Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

52. Über die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium, sowie diejenige des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium durch Hydroxylamin in ammoniakalischer Flüssigkeit;

von

Paul Jannasch und **Friedrich Rühl**.¹⁾

4. Mitteilung.

I. Die Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium.

1. Die alleinige Fällung des Eisens.

Die Eigenschaft des Mangans, bei Gegenwart von Hydroxylamin durch Ammoniak, selbst bei anhaltendem Kochen solcher Lösungen, nicht gefällt zu werden, war die Veranlassung, auf Grund dieses typischen Verhaltens hin eine quantitative Trennung von Eisen und Mangan zu bewerkstelligen. Zuvörderst erschien es notwendig, sich über die Bedingungen zu unterrichten, unter welchen das Eisen bei Gegenwart von Hydroxylamin quantitativ abgeschieden wird, was in den folgenden Versuchen geschah.

Zur Verwendung gelangte teils das sogenannte Mohrsche Salz, teils Eisenammonalaun.

Man löst die gewogene Substanz (0,3 g bis 0,5 g) in heißem

¹⁾ Ber. **26**, 1786 (1893); **31**, 2377 (1898); **33**, 631 (1900). — Das spezielle analytische Verhalten des Hydroxylamins bei den Fällungen und Trennungen ist in der nächsten 5. Mitteilung des Näheren erörtert.

2 Jannasch u. Rühl: Trennung des Eisens v. Mangan etc.

Wasser nebst 5 ccm konzentrierter Salzsäure und setzt eine entsprechende Menge Hydroxylamin hinzu.

Hat man das Ferrisalz genommen, so entfärbt sich bei genügendem Überschuß von Hydroxylamin dessen gelbe Lösung.

Doch möchten wir gleich an dieser Stelle vor der Anwendung einer allzugroßen Quantität von Hydroxylamin abraten, weil sonst der bei der späteren Behandlung entstehende Niederschlag von Eisenhydroxyd¹⁾ zu fein verteilt ausfällt und dann leicht trübe durch das Filter läuft. Am besten hat sich bei sämtlichen vorliegenden Versuchen die Verwendung von etwa fünf bis sieben mal soviel an Hydroxylamin, wie das Gewicht der angewandten Substanz beträgt, bewährt.

Zu der völlig farblosen Lösung wurden nun in der Hitze 30 ccm konzentriertes Ammoniak hinzugefügt. Doch muß man, um Verluste zu vermeiden, der entstehenden Gasentwicklung wegen, dabei vorsichtig verfahren. Auch erscheint aus demselben Grunde die Verwendung eines hohen, bedeckten Becherglases für geboten, sowie im Hinblick auf das in der Flüssigkeit vorhandene freie Ammoniak, die ausschließliche Benutzung von Jenenser Gläsern, bezw. Porzellanbechern wünschenswert.

Durch das hinzugefügte Ammoniak fällt sofort ein feinpulveriger, hochroter Niederschlag heraus, der sich auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht vollkommen zusammenballt. Um ihn daher quantitativ abzufiltrieren, bedient man sich am zweckmäßigsten eines doppelten Filters, dessen Innenteil 1 cm niedriger ist als die Außenhülle. Es wird auf diese Weise das sonst sich vollziehende Emporsteigen der Fällung über die Filterränder hinaus vermieden.

Nachdem der Niederschlag quantitativ gesammelt war, wurde er mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann getrocknet, über dem Bunsenbrenner geglüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Das geglühte Eisenoxyd bildet dann eine hochrote, blätterartige Masse, die in verdünnter Salzsäure sehr leicht und voll-

¹⁾ Wir gebrauchen durchweg für die Hydroxylamin-Ammoniakniederschläge die üblichen Namen „Eisenhydroxyd usw.“, obwohl deren Zusammensetzung mehr oder weniger davon abweicht und noch durch besondere Untersuchungen und Analysen festzustellen ist.

kommen löslich ist, und diese Eigenschaft selbst dann nicht verliert, wenn man den Tiegel der Gebläsflamme ausgesetzt hat.

Analyse I: 0,3134 g $\text{Fe} \cdot \text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 0,0518 g Fe_2O_3 = 16,52 % (Theorie = 16,58).

Analyse II: 0,6063 g Substanz: 0,1003 g Fe_2O_3 = 16,55 %.

Analyse III: 0,4465 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,0912 g Fe_2O_3 = 0,0821 g FeO = 18,38 % (Theorie = 18,35).

Analyse IV: 0,5214 g Substanz: 0,1061 g Fe_2O_3 = 0,0955 g FeO = 18,31 %.

Die sehr genauen Resultate der Analysen lieferten den bündigen Beweis, daß das Eisen in der beschriebenen Weise vollständig genau bestimmbar ist.

2. Die Trennung des Eisens von Mangan.

Hierzu wurden etwa 0,3 g bis 0,4 g Mohrsches Salz mit ungefähr der gleichen Quantität Mangan-Ammonsulfat gemischt und zusammen mit 5 g bis 6 g Hydroxylaminchlorid in heißem Wasser und 5–10 ccm konz. Salzsäure gelöst.

Darauf ist das Eisen, wie oben beschrieben, abzuscheiden, die Fällung $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade zu erwärmen abzufiltrieren und gründlich auszuwaschen.

Doch erwies sich bei der genauen Prüfung des Niederschlages die Trennung der beiden Metalle nicht als absolut vollständig. In dem geglühten Eisenoxyd ließen sich, wenn auch nur geringe Manganspuren nachweisen. Wir versuchten diesem Übelstande zunächst dadurch abzuhelpen, daß wir das frischgefällte und -filtrierte Eisenhydroxyd mit hydroxylaminhaltigem Wasser auswuschen. Doch hatte diese Behandlungsweise zur Folge, daß dabei feine Partikelchen des Niederschlags durch das Filter liefen.

Da auch ein größerer Zusatz von Chlorammonium zu der ursprünglichen Lösung der Ausgangssubstanzen nicht das gewünschte Ergebnis lieferte, so sahen wir uns genötigt, den ersten Eisenniederschlag mit verdünnter, heißer Salzsäure auf dem Filter zu lösen und die Ausfällung zu wiederholen. Nur genügen in diesem Falle 2–3 g Hydroxylaminchlorid, um die noch vorhandenen Manganspuren völlig gelöst zu halten.

Der gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag wurde am Ende getrocknet, geglüht und gewogen.

4 Jannasch u. Rühl: Trennung des Eisens v. Mangan etc.

Eine äußerst sorgfältige Prüfung des Präparates bestätigte nicht nur dessen Freisein von Mangan, sondern auch von Kieselsäure.

War die letztere gelegentlich zugegen, so wurde sie durch Lösen des geglühten Eisenoxydes in heißer starker Salzsäure, was bei dieser Form desselben sehr rasch von statten geht, isoliert und für sich ermittelt.

Alle Filtrate wurden jetzt vereinigt, eingedampft, die Ammonsalze nebst Hydroxylamin auf dem Luftbade bezw. offener Flamme verjagt, der Glührückstand mit wenig verdünnter Salzsäure in der Wärme aufgenommen, von zufälligen Verunreinigungen abfiltriert und das Mangan nach der bewährten Wasserstoffsuperoxydmethode gefällt.¹⁾

Analyse I: 0,4125 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,4037 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gaben 0,0842 g Fe_2O_3 = 0,0758 g FeO = 18,37 % (Theorie = 18,35) und 0,0784 g Mn_3O_4 = 0,0729 g MnO = 18,06 % (Theorie = 18,14).

Analyse II: 0,3933 g Eisen-Ammonsulfat + 0,2543 g Mangan-Ammonsulfat gaben 0,0800 g Fe_2O_3 = 0,0720 g FeO = 18,31 % (Theorie = 18,35) und 0,0492 g Mn_3O_4 = 0,0458 g MnO = 18,01 % (Theorie = 18,14).

3. Die Trennung des Eisens von Magnesium.

Zur Verwendung gelangten hier Gemenge von Eisen-ammonsulfat und ausgeglühter Magnesia.¹⁾

Ebenso wie vorher wurde das gewogene Gemisch in heißem Wasser und konz. Salzsäure gelöst und mindestens mit der fünffachen Substanzmenge an Hydroxylamin versetzt.

Weil aber mehrere Versuche zeigten, daß sich auch in diesem Falle durch eine einmalige Abscheidung des Eisenhydroxydes mit Ammoniak eine unmittelbar genaue Trennung der beiden Metalle nicht erzielen ließ, mußte auch hier das Eisen in zweimaliger Fällung vollständig von der Magnesia befreit werden, was in derselben Weise geschah, wie bei der Scheidung des Eisens von Mangan.

Nachdem durch zweimalige Fällung das Magnesium vollkommen abgeschieden war, wurden die vereinigten Filtrate

¹⁾ Prakt. Leitf. der Gewichtsanalyse von P. Jannasch, II. Aufl., S. 31, 52 u. 436.

eingedampft, durch schwaches Glühen von Ammonsalzen und Hydroxylamin befreit und die Rückstände wieder in etwas verdünnter Salzsäure aufgenommen, um schließlich die darin befindliche Magnesia in der üblichen Art zu fällen. Die der Magnesiabestimmung vorausgehende Entfernung der Ammon-Hydroxylaminsalze geschah hier einzig und allein im Interesse des methodischen Prinzips. Die späteren Analysen lehrten aber, daß sich das Magnesium auch bei Gegenwart der obigen Verbindungen quantitativ durch Natriumphosphat fällen läßt.

Analyse I: 0,3838 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,2478 g MgO gaben 0,0782 g Fe_2O_3 = 0,0704 g FeO = 18,34 % (Theorie 18,35) und 0,6833 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,2477 g MgO = 99,96 % (Theorie = 100,00).

Analyse II: 0,3586 g Eisen-Ammonsulfat + 0,1848 g MgO gaben 0,0671 g Fe_2O_3 = 0,0604 g FeO = 18,88 % und 0,5096 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,1847 g MgO = 99,99 %.

II. Die Trennung des Aluminiums von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium.

1. Die alleinige Fällung der Tonerde.

Da sich Aluminium und Chrom in analytischer Beziehung eng dem Eisen anschließen, so war zu erwarten, die bei der Eisenfällung mit Hydroxylamin gewonnenen Erfahrungen auch für die Trennungen des Aluminiums und Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium bestätigt zu finden.

Die zur Feststellung der methodischen Grundlage erforderliche Versuchsreihe wurde mit dem Aluminium begonnen.

Selbstverständlich handelte es sich in erster Linie um die Erbringung des Beweises, daß bei Gegenwart von Hydroxylamin auch wirklich eine quantitative Fällung des Aluminiums durch Ammoniak erfolgt, was die folgenden Experimente veranlaßte.

Bei den ersten Versuchen fällten wir das Aluminiumhydroxyd mit der üblichen Vermeidung jeglichen Ammoniaküberschusses und bekamen damit vollkommen befriedigende Resultate, wie die nachstehenden Analysen zeigen:

Analyse I: 0,5232 g $\text{Al.K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gaben 0,0562 g Al_2O_3 = 10,74 % (Theorie = 10,76).

Analyse II: 0,4473 g Kali-Alaun gaben 0,0480 g Al_2O_3 = 10,73 %.

6 Jannasch u. Rühl: Trennung des Eisens v. Mangan etc.

Als wir aber bei der später unten beschriebenen Trennung des Aluminiums von Mangan mehrfach nicht unbeträchtliche Überschüsse von Ammoniak nahmen, zeigte sich, daß das Aluminium bei Gegenwart von Hydroxylamin auch mit überschüssigem Ammoniak quantitativ gefällt wird. Das ganze charakteristische Verhalten hierbei möge der folgende Versuch illustrieren:

Es wurde in einem Becherglase Kalialaun (etwa 0,5 g) mit heißem Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, Hydroxylamin (2,5—3 g) hinzugefügt und die Fällung mit 30 ccm konzentriertem Ammoniak bewerkstelligt.

Die Flüssigkeit blieb vorderhand klar und erst, als sie wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt worden war, zeigte sich eine schwache Trübung, die aber rasch (in 3—6 Minuten) bis zur völligen Abscheidung der Tonerde zunahm.

Läßt man nun die Fällung noch etwa eine halbe Stunde lang ruhig auf dem Wasserbade stehen, so ballt sich der Niederschlag in großen Flocken zusammen und ist in diesem Zustand sehr gut und rasch filtrierbar.

Den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man sorgfältig mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt ihn als Al_2O_3 .

Obwohl die quantitativen Bestimmungen recht gute Resultate lieferten, unterzogen wir doch zur Sicherheit die Filtrate eine besonderen Aluminiumprobe.

Dieselben wurden nämlich eingedampft und durch Erhitzen die vorhandenen Ammonsalze, sowie das Hydroxylamin verjagt, worauf wir den Rückstand mit wenigen Tropfen Cobaltsolution befeuchtet glühten, ohne daß irgendwelche Blaufärbung auftrat.

Damit war die Vollständigkeit der Aluminiumfällung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen erwiesen. Daß im gegebenen Falle bei wirklicher Gegenwart von Aluminium eine Reaktion hätte erfolgen müssen, zeigten wir endgiltig durch Zusatz einer Spur Kalialaun zu der geglühten Masse und erhitzen von neuem unter nunmehriger Bildung deutlich rein blauer Randpartien und Flecken in der Masse.

Analyse I: 0,5697 g $\text{Al.K}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gaben 0,0615 g Al_2O_3 = 10,79 % (Theorie = 10,76).

Analyse II: 0,7780 g Kalialaun gaben 0,0834 g Al_2O_3 = 10,72 %.

Analyse III: 0,3241 g Kalialaun gaben 0,0347 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,71\%$.

Analyse IV: 0,3416 g Alaun gaben 0,0365 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,69\%$.

2. Die Trennung des Aluminiums von Mangan.

Als Ausgangsverbindungen dienten uns Kalialaun und Manganammonsulfat.

Zu der Lösung dieser Salze in Wasser und etwas Salzsäure wurde die entsprechende Menge Hydroxylamin (auf ca. 0,5 g Gesamtsubstanz 3–5 g) gegeben und heiß mit 25 ccm konz. Ammoniak das Aluminiumhydroxyd wie eben beschrieben ausgefällt.

Nachdem man hierauf so lange auf dem Wasserbade erwärmt hat, bis der Niederschlag sich abgesetzt, ist abzufiltrieren und der Rückstand mit heißem Wasser auszuwaschen.

Filter und Fällung werden dann in der gewohnten Weise verascht und geglüht.

Da das geglühte Aluminiumoxyd ein völlig weißes Aussehen hatte und auch die salzsaure Auskochung davon mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Flüssigkeit nicht die Spur einer Manganfällung lieferte, so war damit das Freisein der gewogenen Tonerde von Mangan mit Sicherheit festgestellt.

Das alles Mangan enthaltende Filtrat wurde wie bei der Trennung des Eisens von Mangan behandelt.

Analyse I: 0,4984 g $\text{Al.K(SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 0,2780\text{ g Mn(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gaben 0,0542 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,88\%$ (Theorie = 10,76) und 0,0543 g $\text{Mn}_2\text{O}_4 = 0,0505\text{ g MnO} = 18,16\%$ (Theorie = 18,14).

Analyse II: 0,5422 g Kalialaun und 0,2599 g Manganammonsulfat gaben 0,0367 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,74\%$ und 0,0503 g $\text{Mn}_2\text{O}_4 = 0,0468\text{ g MnO} = 18,01\%$.

3. Die Trennung des Aluminiums von Zink.

Zu dieser Trennung benutzten wir ein Gemisch von Kalialaun und Zinksulfat. Dasselbe wurde in heißem, etwa die 6fache Substanzmenge an Hydroxylamin enthaltenden Wasser gelöst.

Nachdem noch einige Gramme Chlorammon hinzugefügt worden waren, erfolgte die Ausfällung des Aluminiumhydroxydes mit überschüssigem Ammoniak usw.

Die Prüfung der Tonerde auf etwaige Bemengungen von

8 Jannasch u. Rühl: Trennung des Eisens v. Mangan etc.

Zinkoxyd geschah durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salzsäure, Neutralisieren des Filtrates durch Natriumcarbonat, nachherigen Zusatz von Natriumacetat und etwas Essigsäure und schließliches Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach saure Flüssigkeit, wobei nicht die geringste Trübung eintrat, ein Zeichen, daß die Tonerde frei davon war.

Das zinkhaltige Filtrat wird eingedampft und der Trockenrückstand so lange auf dem Asbestdrahtnetze erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Selbstverständlich hat das Vertreiben der Ammonsalze unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln zu geschehen, um keine Verluste durch Verflüchtigung von Zinkspuren zu erleiden (vergl. in der folgenden Abhandlung S. 25).

Den ammonsalzfreien Rückstand nimmt man mit heißer, verdünnter Salzsäure und Wasser auf, filtriert und fällt mit Natriumcarbonat.

Analyse I: 0,3992 g $\text{Al.K(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und 0,4575 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gaben 0,0428 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,72\%$ (Theorie = 10,76) und 12,99 g $\text{ZnO} = 28,39\%$ (Theorie = 28,33).

Analyse II: 0,1927 g Kalialaun + 0,3681 g Zinksulfat gaben 0,0207 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,74\%$ und 0,1040 g $\text{ZnO} = 28,24\%$.

4. Die Trennung des Aluminiums von Nickel.

Angewandt wurden hierzu Kalialaun und Nickelammonsulfat.

Nachdem das gewogene Gemisch in heißem Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und etwas Chlorammonium zugesetzt worden war, wurde mehr als die 5fache Substanzmenge an Hydroxylamin hinzugefügt und darauf mit überschüssigem Ammoniak die Ausscheidung des Aluminiums in der Kochhitze vorgenommen.

Das gesammelte, mit kochendem Wasser ausgewaschene und geglühte Aluminiumoxyd hatte stets eine vollkommen weiße Farbe, ein Beweis, daß es unter den eingehaltenen Bedingungen absolut nickelfrei fällt, da schon sehr geringe Spuren von beigemengtem Nickeloxydul eine deutlich erkennbare Färbung der geglühten Tonerde hervorrufen.

In dem erhaltenen Tonerdefiltrate hofften wir zuerst das Ammoniak und das Hydroxylamin durch bloßes Kochen mit

Natronlauge verjagen zu können, um das Nickel direkt auszufällen.

Aber die auf solche Weise gefundenen Resultate ergaben nicht die gewünschte Genauigkeit, da kleine Nickelmengen in Lösung blieben. Es wurde daher die Ausscheidung des Nickels wiederum in der früheren Weise vorgenommen, nämlich das Filtrat eingedampft, der Rückstand geglüht, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, abfiltriert und das Nickel mit wenig überschüssiger Natronlauge ausgeschieden.

Analyse I: 0,4928 g Kalialaun + 0,5808 g $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gaben 0,0529 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,74 \%$ (Theorie = 10,76 %) und 0,1096 g $\text{NiO} = 18,87 \%$ (Theorie = 18,89).

Analyse II: 0,3426 g Kalialaun + 0,3494 g Nickelammonsulfat gaben 0,0365 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,66 \%$ und 0,0658 g $\text{NiO} = 18,82 \%$.

5. Die Trennung des Aluminiums von Magnesium.

Analog den vorhergehenden Trennungen wurden gewogene Mengen von Kalialaun und frisch geglühter Magnesia in heißem Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst, um durch letzteren Zusatz zugleich für die Gegenwart der nötigen Menge von Ammonsalz Sorge zu tragen.

Dann wurde wieder die erforderliche Menge Hydroxylamin hinzugesetzt, das Aluminium kochend heiß mit Ammoniak gefällt, filtriert und als Oxyd gewogen.

Aus den erhaltenen Resultaten, sowie der Prüfung der gewogenen Tonerde auf das Vorhandensein von Magnesiaspuren ging hervor, daß zur genauen Ausführung der obigen Trennungsmethode eine einmalige Fällung des Aluminiums genügt.

In dem Filtrate ist das Magnesium nach entsprechender Konzentration in bekannter Weise mit Natriumphosphat zu fällen.

Das gewogene Pyrophosphat erwies sich bei sorgfältigem Arbeiten als frei von Tonerde und Kieselsäure.

Analyse I: 0,4781 g Kalialaun + 0,4783 g MgO gaben 0,0521 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,89 \%$ (Theorie = 10,76) und 1,3268 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,4780 \text{ g } \text{MgO} = 99,94 \%$.

Analyse II: 0,2386 g Kalialaun + 0,2472 g MgO gaben 0,0258 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,82 \%$ und 0,6812 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,2469 \text{ g } \text{MgO} = 99,87 \%$.

III. Die Trennung des Chroms von Mangan, Zink, Nickel und Magnesium bei Gegenwart von Hydroxylamin.

1. Die alleinige Chromfällung.

Eine gewogene Menge (0,4—0,5 g) von Kaliumdichromat wurde bei Gegenwart von 10 ccm konz. Salzsäure in heißem Wasser gelöst und mit 3—5 g Hydroxylamin versetzt.

Sofort trat unter lebhafter Gasentwicklung die Reduktion des Chromates zu Chromisalz ein. Diese Reduktionswirkung ist eine so energische, daß sie auch in der Kälte und selbst in neutraler Lösung stattfindet.

Die so erhaltene, rein grüne Flüssigkeit wurde nun in der Siedehitze mit 30 ccm konz. Ammoniak versetzt.

Ähnlich wie früher bei der Fällung des Aluminiums trübte sich die Flüssigkeit anfangs nur und es verliefen einige Minuten, bis sich der Niederschlag vollständig ausgeschieden hatte. Diese Fällung ist zunächst sehr feinflockiger Natur. Erst wenn man eine halbe bis eine ganze Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt hat, setzt sich der Niederschlag in großen Flocken zu Boden und kann nun vorteilhaft gesammelt und ausgewaschen werden. Filtriert man zu früh ab, so läuft er mitunter trübe durch das Filter.

Der Niederschlag selbst hat eine hellviolette Farbe, ist in nicht zu großen Überschüssen von Ammoniak unlöslich, leicht filtrierbar, läßt sich gut auswaschen und greift nicht im mindesten die Porzellanbecher respektive Jenenser Gläser an,¹⁾ alles Vorzüge, die diese Form der Chromausscheidung unstreitig vor der gewöhnlichen, nur mit Ammoniak ausgeführten Fällung auszeichnet.

Der gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag wird nun mit dem Filter getrocknet und geglüht.

Dieses Chromoxyd ist ein schöngrünes, unter dem Mikroskop kristallinisch erscheinendes Pulver.

Analyse I: 0,4273 g $K_2Cr_2O_7$ gaben 0,2207 g Cr_2O_3 = 51,64 % (Theorie = 51,70).

¹⁾ Auch die gewöhnlichen Bechergläser leiden nicht merklich bei normaler Ausführung der Fällung.

Analyse II: 0,3826 g $K_2Cr_2O_7$ gaben 0,1974 g $Cr_2O_3 = 51,60\%$.

Analyse III: 0,4273 g gaben 0,2205 g $Cr_2O_3 = 51,61\%$.

Analyse IV: 0,5434 g gaben 0,2805 g $Cr_2O_3 = 51,62\%$.

2. Die Trennung des Chroms von Mangan.

Für die Trennung von Mangan und Chrom besitzen wir bereits eine vortrefflich Methode¹⁾, die darauf beruht, daß man letzteres in natronalkalischer resp. ammoniakalischer Lösung mit 5—10prozent. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, wobei das erstere als MnH_2O_3 zurückbleibt. Dieses Verfahren zeichnet sich nicht nur durch seine Genauigkeit, sondern auch durch einfache Ausführbarkeit vorteilhaft aus und hat sich in der Praxis des Laboratoriums vollkommen bewährt.

Aber auch die im Nachstehenden beschriebene Trennung von Mangan und Chrom ermöglicht es, diese bisher schwierige quantitative Aufgabe nunmehr rasch, sicher und genau zu bewerkstelligen.

Zur Ausführung des Verfahrens wurden etwa 0,3—0,5 g Kaliumdichromat und die ungefähr gleiche Quantität Mangan-Ammon-Sulfat gemischt und in einem Becherglase mit heißem Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst.

Nach Zusatz der entsprechenden Mengen Chlorammonium und Hydroxylamin (3—5 g) erfolgte die Reduktion des Chromates, worauf wie vorher das Chrom aus kochender Flüssigkeit mit 40 ccm konz. Ammoniak quantitativ gefällt werden konnte.

Sobald sich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade durch Absetzen des Niederschlags geklärt hatte, wurde abfiltriert und das Chrom als Oxyd bestimmt.

Die Prüfung dieses Präparates auf die Gegenwart von Manganspuren ergab stets deren Abwesenheit.

Das erhaltene Filtrat wird eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in verdünnter Salzsäure heiß aufgenommen und das Mangan mit ammoniakalischem Superoxyd gefällt.

Die vollkommene und leichte Löslichkeit des geglühten Mangans in Salzsäure bewies die Abwesenheit von Chromoxyd und Kieselsäure.

¹⁾ Praktischer Leitfaden der Gesichtsanalyse, II. Aufl., S. 59, 62, 179, 186 u. 437.

12 Jannasch u. Rühl: Trennung des Eisens v. Mangan etc.

Analyse I: 0,2054 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,5944 g Manganammonsulfat gaben 0,1060 g $Cr_2O_3 = 51,60\%$ (Theorie = 51,70) und 0,1159 g $Mn_2O_4 = 0,1078$ g $MnO = 18,14\%$ (Theorie = 18,14).

Analyse II: 0,4390 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,5522 g Manganammonsulfat gaben 0,2267 g $Cr_2O_3 = 51,64\%$ und 0,1074 g $Mn_2O_4 = 0,0999$ g $MnO = 18,09\%$.

3. Die Trennung des Chroms von Zink.

Je 0,2—0,3 g Chromkalialaun und Zinksulfat wurden in heißem Wasser gelöst, wiederum mit den üblichen Mengen Hydroxylamin und Salmiak versetzt und nunmehr in der Kochhitze die Chromfällung mit überschüssigem Ammoniak (30 ccm) vollzogen.

Der filtrierte und gut ausgewaschene Niederschlag wurde dann getrocknet, geglüht und gewogen. Seine Prüfung auf etwa mitgerissene Spuren von Zink gaben abermals den Beweis von deren vollkommener Abwesenheit. In zweifelhaften Fällen wird man die Fällung des Chroms wiederholen.

Übrigens läßt sich eine Beimengung von Zinkoxyd leicht daran erkennen, daß das erhaltene Chromoxyd blätterartige Partien mit gelblich gefärbten Rändern einschließt, während es sonst wie schon früher erwähnt, in reinem Zustand gleichmäßig schön grün gefärbt erscheint.

Die weitere Verarbeitung des Filtrates erfolgte in schon beschriebener Art. Man reguliere die Temperaturverhältnisse bei der Verjagung der Ammonsalze so, daß eine Verflüchtigung von Zinkspuren ausgeschlossen ist, löse den Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure und fälle das Zink wie sonst.

Analyse I: 0,3674 g $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + 0,2082 g Zinksulfat gaben 0,0566 g $Cr_2O_3 = 15,41\%$ (Theorie = 15,30) und 0,0588 g $ZnO = 28,24\%$ (Theorie = 28,33).

Analyse II: 0,2350 g Chromkaliumalaun + 0,3226 g Zinksulfat gaben 0,0359 g $Cr_2O_3 = 15,30\%$ und 0,0910 g $ZnO = 28,21\%$.

4. Die Trennung des Chroms von Nickel.

Da diese Trennung sich ganz analog der früher beschriebenen Trennung des Aluminiums von Nickel verhält, so sei hier nur eine kurze Beschreibung der angewandten Mengenverhältnisse angeführt.

Ein gewogenes Gemisch von Kalichromalaun und Nickel-Ammonsulfat wurde in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 7—10 g Hydroxylamin versetzt. Nachdem hierauf noch Chlorammonium hinzugefügt worden war, erfolgte die Ausfällung des Chroms mit 30—40 ccm Ammoniak.

Das Filtrat wurde eingedampft, durch vorsichtiges Erhitzen von Ammonsalzen und Hydroxylamin befreit, der Glührückstand mit Wasser und Salzsäure warm aufgenommen und das Nickel darin mit Natronlauge gefällt.

Analyse I: 0,4988 g Chromkaliumalaun + 0,8510 g Nickelammonsulfat gaben 0,0762 g Cr_2O_3 = 15,27 % (Theorie = 15,30) und 0,1600 g NiO = 18,80 % (Theorie = 18,89).

Analyse II: 0,6921 g Chromkaliumalaun + 0,2467 g Nickelammonsulfat gaben 0,1058 g Cr_2O_3 = 15,29 % und 0,0465 g NiO = 18,84 %.

5. Die Trennung des Chroms von Magnesium.

Als Ausgangsmaterial kamen hierbei reines Kaliumdichromat und Magnesiumsulfat zur Verwendung.

Je 0,3 g derselben wurden zusammen mit 3—5 g Hydroxylaminchlorid in Wasser bis zur Lösung erwärmt, worauf die Abscheidung des Magnesiums wie früher erfolgte.

Analyse I: 0,2642 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 0,4363 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gaben 0,1363 g Cr_2O_3 = 51,59 % (Theorie = 51,70) und 0,1975 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0716 g MgO = 16,39 % (Theorie = 16,39).

Analyse II: 0,3824 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 0,2611 g Magnesiumsulfat gaben 0,1976 g Cr_2O_3 = 51,68 % und 0,1176 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0426 g MgO = 16,32 %.