

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 43.

27. Oktober 1905.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annonenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

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. Lunge u. E. Berl: Zur Untersuchung von Mischsäuren aus Schwefelsäure- und Salpetersäure 1681.

W. Funk: Die Trennung des Eisens von Zink durch Ammoniak 1687.

Hugo Ditz: Die Ansicht von Tarugi über Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks 1690.

A. Kolb: Nochmals die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat 1693.

Konrad W. Jurisch: Die Förderung des deutschen Außenhandels durch ein Reichshandelsamt 1694.

Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung 1690; — Apparate und Maschinen 1702; — Brenn- und Leuchtstoffe; feste, flüssige und gasförmige 1711; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1712; — Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien 1715.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York: Export von Düngemitteln nach China 1717; — Baku: Naphtakrisis 1720; — Wien 1721; — Rom; — Budapest; — Tokio; — Technische Hochschulen Deutschlands; — Handelsnotizen 1722; — Personalnotizen 1723; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1724.

Verein deutscher Chemiker:

Mitteilung des Vorstandes 1727; — Märkischer Bezirksverein: Gustave Braemer †; — Oskar Peltz † 1728.

Zur Untersuchung von Mischsäuren aus Schwefelsäure und Salpetersäure.

Von G. LUNGE und E. BERL.

(Eingeg. d. 12.7. 1905.)

Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure bilden einen ganz bedeutenden Handelsartikel. Solche „Mischsäuren“ werden von dem Säurefabrikanten für Nitrierungszwecke an Farbenfabriken, Sprengstofffabriken usw. geliefert, und die ersten bekommen anderseits die Abfallsäuren aus den Fabriken der letzteren wieder zurück. Eine Wertbestimmung ist also für diese Fälle von vornherein erforderlich, ganz ebenso aber auch für den inneren Betrieb aller beteiligten Fabriken.

Diese Wertbestimmung erstreckt sich auf den Gehalt an Salpetersäure, salpetrige Säure und Schwefelsäure. Die salpetrige Säure ist ursprünglich in der konz. Salpetersäure in Form von Stickstofftetroxyd enthalten; bei der Vermischung mit konz. Schwefelsäure wird eine Spaltung des N_2O_4 in Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure eintreten, natürlich nicht ganz vollständig, sondern entsprechend den Gleichgewichtsverhältnissen, wie sie sich für jeden Fall einstellen, die es übrigens bedingen, daß im Resultat die Spaltung im obigen Sinne als praktisch vollständig angesehen wer-

den kann¹). Die Nitrosylschwefelsäure wird regelmäßig bei den Analysen nicht als solche angegeben, sondern durch ihr Äquivalent an salpetriger Säure oder deren Anhydrid ausgedrückt. Ihre Bestimmung geschieht bekanntlich so gut wie immer durch Einlaufenlassen der Säure in Kaliumpermanganatlösung.

Die Methoden zur Analyse von Mischsäuren wurden von dem einen von uns in Gemeinschaft mit dem damals bestehenden Verein der deutschen Soda-fabriken unter besonderer Mitwirkung der Chemischen Fabrik Griesheim festgestellt und sind seitdem unverändert in dem „Taschenbuch für Soda-fabrikation“ (3. Aufl. S. 249) und in „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“ (5. Aufl., Bd. I, S. 332) aufgeführt worden. Sie beruhen darauf, daß einerseits die Gesamtacidität durch Titration (1) bestimmt und andererseits der Gehalt an Schwefelsäure durch Zersetzung der Stickstoffsäuren mittels Zusatz von Wasser, Abrauchen auf dem Wasserbade und Titrieren des Rückstandes ermittelt wird (2). Außerdem wird auch die salpetrige Säure durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt (3). Der Gehalt an Salpetersäure wird indirekt durch

¹⁾ S. Lunge und E. Weintraub, diese Z. 1899, 393 u. 417.

Abzug der Größen (2) und (3) von (1) ermittelt. Zur Kontrolle soll man ihn, zusammen mit der salpetrigen Säure, im Nitrometer bestimmen (4); die HNO_3 ergibt sich dann aus (4) abzüglich (3).

Alle die vorkommenden Arbeiten erheischen der Natur der Sache nach große Aufmerksamkeit und einige Übung von Seiten des Chemikers. Frische Mischsäuren zeigen durch das Rauchen beim Öffnen der Gefäße und durch ihren Geruch, daß sie leicht Verlust an Salpetersäure erleiden. Deshalb wird ja auch vorgeschrieben, die Proben in der bekannten „Kugelhahnpipette“ abzuwägen, bei deren Entleerung man natürlich auch jeden Verlust von Dämpfen in bekannter Weise vermeiden muß. Das gilt von jeder hier überhaupt in Frage kommenden Methode.

Es liegt auf der Hand, daß direkte Bestimmungsmethoden stets den Vorzug vor indirekten verdienen, bei denen jeder prinzipielle oder manipulative Fehler sich auf den indirekt bestimmten Bestandteil werfen muß. Wenn man die Salpetersäure in der erst erwähnten Art durch Abzug der nach (2) bestimmten Schwefelsäure und der nach (3) bestimmten salpetrigen Säure ermittelt, so wird jedes Zuviel bei der Bestimmung dieser Körper die Salpetersäure zu niedrig, jedes Zuwenig wird sie zu hoch erscheinen lassen. Die Menge der salpetrigen Säure ist stets sehr gering und ihre Bestimmung nach (3) ist sehr genau, weshalb man von ihr in diesem Zusammenhange nicht weiter zu reden braucht, und weshalb man die Nitrometerbestimmung, aus (4) minus (3), immer noch als eine so gut wie direkte ansehen darf. Anders steht es natürlich mit der Bestimmung der Schwefelsäure nach der Abrauchmethode (2), wenn die Salpetersäurebestimmung hierauf begründet wird. Schon a priori wird man zugeben müssen, daß letzteres auf diesem Wege nicht mit solcher Sicherheit, wie durch das Nitrometer geschehen kann. In der Fabrikpraxis, wo oft eine ganze Anzahl von Proben nebeneinander untersucht werden muß, ist es freilich bequemer, entsprechend viele Schälchen gleichzeitig auf dem Wasserbade abrauchen zu lassen, als jede einzelne Probe im Nitrometer zu behandeln. Da man übrigens schließlich doch den Rückstand jedes einzelnen Schälchens titriren muß, so wird die Zeitersparnis gegenüber der Arbeit mit dem Nitrometer kaum sehr groß sein, selbst wenn man, wie es hier unbedingt zu empfehlen ist, die Zersetzung mit Quecksilber nicht in der Meßbürette des Nitrometers selbst, sondern in einem besonderen Schüttelgefäß vornimmt

und das Stickoxyd dann zur Messung in die Bürette überführt.

Über den Punkt der Bequemlichkeit und der Zeitersparnis werden die Ansichten je nach den vorliegenden Umständen verschieden sein, und man wird die Entscheidung zwischen den in Frage stehenden Methoden dem Gutfinden jedes einzelnen überlassen können. Dies geht aber nicht mehr an, wenn die Methoden auch Unterschiede in Bezug auf die Genauigkeit und Zuverlässigkeit aufweisen.

Dies wird am meisten ins Gewicht fallen, wenn es sich darum handelt, ob man den kaufmännisch wertvolleren Bestandteil eines Gemisches direkt oder indirekt bestimmen soll. Dieser ist im vorliegenden Falle natürlich die Salpetersäure. Schon bei der Gehaltsermittlung von reiner Salpetersäure wird man, ganz ebenso wie bei der hochgrädigen Schwefelsäure, und aus noch viel stärkeren Motiven (nämlich wegen des nie fehlenden und häufig recht beträchtlichen Gehaltes an Unteralpetersäure in den starken Salpetersäuren), nun und nimmer mehr das spez. Gew. zur Richtschnur nehmen dürfen, sondern eine Gehaltsbestimmung auf chemischem Wege veranstalten müssen. Und aus ähnlichem Grunde wird bei der Untersuchung von Mischsäuren die Bestimmung der Salpetersäure durch das Nitrometer derjenigen durch das Abrauchen unbedingt vorzuziehen sein. Zwar wird bei Weglassen der Operation (2) ihrerseits die Schwefelsäure nur indirekt aus (1) und (4) ermittelt, aber bei ihrem geringeren Werte ist das nicht von Belang. Wenn also Differenzen dadurch entstehen, daß der eine nach der Abrauchmethode, der andere nach der Nitrometermethode arbeitet, so kann der dritte als maßgebend a priori nur die letztere Methode, als die direkte, anwenden, selbstverständlich unter der Voraussetzung, daß sie an sich richtige Ergebnisse liefert.

Solche Differenzen treten nun in der Tat auf und führen zu Streitigkeiten zwischen den Parteien. Der Natur der Sache nach wird die indirekte Methode den Salpetersäuregehalt höher als die direkte erscheinen lassen; der Verkäufer wird natürlich die erstere, der Käufer die letztere vorziehen. Ein bestimpter, uns vorgelegter Fall, bei dem zwischen beiden Parteien Differenzen von zuweilen mehr als 1% im Salpetersäuregehalt auftraten, bewog uns, diese Sache einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen, wobei nicht nur mit den erwähnten Methoden gearbeitet, sondern auch andere Methoden zur Kontrolle zugezogen wurden. Hierüber sei nun im folgenden berichtet.

I. Untersuchung einer synthetischen Mischsäure.

Um möglichste Sicherheit über den Tatbestand zu erzielen, wurden die Hauptversuche mit einer von uns selbst hergestellten Mischsäure angestellt, die wir als synthetische Mischsäure bezeichnen wollen. Reine Schwefelsäure und reine Salpetersäure wurden jede für sich analysiert und dann gewogene Menge beider Säuren mit aller Vorsicht gemischt, so daß jede Verflüchtigung von Salpetersäure oder von Wasser ausgeschlossen war, und daß man von vorn herein wußte, welche Zusammensetzung das Gemisch besitze. Dieses wurde nun zunächst nach den im „Taschenbuch“ usw. beschriebenen Methoden analysiert, selbstverständlich zu wiederholten Malen. Außerdem wurde aber noch eine neuerdings ausgearbeitete gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung von Salpetersäure mittels des von Busch²⁾ eingeführten „Nitrons“ durchgeführt. Weiterhin wurde auch die Schwefelsäure in dem Gemische direkt bestimmt, indem man darin die Stickstoffsäuren durch Erwärmen mit Salzsäure zerstört und dann mit Chlorbaryum fällt. Daß hierbei die kleinen, einander entgegengesetzten Fehler durch Mitreißen von Chlorbaryum in den Niederschlag und durch die Löslichkeit des Baryumsulfats sich so gut wie vollständig kompensieren, ist durch sehr ausgedehnte Arbeiten in diesem Laboratorium (vgl. Lunge, diese Z. 1905, 449, und noch ungedruckte weitere Untersuchungen) neuerdings bestimmt nachgewiesen worden.

A. Herstellung der Mischsäure.

1. Titration der Schwefelsäure für sich. Die dazu verwendete Natronlauge hatte den Wert 1,00145 1/5-n.; sie soll im folgenden einfach als 1/5-n. Lauge bezeichnet werden. Unnötig ist es wohl zu sagen, daß alle Korrekturen für Bürettenfehler, Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten usw. vorgenommen wurden.

Verwendete Säure g	Verbrauchte 1/5-n. Lauge ccm	Gehalt der Säure an H_2SO_4 %
1,0073	98,98	96,53
0,1438	14,14	96,59
Mittel: 96,56		

2. Titration der Salpetersäure. Diese enthielt eine äußerst geringe Menge (0,05%) Untersalpetersäure, die hier mit als HNO_3 gerechnet ist, was im vorliegenden Falle keinen Fehler verursacht.

2) Berl. Berichte 38, 861 (1905). Vgl. auch darüber Gutbier, diese Z. 18, 496 (1905).

Verwendete Säure g	Verbrauchte 1/5-n. Lauge ccm	Gehalt der Säure an HNO_3 %
0,7369	49,00	83,97
0,6074	40,30	83,79
Mittel: 83,88		

Gemischt wurden miteinander:

500,00 g Schwefelsäure (96,56%)	= 482,70 g H_2SO_4
228,55 g Salpetersäure (83,88%)	= 191,70 g HNO_3
28,45 g Wasser	
757,00 g.	

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung der Mischsäure in Prozenten:

H_2SO_4 63,76	entsprechend pro g 65,01 ccm 1/5-n. Lauge
HNO_3 25,32	entsprechend pro g 20,08 ccm 1/5-n. Lauge
H_2O 10,92	
Gesamtacidität: 85,09 ccm 1/5-n. Lauge.	

B. Analyse der synthetischen Mischsäure.

a) Bestimmung der Gesamtacidität.

0,7893 g verbrauchten 67,05 ccm 1/5-n. Lauge	1 g = 85,08 ccm.
0,2981 g verbrauchten 25,32 ccm 1/5-n. Lauge;	1 g = 85,06 ccm: Mittel 88,07.

b) Bestimmung der Gesamtstickstoff säuren durch das Nitrometer.

Verwendet wurde ein von Dr. H. Göckel geeichtes und auf das genaueste nachgeprüftes Gasvolumeter mit Schüttelgefäß, unter Anwendung aller Kautelen, wie sie für die sorgfältigste Arbeit vorgeschrieben sind, wobei man, wie bekannt, durchaus zuverlässige Resultate erzielt. Um Verluste beim Einbringen der Mischsäure durch Verdampfung zu vermeiden, ließ man die in der Hahnpipette abgewogene Mischsäure in 2—3 ccm konz. Schwefelsäure eintropfen, stellte das Wägegläschen eine Stunde lang in eine Kältemischung, goß den Inhalt dann in den Becher des Nitrometers und spülte mit ebenso gekühlter, konz. Schwefelsäure nach. Nebelbildung konnte hierdurch vollkommen vermieden werden. Resultate:

- 1,1300 g Mischsäure gab 101,7 ccm NO (reduziert auf 0° und 760 mm) 1 g also 90,0 ccm NO = 0,2534 g HNO_3 , entsprechend 20,10 ccm 1/5-n. Lauge.
 - 1,0925 g Säure gab 98,20 ccm NO; 1 g also 89,89 ccm NO = 0,2531 g HNO_3 = 20,07 ccm 1/5-n. Lauge.
- Im Mittel also 25,33% HNO_3 = 20,09 ccm 1/5-n. Lauge.

Zur Vergleichung wurde noch ein Versuch ganz wie oben, aber ohne Kühlung der Säuren vorgenommen. 1,1296 g Säure gab 101,7 ccm NO; 1 g also 90,03 ccm NO = 0,2535 = 20,13 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge. Mithin ist die Kühlung gar nicht erforderlich, um genaue Resultate zu erzielen.

c) Bestimmung der Schwefelsäure durch die Abrauchmethode (2).

0,7012 g der Mischsäure verbrauchen nach dem Abrauchen 45,45 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge; 1 g also 64,91 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 63,66% H₂SO₄.

d) Gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure nach der Nitromethode von Busch.

Diese wurde nach Vorschrift ausgeführt. Die Mischsäure wurde in 100 ccm Wasser geschüttet, hierauf fast bis zum Sieden erhitzt, 12 ccm einer 10%igen Lösung von Merck schem „Nitron“ in 5%iger Essigsäure unter Umrühren hinzugefügt, das Becherglas zwei Stunden lang in Eis gestellt, die ausgeschiedene Kristallmasse in einem von Heraeus bezogenen Neubauerriegel (d. i. Goochtiegel mit fest eingesintertem Platinschwamm statt des Asbestes) von der Flüssigkeit durch Absaugen befreit und das Auswaschen mit 10 ccm Eiswasser in mehreren Anteilen ausgeführt; schließlich wurde bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei fällt auch das Nitrit mit, und wird bei dessen äußerst geringer Menge wie oben als Nitrat berechnet.

0,3200 g der Mischsäure lieferte 0,4763 g Nitronnitrat; 1 g also 1,4885 desselben = 0,2501 g HNO₃.

Wie auch sonst von uns bemerkt, liefert diese Methode etwas zu niedrige Resultate, da ein wenig Nitronnitrat doch wohl in das Waschwasser geht.

e) Gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällung als Baryumsulfat nach Zerstörung der Salpetersäure durch mehrmaliges Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade.

0,1862 g Mischsäure gab 0,2840 g BaSO₄, entsprechend 64,07% H₂SO₄ = 65,32 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

Zusammensetzung.

Gesamtacidität

nach der Synthese = 85,09 $\frac{1}{5}$ -n. Lauge, gefunden bei der

Analyse (a) . . . = 85,07.

Gesamtstickstoff

nach der Synthese = 25,32% HNO₃
= 20,08 $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

1. Gefunden durch das Nitrometer nach (b) 25,33% HNO₃ = 20,09 $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

2. Durch die Abrauchmethode aus der Gesamtacidität (a) abzüglich der im Rückstande gefundenen Schwefelsäure (c): 85,07 ccm — 64,91 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 20,16 ccm = 25,42% HNO₃.

3. Durch die Nitronmethode (d) = 25,01% HNO₃.

4. Aus der Gesamtacidität (a) abzüglich der gewichtsanalytisch gefundenen Schwefelsäure (e) = 24,91% HNO₃ = 19,75 $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

Die Schwefelsäure wurde gefunden 1. durch die Abrauchmethode (c) = 63,66% H₂SO₄.

2. Durch direkte gewichtsanalytische Bestimmung nach (e) = 64,07%.

3. Aus der Gesamacidität (a) abzüglich der nitrometrisch gefundenen Salpetersäure (2) = 64,95 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 63,70% H₂SO₄.

Ergebnis in Prozenten.

Salpetersäure

nach Synthese	25,32
durch Nitrometer	25,33
nach der Nitronmethode von	

Busch	25,01
nach der Abrauchmethode	25,42

Schwefelsäure

nach Synthese	63,76
gewichtsanalytisch	64,07
durch Abrauchen	63,66
aus Gesamtacidität abzügl. Salpetersäure (Nitrometerbest.)	63,73

Hier nach wird die Salpetersäure fast identisch mit der Synthese durch das Nitrometer bestimmt; die Abrauchmethode gibt ein wenig zu viel, die Nitromethode erheblich zu wenig.

Die Schwefelsäure wird durch Synthese, Abrauchen und aus der Gesamtacidität abzüglich der nitrometrisch gefundenen Salpetersäure fast identisch gefunden, während die Gewichtsanalyse ein wenig zu viel ergibt.

II. Untersuchung einer technischen Mischsäure.

Die betreffende Säure stammte aus der Chemischen Fabrik Uetikon vorm. Gebrüder Schnorf. Sie war durch Wasseranziehung zurzeit dieser Untersuchung um ca. 2% verdünnt worden, was auf die Analysenmethoden keinen Einfluß haben kann. Sie ist stark bleihaltig; ein Teil des Bleisulfats ist in Flocken am Boden ausgeschieden; ein anderer ist in unfiltrierbarer Emulsion gegenwärtig.

Gesamtacidität: 1. 0,3305 g verbrauchen 29,25 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge; 1 g = 88,64 ccm.

2) 0,2606 g verbrauchen 23,10 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge; 1 g = 88,77. Mittel: 88,70 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

Bestimmung der Gesamtstickstoffsäuren im Nitrometer.

1. 1,0425 g geben 119,5 ccm NO; 1 g = 114,6 ccm.

2. 0,9302 g geben 106,7 ccm NO; 1 g = 114,71 ccm. Mittel: 114,65.

Abräuchmethode: 1. 0,3829 g verbrauchen nach dem Abräuchen 23,80 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge; 1 g also 62,25 ccm = 61,05% H_2SO_4 .

2. 0,3553 g verbrauchen nach Abräuchen 22,09 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge; 1 g also 62,27 ccm = 61,07% H_2SO_4 . Mittel 61,06% H_2SO_4 , entspricht 62,27 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

Bestimmung der salpetrigen Säure durch Einlaufen in 5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Permanganat (Faktor 1,0047), verbraucht 8,17 und 8,20, im Mittel 8,185 ccm Mischsäure (spez. Gew. 1,7638) = 14,437 g. Hier nach enthält 1 g der Säure 0,0033 g N_2O_3 = 0,00409 g HNO_2 , entsprechend 1,94 ccm NO oder 0,43 $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

Bestimmung der Stickstoff säuren nach der Nitromethode, genau wie oben ausgeführt. Hierbei fallen gleichzeitig das Nitrat und das Nitrit als Salze des Nitrons aus. Zur Ermittlung der Salpetersäure für sich mußte ein Abzug für das Nitronnitrit = G gemacht werden.

Nach der Formel $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_2$ kann man dies aus dem Betrage der mit Permanganat gefundenen HNO_2 = a nach dem Ausdruck

$$G = \frac{a \cdot 359}{47}$$

tun. a ist nach obigem = 0,00409 g pro 1 g Mischsäure, also:

$$G = \frac{0,00490 \times 359}{47} = 0,03122 \text{ g Nitronnitrit.}$$

Ziehen wir dies von der Gesamtmenge des Nitronniederschlages ab, so erhalten wir den Betrag G_1 , der nach der Formel

$$\frac{G_1 \times 63}{375}$$

die Menge der Salpetersäure für sich allein ergibt.

Wegen der größeren Löslichkeit des Nitronnitrits (1 : 4000) gegenüber dem Nitronnitrat (1 : 80 000 bei 0°) wird diese Bestimmung bei Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von salpetriger Säure nicht sehr ge-

nau ausfallen, die Zahlen werden zu niedrig herauskommen. Für unseren Zweck war es nicht nötig, die von Busch a. a. O. angegebene Trennung der Salpetersäure und salpetrigen Säure durch Hydrazinsulfat auszuführen, da einerseits diese Methode doch nicht völlig übereinstimmende Werte ergibt, und andererseits die Kontrolle der Nitrometerbestimmung durch die einfache Nitronbestimmung gegeben war.

Bei den Versuchen wurde erhalten 1. aus 0,5446 g Mischsäure : 1,0376 gemischte Nitronfällung; 1 g Säure = 1,905 g Nitronfällung.

2. Aus 0,4298 g Mischsäure : 0,8178 Nitronfällung; 1 g Säure = 1,903 g. Mittel also 1,904; nach Abzug der wie oben berechneten 0,0312 g für Nitrit = 1,8728 Nitronnitrat, entsprechend 31,47% HNO_3 .

Gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure nach mehrmaligem Erwärmern mit Salzsäure auf dem Wasserbade. 0,1903 Mischsäure gab 0,2808 g Baryumsulfat = 61,98% Schwefelsäure, entsprechend 63,19 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

Zusammensetzung.

1. Gesamtacidität = 88,70 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge für 1 g.

2. Salpetrige Säure (N_2O_3) 0,33%, entsprechend 0,43 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 1,94 ccm NO.

3. Salpetersäure (a) bestimmt durch das Nitrometer = 114,65 ccm NO, abzüglich der No (2) entsprechenden 1,94 ccm = 112,71 ccm NO = 31,74% HNO_3 , entsprechend 25,17 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

b) bestimmt aus 88,70 ccm Gesamtacidität abzüglich der Acidität von 62,26 ccm nach Abräuchen und von 0,43 ccm für N_2O_3 = 26,01 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 32,80% HNO_3 .

c) bestimmt aus der Gesamtacidität abzüglich der gravimetrisch bestimmten Schwefelsäure und der salpetrigen Säure = 88,70 - (63,19 + 0,43) ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 25,08 Lauge = 31,62% HNO_3 .

d) bestimmt durch das Nitronverfahren = 31,47% HNO_3 = 24,96 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

3. Schwefelsäure a) bestimmt durch Abräuchen = 61,06% H_2SO_4 = 62,26 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

b) bestimmt durch Gewichtsanalyse = 61,98% H_2SO_4 = 63,19 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge.

c) bestimmt aus Gesamtacidität abzüglich der N_2O_3 und der nitrometrisch bestimmten HNO_3 = 88,70 - (0,43 + 25,17) ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 63,10 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge = 61,89% H_2SO_4 .

Schlüssefolgerungen. Bei dieser technischen Mischsäure ist die Abweichung

der Resultate der Einzelmethoden erheblich größer als bei der synthetischen Mischsäure. Die Salpetersäure, direkt bestimmt durch das Nitrometer, kommt um ein ganzes Prozent niedriger heraus als bei der indirekten Bestimmung durch die Abrauchmethode, dagegen immer noch ein wenig höher als bei der indirekten Bestimmung aus der Gesamtacidität und der gewichtsanalytisch bestimmten Schwefelsäure oder nach dem direkten gewichtsanalytischen Nitronverfahren.

Die Schwefelsäure zeigt den umgekehrten Gang, wie selbstverständlich.

Stellen wir nur die maßgebenden direkten Bestimmungen aller der drei Säuren zusammen, so kommen wir auf folgendes:

H_2SO_4 durch Gewichtsanalyse	61,98%
= 63,19 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge,	
HNO_3 durch Nitrometer	31,74%
= 25,17 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge,	
N_2O_3 durch Permanganat	0,33%
= 0,43 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge,	
88,79 ccm Lauge.	

Die hieraus berechnete Gesamtacidität entsprechend 88,79 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Lauge stimmt praktisch durchaus genügend mit der direkt ermittelten = 88,70 überein.

Schon dieser Umstand spricht dafür, daß die direkten Methoden, insbesondere also für die Salpetersäure die Nitrometermethode, jedenfalls der Wahrheit am nächst kommen, wie es ja auch a priori anzunehmen ist. Die Abrauchmethode gibt ein erheblich zu niedriges Resultat für die Schwefelsäure und ein entsprechend zu hohes für die Salpetersäure. Leitet man den Schwefelsäuregehalt aus der Gesamtacidität von den direkten Bestimmungen der Salpetersäure von der salpetrigen Säure durch Nitrometer und Permanganat her, so kommt das Resultat richtig herans.

Nach alledem müßte in der Abrauchmethode ein Fehler stecken, der einen Verlust an Schwefelsäure herbeiführt, und es galt, diesen wo möglich aufzufinden, was denn auch gelungen ist.

Bekanntlich besteht diese Methode darin, daß man die Mischsäure auf dem Wasserbade in einem Porzellanschälchen eine halbe bis eine Stunde erhitzt, unter Zusatz von ein wenig Wasser, behufs Zerstörung der Nitrosylschwefelsäure, unter öfterem Umschwenken und vorsichtigem Wegblasen der Dämpfe, bis selbst beim Umschwenken kein salpetriger Geruch wahrnehmbar ist, worauf man den Rückstand titriert. Die stillschweigende Annahme hierbei ist also

die, daß unter diesen Umständen nichts als Schwefelsäure, diese aber vollständig zurückbleibt.

Nun ist es ja richtig, daß unter gewöhnlichen Umständen auf dem Wasserbade keine Schwefelsäure weggeht. Unmöglich war es ja aber nicht, daß im vorliegendem Falle, wo höchstens 2—3 g der Säure, also in dünner Schicht, unter öfterem Umschwenken und Darüberblasen längere Zeit auf 100° erwärmt werden, doch ein kleiner Verlust stattfindet, sei es in Form von H_2SO_4 oder von SO_3 oder von SO_2 , und sei es auf mechanischem oder chemischen Wege. Ob dies der Fall ist, läßt sich bei der Ausführung der Arbeit in obiger Weise selbst qualitativ nicht mit irgend welcher Sicherheit und quantitativ gar nicht nachweisen. Es wurde deshalb zur Untersuchung des Falles folgende Versuchsanordnung gewählt.

Ein Glaskölbchen mit langem Halse wurde verschlossen durch einen eingeschliffenen Stopfen mit einer fast auf den Boden reichenden Zuleitungsrohre und einem oben abgehenden Gasabführungsrohr; alles aus Glas, wie bei den ganz aus Glas angefertigten Spritzflaschen, doch beide Röhren horizontal abgebogen; das Zuführungsrohr war mit einem Dreiweghahn versehen. In das Kölbchen wurde 1,760 g Mischsäure eingebracht, durch Saugen am Ableitungsrohr ein geringes Vakuum erzeugt und durch den Dreiweghahn ca. 20 ccm Wasser in das Kölbchen eingezogen. Das Gasableitungsrohr wurde verbunden mit einer Waschflasche, beschickt mit einer Mischung von reinem Merck-schem Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak und Wasser, deren Freisein von Schwefelsäure festgestellt war. Nun wurde unter langsamem Durchleiten von phosphorpentooxydtrockner Luft das Kölbchen 20 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Da durch Kondensation des Wasserdampfes in dem langem Halse des Kölbchens die Verdampfung zu langsam ging, so wurde es in einen hohen, gleichfalls mit heißem Wasser gefüllten Glaszyylinder gestellt und nochmals 20 Stunden der langsame, trockene Luftstrom durchgeleitet. Es waren jetzt noch ca. 6 ccm Flüssigkeit in dem Kölbchen vorhanden, und war daher die Konzentration bei dieser Art des Luftwechsels noch nicht beendet; ebenso wenig die Denitrierung, denn der Kolbeninhalt war durch salpetrige Gase noch stark gebräunt. Natürlich wirkt der langsame Luftstrom selbst in langer Zeit nicht entfernt so energisch zur Fortführung der Dämpfe, wie das Erwärmen im offenen Schälchen unter Umschwenken und Daraufblasen; es wurde aber absichtlich so ver-

fahren, um die Gefahr des mechanischen Fortreißens von Säure zu verringern.

Nach Unterbrechung des Versuches wurde die Absorptionsflüssigkeit in einem Becher-gläse zum Sieden erhitzt, dadurch das Wasserstoffsuperoxyd zerstört, mit Salzsäure angesäuert und Chlorbaryum zugesetzt, worauf eine starke Trübung durch Baryumsulfat entstand. Da aber nach allen Erfahrungen in der in sehr großem Überschuß vorhandenen Ammoniumchloridlösung eine ganz merkliche Menge von BaSO_4 gelöst bleiben mußte, so wurde alles zur Trocknis verdampft und mit wenig Wasser und Salzsäure aufgenommen. Der jetzt verbleibende Rückstand konnte Kieselsäure oder Silikate (aus dem Glase) enthalten; er wurde also bis zum völligen Verschwinden der Barytreaktion ausgewaschen, mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, neuerdings mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Es ergaben sich 0,0057 g eines schwach rötlich gefärbten Körpers, der mit Soda auf Holzkohle vor dem Lötrohre eine enorm starke Heparreaktion ergab, also sicher als Baryumsulfat anzusprechen ist.

Hierdurch ist unzweideutig erwiesen, daß bei der „A brauchung“ ein gewisser Verlust an Schwefelsäure eintritt, der jedenfalls erheblich größer sein muß, als es sich bei obigem Versuche herausstellte, welcher ja gar nicht bis ganz zu Ende geführt wurde, und bei dem durch den regelmäßigen, langsamem Luftstrom die Bedingungen für Fortreißen von Säure in Nebelform viel weniger günstig sind, als beim Abrauchen in offener Schale unter Umschwenken und Fortblasen der Dämpfe. Der Verlust muß im letzteren Falle nicht nur unbedingt größer, sondern auch recht ungleichmäßig ausfallen, je nach der Art der Manipulation.

Wir können also nicht umhin, die Folgerung zu ziehen, daß die „A brauch-methode“ keine zuverlässigen Ergebnisse liefert, nämlich daß sie zu wenig Schwefelsäure und infolge davon bei der indirekten Bestimmung aus der Gesamtacidität zu viel Salpetersäure anzeigt³⁾. Sie wird sich nach wie vor für den inneren Betrieb der Fabriken eignen, muß aber als Schiedsmethode zwischen den Parteien verworfen werden. Für den letzteren Zweck eignet sich nur die direkte Bestimmung der Salpetersäure durch das Nitrometer, in Verbindung mit der Permanganatmethode für

die salpetrige Säure. Die Schwefelsäure kann dann indirekt aus der Gesamtacidität bestimmt werden, was erstens in diesem Falle hinreichend genau und zweitens wegen des geringeren Wertes der Schwefelsäure unbedenklich ist. In besonderen Fällen mag als Kontrolle die Schwefelsäure noch in der Mischsäure nach Abdampfen mit Salzsäure gewichtsanalytisch bestimmt werden; ebenso die Salpetersäure nach der „Nitronmethode“, doch gibt die letztere namentlich bei Anwesenheit etwas größerer Mengen von salpeteriger Säure etwas zu niedrige Zahlen für Salpetersäure.

E r g e b n i s s e .

1. Die Untersuchung von Mischsäuren wird in richtiger Weise so geführt, daß man a) die Gesamtacidität, b) den Permanganat-titer, c) den Gesamtstickstoff durch das Nitrometer ermittelt. Die Salpetersäure ergibt sich dann aus c—b, die Schwefelsäure aus a—c.

2. In besonderen Fällen kann man die Schwefelsäure direkt auf gewichtsanalyti-schem Wege bestimmen; ebenso die Salpetersäure durch die Nitronmethode, unter Be-rücksichtigung der salperigen Säure nach 1b); doch wird letzteres den Gehalt an Salpeter-säure leicht zu niedrig erscheinen lassen.

3. Die Abrauchmethode ist für genauere Bestimmungen zu verwerfen, weil sie zu wenig Schwefelsäure und infolge davon indirekt zu viel Salpetersäure anzeigt, wenn auch in vielen Fällen dieser Fehler nicht sehr groß sein wird.

Z ü r i c h .

Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Die Trennung des Eisens von Zink durch Ammoniak.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie Freiberg in Sachsen.

Von W. FUNK.

(Eingeg. d. 11./7. 1905.)

Die Trennung des Eisens von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt durch Versetzen einer Ferrilösung mit Ammoniak, wie sie in der qualitativen Analyse üblich ist, läßt sich in der quantitativen Analyse nicht ohne weiteres anwenden. Bekanntlich bleiben bei der Fällung des Eisens mit Ammoniak stets gewisse Mengen der noch vorhandenen Metalle im Hydroxydniederschlage zurück. So stellte, auf H a m p e s Veranlassung, F r a t z¹⁾ fest, daß bei der Fällung einer Ferrilösung durch Ammoniak aus einer mehr Z i n k als Eisen enthal-

³⁾ Die Ergebnisse fallen bei derselben Probe verschieden aus, je nach der Dauer der Erhitzung, dem Wasserzusatze, der Art des Daraufblasens usw.

¹⁾ Z. anal. Chem. 17, 357 (1878).