

Verhalten der anderen beiden Nitrobenzaldehyde.

Das Verhalten dieser beiden Körper in alkoholischer Lösung gegenüber dem Licht ist total verschieden von dem des *o*-Nitrobenzaldehyds: es bilden sich in diesem Falle nicht die entsprechenden Nitrosobenzoësäuren und bleiben die Aldehyde zum Theil unverändert.

*m*-Nitrobenzaldehyd, in absolut-alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, verwandelt sich zum grössten Theil in eine schwarze harzige Masse, aus der mit Petroläther geringe Mengen unveränderter Substanz sich ausziehen lassen. Die abgeschiedene Harzmasse ladet wenig zu weiterer Untersuchung ein.

*p*-Nitrobenzaldehyd verharzt hingegen weniger leicht, scheint indessen zum grössten Theil unverändert zu bleiben. Im Alkohol war Aldehyd nachweisbar. Es ist möglich, dass in diesem Falle bei länger fortgesetzter Belichtung sich bessere Resultate erzielen lassen.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, der Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rhein auch an dieser Stelle für das uns mit steter Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellte und zu unseren Versuchen dienende Ausgangsmaterial unseren Dank auszusprechen.

Bologna, im Mai 1901.

### 315. C. Zengelis: Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür.

(Eingegangen am 24. Juni 1901.)

Von allen Reductionsmethoden zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, ist wohl die durch Zinnchlorür diejenige, welche sich als die beste bewährt hat: sie wird sogar den Oxydationsmethoden und namentlich der Chamäleonmethode meistens vorgezogen, deshalb, weil das Eisen in eine Oxydverbindung übergeführt wird und infolgedessen nicht die Uebelstände auftreten, welche die Reduction des Eisenoxyds zum Eisenoxydul mit sich bringt. Ausserdem hat die Chamäleonmethode viel von ihrer Bedeutung verloren, seitdem Löwenthal und Lensen gezeigt haben, dass die Anwesenheit von Chloriden die Resultate stark beeinflusst.

Die Zinnchlorürmethode wird dagegen den Nachtheil haben, dass die Endreaction nicht scharf ist und eine Zurücktitrirung des Ueberschusses von Zinnchlorür durch in Jodkalium gelöstes Jod erforderlich ist, welche ausserdem die Fehlerquellen infolge der doppelten Titrirung verdoppelt.

Um diese zweite Titrirung zu vermeiden, müsste man einen empfindlichen Indicator finden, welcher den kleinsten Ueberschuss von

Zinnchlorür scharf und deutlich angiebt. Manche Chemiker begnügen sich einfach mit der Entfärbung der gelben Chloridlösung; derart kann man aber, besonders bei künstlicher Beleuchtung, das Ende der Titration nicht richtig bestimmen, und zwar überschreitet man, wie ich bemerkt habe, es in der Regel. Campbell<sup>1)</sup> empfiehlt die Eisenlösung zur Trockne zu dampfen, einige Tropfen mit concentrirter Salzsäure vermischter Kobaltchlorürlösung zuzusetzen und unter Kochen so lange Zinnchlorürlösung hinzuzufügen, bis die Flüssigkeit eine bleibende Farbe erhält, doch ist diese Abänderung weniger bequem und giebt, wie ich beobachtet habe, nicht immer genügend scharf die Endreaction. Anfangs habe ich versucht, durch Hinzufügung einiger Tropfen verdünnter Kaliumrhodanatlösung das Verschwinden des Eisenoxyds an dem Verschwinden der rothen Färbung zu constatiren. Doch ist der Uebergang wiederum nicht klar, da es sich wieder um ein Verschwinden der Farbe, und nicht um die Entstehung einer solchen handelt. Dagegen habe ich bei der Benutzung eines molybdänsauren Salzes als Indicator, die besten Resultate bekommen.

Wenn man nämlich die molybdänsauren Salze mit gewissen Reductionsmitteln behandelt, so wird Molybdänblau gebildet. Diese Reduction wird, nach eigener Beobachtung, am schärfsten und leichtesten durch Zinnchlorür und Kupferchlorür hervorgerufen. Eisenchlorür dagegen reducirt die molybdänsauren Salze selbst beim Erwärmen nicht. Die Bildung des Molybdänblaus durch Zinnchlorür ist unter geeigneten Bedingungen so empfindlich, dass man die Anwesenheit von 0.000001 g Zinnchlorür sofort und scharf constatiren kann.

Zur Ausführung der Bestimmung sind nun folgende Lösungen nöthig.

1. Eine Zinnchlorürlösung, welche man leicht durch Lösen von 11–12 g granulirtem Zinn oder Zinnfolie in 250 ccm Salzsäure (1.12) und Verdünnung zu 1 L bereitet.

2. Eine stark saure Eisenchloridlösung, welche man bekanntlich durch Lösen von 10.04 g Eisendraht in Salzsäure, vollständige Oxydation durch Kaliumchlorat und Verdünnung zu 1 L enthält.

3. Eine Lösung von molybdänsaurem Natrium<sup>2)</sup>, welche man am besten durch Lösen von 1 g Molybdäntrioxyd in verdünnter Natronlauge, Hinzufügen

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1888, 168.

<sup>2)</sup> Nimmt man statt dessen das in überschüssiger Salpetersäure dargestellte gewöhnliche Reagens von molybdänsaurem Ammonium, so reducirt es sich zwar durch Zinnchlorür, wenn es frisch bereitet angewendet wird: es reducirt sich aber gar nicht, wenn es längere Zeit, etwa 1–2 Wochen, stehen geblieben ist. Das Merkwürdigste dabei ist, dass es diese Fähigkeit zur Reduction und Bildung des Molybdänblaus sofort wieder erwirbt, wenn man der

fügung von Salzsäure bis zum kleinen Ueberschuss und Verdünnung zu 200 ccm erhält.

Zur Bestimmung des Eisens verfährt man in folgender Weise.

20 ccm Eisenlösung werden beim ruhigen Sieden mit Zinnchlorürlösung von Zeit zu Zeit so weit versetzt, bis die Farbe der Lösung eine sehr schwache wird: man ist dann von dem Endpunkte um einige Zehntel Cubikcentimeter entfernt.

Man thut zur Probe einen Tropfen Molybdänlösung in eine kleine Schale und fügt 1—2 Tropfen von der siedenden Lösung hinzu. Erscheint deutlich eine helle blaue Farbe, wie die einer verdünnteren Lösung von Kupfersulfat, so ist die Reaction beendet; sonst muss man noch einen Tropfen Zinnchlorürlösung hinzugeben, eine Minute wenigstens sieden lassen und wieder probiren. Man wird selten mehr als drei- oder vier-mal diese Probe machen müssen.

Behufs Conservirung der Zinnchlorürlösung wird man selbstverständlich die bekannten Vorsichtsmaassregeln von Fresenius oder Böckmann beachten.

Ich habe mehrere Analysen in solcher Weise gemacht und immer sehr befriedigende Resultate bekommen. Ich theile einige Daten aus solchen vergleichenden Versuchen mit, welche ich bei Anwendung der verschiedenen Bestimmungsmethoden erhalten habe, nämlich durch die Zurücktitrirung mittels Jod (a), ohne Anwendung eines Indicators (b), mit Anwendung des Rhodankaliums (c) als Indicator und mit Anwendung des molybdänsauren Natriums (d). Auf 20 ccm Eisenchlorid-Lösung habe ich bei den verschiedenen Versuchen folgende ccm Zinnchlorürlösung verbraucht.

letzteren Lösung auch nur eine Spur eines phosphor- oder arsen-, nicht aber eines antimon-sauren Salzes hinzugebt. Das zuerst sich bildende Salz scheint, wie sonst der Regel nach geschieht, eine labile Form zu haben, welche nach und nach in die stabilere Form übergeht, welche sich nicht mehr leicht reduciren lässt. Setzt man etwas Phosphorsäure u. s. w. hinzu, so wird sofort durch deren katalytische Einwirkung die erstere Form — wahrscheinlich eine andere Hydrationsstufe — gebildet.

Verdampft man die nach längerem Stehen klare Lösung von Ammoniummolybdat, welche kein Molybdänblau durch Reduction mit Zinnchlorür bildet, zur Trockne, bis zur vollständigen Zersetzung, und löst die zurückgebliebene Molybdänsäure wieder in Ammoniak, so zeigt das so gebildete Ammoniummolybdat wieder die Molybdänblauereduction. Andererseits kann man die katalytische Einwirkung der Phosphorsäure auf Ammoniummolybdat sofort sehen, wenn man einer klaren Lösung des Letzteren einige Tropfen Phosphorsäure-Lösung hinzufügt. In wenigen Minuten wird ein reichlicher gelber Niederschlag gebildet, welcher viel weniger Phosphorsäure enthält als der bekannten Formel entspricht. Ausserdem ist die verwickelte Zusammensetzung der Molybdänsäuresalze wohlbekannt (siehe P. Klason, Beiträge zur Kenntniss der Molybdänsäure. Diese Berichte 34, 153 [1901]).

	a	b	c	d
	10.08	10.65	10.05	10.05
	9.92	10.25	10.15	10.05
	9.96	10.10	10.00	10.00
	10.07	10.30	10.05	10.05
	<u>10.04</u>	<u>10.30</u>	<u>10.00</u>	<u>10.05</u>
Im Mittel:	10.014	10.26	10.07	10.04.

Durch quantitative Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Eisens als Eisenoxyd fand ich, dass man für 20 ccm 10.12 ccm Zinnchlorürlösung verbrauchen sollte.

Es ist zu bemerken, dass ein nicht zu grosser Unterschied in dem Salzsäure-Gehalt keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die Resultate hat. So habe ich dieselben Resultate erhalten, nachdem ich zu den 20 ccm Eisenlösung noch 5 ccm concentrirte Salzsäure (1.12) hinzufügte.

Das so vereinfachte Verfahren kann auch zur volumetrischen Bestimmung des Zinns dienen.

Nach der besten von den beiden bekannten Methoden dieser Art, nach derjenigen von Löwenthal, wird das Zinn in Zinnchlorürlösung mit Eisenchloridlösung erwärmt. Letztere reducirt sich durch das darin enthaltene Zinn in Eisenchlorür, dessen Menge man durch titrirte Chamäleonlösung bestimmt.

Die Nachtheile dieser Methode sind einerseits die leichte Oxydation des Zinnchlorürs und andererseits, dass man wieder mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung arbeitet; letzterer Uebelstand ist der schlimmere von beiden. Denn den ersten kann man durch die von Stromeyer angegebenen Vorsichtsmaassregeln fast gänzlich vermeiden.

Indem ich auch hier das molybdänsaure Salz als Indicator benutzte, bestimmte ich den Ueberschuss des Eisenchlorids sofort, anstatt durch eine weitere Titration das gebildete Eisenchlorür zu bestimmen.

Um in dieser Art zu arbeiten, bedarf man ausser der zu titirenden Zinnchlorürlösung wieder einer Eisenchloridlösung von 0.01 g Eisen in 1 ccm, und einer Zinnchlorürlösung, deren Titer man durch die vorhergehende Lösung bestimmt.

Das zu bestimmende Zinn im Gewicht von etwa 0.8—1 g muss in 20 ccm concentrirter Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht im Kohlen säurestrom unter Zusatz von Platinblech gelöst werden, bei anfangs gelinder, später stärkerer Erwärmung, sodass in höchstens 10 Minuten die Auflösung beendet ist.

Wenn die Lösung vollendet ist, oder kurz zuvor, setzt man sogleich 80—100 ccm der Eisenchloridlösung zu und bestimmt den

Ueberschuss wie oben, immer unter Anwendung der Molybdänsäure-Lösung als Indicator. Die so erhaltenen Resultate waren immer sehr befriedigende. So habe ich z. B. gewöhnliches Zinn in Barren analysirt und immer auf 0.828 g bei verschiedenen Versuchen 0.822, 0.825, 0.822, 0.821 g Zinn gefunden, also durchschnittlich 99.39 pCt. statt 99.52, welche ich durch Gewichtsanalyse des Zinns als Zinn-oxyd fand.

Handelt es sich um die Analyse des Zinnchlorürsalzes selbst, so löst man es in überschüssiger Salzsäure und versetzt die Lösung mit Eisenchlorid wie oben.

Man kann auch das Zinn als Zinnoxydsalz bestimmen, wenn man seiner Lösung Zinkblech zusetzt, und das metallisch niedergeschlagene Zinn nach 24 Stunden in concentrirter Salzsäure oder selbst direct in Eisenchloridlösung löst, welche viel Salzsäure enthält. Letzteres Verfahren kann ich weniger empfehlen.

### 316. Arthur Rosenheim und Ernst Huldshinsky: Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt.

[Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni von Hrn. A. Rosenheim.]

Bei einer Untersuchung über einige Metalldoppelrhodanide<sup>1)</sup> war es gelungen, gut charakterisirte Verbindungen des zweiwerthigen Kobalts der Zusammensetzung  $R_2Co(SCN)_4 + aq$  zu erhalten, die alle Eigenschaften complexer Salze zeigten. Die analog zusammengesetzten, ebenfalls gut krystallisirenden Nickelverbindungen erwiesen sich dagegen als weniger beständige Doppelsalze. Diese Verschiedenheit dokumentirte sich auch darin, dass die Kobaltverbindungen, wie viele complexe Salze, in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Aether und Alkoholen leicht löslich sind, während die Nickelsalze, ausser in Wasser, nur noch in siedenden Alkoholen sich, wenn auch schwer, lösen.

Schon ältere Beobachtungen wiesen darauf hin, dass auf dieser Grundlage eine quantitative Trennungsmethode der beiden Metalle sich wohl würde ausarbeiten lassen. C. H. Wolff<sup>2)</sup> beobachtete, dass

<sup>1)</sup> A. Rosenheim und R. Cohn, diese Berichte 33, 1111 und Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 280.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 18, 38.