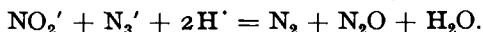


### 13. Friedrich L. Hahn: Fällung von Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd-hydrat in reiner, dichter und leicht filtrierbarer Form.

(Eingegangen am 1. Dezember 1931.)

Niederschläge der genannten Stoffe werden in analytisch wertvoller Form dann erhalten, wenn die Fällung allmählich vor sich geht und möglichst am iso-elektrischen Punkt beendet wird; am leichtesten erreicht man dies mit solchen Fällungsmitteln, die Wasserstoff-Ionen zu binden vermögen, ohne selbst merklich alkalisch zu reagieren. Vor den bisher zu diesem Zweck vorgeschlagenen Verfahren hat das im folgenden beschriebene wesentliche Vorzüge: Leichte Zugänglichkeit und geringer Preis der Reagenzien, die in einfachster Weise von schädlichen Verunreinigungen befreit werden können, auffällige Dichte der entstehenden Niederschläge besonders beim Chrom, dessen Fällung ja gerade sonst die größten Schwierigkeiten macht; damit hängt es zusammen, daß die Niederschläge auf dem Filter eine körnige, nicht kleisternde Schicht bilden, so daß sie sehr leicht ausgewaschen werden können<sup>1)</sup>. Erwähnt man noch, daß Eisenhydroxyd, bei Gegenwart der 10-fachen Menge Mangan gefällt, nur 0.1% Mangan mitnimmt<sup>2)</sup>, so rechtfertigt sich wohl die Beschreibung des Verfahrens.

Als Fällungsreagens wird Natriumnitrit und Natriumazid in Mischlösung verwendet; die Lösung kann von der im Nitrit stets enthaltenen Kieselsäure dadurch befreit werden, daß man ihr ein wenig Eisen(III)-salz zusetzt, erwärmt und vom ausgefallenen Eisenhydroxyd abfiltriert; sie hält sich dann unbegrenzt. Mit Wasserstoff-Ionen reagiert sie nach<sup>3)</sup>:



Dichte der Niederschläge<sup>4)</sup>: 0.2 mmol, einmal mit Ammoniumchlorid und Ammoniak, einmal mit Azid und Nitrit gefällt und in Spitzröhrchen paarweise zentrifugiert, nahmen folgende Volumina ein:

Gefällt:	Fe(OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>
mit NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>3</sub> .....	0.5	2	2.7 ccm
mit N <sub>3</sub> ' + NO <sub>2</sub> ' .....	0.25	1	0.2 „

Prüfung auf vollständige Fällung: Filtrate analytischer Fällungen wurden mit überschüssiger Säure eingedunstet, mit geringen Wassermengen aufgenommen und colorimetrisch geprüft: Eisen mit Rhodanid, Aluminium mit Chinalizarin<sup>5)</sup> und Chrom nach Oxydation zu Chromat (Ag' + Persulfat) mit Diphenyl-carbazid<sup>6)</sup>. Es waren im Höchstfall 0.1–0.2 γ.cm<sup>-3</sup> (0.1–0.2 mg/l) in Lösung.

Entfernung der Kieselsäure: 25 ccm Nitrit-Azid-Gemisch wurden mit Salzsäure eingedunstet, der Rückstand im Platintiegel mit ein wenig reinstem Natriumbicarbonat geschmolzen und die Lösung der Schmelze mit Molybdat und Benzidin versetzt<sup>7)</sup>; die Blaufärbung wurde mit der bekannter

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist schon seit längerer Zeit im Gebrauch erprobt.

<sup>2)</sup> so daß also nach 1-maligem Umfällen der Mangan-Gehalt weit unterhalb der Wägbareit liegt. <sup>3)</sup> vergl. F. Sommer u. H. Pincas, B. 48, 1966 [1915].

<sup>4)</sup> Hr. Prof. K. H. Meyer war so lebenswürdig, auf meine Bitte Debye-Scherrer-Aufnahmen der Stoffe durchführen zu lassen; sie sind amorph.

<sup>5)</sup> I. M. Kolthoff, C. 1927, II 2087.

<sup>6)</sup> F. Feigl, Mikrochemie 10, 304 [1931].

<sup>7)</sup> F. Feigl u. P. Krumholz, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 82 [1929].

Silicat-Lösungen verglichen; gef. wurden 6 mg  $\text{SiO}_2$ ; dasselbe mit der gereinigten Lösung:  $<0.02$  mg  $\text{SiO}_2$ .

Trennung Eisen-Mangan: 100 mg Eisen wurden bei Gegenwart von 1 g Mangan aus 300 ccm Lösung gefällt; der Niederschlag wurde in starker Salzsäure gelöst und die Hälfte der Lösung in einem kleinen Rücksiede-Apparat erschöpfend mit Äther ausgezogen. Die nahezu eisen-freie Lösung konnte dann nach dem Abrauchen mit Salpetersäure colorimetrisch auf Mangan geprüft werden ( $\text{Ag}^+ + \text{Persulfat}$ ); der Niederschlag hatte danach 0.1 mg Mn enthalten. Aus der zweiten Hälfte der Lösung wurde das Eisen zum zweitenmal gefällt; jetzt wurde das gesamte Mangan im Filtrat dieser Fällung wiedergefunden; der Niederschlag (wie vorher geprüft) enthielt  $<0.001$  mg.

#### Arbeitsvorschrift.

Fällungs-Lösung: 15 g Natriumnitrit und 15 g Natriumazid werden in 250 ccm Wasser gelöst und 2 ccm ca. 1-molare Eisen(III)-chlorid-Lösung hinzugefügt; die Lösung färbt sich blutrot. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sie allmählich Eisenhydroxyd aus, das sich bald absetzt; dann wird sie filtriert und auf 500 ccm gebracht. 10 ccm dieser Lösung binden reichlich 3 mval Säure, fällen also 1 mmol Salz.

Ausführung der Fällung: Größere Mengen freier Säure werden mit Ammoniak gebunden, dann wird die Lösung auf 100–150 ccm je mmol Metall verdünnt. Man fügt für jedes Millimol 2–3 g Ammoniumchlorid und 10 ccm Fällungslösung hinzu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade. Unter lebhafter Gasentwicklung (bedeckt halten) trübt sich die Lösung; sobald sich die Niederschläge abgesetzt haben, können sie wie üblich weiter verarbeitet werden. Den ersten Waschwässern (heiß auswaschen) setzt man etwas Ammoniumchlorid und Fällungslösung zu.

Hrn. Dr. Erich Boye danke ich bestens für Hilfe bei den Versuchen.

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

#### 14. Günther Endres: Über die Einwirkung von Halogenen auf Knallquecksilber.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akadem. d. Wissenschaften zu München.]

Im Jahre 1929 gelang es Prandtl und Sennewald<sup>1)</sup>, aus Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid das Trichlor-nitroso-methan und durch dessen Reduktion das Dichlor-formoxim darzustellen. Ein Jahr später berichtete de Paolini<sup>2)</sup>, daß er Dibrom-formoxim durch Addition von Brom an Knallsäure erhalten habe. Diese beiden Arbeiten veranlaßten mich, eine Untersuchung über die Einwirkung von Halogenen auf Knallquecksilber zu beginnen. Die Reaktion zwischen Halogen und Knallquecksilber haben bereits Kekulé<sup>3)</sup>, Holleman<sup>4)</sup> und Wieland<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> B. **62**, 1754 [1929].    <sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **60**, 700 [1930]; C. **1931**, I 442.

<sup>3)</sup> A. **101**, 200 [1857], **105**, 281 [1858].

<sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 77 [1891].    <sup>5)</sup> B. **42**, 4192 [1909].