II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von **H. Weber**.

Zur Trennung von Mangan und Zink empfehlen Paul Jannasch und J. F. Mac Gregory¹⁾ eine neue Methode. Dieselbe beruht auf der leichten und vollständigen Ueberführung des Mangans in Mangansuperoxydhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, bei welcher Behandlung Zinkverbindungen unverändert bleiben. A. Carnot²⁾ hat zuerst das Wasserstoffsuperoxyd als Fällungsmittel für Mangansalze vorgeschlagen und auf diese Weise deren Mangangehalt bestimmt. Derselbe hat dabei nachgewiesen, dass sich der erzeugte Manganniederschlag immer im Zustande derselben Oxydation befindet, und die Zusammensetzung des Niederschlags der Formel Mn_6O_{11} oder $5 MnO_2, MnO$ entspricht.

Zur Abscheidung des Mangans neben Zink versetzten Jannasch und Gregory die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Sulfate beider Metalle mit concentrirtem Ammoniak in mässigem Ueberschuss und erwärmten alsdann längere Zeit mit Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade. Der so erhaltene Manganniederschlag enthielt jedoch regelmässig beträchtliche Mengen von Zinkoxyd. Bedeutend bessere Resultate wurden erzielt, wenn bei den gleichen Fällungsbedingungen nur ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde und bei dem Auswaschen des Manganniederschlags verdünntes Ammoniak zur Verwendung kam.

Vollständig zufriedenstellende Werthe erhielten jedoch die Verfasser erst, als sie den Salmiak- und den Ammoniakgehalt der mit Wasserstoffsuperoxyd zu fällenden Flüssigkeit um ein Beträchtliches vermehrten und nach der folgenden Vorschrift arbeiteten:

Etwa 0,5 g Mangansulfat und 0,5 g Zinkvitriol werden in einer bequemen 600 cc fassenden Porzellanschale in 75 bis 100 cc Wasser gelöst; diese Lösung versetzt man mit etwas verdünnter Salzsäure, fügt hierauf eine reichliche Menge einer 15 bis 20 procentigen Salmiaklösung (wenigstens 100 cc) hinzu und macht die Flüssigkeit schliesslich durch Zusatz von 60 bis 100 cc concentrirtem Ammoniak stark alkalisch,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **43**, 402.

²⁾ Diese Zeitschrift **29**, 337.

wobei keine bräunliche Färbung durch Manganoxhydroxyd erfolgen darf. Die so vorbereitete und mit einer Glasschale bedeckte Lösung wird ohne Verzug mit reinem Wasserstoffsperoxyd ¹⁾ im Ueberschuss (50 bis 60 cc) versetzt und dadurch alles Mangan sofort vollständig gefällt. Hierbei ist zu beachten, dass nach vollendeter Fällung ein plötzliches Aufschäumen und Spritzen der Flüssigkeit durch frei werdendes Sauerstoffgas eintritt. Die so erhaltene Fällung erhitzt man hierauf 10 bis 15 Minuten auf einem kochenden Wasserbade, bis sich nach dem Umrühren der Niederschlag gut abgesetzt hat und sammelt denselben nun auf einem geräumigen Filter. Der an den Wandungen der Porzellanschale haftende Rest des Niederschlags wird mittelst einer passend zugestutzten Gänsefeder unter Anwendung von heissem Wasser und etwas Ammoniak aus der Schale entfernt und endlich der Niederschlag selbst mit kochendem ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt nur mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein auf einem Platinblech abgedampfter Tropfen des Filtrates keine Spur von Rückstand mehr hinterlässt. Der Manganniederschlag kann noch feucht im Platin- oder Porzellantiegel verascht und vor der Gebläseflamme bis zu constantem Gewicht geglüht werden. Eine Wiederholung der Fällung ist vollkommen überflüssig.

Die Bestimmung des Zinks in dem manganfreien Filtrate kann man nach zwei verschiedenen Methoden vornehmen. Nach der einen Methode fällt man die kochend heisse ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium und filtrirt das abgeschiedene Schwefelzink nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ab. Da das Auswaschen des Schwefelzinks bekanntlich mit Unannehmlichkeiten verbunden ist, rathen die Verfasser an, die ganze in dem Becherglase befindliche Flüssigkeit einfach durch ein Filter zu giessen und darnach das letztere mit dem unausgewaschenen Niederschlage in das noch geringe Mengen von Schwefelzink enthaltende Becherglas zurückzugeben, um den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen zu lösen. Die Fällung des Zinks lässt sich jetzt durch Natriumcarbonat bewerkstelligen, da nur eine geringe Menge von Ammonsalz zugegen ist. Zu beachten ist, dass ein so gefälltes Zinkcarbonat durch etwas Kieselsäure verunreinigt sein kann.

Eben so sicher und ungleich rascher lässt sich das Zink nach der folgenden Methode bestimmen:

¹⁾ Das zu verwendende Wasserstoffsperoxyd muss frei von Baryumchlorid sein, weil sich sonst der Fällung Baryumsulfat beimischt.

Man verdampft die Zinklösung in einer grösseren Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne (ein Umrühren ist am Schluss nicht erforderlich), erhitzt die rückständige Salzmasse ungefähr eine Stunde im Luftbade auf 125 bis 150° C. und verjagt dann die Ammonsalze durch stärkeres Erhitzen auf einer Asbestschale über der Gasflamme. Die an den Seitenwänden haften bleibenden Salzmassen müssen zeitweilig mittelst eines starken Platindrahtes auf den Boden der Schale herabgestossen werden. Ein Verjagen der Ammonsalze, unmittelbar über der Flamme, ist aber nicht zulässig, da hierbei Verluste an Zink nicht ausgeschlossen sind. Der nicht flüchtige Rückstand wird nun in heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und diese Lösung nach Filtration in einer echten Porzellanschale kochend mit Natriumcarbonat gefällt.

Die Verfasser führten quantitative Trennungsversuche mit reinem Mangansulfat und Zinkvitriol aus und erzielten hierbei günstige Resultate.

Ein Vorzug der Methode besteht darin, dass sich der ergebende Manganniederschlag ganz besonders leicht filtriren und rasch auswaschen lässt, aus welchem Grunde eine Manganbestimmung neben Zink bequemer und genau in einem Zeitraume von zwei Stunden ausführbar ist.

Die Verfasser sind gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, bei welchen dieselben das bei der beschriebenen Methode zur Anwendung kommende Princip auch zu der Trennung des Mangans von anderen Metallen zu benutzen suchen.

Zur Bestimmung des Phosphors in Roheisen, Stahl und Eisen-erzen. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika ist eine von F. A. Emmerton¹⁾ vorgeschlagene Methode in Gebrauch, nach welcher der Phosphor im Eisen auf indirectem Wege in der Weise bestimmt wird, dass man in dem Sonnenschein'schen Niederschlag die Menge der Molybdänsäure feststellt. Zur Bestimmung der Molybdänsäure wird der Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Molybdänsäure mit Zink und Schwefelsäure reducirt und die reducirten Oxyde mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, wobei sich wieder Molybdänsäure bildet. Da in dem gelben Molybdänniederschlage sowohl die Menge der Molybdänsäure, als auch diejenige des Phosphors genau bekannt ist, lässt sich aus der ermittelten Molybdänsäure der vorhandene Phosphor leicht berechnen.

¹⁾ Andrew Alexander Blair, The Chemical Analysis of Iron, second edition, S. 95; vom Verfasser eingesandt.