Ueber die Fällung und Bestimmung des Mangans durch Anwendung von Schwefelammonium.

Von

Dr. Alexander Classen.

Vor einiger Zeit machte ich bei Analysen manganhaltiger Spiegel-eisen die Beobachtung, dass, als das Eisenoxyd nach der Methode von Herschel*) gefällt worden war, das bis auf circa 150 CC. concentrirte Filtrat, welches, neben Mangan, noch Kupfer, Nickel etc. enthielt, auf Zusatz von gelbem Schwefelammonium vollständig klar blieb. Nach 48stündigem Stehen hatte sich in den 3 verschiedenen Flüssigkeiten nur ein geringer Niederschlag, aus Schwefelkupfer und Schwefelnickel bestehend, abgeschieden. Die Nichtfällung des Mangans konnte ich mir damals kaum erklären; ich schrieb sie indess den grossen Mengen von Ammoniaksalzen zu, welche die Flüssigkeiten enthielten, versetzte deshalb die Filtrate mit Salzsäure, verdampfte zur Trockne, verflüchtigte in einer Platinschale die Ammoniaksalze und fällte schliesslich das Mangan mittelst Sodalösung. Die betreffenden Proben enthielten 8—10 p. C. Mangan. Kurz darauf, als ich wiederum in der Lage war, Spiegeleisen-Analysen auszuführen, nach derselben Methode verfuhr und mich desselben Schwefelammoniums bediente, erhielt ich wiederum keine Schwefelmangan-Niederschläge.

Das Schwefelammonium, welches ich zur Fällung des Mangans angewandt hatte, war ziemlich alt und von goldgelber Farbe. Dasselbe war nach der in Fresenius' Anleit. zur qualitativen Analyse p. 64 angegebenen Vorschrift bereitet, nur mit dem Unterschiede, dass schliesslich in circa 500 CC. Schwefelammonium 2—3 Gramme Schwefel gelöst wurden. Durch fortgesetzte Einwirkung der atmosphärischen Luft hatte sich neben dem mehrfach Schwefelammonium noch freies Ammoniak gebildet. Blei-, Silber-, Quecksilber- etc. Salze wurden aus ihren Lösungen durch das betreffende Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt. Gegen eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul (6 Milligramme Manganoxydul in 1 CC. Wasser) verhielt sich das betr. Schwefelammonium ganz eigenthümlich. Je nachdem ich nämlich den Manganlösungen ver-

*) Fresenius, Anl. z. quantitativen Analyse 1863. p. 464.

schiedene Mengen Salmiak hinzufügte, entstanden Schwefelmangan-Niederschläge oder nicht. Ich lasse hier einige Versuche folgen, welche ich damals mit dem betr. Schwefelammonium angestellt habe:

Mangan- lösung	Salmiak	Ammoniak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 50CC.	2,5 Grm.	0,3 CC.	10 CC.	40CC.	Flüssigkeit trübte sich nach wenigen Minuten.
2) 50 »	5 »	0,3 »	10 »	40 »	Flüssigkeit verhielt sich wie 1.
3) 50 »	10 »	0,3 »	10 »	40 »	Flüssigkeit trübte sich nach 2 Stunden.
4) 50 »	20 »	0,3 »	10 »	50 »	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Stunden.
5) 50 »	30 »	0,3 »	10 »	100 »	} Flüssigkeiten waren nach 48 Stunden noch vollständig klar.
6) 50 »	30 »	0,3 »	25 »	100 »	

Nach 48stündigem Stehen wurden die Flüssigkeiten No. 1, 2 und 3 filtrirt und die getrockneten Niederschläge im Wasserstoffstrome gegläht. Hierbei ergaben sich folgende Gewichte:

1.	2.	3.
0,0323 Grm.	0,0222 Grm.	0,018 Grm. MnS
statt 0,368 Grm. Schwefelmangan.		

Die Flüssigkeiten 5 und 6 oxydirten sich bei längerem Stehen und schied sich nach und nach Manganoxydhydrat ab. Diese auffallenden Resultate veranlassten mich, das Verhalten von Schwefelammonium gegen Manganlösungen genauer zu prüfen und stellte ich zu diesem Zwecke nachfolgende Versuche an.

Die hierbei angewandten Flüssigkeiten hatten folgende Stärke:

Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul enthielt 0,006 Gramm Manganoxydul in 1 CC. Wasser.

Salmiaklösung enthielt 1 Theil Salz auf $2\frac{1}{2}$ Theile Wasser.

Ammoniakflüssigkeit hatte ein spec. Gewicht von 0,894.

Das angewandte Einfach-Schwefelammonium war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 3 Theile Ammoniakflüssigkeit und durch Vermischen des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums mit 2 Theilen Ammoniak, hergestellt. Dasselbe enthielt kein freies Ammoniak.

Das unten angeführte mehrfach Schwefelammonium war durch Auflösung von 2 Grm. gefälltem Schwefel in 100 CC. des obigen Einfach-Schwefelammoniums bereitet.

I.

Verhalten von Einfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei Anwesenheit von Chlorammonium.

Mangan- lösung	Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC.	—	0,5 CC.	20 CC.	Sehr geringer Niederschlag.
2) 0,5 »	1 CC.	0,5 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
3) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	Verhielt sich wie 2.
4) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	desgl.
5) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Niederschlag entstand allmählicher.
6) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Flüssigkeit trübte sich sofort, Niederschlag setzte sich aber lang- samer ab.

Nach 12stündigem Stehen wurden die Flüssigkeiten filtrirt und die Schwefelmangan-Niederschläge im Wasserstoffstrome geglüht. Das Mangan war in den Flüssigkeiten No 2—6 quantitativ gefällt.

II.

Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei Anwesenheit von Salmiak.

1) 0,5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	desgl.
3) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	desgl.
4) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich sofort.
5) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Flüssigkeit blieb eine Minute klar und trübte sich dann all- mählig.

Nach 12stündigem Stehen waren sämmtliche Flüssigkeiten quantitativ gefällt.

III.

Verhalten von ammoniakhaltigem Einfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak.

a. Mischung von 10 CC. Einfach-Schwefelammonium mit 2 CC. Ammoniak.

1) 0,5 CC.	—	0,5 CC.	20 CC.	Flüssigkeit trübte sich schwach.
2) 0,5 »	1 CC.	0,5 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
3) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	desgl.
4) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	desgl.
5) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	desgl.
6) 0,5 »	20 »	0,5 »	— »	Flüssigkeit trübte sich sofort, Niederschlag setzte sich jedoch langsamer ab.

Nach 12stündigem Stehen waren die Flüssigkeiten von 2—6 quantitativ gefällt.

b. Mischung von 10 CC. Einfach-Schwefelammonium mit 10 CC. Ammoniak.

Mangan- lösung	Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	desgl.
3) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	desgl.
4) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich allmählicher.
5) 0,5 »	20 »	0,5 »	— »	Flüssigkeit fing nach einer halben Minute an, sich allmählich zu trüben.

Fällungen nach 12 Stunden quantitativ.

c. Mischung von 10 CC. Einfach-Schwefelammonium mit 25 CC. Ammoniak.

1) 0,5 »	1 »	1 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	1 »	18 »	desgl.
3) 0,5 »	5 »	1 »	15 »	Niederschlag entstand allmählicher.
4) 0,5 »	8 »	1 »	12 »	Niederschlag entstand nach 5 Minuten ganz allmählich.
5) 0,5 »	12 »	1 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich nach 8 Minuten.
6) 0,5 »	20 »	1 »	— »	Flüssigkeit trübte sich nach 10 Minuten.

Mit Ausnahme der Flüssigkeiten No. 5 und 6 waren sämtliche nach 18stündigem Stehen quantitativ gefällt.

IV.

Verhalten von ammoniakhaltigem Mehrfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak.

a. Mischung von 10 CC. Schwefelammonium mit 2 CC. Ammoniak.

1) 0,5 »	1 »	0,5 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	desgl.
3) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	Flüssigkeit trübte sich allmählicher.
4) 0,5 »	8 »	0,5 »	12 »	Flüssigkeit trübte sich nach 1 Minute allmählich.
5) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Trübte sich nach 3 Minuten langsam.
6) 0,5 »	20 »	0,5 »	— »	Trübte sich nach 8 Minuten langsam.

Nach 48stündigem Stehen waren die Flüssigkeiten No. 1, 2, 3 und 4 quantitativ gefällt.

b. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium mit 10 CC. Ammoniak.

Mangan- lösung	Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag bildete sich sofort.
2) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	desgl.
3) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	Trübte sich nach 2 Minuten langsam.
4) 0,5 »	8 »	0,5 »	12 »	Trübte sich nach 3 Minuten langsam.
5) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Trübte sich nach 5 Minuten langsam.
6) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Trübte sich nach 10 Minuten langsam.

c. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium mit 25 CC. Ammoniak.

1) 0,5 »	1 »	1 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	1 »	18 »	Flüssigkeit trübte sich allmählich.
3) 0,5 »	5 »	1 »	15 »	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Minuten.
4) 0,5 »	8 »	1 »	12 »	Flüssigkeit trübte sich nach 25 Minuten.
5) 0,5 »	12 »	1 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich nach 32 Minuten.
6) 0,5 »	20 »	1 »	—	Flüssigkeit trübte sich nach 60 Minuten.

Nach 14stündigem Stehen war nur Probe No. 1 quantitativ gefällt.

d. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium, 20 CC. Wasser und 10 CC. Ammoniak.

1) 0,5 »	1 »	0,5 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	3 »	0,5 »	17 »	Flüssigkeit trübte sich allmählicher.
3) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	Flüssigkeit trübte sich nach 2 Minuten.
4) 0,5 »	8 »	0,5 »	12 »	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Minuten.
5) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich nach 15 Minuten.
6) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Flüssigkeit trübte sich nach 20 Minuten.

Die Proben No. 1 — 4 incl. waren nach 12stündigem Stehen quantitativ gefällt. Bei den Proben 5 und 6 hatte sich nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des vorhandenen Mangans abgeschieden.

e. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium , 20 CC. Wasser und 20 CC. Ammoniak.

Mangan- lösung	Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	Flüssigkeit trübte sich nach 1 Minute.
3) 0,5 »	3 »	0,5 »	17 »	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Minuten.
4) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich nach 20 Minuten.
5) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Flüssigkeit trübte sich nach 35 Minuten.

Nach 12stündigem Stehen waren nur die Flüssigkeiten 1—3 incl. quantitativ gefällt.

V.

Verhalten von Einfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei Anwesenheit verschiedener Mengen Salmiak und Ammoniak.

Mangan- lösung	Salmiak	Ammoniak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 »	1 »	1 »	0,5 »	18 »	Niederschlag sofort.
2) 0,5 »	1 »	5 »	0,5 »	15 »	Sehr geringer Niederschlag.
3) 0,5 »	5 »	1 »	0,5 »	15 »	Niederschlag sofort.
4) 0,5 »	10 »	1 »	0,5 »	10 »	desgl.
5) 0,5 »	15 »	1 »	0,5 »	5 »	Trübte sich allmählicher.
6) 0,5 »	0,5 »	3 »	0,5 »	17 »	Niederschlag entstand sofort.
7) 0,5 »	1 »	3 »	0,5 »	16 »	desgl.
8) 0,5 »	5 »	3 »	0,5 »	12 »	Trübte sich allmählicher.
9) 0,5 »	10 »	3 »	0,5 »	7 »	Trübte sich nach 1 Minute.
10) 0,5 »	15 »	3 »	0,5 »	—	Trübte sich nach 3 Minuten.

Nach 18stündigem Stehen waren die Flüssigkeiten No. 1, 3, 4, 5, 6, 7 quantitativ gefällt.

VI.

Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Mengen Salmiak und Ammoniak.

1) 0,5 »	1 »	1 »	0,5 »	18 »	Niederschlag entstand sofort.
----------	-----	-----	-------	------	-------------------------------

Mangan- lösung	Salmiak	Ammoniak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
2) 0,5 CC.	5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	15 CC.	Trübte sich nach 2 Minuten.
3) 0,5 »	10 »	1 »	0,5 »	10 »	Trübte sich nach 5 Minuten.
4) 0,5 »	10 »	— »	0,5 »	10 »	Trübte sich sofort.
5) 0,5 »	15 »	1 »	0,5 »	5 »	Trübte sich nach 10 Minuten sehr langsam.
6) 0,5 »	0,5 »	3 »	0,5 »	17 »	Trübte sich sofort stark.
7) 0,5 »	1 »	3 »	0,5 »	17 »	Trübte sich nach 5 Minuten sehr langsam.
8) 0,5 »	5 »	3 »	0,5 »	12 »	Trübung trat nach 2 Stunden ein, bei längerem Stehen wurde dieselbe nicht stärker.
9) 0,5 »	10 »	3 »	0,5 »	7 »	Beide Flüssigkeiten waren nach 48 Stunden noch vollständig klar. Die Flüssigkeiten waren von Schwefelammonium gelb gefärbt.
10) 0,5 »	15 »	3 »	0,5 »	— »	

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Mangan unter Umständen durch Schwefelammonium nicht gefällt wird und zwar lassen sich daraus folgende speciellere Schlüsse ziehen:

1) Salmiak befördert die Fällung des Mangans, bei Anwendung von Einfach-Schwefelammonium.*) Enthält die Manganlösung jedoch einen sehr grossen Ueberschuss an Salmiak, so wird die quantitative Abscheidung des Mangans durch Einfach-Schwefelammonium nach Zeitdauer deutlich verzögert. (Versuch I.)

2) Enthält die Manganlösung neben Salmiak kaustisches Ammoniak, so wird die quantitative Abscheidung des Mangans durch Einfach-Schwefelammonium ebenfalls nach Zeitdauer verzögert, wenn die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss an Salmiak enthält. Je mehr Ammoniak man der zu fällenden Manganlösung zufügt, desto weniger Salmiak ist erforderlich, um die quantitative Abscheidung des Mangans nach Zeitdauer zu verzögern. — Enthält die Flüssigkeit einen grösseren Ueberschuss an Ammoniak, so kann das Mangan unter Umständen aus seinen Lösungen durch Einfach-Schwefelammonium nicht mehr quantitativ gefällt werden.***) (Versuch V.)

*) Siehe auch Fresenius Versuche in Journ. f. pract. Chem. Bd. 82 p. 265.

**) Fresenius ib. p. 267.

3) Ammoniakhaltiges Einfach-Schwefelammonium kann Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von Salmiak, quantitativ fällen. Ist Salmiak im grossen Ueberschusse vorhanden, so wird die quantitative Abscheidung des Mangans nach Zeitdauer verzögert. Wendet man ein Einfach-Schwefelammonium an, welches viel Ammoniak enthält (Versuch III, c) und enthält die Manganlösung einen grossen Ueberschuss an Salmiak, so wird dieselbe durch Schwefelammonium nicht mehr quantitativ gefällt. (Versuch III. c, 5 u. 6.)

4) Mehrfach-Schwefelammonium fällt das Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von Salmiak, quantitativ heraus. Ist ein grosser Ueberschuss an Salmiak zugegen, so wird die quantitative Abscheidung nach Zeitdauer verzögert. (Versuch II.)

5) Enthält die Manganlösung neben Salmiak noch freies Ammoniak, so kann die Fällung durch Mehrfach-Schwefelammonium vollständig verhindert werden. (Versuch VI.)

6) Durch ammoniakhaltiges Mehrfach-Schwefelammonium wird das Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak, nicht quantitativ gefällt.

Will man daher das Mangan, behufs quantitativer Bestimmung oder Trennung, durch Schwefelammonium fällen, so gelingt dies am vollständigsten und raschesten, wenn man sich des ammoniakfreien Einfach-Schwefelammoniums bedient und jeden Ueberschuss an Salmiak und Ammoniak vermeidet.

Ich hoffe das Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium etc. noch gegen andere Metalllösungen zu versuchen und behalte mir hierüber nähere Mittheilungen vor.

Aachen, September 1869.

Verwerthung molybdänsäurehaltiger Flüssigkeiten von Phosphorsäurebestimmungen.

Von

Dr. F. Muck.

Der ziemlich hohe Preis der Molybdänsäure macht deren Wiedergewinnung bei einem Verbrauch von etlichen Pfunden pro Jahr schon recht wünschenswerth.