von Oxalsäure. Bei allen Versuchen a) bis f) genügten 10 ccm n-Oxalsäurelösung noch nicht, um den ausfallenden Niederschlag von Zirkonoxalat wieder vollkommen klar zu lösen; stets war dies aber bei Zusatz von 20 ccm Oxalsäurelösung (1,26 g C₂H₂O₄ + 2H₂O) der Fall; auch in den Versuchen a) und d), bei denen je 100 ccm der Zirkonlösung zur Verwendung gelangten, trat nach einigem Umschütteln vollkommene Klärung ein. Ansäuert wurde bei den Versuchen b) bis f) mit je 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12), bei dem Versuch a) — nach Zusatz von 50 ccm Wasser — mit 7 ccm Salzsäure. In den Versuchen a) bis e) wurde endlich nach weiterem Zusatz von je 10 ccm Essigsäure die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und die Fällung mit einer heißen Lösung von ca. 1,5 g Nitrosonaphthol in 10 ccm Essigsäure vorgenommen. Bei dem Versuch f) mit nur dem fünften Teil der Eisenmenge wurde die Flüssigkeit nach vorherigem Verdünnen mit 50 ccm H₂O und Zusatz von 10 ccm Essigsäure zum Sieden erhitzt und die Fällung des Eisens durch nur 0,5 g Nitrosonaphthol — gelöst in 10 ccm heißer Essigsäure — bewirkt.

In dem Versuche d) wurde beobachtet,

dass die bei Zusatz überschüssiger Oxalsäurelösung (20 ccm n-Lösung) vollkommen klar gewordene Lösung sich auf Zusatz von 5 ccm Salzsäure wieder trübte, und diese Trübung auch bei weiterem Zusatz der 10 ccm Essigsäure nicht verschwand; als indessen die Flüssigkeit vor der Fällung mit Nitrosonaphthol kurze Zeit im Sieden erhalten wurde, trat wieder vollständige Klärung ein.

Nach Abkühlung der Flüssigkeit auf Zimmertemperatur kann der Niederschlag von Ferrinitrosonaphthol sofort abfiltriert werden; kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser schnell ab, so lässt sich die Zeittdauer der Analyse wesentlich verkürzen; es ist jedenfalls nicht notwendig, die Flüssigkeit nach der Fällung noch eine bestimmte längere Zeit stehen zu lassen. Dementsprechend wurden die Eisenniederschläge bei den Versuchen a) bis f) zu ganz verschiedenen Zeiten nach der Fällung abfiltriert; bei a) nach $2\frac{1}{2}$ Stunden, b) nach $\frac{3}{4}$ Stunden, c) nach 48 Stunden, d) und e) nach fünf Stunden usw.¹¹⁾

Wie aus den in der Tabelle mitgeteilten Zahlen hervorgeht, lässt sich das Zirkon in dem Filtrate vom Ferrinitrosonaphthol durch Fällung mit Ammoniak quantitativ als Hydrat abscheiden. Das im Filtrate befindliche überschüssige Nitrosonaphthol stört also ebenso wenig wie die in der Lösung enthaltene Oxalsäure die quantitative Fällung durch Ammoniak. Das durch Ammoniak ausgeschiedene Zirkonerdehydrat zeigte aber infolge der Beimengung organischer Substanzen eine schmutzig braungelbe Färbung, filtrierte langsam und ließ sich infolge seiner schleimigen Beschaffenheit etwas schwer abfiltrieren und auswaschen. Das Ablaufen des dunkel rotgelb gefärbten Filtrats ließ sich aber durch mehrfaches Abspritzen des Niederschlags von den Wandungen des Filters mit heißem Wasser etwas beschleunigen.

Die direkte Fällung des Zirkons in dem Filtrate vom Eisenniederschlage erfolgte bei den Versuchen a) bis c) und f).

Wenn sich auch eine quantitative Abscheidung des Zirkons auf diese Weise erreichen lässt, so ist doch aus den angeführten

¹¹⁾ Diese Punkte sind im Hinblick darauf an dieser Stelle besonders erwähnt, als es bei der Trennung von Eisen und Chrom durch Nitrosonaphthol (vgl. Berl. Berichte, 20, 289, und diese Z. 1903, 1105—1107) gerade auf die Zeittdauer der Fällung ankommt; bei dieser Trennung ist der Eisenniederschlag erst nach 8—16-stündigem Stehen in der Kälte abzufiltrieren, und ist die Fällung mit Nitrosonaphthol in der Kälte vorzunehmen, während in dem vorliegenden Falle die Fällung bei Siedehitze zu erfolgen hat.

Gründen das Operieren nicht gerade sehr angenehm, und daher wurde bei den Versuchen d) und e) vor der Fällung mit Ammoniak die im Filtrate befindliche organische Substanz durch Oxydation möglichst zerstört. Zu dem Zwecke wurden die Filtrate zunächst zur Entfernung der Essigsäure stark eingedampft und darauf mit Salzsäure unter mehrfachem Zusatz von Kaliumchlorat längere Zeit gekocht.

Die ursprünglich intensiv rotgelb gefärbten Flüssigkeiten wurden schließlich nahezu farblos, und bei der Fällung mit Ammoniak schied sich ein fast weiß gefärbtes, nur minimale Mengen organischer Substanzen enthaltendes Zirkonerdehydrat aus, welches sich leicht filtrieren und auswaschen ließ.

Auch die bei den Versuchen a) bis c) und f) erhaltenen infolge der Beimengung organischer Substanzen braungefärbten Niederschläge von Zirkonerdehydrat lieferten beim Veraschen schneeweisse Zirkonerde. Dabei ist die Veraschung anfangs vorsichtig zu leiten, um nicht durch Verstäuben Verluste an Zirkonerde zu erleiden und zum Schluß ist auf dem Gebläse zu glühen, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen.

Da bei der direkten Fällung der Zirkonerde im Filtrate von Ferrinitrosonaphthol der Niederschlag infolge des Mitausfallens organischer Substanz nur langsam filtriert, und da ferner die Zerstörung der organischen Substanz durch Kochen mit Salzsäure und Kaliumchlorat auch einen gewissen Zeitaufwand erfordert, so dürfte es im allgemeinen vorzuziehen sein, in einem aliquoten Teil der Lösung nach Zusatz von Oxalsäure nur das Eisen durch Nitrosonaphthol, in einem zweiten Zirkon und Eisen zusammen durch Ammoniak zu fällen und die Zirkonerde aus der Differenz zu ermitteln.

Bemerkt sei endlich noch, daß die käuflichen Zirkonpräparate keineswegs immer rein sind, und dann — mit überschüssiger Oxalsäure versetzt — keine klare Lösung liefern. Die für die Ausführung der vorstehenden Kontrollversuche a) bis f) benutzte Zirkonchloridlösung Nr. III war deswegen wie folgt hergestellt: Eine Lösung von käuflichem Zirkonnitrat wurde mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, der nicht in Lösung gehende Rückstand abfiltriert und das klare Filtrat mit überschüssigem Ammoniak gefällt.

Das ausgeschiedene Zirkonerdehydrat wurde darauf durch Dekantieren sorgfältig ausgewaschen, bis sich in dem Waschwasser Oxalsäure (bezw. Ammoniumoxalat) durch Gipswasser nicht mehr nachweisen ließ, dann in

Wasser suspendiert und unter Erwärmung in möglichst wenig Salzsäure gelöst.

6. Vor den unter 5. beschriebenen Versuchen, aus denen hervorgeht, daß die Trennung von Eisen und Zirkon bei Anwendung von Chloridlösungen unter den dort angeführten Bedingungen zum Ziele führt, werden zahlreiche Versuche in gleicher Richtung mit der Ferriammoniumsulfatlösung (Nr. V) und der Zirkoniumnitratlösung (Nr. II) ausgeführt.

In diesem Falle konnten indessen brauchbare Resultate nicht erhalten werden, da beim Mischen der Zirkonlösung mit der Ferrisulfatammoniumlösung stets starke weiße Ausscheidungen [von basischem Zirkonsulfat?] eintraten, die sich auf Zusatz von Oxalsäure nur schwer wieder in Lösung bringen ließen.

In dem Handbuche der analytischen Chemie von Rose-Finkener¹²⁾ ist angegeben: verdünnt man die Lösung der schwefelsauren Zirkonerde

„mit sehr vielem Wasser, so wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur opalisiert; schneller aber geschieht dies durch Kochen, und es kann dann bei Gegenwart von sehr vielem Wasser die Zirkonerde vollständig aus ihrer schwefelsauren Lösung gefällt werden.“

Im Gegensatz dazu wird a. a. O. von der Zirkonchloridlösung gesagt:

„Die filtrierte Lösung wird durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure, oder von sehr vielem Wasser, durch langes Stehen und durch längeres Kochen nicht getrübt, wodurch sie sich von der schwefelsauren Lösung unterscheidet.“

Aus diesen Gründen eignet sich eine schwefelsäurehaltige Lösung nicht zur Trennung des Eisens vom Zirkon nach dem unter 5. beschriebenen Verfahren. Zur vollständigen Lösung der beim Mischen der Lösungen II und V entstehenden Ausscheidungen war so viel Oxalsäure erforderlich, daß bei fast allen ausgeführten Analysen dadurch die quantitative Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol verhindert wurde.

Auf eine Wiedergabe der einzelnen Ergebnisse bei den zahlreichen diesbezüglichen Versuchen sei deshalb verzichtet.

Die verhältnismäßig besten Resultate wurden noch erhalten, als die abgemessene Menge der Zirkonlösung vor dem Zusatz der Eisenlösung für sich mit überschüssiger Oxalsäure bis zur Lösung des zuerst entstehenden Niederschlags versetzt und dann erst die Ferriammoniumsulfatlösung zugegeben wurde. Zwar trat jetzt auch noch eine geringe Trübung

¹²⁾ VI. Aufl., 1. 460.

auf, die aber durch kleine Mengen weiter zugesetzter Oxalsäure zum Verschwinden gebracht werden konnte.
(Schluß folgt.)

Über eine angebliche Änderung der Volhard'schen Silberbestimmung.

Von C. HOITSEMA.

(Eingeg. d. 24./12. 1903.)

Die Empfindlichkeit, welche die Methode der Silberbestimmung nach Volhard¹⁾ besitzt, hat Volhard selbst für den speziellen Fall von Analysen von Silberlegierungen mit verschiedenem Gehalt nicht besonders festgestellt. Volhard hat sich damit bei den Untersuchungen, die zu dem so viel angewandten Verfahren geführt haben, nicht selbst bemüht; er teilt nur die von Riederer in München angestellten vergleichenden Bestimmungen von Silberproben nach seiner, Volhard's, und nach der Gay-Lussacschen Methode mit und zieht daraus den Schluß, daß erstere ebenso genau und empfindlich sei, wie ihre ältere Schwester. Damit bewies er aber, daß er die wichtigen Verbesserungen, welche die Gay-Lussacsche Probe schon damals durch Mulder und Stas erfahren hatte, nicht kannte. Van Riemsdyk prüfte kurze Zeit nachher (1879) die Empfindlichkeit der Volhard'schen Methode, um die Frage beurteilen zu können, ob es vielleicht erwünscht wäre, die überaus einfache Rhodantitrierung bei der Analyse von Silber-Kupferlegierungen in den niederländischen Reichsmünze in regelmäßiger Gebrauch zu nehmen. Er gelangte zu dem Resultat, daß für die Endreaktion eine Zufügung von mindestens 0,25 ccm Zehntelsilberlösung²⁾ nötig sei, wodurch einer Probe von 1 g Silber eine Unsicherheit von etwa 0,2% anhaftete. Dagegen wurde nicht systematisch untersucht, wie weit sich dieses Resultat verschlechtert, wenn bei zunehmendem Kupfergehalt die Endreaktion durch die blaue Farbe undeutlicher wird. Immerhin ging aus den Versuchen hervor, daß die Methode für vorläufige Gehaltsbestimmungen sehr gut brauchbar, aber mit der viel empfindlicheren Gay-Lussacschen Probe, verbessert nach Mulder und Stas (welche Bestimmungen bis auf 0,05% bei der einzelnen Probe zuläßt), doch nicht in Konkurrenz treten kann.

Später ist, soweit mir bekannt, diese Frage nicht näher studiert worden, bis sie vor kurzem von T. K. Rose³⁾ in der „Royal Mint“ in London wieder aufgegriffen wurde. Eine kleine Abänderung sollte die Erzielung viel genauerer Resultate gestatten. Rose beendet

die Volhard'sche Probe nicht in der ursprünglichen Lösung, in welcher noch das gefällte Rhodansilber suspendiert ist, sondern er filtert, sobald die rote Farbe mit einer gewissen Langsamkeit beim Umschwenken verschwindet, und der Endpunkt nahe erreicht ist; im klaren Filtrate wird dann die Analyse beendet.

Auf diese Weise wäre eine Empfindlichkeit bis auf ein oder zwei Tropfen (von $\frac{1}{20}$ ccm) Zehntelrhodanlösung (äquivalent mit 0,05 bis 0,1 mg Silber, also eine Empfindlichkeit von $\frac{1}{20}$ oder $\frac{1}{10}\%$ bei 1 g Silber der eingewogenen Probe) zu erreichen. Auf Grund dieser Resultate wurde gleich darauf in der Londoner Münze die Methode in ihrer neuen Form angewandt für die umfassende Untersuchung des damals angefertigten, in höchstem Grade gereinigten Silbers, das als Grundlage zu weiteren Silberbestimmungen angewandt werden soll.

Als ich nun, um mit den Abänderungen der Methode bekannt zu werden, sie einer selbständigen Prüfung unterzog, stellte sich heraus, daß ich einerseits den Rose'schen Beobachtungen ganz beistimmen konnte, andererseits jedoch einen vom genannten Forscher nicht genügend untersuchten Umstand entdeckte, welcher seinen Vorschlag leider ganz wertlos machte. Die Empfindlichkeit ist erheblich gesteigert worden, aber die Genauigkeit hat dabei nicht wenig eingebüßt. Zu diesem Urteil bin ich auf folgendem Wege gelangt:

Empfindlichkeit. Ich löste einige Male 1 g Feinsilber in Salpetersäure; nachdem die nitrosen Dämpfe vollständig verjagt waren, wurden 5 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun (durch Salpetersäure fast ganz entfärbt) zugegeben und darauf aus der gebräuchlichen Stäbchen Pipette 100 ccm einer Rhodanammonlösung von solcher Konzentration, daß die Flüssigkeit noch gerade ungefärbt erschien. Die Flaschen, welche zur Aufnahme der Probe dienten, wurden während mehrerer Minuten geschüttelt, die Lösungen filtriert und in die Filtrate langsam Zehntelrhodanlösung (siehe oben) eingetropft. Bald darauf wurde in den verschiedenen Bechergläsern eine sehr schwach gelbe Farbe bemerkbar, welche bei jedem weiteren Tropfen immer stärker⁴⁾ wurde. Durch einen Vergleich der Farbnuancen in den Gläsern kann man bei genauer Beobachtung folgern, daß unter jenen Umständen der Einfluß von einem Tropfen der Zehntellösung wahrzunehmen ist. Man braucht dazu nur die Becher auf einen Bogen weißes Papier an das Fenster zu setzen und

¹⁾ Liebigs Ann. 190, 1.
²⁾ So heißt die Lösung, welche im Volumen eines Liters eine mit 1 g Silber äquivalente Menge Silbernitrat enthält. Sie ist im Verhältnisse 100:108 schwächer als eine Lösung, welche man in der analyt. Chemie Zehntelnormalsilbernitrat nennen würde.
³⁾ J. chem. soc. 77, 232.
⁴⁾ Von einem bestimmten Endpunkt der Reaktion zu sprechen, ist nicht zutreffend; der Augenblick, wo die ungefärbte Flüssigkeit in eine ganz schwach gefärbte übergeht, ist nicht so scharf zu beobachten, als der Einfluß eines Tropfens in der Lösung, welche eine schon etwas intensivere Farbe angenommen hat. Wenn man die überaus große Empfindlichkeit benutzen will, so sind vergleichende Wahrnehmungen der sich ändernden Farbe unbedingt notwendig.