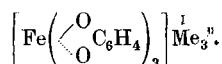


Faßt man alles zusammen, so sieht man, daß ganz verschiedene Komplexe die Träger der Farben sind — komplexe Anionen, komplexe Kationen und Nichteletrolyte, aber bei allen spielen Nebenvalenzen eine Rolle und zwar auch bei den Brenzatechinferrianionen, bei welchen man in Analogie mit den blauen Oxalatochromaten annehmen muß, daß vom Eisenatom eine Nebenvalenz gegen dasjenige Sauerstoffatom des Brenzatechins geäußert wird, das nicht durch eine Hauptvalenz an das Eisen gebunden ist:



Außerdem ist zu bemerken, daß Ferrisalze der organischen Säuren und auch der anorganischen im bisher üblichen Sinne nicht vorkommen, es sind stets Verbindungen mit irgendeinem komplexen Kation oder Anion. Wenn sie die Zusammensetzung eines einfachen Ferrisalzes zeigen, können sie, wie das Ferribenzhydroxamat oder das Ferriacetylacetonat, innere Komplexsalze sein, oder wie gewisse Chromiacetate, Salze eines komplexen Kations:



Was das Geschichtliche betrifft, so wurden zuerst die grünen Chromiacetate mit dem mehrkernigen Kation aufgefunden, dann gingen wir zur Untersuchung der roten Ferriacetate über, und hierauf erst wandten wir uns den Phenoleisenfärbcungen zu. [A. 159.]

Über die Sauerstoffbestimmung mit Kupferammoniak.

Von W. HAEHNEL u. M. MUGDAN.

(Aus dem Laboratorium des Consortium für elektrochemische Industrie, München.)

(Eingeg. 17.11. 1919.)

Als Absorptionsflüssigkeit für die Sauerstoffbestimmung mit Kupferoxydulammoniak wird in den gasanalytischen Lehrbüchern eine Mischung gleicher Volumteile einer kaltgesättigten Ammoniumcarbonatlösung und einer Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,93 vorgeschrieben. Für ungenaue Analysen spielt der Ammoniakpartialdruck, der sich bei der Berührung des zu analysierenden Gases mit der Absorptionsflüssigkeit in dem Gase einstellt, vielfach keine erhebliche Rolle. Er wird aber bei Präzisionsanalysen, wie sie beispielsweise in der Sauerstoff- und Wasserstofftechnik zur Betriebskontrolle auszuführen sind, von Bedeutung. Die Verwendung von angesäuerten Wasser als Sperrflüssigkeit genügt erfahrungsgemäß nicht zu einer quantitativen und hinreichend raschen Beseitigung des Ammoniakpartialdruckes. Man ist deshalb genötigt, den nach der Absorption des Sauerstoffs verbleibenden Gasrest in eine Absorptionspipette mit verdünnter Schwefelsäure überzuführen, um das Ammoniak zu binden. Aber auch bei Anwendung dieser Maßnahme fällt das Resultat in vielen Fällen falsch aus. Es läßt sich nämlich, namentlich bei oft und rasch auszuführenden Betriebsanalysen, kaum vermeiden, daß beim Überführen des Gasrestes aus der Sauerstoffabsorptionspipette in die Meßbürette etwas von der ammoniumcarbonathaltigen Absorptionsflüssigkeit in die letztere mit übergeht, und daß dann beim Übertreiben des Gasrestes in die Säurepipette eine gewisse Menge Carbonatlösung in die Schwefelsäure gelangt. Es entsteht dann in der Schwefelsäurepipette etwas Kohlendioxyd, das jetzt durch ein abermaliges Übertreiben des Gasrestes in eine Kalipipette beseitigt werden muß. Die Erzielung eines genauen Sauerstoffwertes hat also eine dreimalige Behandlung des Gases in drei verschiedenen Pipetten zur Voraussetzung.

Diese Komplikation der Analyse infolge der Bildung des Kohlendioxyds läßt sich dadurch vermeiden, daß man in der Absorptionsflüssigkeit für den Sauerstoff die kaltgesättigte Ammoniumcarbonatlösung durch eine kaltgesättigte Ammoniumchloridlösung, die mit dem gleichen Volumen Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,93 vermischt wird, ersetzt. Der Verlauf und die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption werden durch diese Modifikation in keiner Weise beeinflußt.

Analysen von Luft.

	Analysen I	Analysen II
1. Gasrest nach der Kupferpipette	81,6 ccm	81,0 ccm
2. " " " Schwefelsäurepipette	80,6 ccm	80,8 ccm
3. " " " Kalipipette	79,6 ccm	79,6 ccm
Differenz zwischen 2 und 3	1,0 ccm	1,2 ccm

II. Verwendung von Ammoniumchloridlösung.

	Analysen I	Analysen II
1. Gasrest nach der Kupferpipette	82,4 ccm	83,4 ccm
2. " " " Schwefelsäurepipette	79,6 ccm	79,6 ccm
3. " " " Kalipipette	79,6 ccm	79,6 ccm
Differenz zwischen 2 und 3	0,0 ccm	0,0 ccm

[A. 185.]

Über die Analyse von Aluminiumasche.

Von Dr. HEINRICH HILLER, Steeg am Hallstättersee.

(Eingeg. 2/12. 1919.)

Beim Umschmelzen von Rohaluminium auf die handelsüblichen Gußstücke (C-, I-Barren usw.) ergibt sich zu einem gewissen Prozentsatz ein Abbrand, der aus mehr oder minder großen Stücken, bis zu feinem Staub besteht. Durch Sieben wird der grobe, hauptsächlich aus Metall bestehende Anteil vom Staub getrennt. Während das Metall neuerlich ohne weiteres im elektrischen Ofen eingeschmolzen wird, ist der Staub, der zur Hauptsache Verunreinigungen enthält, direkt nicht verwendbar. Er hat meist folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	2,5%
Al ₂ O ₃	53,6%
Al	30,6%
Fe ₂ O ₃	1,0%
CaCO ₃ ¹⁾	6,3%
Na ₂ CO ₃	1,1%
Glühverlust	2,3%
Rest C usw.	2,6%

Das Carbid, hauptsächlich Al₄C₃, kann durch Auskochen mit Wasser zu Al₂O₃ bzw. Al(OH)₃ zersetzt werden.

Wenngleich die Bestimmung der Kieselsäure und des Eisens wie üblich vorgenommen wird, so bietet doch die Bestimmung des molekularen Aluminiums manigfache Schwierigkeiten. Anscheinend müßten die für die Zinkstaubanalyse im Gebrauch stehenden Methoden auch für die Aluminiumaschenanalyse unmittelbar übertragbar sein, allein die ganz anderen Löslichkeitsverhältnisse des Aluminiums erfordern einen anders gerichteten Weg zu beschreiten.

Das Verfahren nach KOHN - ABRETT²⁾ beruht darauf, das molekulare Aluminium mit einer neutralen Ferrisulfatlösung in CO₂-Atmosphäre in Lösung zu bringen, die nach erfolgter Reduktion gesäuert und das gebildete Ferrosulfat mit $\frac{1}{10}\text{-n-KMnO}_4$ titriert wird. Diese, für Aluminiumpulver sehr gut anwendbare Methode, eignet sich aber nicht für Materialien, die molekulares Aluminium von Oxyd eingeschlossen enthalten. Es wurde versucht, das Verfahren derart zu modifizieren, daß gleich der Säurezusatz erfolgt, um das Ferrisulfat reaktionsfähiger zu gestalten. Leider lieferte diese Methode keine quantitativen Ergebnisse, da neben der Reduktion auch Wasserstoffentwicklung auftrat. In Bezug auf vorgenannte Analyse mit einem Gehalt von 30,6% Al schwankte das Resultat zwischen 18—26%, je nach der Menge der zugesetzten Säure. Auch das für die Zinkstaubanalyse empfohlene K₂Cr₂O₇ als Sauerstoffüberträger würde hier nicht am Platze sein, abgesehen davon, daß es die Verwendung von Jodpräparaten erforderlich macht. Es blieb nichts übrig, als das Prinzip der oxydinitritischen Bestimmungsmethode zu verlassen und den Gehalt an molekularem Aluminium mit Hilfe des entwickelten Wasserstoffs zu ermitteln. Damit eröffnen sich zwei Wege, nämlich den Wasserstoff volumetrisch oder nach der Verbrennung über Kupferoxyd als Wasser zu ermitteln.

Die volumetrische Wasserstoffbestimmungsmethode kam wegen ihrer umständlichen Ausführbarkeit nicht in Betracht. Nur die Methode nach KLEEMP³⁾ wurde einer Überprüfung und kleinen Abänderungen unterzogen.

Der Aufschluß erfolgte einmal mit KOH (35%), ein anderes Mal mit H₂SO₄ (D. 1,6). Beide Methoden ergaben gleiche Resultate. Der Grund, weshalb vom Laugenaufschluß abgegangen wurde, liegt darin, daß es sich aus Gründen der Sicherheit als notwendig erwies, vor Beginn des Versuches die Luft durch CO₂ zu verdrängen, um Explosionen durch entstehende Wasserstoff-Luftgemische zu

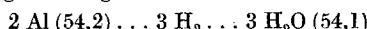
¹⁾ Ist bloß ein akzessorischer Bestandteil, der sich notwendigerweise in der Asche nicht findet.

²⁾ Bull. Soc. Chim. Paris [1] 31, 232 [1904].

³⁾ Z. anal. Chem. 1890, 388.

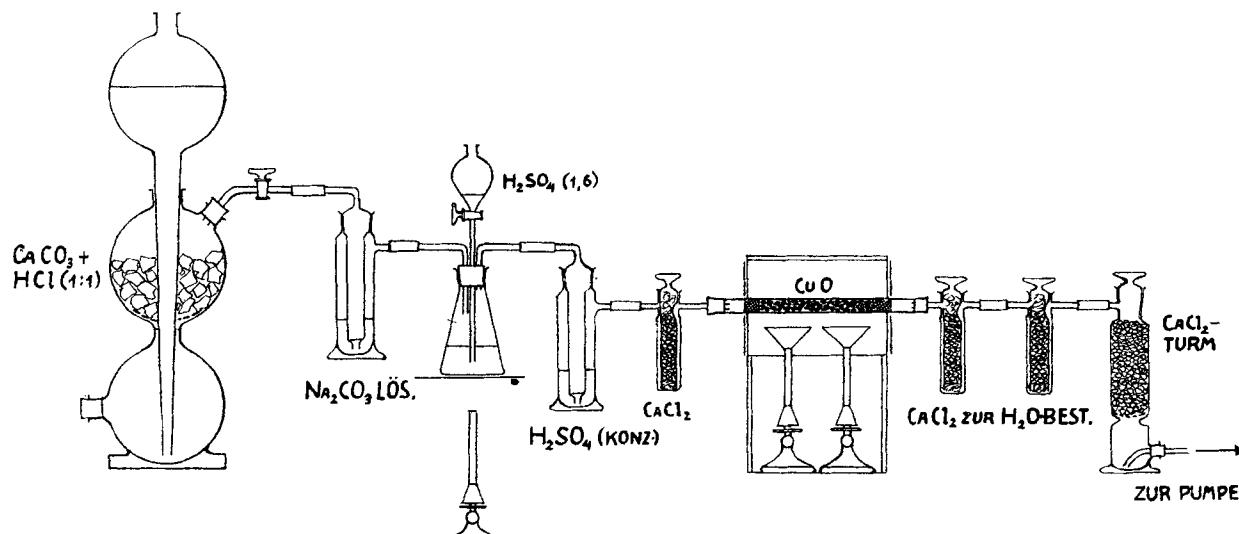
vermeiden. Durch das Einleiten von CO_2 wurde aber die Lauge stark carbonathaltig, so daß ein saurer Aufschluß empfehlenswert erschien. Ich verwendete zu diesem Zwecke nachstehende Apparatur.

Ausführung: 1 g der in der Reibschale möglichst zerkleinerten Probe wägt man in den 100 ccm Erlenmeyerkolben ein, versetzt mit ca. 20 ccm H_2O und kocht unter zeitweiligem Umschwenken wenige Minuten zur Zersetzung der Carbide auf, läßt dann erkalten und verbindet den Kolben mit der übrigen Apparatur. Nun verdrängt man die Luft durch CO_2 und läßt schließlich die Säure (40 ccm) durch den Tropftrichter langsam einfließen, nachdem sich das CuO schon in Glut befindet. Zuerst beginnt die Zersetzung bei normaler Temperatur, und im weiteren Verlauf wird sie durch die untergehaltene Flamme gefördert. Wenn die Wasserstoffentwicklung vorüber ist, was man an dem Verschwinden der kleinen Gasbläschen im Entwicklungskolben erkennt, so stellt man die Wasserstrahlpumpe an und öffnet gleichzeitig den Hahn des Tropftrichters, um mit Hilfe der durchgesaugten Luft die letzten Reste Wasserstoff zur Verbrennung zu bringen. Da



Anbetracht der Versuchsbedingungen nicht durch Reduktion von Kohlendioxyd, sondern nur durch primäre Verbrennung entstanden sein kann. Da seine Menge bei gesteigerter Verbrennungstemperatur zunahm, lag der Gedanke nahe, durch bloße Beschleunigung der Sauerstoffzufuhr ohne weiteres hochprozentiges Kohlenoxyd darzustellen. In der Tat erhielt ich im Quarzrohr ein blau brennendes Gas, welches neben 70% CO nur 20% CO_2 enthielt. Weiter gelang es, dasselbe Ergebnis auch in einem Rohr aus gewöhnlichem schwer schmelzenden Glase zu erzielen. Der wesentlichste Kunstgriff dabei ist, den Sauerstoff einzusaugen und Unterdruck im Verbrennungsrohr zu halten, weil bei geringstem Überdruck das Glas aufbläst. Das etwa 25 cm lange Rohr soll nicht über 13 mm weit und nicht zu dünnwandig sein. Es wird in senkrechter Stellung durch zwei Klammern eines Bunsenstativs festgehalten. Das obere Ende ist mit dem Sauerstoffbehälter verbunden, das untere mit einem auf Säugen gestellten Gasometer.

Die Holzkohle ist so klein zu körnen, daß Stücke über Linsengröße nicht dabei sind; andererseits muß das Feine mittels eines 1 mm-Siebes entfernt werden. Nachdem durch Befahren mit einer Bunsen-



äquivalent sind, so ist die Auswage in Grammen H_2O gleich g Al. Beeinträchtigt wird das Resultat nur durch etwa vorhandene molekulare Fremdmetalle. Es wurde außerdem der Gehalt an molekularem Aluminium auch auf indirektem Wege durch Bestimmung des gesamten Al als Al_2O_3 ermittelt. Die Summe der bestimmbaren Verunreinigungen beträgt laut vorstehender Analyse 15,8%. Ist x die Menge an molekularem Aluminium und y die Menge Aluminiumoxyd, so ist

$$x + y = 84,20$$

$$1,89 x + y = 111,53 \text{ (gravimetrisch bestimmt),}$$

woraus sich $x = 30,5$ und $y = 53,7$ ergibt. Man sieht, daß die beiden Methoden sehr gute Übereinstimmung zeigen, obwohl die Wasserstoffmethode nur bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen exakte Resultate liefert. Vom Beginn des Erhitzen bis zum Wägen der CaCl_2 -Rohre braucht man nur ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, worin ein wesentlicher Vorteil dieser Methode gegenüber der indirekten zu erblicken ist.

[Art. 195.]

Die unmittelbare Darstellung von Kohlenoxyd durch Verbrennung von Kohle mittels reinen Sauerstoffs.

Von FRIEDRICH C. G. MÜLLER, Brandenburg.

Der alte Schulversuch der Synthese von Kohlendioxyd durch Verbrennung von Holzkohle in einem Glasrohr mittels reinem Sauerstoff gewinnt ein neues Interesse, wenn man eine genaue Analyse des entstandenen Gases vornimmt. Zunächst überrascht das Auftreten von 3—5% freien Wasserstoffs. Wenn auch das Vorhandensein von etwas Wasserstoff in der Holzkohle, selbst nach dem Ausglühen bei Hellrotglut, eine bekannte Tatsache ist, so läßt sich kaum erklären, weshalb dieser der Verbrennung entgeht. Noch bedeutsamer ist das Auftreten erheblicher Mengen Kohlenoxyd, welches in

flamme das Rohr genügend angewärmt, öffnet man den Hahn des Sauerstoffgasometers so weit, daß etwa 2 l Wasser aus dem offenen Stutzen des Sauggasmeters in der Minute ausfließen. Es bildet sich eine nur wenige Millimeter dicke Verbrennungsschicht von blendender Weißglut, welche in einer Minute etwa 4 cm hinabsteigt. Durch Rütteln bewirkt man, daß die Kohlenteilchen gleichmäßig nachsinken und Kanalbildung vermieden wird.

Das so erzielte Gas besteht bei Verwendung möglichst reinen (stickstofffreien) Sauerstoffs zu 85% aus Kohlenoxyd.

Damit ist neben der wissenschaftlichen Feststellung der primären Kohlenoxydbildung ein bequemer, schneller und eindrucksvoller Weg gewonnen, das Kohlenoxyd für Lehrzwecke synthetisch darzustellen.

Anhangsweise sei hervorgehoben, daß auch beim Eintauchen eines glimmenden Kohlestäbchens in eine abgeschlossene Flasche mit Sauerstoff die mitgeteilten Vorgänge eintreten müssen. In der Tat erscheinen bei Beginn des Versuchs die weißglühend Kohlenteile mit einem dünnen Flammenmantel umhüllt, in dem offenbar primäres CO zu CO_2 verbrennt. Weiterhin, bei träger werdender Verbrennung, verschwindet diese Erscheinung. Aber auch bei Rotglut wird nach dem Obigen neben CO_2 immer noch etwas primäres CO entstehen. Wirklich finden sich in dem Restgase stets einige Prozente dieses Gases; aber kein freier Wasserstoff. Bei einem Versuche wurde das Stäbchen herausgenommen, als der Flammenmantel eben verschwand. Nun enthielt eine Probe des Gases 33,0 CO_2 , 52,0 O_2 , kein CO. In dieses Gas wurde von neuem ein glimmendes Kohlestäbchen getaucht und bis zum Erlöschen belassen. Hiernach fanden sich 52,6 CO_2 , 10,2 O_2 , 7,6 CO. Rest N_2 . Der benutzte Sauerstoff war mit 12% N_2 verunreinigt; außerdem dringt beim Eindringen des Stäbchens noch etwas Luft ein.

Wenn man in ein abgeschlossenes Volum atmosphärischer Luft ein glühendes Stäbchen Holzkohle bringt, hinterbleibt ein Gasgemenge, das neben CO_2 und N_2 etwa 5% O_2 und 2% CO enthält. Natürlich wird die Hauptmenge des CO_2 von der erloschenen Kohle aufgenommen.

[A. 200.]