

#### 471. Friedrich Mayer: Zur qualitativen Analyse des Schwefelammoniumniederschlags.

(Eingegangen am 14. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den ersten practischen Uebungen im Laboratorium ist es bekanntlich vorzugsweise die Trennung des Schwefelammoniumniederschlags, die dem Anfänger mancherlei Schwierigkeiten bereitet, und es dürfte vielleicht die Mittheilung einer kleinen Erleichterung derselben von Interesse sein.

Von den verschiedenen Methoden zur Untersuchung des Schwefelammoniumniederschlags wird in neuerer Zeit vielfach die Trennung vermittelt Natriumacetat als die einfachste bevorzugt. Dieses Verfahren stützt sich bekanntlich auf die Thatsache, dass Eisenoxyd und Thonerde aus einer möglichst neutralen Lösung ihrer Salze durch Kochen mit Natriumacetat als basisches Acetat bzw. als Hydroxyd niederfallen, während Mangan- und Zinksalze unter diesen Bedingungen in Lösung bleiben (Nickel und Kobalt sind hierbei als bereits eliminiert vorausgesetzt). Bei Abwesenheit von Chromverbindungen ist diese Trennung bei sorgfältiger Ausführung (cf. unten Anm.) sicher und rasch auszuführen, bei Anwesenheit derselben jedoch nicht, indem das Chromoxyd auch für sich zwar beim Kochen mit Natriumacetat nicht ausfällt, bei Gegenwart von mehr oder weniger Eisenoxyd dagegen bald in den Niederschlag geht, bald nicht und sogar zuweilen die vollständige Fällung des Eisens verhindert. Es sind dies Erscheinungen ähnlich denen, welche beim Zusatz von Kalihydrat zu gemengten Eisenoxyd- und Chromoxydlösungen auftreten.

Es gelingt, aus derartigen Lösungen Eisenoxyd und Chromoxyd quantitativ mit Kali zu fällen, wenn das erstere Oxyd gegenüber dem zweiten stark vorherrscht (etwa im Verhältniss von 4 : 1)<sup>1)</sup>. Zu vermuthen war nun, dass dies bei der Natriumacetat-Methode auch der Fall sein werde und dass man auch bei dieser durch Zusatz von Eisenchlorid vor dem Kochen mit Natriumacetat eine vollständige Fällung des Chroms werde erreichen können.

Meine Vermuthung hat sich nun bestätigt, und es ist mir gelungen, die bequeme Natriumacetat-Methode auch für chromhaltige Stoffe brauchbar zu gestalten. Wie die unten aufgeführten Versuche, welche ich vielfach variirt habe, zeigen, sind ca. 5 Atome Eisen nöthig, um 1 Atom Chrom beim Kochen mit Natriumacetat niederzuschlagen, und es ist, um dies zu erreichen, nur erforderlich, die nöthige Menge

<sup>1)</sup> Northcote und Church, Journ. of the chem. soc. 6, 56; Jahresbericht 1853, 673.

Eisenchlorid in die Lösung zu bringen, ohne doch den Ueberschuss zu gross werden zu lassen.

Am besten operirt man auf folgende Weise: Nach Auflösung des chromhaltigen Schwefelammoniumniederschlags in verdünnter Salzsäure und Oxydation der Lösung mit Salpetersäure untersucht man ein Pröbchen auf die Gegenwart von Eisen; bei Abwesenheit von erheblichen Mengen des letzteren setzt man der stark verdünnten Flüssigkeit, nachdem durch Neutralisiren oder Abdampfen (cf. unten) der Säureüberschuss beseitigt ist, etwas Eisenchlorid und Natriumacetat zu, kocht jetzt eine kleine Probe einige Minuten und filtrirt. War genügend Eisen vorhanden oder zugesetzt worden, so ist das Filtrat dieser Probe vollkommen farblos und zeigt auch beim Erwärmen mit Wasserstoffsperoxyd und Natronhydrat keine Gelbfärbung, welche Färbung, wenn sich noch Chromverbindungen im Filtrate finden, durch das entstehende Natriumchromat eintritt<sup>1)</sup>. (Bei Gegenwart von Manganverbindungen muss man, um die Färbung zu erkennen, von dem braunen Oxydationsproducte des Mangans<sup>2)</sup> abfiltriren.)

Ist im Filtrate der Probe noch Chrom gefunden worden, so wird zur Hauptmenge noch etwas Eisenchlorid zugesetzt, und man überzeugt sich nochmals in einer kleinen Probe von dem vollkommenen Niederfallen des Chromoxyds. Nun kocht man die ganze Flüssigkeitsmenge ca. 10 Minuten, filtrirt und ist sicher, dass sich Zink und Mangan in Lösung, Eisen, Aluminium und Chrom vollständig im Niederschlage finden.

Auf keinen Fall darf man die ganze mit Natriumacetat versetzte Flüssigkeit kochen, ehe genügend Eisenoxydsalz vorhanden ist, da, wie Reinitzer<sup>3)</sup> beobachtet hat und ich bestätigen kann, das nach dem Kochen etwa noch in Lösung befindliche Chromacetat mit Eisenacetat sog. passive Lösungen bildet, aus denen selbst beim nachträglichen Zusatz von Eisenchlorid weder Chrom noch Eisen ausfallen.

Den Niederschlag kann man nun in gewohnter Weise trocknen, mit Soda und Salpeter schmelzen und das entstandene Alkalichromat mit Wasser ausziehen. Man kann auch die oben benutzte von Ha-

---

<sup>1)</sup> Nach dem Ansäuern der gelben Lösung mit Schwefelsäure würde bekanntlich auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd (in der Kälte) die blaue Farbe der Perchromsäure auftreten, die sich durch Aether concentriren lässt; für vorliegenden Fall genügt das Ausbleiben der Gelbfärbung.

<sup>2)</sup>  $Mn_6 O_{11}$  nach Carnot, *Compt. rend.* 107, 1150;  $Mn_7 O_{13}$  nach Mc Culloch, *Chem. News* 1889; 59, 35.

<sup>3)</sup> Reinitzer, *Ber. d. Acad. zu Wien, math.-naturw. Kl.* 1882, LXXXV, Abth. 2, 809.

novsky <sup>1)</sup>, Martinon <sup>2)</sup> und neuerdings wieder von Carnot <sup>3)</sup> für ähnliche Trennungen vorgeschlagene Methode — Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure durch Digestion mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Flüssigkeit — anwenden; diese empfiehlt sich jedoch an dieser Stelle weniger, da die voluminöse Beschaffenheit des Niederschlags häufiges Digeriren mit Wasserstoffsperoxyd und Auswaschen erfordert.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chrom und Phosphorsäure muss man den genügenden Zusatz von Eisenchlorid ausser durch die bisher übliche Prüfung (Sodalösung muss einen stark gelb gefärbten Niederschlag hervorrufen) auch noch nach dem oben angegebenen Verfahren (eine Probe darf nach dem Kochen mit Natriumacetat kein Chrom mehr in Lösung halten) controlliren.

Wie die Erfahrung im hiesigen Laboratorium gezeigt hat, ist die oben beschriebene Trennung der sonst häufig benutzten vermittelt Baryumcarbonat in Hinsicht auf Schnelligkeit vorzuziehen und in Hinsicht auf Genauigkeit gleichzustellen <sup>4)</sup>.

Das bereits angedeutete Verhältniss von etwa 5 At. Eisen auf 1 At. Chrom, das in der Lösung herrschen muss, wenn beim Kochen derselben mit Natriumacetat Eisen und Chrom vollständig ausfallen sollen, wurde folgendermaassen ermittelt. Es wurden Lösungen hergestellt, von denen enthielt:

Lösung I. (Kali-Chromalaunlösung): in 1 L. 10.48 g Chrom (d. i.  $\frac{1}{5}$  Atomgewicht Chrom in Grammen).

Lösung II. (Eisenchloridlösung): in 1 L. 11.2 g Eisen (d. i.  $\frac{1}{5}$  Atomgewicht Eisen in Grammen).

Es wurden stets die unten angegebenen ccm. (resp. Atome) Chromalaunlösung und Eisenlösung genommen, auf etwa 100 ccm. verdünnt, mit Natriumacetat in bedeutendem Ueberschuss versetzt und die Flüssigkeit ca. 10 Minuten gekocht.

<sup>1)</sup> Hanovsky, Ber. d. österr. Ges. zur Förderung der chem. Industrie 1884, No. 1; Jahresber. 1884, 1562.

<sup>2)</sup> Martinon, Bull. soc. chim. 45, 862; diese Berichte XIXc, 657.

<sup>3)</sup> Carnot, Compt. rend. 107, 997; diese Berichte XXIIc, 111.

<sup>4)</sup> Auch bei Abwesenheit von Chrom verursacht die Natriumacetat-Methode zuweilen Schwierigkeiten, wenn nach dem Abstumpfen des Säureüberschusses in der salzsauren Auflösung des Schwefelammoniumniederschlags mit Sodalösung und Wiederauflösen des etwa entstandenen Niederschlags mit Essigsäure, wie es bei Anfängern sehr häufig geschieht, zuviel Essigsäure zugesetzt wird; im hiesigen Laboratorium lässt deshalb Hr. Prof. Tollens den Säureüberschuss einfach durch Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz entfernen, so dass Zusatz von Soda und Essigsäure unnöthig sind.

| Chromlösung<br>ccm | Eisenlösung<br>ccm | F i l t r a t                       |   |
|--------------------|--------------------|-------------------------------------|---|
|                    |                    | Farbe                               | Reaction auf Chromoxyd  |
| 5                  | 5                  | grün                                | sehr deutlich   |
|                    | 10-24.5            | } schwach grünlich<br>} bis farblos | } Mit wachsender Eisenmenge<br>} der Originalflüssigkeit<br>} schwächer werdend |
|                    | 25                 |                                     |   |
|                    | 25.2               | —                                   | —   |

Es ist nun vielleicht noch bemerkenswerth, dass wenn bei vorstehenden Versuchen die Eisenlösung durch eine äquivalente Aluminiumlösung ersetzt wird, das Chromoxyd nur unvollständig ausfällt. Thonerde besitzt nur geringe Neigung Chromoxyd niederzuschlagen und selbst ca. 20 Atome Aluminium vermögen beim Kochen mit Natriumacetat nicht vollständig 1 Atom Chrom zu fällen. Ist jedoch die genügende Menge Eisenoxyd vorhanden, so gelingt auch bei Gegenwart von Thonerdesalzen die vollständige Fällung des Chromoxyds.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dass das im Handel befindliche angeblich reine Wasserstoffsperoxyd zuweilen wegen grober Verunreinigungen wie Chlorbaryum und Thonerdesalzen zu analytischen Zwecken durchaus unbrauchbar ist<sup>1)</sup>.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

#### 472. G. Vortmann und G. Magdeburg:

#### Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kobaltammoniumsalsze.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen).

(Eingegangen am 15. October.)

Die Bildung gelbbrauner Verbindungen bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Roseokobaltsulfat wurde zuerst von Gibbs und Genth beobachtet; Künzel analysirte 1857 mehrere Verbindungen, welche er durch Behandlung der ammoniakalischen Lösungen

<sup>1)</sup> Derartige Verunreinigungen sind mehrfach beobachtet worden; über die Art und Weise, wie sie in das technische Wasserstoffsperoxyd gelangen, cf. Mann, Chemikerzeitung 1889, No. 83, 1377.