

**ÜBER DIE EISEN- UND ALUMINIUM-  
BESTIMMUNGEN NACH  
DER BENZOATMETHODE**

VON

**A. PARIS**

TARTU 1940



I. M. Kolthoff veröffentlichte im Jahre 1934 in Zusammenarbeit mit V. A. Stenger u. B. Moskovitz<sup>1)</sup> eine neue Bestimmungs- und Trennungsmethode für Eisen, Aluminium und Chrom in Gegenwart zweiwertiger Kationen.

### Arbeitsgang.

Zur schwach essigsauen Ferrichlorid- resp. Aluminiumchlorid-haltigen Lösung wird Ammoniumbenzoat zugefügt, wobei sich sogleich ein voluminöser Niederschlag bildet; zur quantitativen Fällung ist ein 5-Minuten-langes Kochen erforderlich.  $\text{Cr}^{+++}$  — Ionen mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$  geben erst in der Wärme einen Niederschlag, und 20 Minuten Kochen sind zur quantitativen Fällung derselben notwendig. Die Niederschläge von Fe und Cr sind besonders leicht zu filtrieren; Al etwas schwerer, doch benötigt auch letzteres knapp die Hälfte der Zeit zur Filtration wie der entsprechende Acetatniederschlag.

Da diese Methode im Vergleich zum alten Acetatverfahren eine erhebliche Zeitersparnis in Aussicht stellt, wurde sie einer eingehenden Prüfung unterworfen zwecks Feststellung ihrer Anwendbarkeit für ein exaktes quantitatives Arbeiten.

Wir benutzen folgende Lösungen:

a) 37,957 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Schering-Kahlbaum z. A.) unter Zusatz von 10 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 1 Liter Lösung.

b) 34,658 g  $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Schering-Kahlbaum z. A.) in 1 Liter Lösung.

c) Fällungsreagenz: 100 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$  (E. Merck) in 1 Liter Lösung.

d) Waschflüssigkeit: 100 ccm Fällungsreagenz unter Zusatz von 20 ccm Eisessig in 1 Liter Lösung.

e) Lösungen von  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Schering-Kahlbaum z. A.),  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Schering-Kahlbaum reinst nickelfrei),  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Schering-Kahlbaum kobaltfrei) und  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Schering-Kahlbaum z. A.).

1) J. Am. Chem. Soc. 56, 812 (1934).

Tabelle I.

Bestimmung des Fe-Gehaltes in der  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ -Lösung.

Berechnet: 0,1099 g Fe/25 ccm.

Analyse Nr.	Permanganometrisch	Gewichtsanalytisch; gefällt mit $\text{NH}_4\text{OH}$		Bemerkungen
	g Fe in 25 ccm	g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	g Fe	
1	0,1101	(0,1544)	(0,1080)	} gewöhnliche Filter
2	0,1105	(0,1552)	(0,1085)	
3	0,1107	0,1576	0,1103	} aschenfreie Filter
4	0,1103	0,1571	0,1098	
5	—	0,1578	0,1104	
6	—	0,1575	0,1102	
Mittel	0,1104		0,1102	

Als gefundener Mittelwert wurde 0,1103 g Fe in 25 ccm angenommen; die Ergebnisse der Gewichtsanalysen 1 und 2 zogen wir nicht in Rechnung, da bei der Benutzung nichtaschenfreier Filter wegen häufiger Nichtübereinstimmung des tatsächlichen Aschengewichtes der Filter mit dem angegebenen Gewicht Zusatzfehler möglich sind.

Fällung der  $\text{Fe}^{\dots}$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$ . Die Arbeitsvorschriften in der oben zitierten Abhandlung versuchten wir möglichst genau einzuhalten.

25 ccm  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ -Lös. wurden auf 100 ccm verdünnt, mit  $\text{NH}_3$  so weit neutralisiert, bis der anfänglich sich bildende Niederschlag nur langsam wieder in Lösung ging; weiter wurde zugefügt: 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 1 ccm Eisessig und darauf, unter häufiger Umrührung, langsam 20 ccm Fällungsreagenz; das Gemisch erwärmten wir bis zum Aufkochen, was etwa 10 Min. in Anspruch nahm, und unterhielten ein schwaches Sieden im Laufe von 5 Minuten, wobei die Lösung von Zeit zu Zeit umgerührt wurde; der Niederschlag wurde durch ein aschenfreies Filter heiss filtriert, 10—20-mal mit insgesamt 100—125 ccm Waschflüssigkeit gewaschen und weiter behandelt, wie es bei der Bestimmung des Fe als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  üblich ist. Das erste Filtrat und die Waschflüssigkeiten zeigten nach Einengen mit  $\text{NH}_4\text{CNS}$  schwachrosa Färbung.

Wie aus der Tabelle II zu ersehen, sind diese Analysenergebnisse sehr befriedigend. Zur Methodik sei noch folgendes erwähnt:

1. Der Niederschlag ist recht voluminös, was bei der Wahl der Grösse der Filter zu berücksichtigen ist.

2. Es ist zu empfehlen, grossporige Filter zu benutzen, da die Filtration sonst recht viel Zeit in Anspruch nimmt.

Tabelle II.

Bestimmung des Fe-Gehaltes in der  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ -Lösung nach der Benzoatmethode.

Mittelwert aus Tab. I: 0,1103 g Fe in 25 ccm.

Analyse Nr.	gefunden in 25 ccm		Differenz vom Mittelwert	
	g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	g Fe	mg	%
1	0,1577	0,1104	+ 0,1	+ 0,09
2	0,1576	0,1103	0	0
3	0,1574	0,1101	- 0,2	- 0,18
4	0,1576	0,1103	0	0
5	0,1574	0,1101	- 0,2	- 0,18
6	0,1576	0,1103	0	0
Mittel		0,1103	- 0,05	- 0,05

3. Die beim Abkühlen der Waschflüssigkeit auskristallisierende Benzoesäure erschwert das verlustfreie Überführen des Niederschlages auf das Filter.

4. Es sollten nur aschenfreie Filter benutzt werden, da gewöhnliche Filter wegen schwankenden Aschengehaltes Zusatzfehlerquellen ergeben.

Tabelle III.

Eisenbestimmung nach der Benzoatmethode in Gegenwart von Mn.

Analyse Nr.	genommen		erhalten		Differenz	
	g Fe	g Mn	g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	g Fe	mg	%
7	0,1103	0,0273	0,1580	0,1105	+ 0,2	+ 0,18
8	"	"	0,1576	0,1103	0	0
Mittel				0,1104	+ 0,1	+ 0,09
9	0,1103	0,0546	0,1581	0,1106	+ 0,3	+ 0,3
10	"	"	0,1586	0,1109	+ 0,6	+ 0,5
Mittel				0,1108	+ 0,5	+ 0,4
11	0,1103	0,1092	0,1590	0,1112	+ 0,9	+ 0,8
12	"	"	0,1589	0,1111	+ 0,8	+ 0,7
Mittel				0,1112	+ 0,9	+ 0,8
13	0,1103	0,2731	0,1592	0,1114	+ 1,1	+ 1,0
14	"	"	0,1594	0,1115	+ 1,2	+ 1,1
Mittel				0,1115	+ 1,2	+ 1,1
15	0,1103	0,5461	0,1605	0,1122	+ 1,9	+ 1,7
16	"	"	0,1602	0,1120	+ 1,7	+ 1,5
Mittel				0,1121	+ 1,8	+ 1,6

Diese Tabelle zeigt, dass bei Gegenwart von  $Mn^{++}$  nach der Benzoatmethode mit dem Eisen gewisse  $Mn$ -Mengen mitgerissen werden, die bei einem Gewichtsverhältnis  $Fe:Mn$  ca. 1:5 sogar einen Fehler von +1,6 % (auf das Eisen bezogen) erreichen.

Tabelle IV.

Eisenbestimmungen nach der Benzoatmethode in Gegenwart von  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$  und  $Zn^{++}$ .

Analyse Nr.	genommen				erhalten		Differenz	
	g Fe	g Co	g Ni	g Zn	g $Fe_2O_3$	g Fe	mg	%
17	0,1103	0,1119			0,1579	0,1104	+ 0,1	+ 0,1
18	"	0,5596			0,1589	0,1111	+ 0,8	+ 0,7
19	"		0,1191		0,1579	0,1104	+ 0,1	+ 0,1
20	"		0,5953		0,1583	0,1108	+ 0,5	+ 0,5
21	"		0,5953		0,1584	0,1108	+ 0,5	+ 0,5
22	"			0,1107	0,1585	0,1109	+ 0,6	+ 0,5
23	"			0,1107	0,1589	0,1111	+ 0,8	+ 0,7
24	"			0,5536	0,1610	0,1126	+ 2,3	+ 2,1
25	"			0,5536	0,1625	0,1136	+ 3,3	+ 3,0
26	"			0,5536	0,1638	0,1146	+ 4,3	+ 3,9
27	"			0,5536	0,1625	0,1136	+ 3,3	+ 3,0

Die Zahlen in Tab. IV sagen aus, dass Trennungen der  $Fe^{+++}$  nach der Benzoatmethode von  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$  und  $Zn^{++}$  in Fällen, wo das Gewichtsverhältnis Eisen: zweiwertigen Kationen etwa 1:1 ist, durch einmalige Fällung ausführbar sind; beim Ansteigen der Konzentrationen der zweiwertigen Kationen wachsen auch die mitgerissenen Mengen dieser Kationen mehr und mehr. In diesen Fällen muss man den Niederschlag in Salzsäure lösen und die Fällung wiederholen, besonders bei Anwesenheit von  $Zn^{++}$ .

Fällung der  $Al^{+++}$  mit  $C_6H_5COONH_4$ . Was die Bestimmung und Trennung des Aluminiums von den zweiwertigen Kationen betrifft, so herrschen auch hier sehr ähnliche Verhältnisse. In der Tabelle V haben wir nur diejenigen Analysenergebnisse angeführt, bei denen das Gewichtsverhältnis Aluminium: zweiwertigen Kationen etwa 1:5 ist.

Einfluss einiger Zusätze auf die Eisenfällung mit  $C_6H_5COONH_4$ . Es ist bekannt, dass bei vielen Fällungsreaktionen die mitgerissenen Mengen von verschiedenen Ionen auf Adsorptionerscheinungen zurückzuführen sind. Die Adsorbierbar-

Tabelle V.

Aluminiumbestimmungen nach der Benzoatmethode  
in Gegenwart von  $Mn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$  und  $Zn^{++}$ .

Analyse Nr.	genommen					erhalten		Differenz		
	g Al	g Mn	g Co	g Ni	g Zn	g $Al_2O_3$	g Al	Al, Mittel	mg	%
28	0,0515	0,2728				0,0983	0,0520	0,0520	+ 0,5	+ 1,0
29	"	"				0,0980	0,0519			
30	"	"	0,2798			0,0980	0,0519	0,0519	+ 0,4	+ 0,8
31	"	"	"			0,0981	0,0519			
32	"	"	"	0,2977		0,0992	0,0525	0,0524	+ 0,9	+ 1,7
33	"	"	"	"		0,0987	0,0522			
34	"	"	"	"	0,2768	0,1002	0,0530	0,0530	+ 1,5	+ 2,9
35	"	"	"	"	"	0,1001	0,0530			

keit der Ionen ist aber sehr verschieden. Im allgemeinen adsorbieren die organischen Ionen in grösseren Mengen als die anorganischen. Man muss deshalb vermuten, dass durch Zufügen von Elektrolyten mit geeigneten organischen Kationen die mitgerissenen Mengen von zweiwertigen Kationen auch bei Eisen- und Aluminiumbestimmungen vermindert werden können. In dieser Hinsicht haben wir eine Anzahl von Bestimmungen durchgeführt. Als organische Elektrolyte haben wir Pyridin (ca. 20 % Lösung), Pyridinhydrochlorid (ca. 25 % Lösung) und Anilinacetat (Anilin: Eisessig im Gewichtsverhältnis 9,3:6,0) benutzt. In der folgenden Tabelle sind einige Analysenergebnisse angeführt.

Die Zahlen aus Tabelle VI lassen erkennen, dass es möglich ist, bei der Eisenbestimmung in Gegenwart von Mn die Abweichung vom wahren Wert durch entsprechende Zusätze herabzusetzen; dabei muss aber betont werden, dass in einigen Fällen die benutzten Zusätze ( $C_5H_5N \cdot HCl + C_6H_5NH_2 \cdot CH_3COOH$ ) die Ausfällung des Eisens bei Anwesenheit der zweiwertigen Kationen ungünstig beeinflussen, wie aus der Analyse Nr. 42 zu ersehen ist. Das günstigste Ergebnis wurde bei den Analysen Nr. 43 und 44 erzielt.

Tabelle VI.

Einfluss einiger Zusätze auf die Eisenbestimmung nach der Benzoatmethode in Abwesenheit und in Gegenwart von Mn.

Analyse Nr.	genommen		Zusätze			Erhalten		Differenz	
	Fe g	Mn g	$C_5H_5N \cdot HCl$ ca. 25 % ccm	$C_5H_5N$ ca. 20 % ccm	$C_6H_5NH_2 \cdot$ $CH_3COOH$ ccm	$Fe_2O_3$ g	Fe g	Fe mg	Fe %
36	0,1103		15			0,1574	0,1101	-0,2	-0,2
37	"	0,5456	15			0,1593	0,1114	+1,1	+1,0
38	"	"	30			0,1581	0,1106	+0,3	+0,3
39	"	"	"			0,1592	0,1114	+1,1	+1,0
40	"	"	"		2	0,1575	0,1102	-0,1	-0,1
41	"	"	"		2	0,1573	0,1100	-0,3	-0,3
42	0,1103		30		1	0,1570	0,1098	-0,5	-0,5
43	"	0,5456	30		1	0,1576	0,1103	0	0
44	"	"	"		"	0,1577	0,1104	+0,1	+0,1
45	0,1103		15	2	2	0,1575	0,1102	-0,1	-0,1
46	"	0,5456	"	"	"	0,1586	0,1109	+0,6	+0,5
47	0,1103		15	4	2	0,1575	0,1102	-0,1	-0,1
48	"	0,5456	"	"	"	0,1591	0,1113	+1,0	+0,9
49	0,1103		20	2	2	0,1571	0,1098	-0,5	-0,5
50	"	0,5456	"	"	"	0,1584	0,1108	+0,5	+0,5

## Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung des Eisens und Aluminiums gelingt schnell und genau nach der Benzoatmethode.
2. Die Trennung des Eisens und Aluminiums von Mangan, Kobalt und Nickel kann nach der Benzoatmethode ziemlich befriedigend ausgeführt werden, wenn die Mengen dieser Kationen gegenüber denjenigen des Eisens und Aluminiums nicht überwiegen. Bei grösseren Mengen von zweiwertigen Kationen ist aber eine wiederholte Fällung erforderlich. Durch geeignete Zusätze ist es möglich, bessere Ergebnisse zu erhalten.
3. Die Trennung des Eisens und Aluminiums von Zink ist weniger befriedigend. Bei exakten Analysen ist mit einer wiederholten Fällung zu rechnen.

Herrn V. Pedak bin ich für seine Hilfe bei der Ausführung von Analysen zu bestem Dank verpflichtet.

Tartu

Chemisches Institut der Universität,  
Laboratorium für anorganische Chemie.