

(Bei den geringen Mengen an Methylalkohol [ca. 0,25 %] ist ein genaueres Resultat nicht zu erwarten [s. u.])

Es ist noch zu bemerken, daß im Destillate, dem ein eigenartiger, von dem des Formaldehyds durchaus verschiedener Geruch anhaftet, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung stets ganz kleine Quantitäten an reduzierenden Körpern nachgewiesen werden können. Wie Titrationen mit Permanganat in dem Destillate aus (beinahe) methylalkoholfreiem Formaldehyd erkennen lassen, handelt es sich allerdings nur um geringe Spuren solcher Substanzen. Da sie aber schwerer als Wasser zu sein scheinen, so bedeutet deren Anwesenheit eine kleine Fehlerquelle: sie bewirkt eine geringe Erniedrigung der Resultate.

Trotz dieses Umstandes, und obschon die Bestimmung des spez. Gew. mit größter Sorgfalt und Genauigkeit zu geschehen hat, was vielleicht manchen vor der Anwendung abschrecken dürfte, wird diese direkte Methode vielleicht doch geeignet sein, da und dort Dienste zu leisten.

Nach unseren zahlreichen Bestimmungen können die Resultate vom wirklichen Gehalte im Maximum um ca. 0,5—0,6 g in 100 ccm Flüssigkeit abweichen.

Zürich, Februar 1904.

Technisch-chemisches Laboratorium
des Eidg. Polytechnikums.

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

VON G. V. KNORRE.

(Schluß von S. 641.)

IV.

Versetzt man eine Zirkonlösung unter Umschütteln allmählich mit Weinsäurelösung, so entsteht nach kurzer Zeit eine starke weiße Fällung von Zirkontartrat, die in viel überschüssiger Weinsäure nur träge löslich ist. Spielend leicht löst sich dagegen der Niederschlag von Zirkontartrat in überschüssigem Ammoniak.

Hierauf beruht das schon seit langer Zeit bekannte Verfahren der Trennung von Zirkon und Eisen, bei welchem man die Lösung beider Metalle mit Weinsäure versetzt, darauf mit Ammoniak alkalisch macht und das Eisen durch Schwefelammonium als Sulfid fällt; dabei bleibt Zirkon in Lösung und kann im Filtrat vom Schwefeleisen bestimmt werden, indem man die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne dampft, den Rück-

stand zur Zerstörung der Weinsäure bei Luftzutritt glüht und die letzten Kohlereste event. nach dem Befeuchten mit konz. Ammoniumnitratlösung verbrennt; die Zirkonerde bleibt dann als solche zurück.

Bei Anwesenheit von Weinsäure läßt sich nun — wie aus den im folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht — das Eisen durch Nitrosonaphtol ebenfalls quantitativ abscheiden, ohne daß Zirkonerde dem Eisenniederschlag beigemischt ist. Da sich das Ferrinitrosonaphtol besser als Schwefeleisen filtrieren und außerdem direkt durch Versaschen in Eisenoxyd überführen läßt, so dürfte nach m. E. die Fällung des Eisens durch Nitrosonaphtol in vielen Fällen der durch Schwefelammonium vorzuziehen sein.

Zur Fällung des Eisens in weinsaurer Lösung verfährt man zweckmäßig wie folgt: Die das Zirkon und Eisen enthaltende Lösung wird mit Weinsäure und darauf mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. War Weinsäure in genügender Menge vorhanden, so muß beim Übersättigen mit Ammoniak eine vollkommen klare Lösung entstehen, auch wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Ammoniak stark getrübt erschien. Darauf verdünnt man auf etwa 200 ccm, säuert mit Salzsäure schwach an, fügt 10—20 ccm Essigsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt unter Umrühren heiß mit überschüssigem, in heißer Essigsäure gelöstem Nitrosonaphtol. Nach vollständigem Erkalten wird das Ferrinitrosonaphtol abfiltriert, ausgewaschen und versacht.

Die Bestimmung der Zirkonerde im Filtrate kann erfolgen, wie vorher beschrieben.

Da aber das Eindampfen des Filtrats und das Zerstören der Weinsäure durch Glühen etwas langwierige Operationen sind, so wird es auch hier im allgemeinen bequemer sein, in einem aliquoten Teile der Lösung Eisenoxyd und Zirkonerde zusammen durch Ammoniak, in einem zweiten aliquoten Teile nur das Eisen, wie eben beschrieben, durch Nitrosonaphtol zu fällen.

Erscheint die über dem Eisenniederschlag stehende Flüssigkeit klar und intensiv gelb gefärbt, so ist das Eisen quantitativ gefällt.

Verzichtet man auf die Zirkonbestimmung im Filtrate vom Eisenniederschlag, so kann man zur Kontrolle der vollständigen Ausfällung des Eisens einen Teil des Filtrats mit Ammoniak übersättigen, etwas Schwefelammonium hinzufügen und erwärmen: bei Abwesenheit von Eisen tritt keine Fällung von Schwefeleisen ein; ein weiterer Teil des

Filtrats wird mit einem Tropfen verdünnter Kobaltchlorid- oder Sulfatlösung versetzt; nach kurzer Zeit muß eine Ausscheidung von schön rotgefärbtem Kobaltinitrosonaphtol erfolgen, als Beweis für das Vorhandensein überschüssigen Nitrosonaphtols.

Über die einzelnen Versuche, bei denen die Fällung des Eisens in weinsaurer Lösung durch Nitrosonaphtol erfolgte, sei noch das Folgende berichtet:

1. Gemischt 50 ccm der Lösung II mit 25 ccm der Eisenchloridlösung IV (enthaltend 0,1006 g Fe_2O_3); auf Zusatz von 2 g Weinsäure — gelöst in 75 ccm Wasser — trübte sich die Flüssigkeit; auf Zusatz von weiteren 2 g Weinsäure blieb die Trübung noch bestehen, aber beim Übersättigen mit Ammoniak trat vollkommene Lösung ein.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von 20 ccm Essigsäure wurde bei Siedhitze, wie vorstehend beschrieben, mit 1,5 g Nitrosonaphtol gefällt.

Gefunden 0,1001 g Fe_2O_3
statt 0,1006 g Fe_2O_3

2. Verfahren wie unter 1. mit dem Unterschiede, daß ein Zusatz von nur 2 g Weinsäure erfolgte, der sich aber als genügend erwies, um beim Übersättigen mit Ammoniak eine vollkommen klare Lösung zu liefern.

Gefunden 0,1006 g Fe_2O_3 .

3. 25 ccm der Lösung V (enthaltend 0,0485 g Fe_2O_3 als Ferriammoniumsulfat) wurden gemischt mit 100 ccm der Lösung II.

Die Fällung erfolgte in oben beschriebener Weise mit 0,5 g Nitrosonaphtol und unter Anwendung von 3 g Weinsäure.

Gefunden 0,0490 g Fe_2O_3 .

4. Angewandt 75 ccm der Lösung V (enthaltend 0,1455 g Fe_2O_3), 50 ccm Lösung II, 3 g Weinsäure, 1,5 g Nitrosonaphtol usw.

Gefunden 0,1458 g Fe_2O_3 .

5. Angewandt 50 ccm Lösung V (enthaltend 0,0970 g Fe_2O_3), 50 ccm Lösung II, 3 g Weinsäure, 1 g Nitrosonaphtol usw.

Gefunden 0,0972 g Fe_2O_3 .

Aus den Versuchen 1. bis 5. ergibt sich, daß Mengen von 3 bis 4 g Weinsäure — bzw. das daraus gebildete weinsäure Ammonium — die vollständige Ausfällung des Eisens durch Nitrosonaphtol bei obigen Eisenmengen nicht stören. Die quantitative Fällung erfolgt, auch ohne daß ein stärkeres Ansäuern mit Salzsäure erforderlich wäre, wie dies bei Anwesenheit von Oxalsäure der Fall sein muß, wenn alles Eisen fallen soll.

Das Eisenrhodanid ist auch gegen den

Zusatz von Weinsäure viel weniger empfindlich als gegen den von Oxalsäure, und in gleicher Weise hindert Weinsäure die quantitative Fällung des Eisens durch Nitrosonaphtol nicht.

V.

Aus den in den Abschnitten III und IV beschriebenen Versuchen geht hervor, daß sich unter bestimmten Versuchsbedingungen Eisen und Zirkon durch Nitrosonaphtol in scharfer Weise trennen lassen.

Im Anschluß an die im vorstehenden beschriebenen Verfahren zur Trennung von Eisen und Zirkon durch Nitrosonaphtol möge noch ein kurzer Überblick über die bereits früher beschriebenen Trennungsvorgänge, bei denen Nitrosonaphtol zur Verwendung gelangt, folgen.

Das erste im Jahre 1885 von M. Ilinski und mir beschriebene Verfahren betraf die Trennung von Kobalt und Nickel durch Nitroso- β -naphtol¹³⁾.

Noch in demselben Jahre zeigten wir, daß sich Eisen und Aluminium ebenfalls scharf durch das gleiche Reagens trennen lassen¹⁴⁾.

Später fand ich, daß Kupfer in neutraler oder nur geringe Mengen freier Mineralsäure enthaltender Lösung durch Nitrosonaphtol auch quantitativ gefällt wird, und daß sich Kupfer von Kadmium, Magnesium, Mangan, Zink, Quecksilber und Blei durch Nitrosonaphtol scharf trennen läßt, ebenso Eisen von Mangan, Zink, Nickel und Chrom¹⁵⁾.

Später haben M. Schleier¹⁶⁾ sowie Atkinson und Smith¹⁷⁾ gezeigt, daß sich auch eine genaue Trennung von Eisen und Beryllium durch Nitrosonaphtol ausführen läßt.

Weitere Angaben über die Verwendung von Nitroso- β -naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Kobalt und Nickel, hat ferner der Verfasser 1893 veröffentlicht¹⁸⁾.

In der letztgenannten Arbeit sind auch eingehende Angaben über weitere diesbezügliche Veröffentlichungen enthalten¹⁹⁾.

¹³⁾ Berl. Berichte 18, 699.

¹⁴⁾ Berl. Berichte 18, 2728.

¹⁵⁾ Berl. Berichte 20, 283; Chem. Industr. 1887, 4.

Über die Trennung von Eisen und Mangan vgl. auch Stahl u. Eisen 1887, 170.

Ferner über die Trennung von Eisen und Chrom, diese Z. 1903, 1105.

¹⁶⁾ Chem.-Ztg. 1892, 420.

¹⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 17, 688.

¹⁸⁾ Diese Z. 1893, 264—269.

¹⁹⁾ a) Em. Breutel, Ber. d. österr. Ges. d. chem. Ind. 1886, 129; Trennung von Fe und Al.

b) Meinecke, diese Z. 1888, 3, 68, 219, 252. Trennung von Fe und Mn (a. a. O., 5, 259). Trennung von Fe und Al (a. a. O., 260).

Endlich erschien im Jahre 1896 eine Arbeit von R. Burgaß über die „Anwendung des Nitroso- β -naphtols in der anorganischen Analyse“²⁰⁾, aus welcher insbesondere hervorgeht, daß sich Kupfer, Eisen und Kobalt unter geeigneten Versuchsbedingungen durch Fällung mit Nitrosonaphtol von Antimon und Arsen trennen lassen; ferner stört nach Burgaß die Anwesenheit von Phosphorsäure bei der Fällung des Kupfers durch Nitrosonaphtol nicht²¹⁾, wohl aber sind Wolframsäure und Molybdänsäure bei der Fällung des Eisens, Kobalts und Kupfers hinderlich²²⁾, und ferner fallen Silber²³⁾, Zinn und Wismut zum Teil mit.

Aus den vorstehenden Angaben ergibt sich zur Genüge, daß Nitrosonaphtol in zahlreichen Fällen zu Trennungen bei der quantitativen Analyse mit Vorteil Verwendung finden kann, abgesehen von der Benutzung zum qualitativen Nachweis von Kobalt, von dem sich auch die geringsten Spuren durch Nitrosonaphtol leicht erkennen lassen²⁴⁾, Mengen, die durch Kaliumnitrit nicht mehr nachweisbar sind.

Immerhin ist aber die Reihe der durch Nitrosonaphtol ausführbaren Trennungen noch nicht erschöpft; bei Gelegenheit gedenke ich z. B. eingehendere Versuche über die Trennung des Eisens von Thorium und anderen selteneren Elementen durchzuführen; auf Grund

c) H. Kofahl, Über einige Methoden zur Bestimmung und Trennung von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt.

Inaug. Dissertation, Berlin 1890.

d) R. Fischer, Beiträge zur Trennung von Nickel und Kobalt: Inaug. Dissertation Berlin 1888; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1888, 453.

e) Krauß, Z. anal. Chem. 1890, 241: Kritische Studien über die Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel.

Über die Trennung des Eisenoxys und der Tonerde vgl. ferner die später erschienene Arbeit von Dr. Fr. Scheiding, Chem.-Ztg. 1897, 143.

²⁰⁾ Diese Z. 1896, 596—601; Inaugural-Dissertation, Rostock 1896.

²¹⁾ Wie schon früher vom Verf. gefunden, ist Phosphorsäure bei der Fällung des Kobalts nicht hinderlich, wohl aber fällt mit dem Eisen-niederschlag stets mehr oder weniger Phosphorsäure aus; unter geeigneten Versuchsbedingungen läßt sich die Phosphorsäure sogar quantitativ abscheiden (vergl. darüber diese Z. 1893, 264 ff.).

²²⁾ Im Gegensatz dazu geben Atkinson und Smith (a. a. O.) an, daß Wolframate und Molybdate durch Nitrosonaphtol nicht gefällt werden.

²³⁾ Über die teilweise Fällbarkeit des Silbers durch Nitrosonaphtol vgl. auch die Angabe des Verf. Berl. Berichte 20, 286.

²⁴⁾ Vgl. M. Ilinski, Chem.-Ztg. 19, 1421; Classen, ausgewählte Methoden d. analyt. Chem. 1, 425, 433.

von einigen orientierenden Vorversuchen scheint mir die Trennung der beiden genannten Elemente durch Nitrosonaphtol keine Schwierigkeiten zu bereiten.

Aus den in den Abschnitten III und IV gemachten Angaben seien — als auch für die Trennung des Eisens von anderen Elementen als Zirkon event. in Betracht kommend — die folgenden Punkte noch einmal hervorgehoben:

- a) Das Eisen fällt bei Anwesenheit von Oxalsäure durch Nitrosonaphtol nur dann quantitativ aus, wenn man mit Salzsäure stark ansäuert und heiß fällt. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Angaben im Abschnitt III verwiesen.
- b) Wie aus den Versuchen im Abschnitte IV und aus den Angaben in der oben erwähnten Arbeit von R. Burgaß (a. a. O.) hervorgeht, stört dagegen die Anwesenheit freier Weinsäure, oder von Tartraten die quantitative Fällung des Eisens nicht²⁵⁾.
- c) Beabsichtigt man nach der Fällung von Eisen, Kobalt oder Kupfer durch Nitrosonaphtol die im Filtrate befindlichen weiteren Stoffe (z. B. Aluminium, Chrom usw.) zu bestimmen, so dürfte es häufig angebracht sein, vorher die in Lösung befindlichen organischen Substanzen durch Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat möglichst zu entfernen (vergl. darüber die Angaben im Abschnitt III unter 5).

Charlottenburg, März 1904.

Fortschritte und Bewegungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903.

VON DR. G. FENDLER.

(Fortsetzung von S. 650.)

Eier.

Über die Zusammensetzung und Bestandteile des Hühnereies haben Carpiaux⁵⁹⁾ und Laves⁶⁰⁾ berichtet. Zur Konservierung werden nach D. R. P. 129326 die Eier durch Eintauchen in eingedickte Sulfizellulose-lauge mit einem schützenden Überzug versehen, der vor dem Gebrauch sich leicht durch Wasser wieder entfernen läßt. — Nach D. R. P. 129304 werden die Eier mit einer aus etwa 1 T. Magnesia und 10 T. Leinöl bestehenden Mischung bestrichen. — Nach D. R. P. 122388 benetzt man die Eier

²⁵⁾ Bei Anwesenheit von Antimon und Arsen führt Burgaß (a. a. O.) die Fällung des Kupfers, Eisens und Kobalts mit Nitrosonaphtol unter Zusatz von Weinsäure aus.

⁵⁹⁾ Desgl. 1903, II, 58.

⁶⁰⁾ Pharm. Ztg. 48, 814.