

Oxyphthalsäure und Sulfophthalsäure.

Die Herren Müller und Laiblin haben die Sulfosäure in eine Oxysäure verwandelt und daraus Eosine dargestellt. Ich habe diese Versuche wiederholt und gleichfalls eine Säure erhalten, welche β -Oxyphthalsäure ist, der aber den Analysen nach eine einbasische Säure vermuthlich eine Oxybenzoësäure beigemischt ist, was noch genauer ermittelt werden soll.

Die Säure wird durch Eisenchlorid gelblich roth gefärbt, schmilzt bei $180-183^{\circ}$ und verwandelt sich in das bei 164° schmelzenden Anhydrid.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$			
C	52.73	53.28	53.92 pCt.
H	3.29	3.51	3.60 »

Analyse des Anhydrids:

Ber. für $C_8H_4O_4$		Gefunden	
C	58.54	59.07	pCt.
H	2.43	2.87	»

In Uebereinstimmung mit der Annahme, dass der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt von einer Oxybenzoësäure herrühre, ergab das Silbersalz bei einer Analyse (I) zu wenig Silber, während ein anderes Salz, das aus öfters umkrystallisirter Säure dargestellt war, die richtigen Werthe (II) lieferte.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_3(OH)(CO_2Ag)_2$			
Ag	54.54	53.96	51.22 pCt.

Oxyphthalsaures Silber enthält 40 pCt. Silber.

Genf, Universitätslaboratorium.

223. Walther Hempel: Zur Titration der Eisenerze.

(Eingegangen am 15. April.)

Da es bei der Verwendung der Eisenerze für den Hohofenprocess immer auf den Gesamtisengehalt ankommt, so erwächst bei der Analyse derselben gewöhnlich eine gewisse Schwierigkeit daraus, dass die beigemischte Gangart mehr oder weniger eisenhaltig ist, so dass nach dem Behandeln der Erze mit einer Säure, ein die Farbe der Eisenverbindungen zeigender Rückstand bleibt, den man nur durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron zur Lösung bringen kann. Bei genauen Analysen findet man sich daher meist in der

unangenehmen Lage diese weitläufigen Operationen ausführen zu müssen. Eine fernere Schwierigkeit bei der Analyse besteht darin, dass man es nur selten mit reinen Oxyden oder Oxydulverbindungen zu thun hat, dass vielmehr in weitaus der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Eisenoxyd und -oxydul gleichzeitig vorhanden sind.

Bedient man sich zur Titration der Chamäleonmethode, so muss das Oxyd mittelst Zink nachträglich reducirt werden, wendet man Zinnchlorür an, so muss man das Eisenoxydul in Eisenoxyd überführen und den Ueberschuss des gebrauchten Oxydationsmittels sorgfältig entfernen. So leicht nun auch die Reduktion und die Oxydation des Eisens an sich ausgeführt werden kann, so schwierig ist es einerseits ganz eisenfreies Zink zu beschaffen, andererseits den Ueberschuss der Oxydationsmittel vollständig wegzubringen.

Alle diese Uebelstände vermeidet man ganz, wenn man die Eisenerze von Haus aus gleich aufschliesst und durch Glühen oxydirt, was noch den grossen Vorzug hat, dass gleichzeitig etwa vorhandene organische Substanzen vollständig entfernt werden.

Glüht man eisenoxydulhaltige Erze an sich bei Zutritt der Luft, so bekommt man bekanntlich niemals Oxyd, sondern nur Eisenoxyduloxyd von etwas nach der angewendeten Temperatur wechselnder Zusammensetzung; das Eisenoxyd verliert ja sogar bei sehr hohen Temperaturen einen Theil seines Sauerstoffs und geht in Eisenoxyduloxyd über.

Das Eisen verhält sich ganz anders bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kalk, man erhält dann immer Eisenoxydkalk, es gelingt leicht durch einfaches Glühen das Eisen vollständig in Oxyd überzuführen, gleichzeitig etwa vorhandene kiesel-saure Verbindungen aufzuschliessen.

Vielfache Versuche lehrten, dass noch zweckmässiger ein Gemisch von Kalk und etwas kohlen-saurem Natron angewendet wird. Ich hebe übrigens hervor, dass man an Stelle des Kalkes auch Magnesia nehmen kann. Die so geglühten Erze lassen sich mit der grössten Leichtigkeit zersetzen, so dass selbst die dichtesten Magnete nachträglich in wenigen Minuten in Salzsäure gelöst werden können. Zum Zweck der Analyse werden die Erze feinstens gepulvert und im luft-trocknen Zustande in Quantitäten von etwa 0.3 g zur Analyse verwendet. Das abgewogene Erz wird dann zunächst in einer Achat-reibschale mit ungefähr 0.4 g eisenfreier Soda innig verrieben und mit etwa 2 g eisenfreiem gefälltem kohlen-saurem Kalk gemischt. Das Gemisch wird in einen Platintiegel gebracht und in einem Ofen mit Oxydationseinrichtung, wie ich solchen früher beschrieben habe¹⁾ etwa eine Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten lässt sich die

¹⁾ Fresenius' Zeitschr. XVIII, 404.

gebildete Fritte mittelst eines Glas- oder Platinspatels sehr leicht aus dem Tiegel herausheben, so dass gewöhnlich nur wenige Körnchen derselben im Tiegel hängen bleiben. Man bringt die Masse in einen weithalsigen Kolben, spült die Reste mit concentrirter Salzsäure aus dem Tiegel zu derselben und erhitzt sie zum Sieden, wenige Minuten genügen immer um alles Eisen zu lösen.

Ist das Eisen gelöst, so kocht man noch 5 Minuten lang, um die aus dem etwa vorhandenen Mangan gebildeten höheren Oxydationsstufen desselben in Manganchlorür überzuführen, verdünnt etwas und titirt mit Zinnchlorür in gewöhnlicher Weise.

Da der Glühprocess keinerlei Beaufsichtigung bedarf, so ist die ganze Arbeit sehr bequem. Hat man keinen eisenfreien Kalk zur Verfügung, so bestimmt man am besten in einer besonderen Probe den Eisengehalt dadurch, dass man den Kalk mit Soda allein glüht und genau wie das Erz behandelt, den so gefundenen Werth bei der Berechnung in Abzug bringt.

Sind in dem Erz irgend erhebliche Mengen von Mangan vorhanden, so sieht die Fritte tief grün aus, veranlasst durch die Bildung von mangansaurem Natron.

Ich habe bis jetzt vergeblich versucht, durch den Glühprocess eine bestimmte Oxydationsstufe herzustellen. Die Anwesenheit des Wasserdampfes in den Flammgasen des Ofens mag die Ursache sein, dass sich immer ein Theil des gebildeten mangansauren Natrons wieder zerlegt. Gelänge es alles Mangan mit Sicherheit in mangansaures Natron überzuführen, so könnte man mit der Eisentitration die Manganbestimmung mit der grössten Leichtigkeit verbinden. Man brauchte nämlich dann nur die Fritte in einen Chlorentwicklungsapparat zu bringen, wie man solche zur Braunsteinbestimmung verwendet, dieselbe darin mit Salzsäure zu behandeln und das Chlor in Jodkalium aufzufangen und zu titriren und hierauf erst die Eisenbestimmung auszuführen.

Beleganalysen.

Ein Spatheisenstein wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, der Rückstand mit Soda aufgeschlossen, gelöst und mit chlorsaurem Kali oxydirt, hierauf mit Zinnchlorür titirt. Die Analyse ergab:

35.9 und 35.86 pCt. Eisen.

Derselbe Spatheisenstein nach der oben beschriebenen Methode behandelt ergab: 35.7 und 36.0 pCt. Eisen.

Ein Magnet gab nach dem Lösen in Salzsäure, Aufschliessen des Rückstandes mit Soda u. s. w. in 2 Versuchen 61.8 pCt. Bei der Arbeit nach obiger Methode: 61.74 und 61.73 pCt. Eisen.