

## Zur Trennung von Chrom und Mangan.

Von

**Dr. M. Herschkowitsch, Jena.**

Gelegentlich einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass Kaliumpermanganat mit Ammoniak bei Zimmertemperatur auch nach mehreren Monaten nicht merklich reagiert; dagegen tritt die Reaktion alsbald ein und verläuft in ganz kurzer Zeit zu Ende, wenn man dem Gemisch irgend ein Ammonsalz zusetzt, da alle Ammonsalze eine starke katalytische Beschleunigung der Reaktion hervorrufen. Es entsteht neben Stickstoff, Salpetersäure und salpetriger Säure als Zersetzungsprodukten des freien Ammoniaks, Manganomanganit. Ist genügend Ammoniak vorhanden, so scheidet sich in einigen Minuten bei mäßiger Wärme das gesamte Mangan aus dem Kaliumpermanganat, wie es in der analytischen Praxis vorkommt, als flockiger Niederschlag aus.

Es lag nahe zu versuchen, ob diese Reaktion sich als Trennungsmethode des Mangans von anderen Metallen, insbesondere Chrom, wenn letzteres in Form von Chromsäure oder Chromat vorliegt, eignen würde. Durch mehrfache Versuche habe ich mich überzeugt, dass weder die Chromsäure noch Chromate oder Bichromate von Ammoniak auch in Gegenwart von Ammonsalzen angegriffen werden. Ich versuchte noch, Chromsäure, bezw. Chromate, in Gegenwart von Kaliumpermanganat mit Ammoniak und Ammonsalzen zusammenzubringen, und fand jedesmal, dass das Kaliumpermanganat die oben geschilderte Reaktion mit Ammoniak eingeht, ohne dass die Chromate irgendwie an der Reaktion teilnehmen. Man kann also auf diese Weise das Mangan vom Chrom trennen, wenn beide in Form ihrer höchsten Oxydationsstufen vorliegen.

### Ausführung der Trennung.

In einer Chrom und Mangan enthaltenden Lösung werden diese Metalle in bekannter Weise zu Permanganat und Chromat oxydiert, dann wird die Lösung mit einem Überschuss von Ammoniak und etwas Ammonsulfat versetzt und auf dem Wasserbad einige Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird durch einen Goochtiegel filtriert und zweckmäßiger Weise zuerst mit einer 5%igen Ammonnitrat- oder Ammonsulfatlösung und zuletzt mit heissem Wasser ausgewaschen.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. physik. Chem. **65**, 93 (1909).

Der Rückstand im Tiegel wird auf dem Teklubrenner oder im elektrischen Ofen geglüht. Die Filtration und die Bestimmung des Niederschlags kann auch mittels eines gewöhnlichen guten Papierfilters vorgenommen werden.

### Analysenbeleg.

3,322 g Kaliumpermanganat wurden in einem gewogenen Maßkolben aufgelöst, dann wurde bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und wieder gewogen. Abgewogene aliquote Teile dieser so hergestellten Lösung wurden zum Teil für sich, zum Teil mit verschiedenen Mengen Kaliumbichromat versetzt und in den einzelnen Gemischen das Mangan nach der angegebenen Methode bestimmt. Die Resultate der Bestimmungen finden sich in folgender Tabelle.

Nr.	Angewandtes	Versetzt mit	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Differenz
	K Mn O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	berechnet	gefunden	
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
1	0,3326	—	0,1605	0,1607	+ 0,2 <i>mg</i>
2	0,1669	2,2850	0,0806	0,0805	— 0,1 „
3	0,3323	2,9453	0,1604	0,1606	+ 0,2 „
4	0,3328	0,3139	0,1606	0,1608	+ 0,2 „
5	0,3338	—	0,1611	0,1611	0,0 „
6	0,3396	—	0,1639	0,1643	+ 0,4 „
7	0,3399	28,0	0,1640	0,1639	— 0,1 „

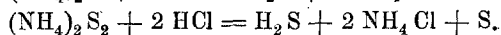
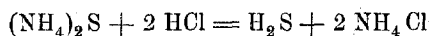
Chemisches Laboratorium der Carl Zeiss-Werke, Jena.

### Zur Zersetzung des Schwefelammons im allgemeinen qualitativen Analysengang.

von

Ing. Chem. **F. Feigl, Wien.**

Zu den umständlichsten Operationen bei der qualitativen Untersuchung auf Kationen gehört die Zersetzung des Schwefelammons im Filtrate nach der Ausfällung der Ionen der dritten Gruppe. Dieselbe erfolgt durch Salzsäurezusatz und Erwärmen, wobei folgende Umsetzungen stattfinden:

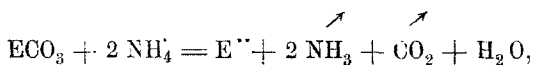


Gleichzeitig findet beim Kochen zur Vertreibung des gebildeten Schwefelwasserstoffes eine Oxydation desselben statt:



Eine Folge dieser »sauren« Zersetzung ist daher eine stete Schwefelabscheidung, die auch nach einer Filtration keine klaren Lösungen ergibt, da der Schwefel meist kolloidal gelöst ist und sich erst nach längerem Kochen zusammenballt. In einer derart getrübbten Lösung ist aber eine Ausfällung von Erdalkalitionen durch Ammonkarbonat schwer zu erkennen, zumal, wenn nur geringe Mengen von Erdalkalien zugegen sind. Es wird deshalb häufig empfohlen, nach Zersetzung des Schwefelammons auf das halbe Volumen einzudampfen, von dem auf diese Weise ausgeschiedenen Schwefel abzufiltrieren, mit Ammoniak alkalisch zu machen und dann erst mit Ammonkarbonat die Erdalkalien zu fällen. Abgesehen von dem grossen Material- und Zeitaufwand, den eine derartige »saure« Zersetzung des Schwefelammons, ein Eindampfen und Filtrieren und ein neuerliches Alkalischemachen erfordert, besitzt dieses Verfahren noch folgende bedeutende Fehlerquellen: Zunächst findet stets eine Oxydation des gebildeten Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure statt; dieselbe ist insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitraten sehr bedeutend. Dadurch können Teile der Erdalkalien, insbesondere Baryum, als Sulfate gefällt und mit dem Schwefel abfiltriert werden und sich somit dem späteren Nachweise entziehen. Dass Schwefelammon, namentlich polysulfidhaltiges, stets schwefelsäurehaltig ist und darum Erdalkalien in den Niederschlag der dritten Gruppe gelangen können, ist bekannt<sup>1)</sup>.

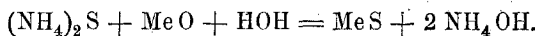
Ferner kommt es bei dieser Zersetzung des Schwefelammons zu einer übermässigen Bildung von Ammonsalzen. Musste schon vor der Ausfällung der dritten Gruppe die Lösung Ammonsalze enthalten, so entsteht sowohl bei der Zersetzung des überschüssigen Schwefelammons durch Säure, als auch bei dem nachherigen Zusatz von Ammoniak eine weitere Menge von Ammonsalzen, die überdies durch das Einengen noch in einem kleineren Volumen angereichert werden. Nun wirken aber Ammonsalze lösend auf Erdalkalikarbonate, bzw. werden dieselben bei Anwesenheit von viel Ammonsalzen in der Wärme durch Ammonkarbonat gar nicht oder nur unvollständig ausgefällt, gemäß der Gleichung:



<sup>1)</sup> Siehe L. Blum, diese Ztschrift. 44, 9 (1905).

weshalb es häufig vorkommt, dass trotz nachweisbarer Mengen von Erdalkalien nach Zusatz von Ammonkarbonat kein Niederschlag entsteht.

Aus diesen Gründen habe ich es versucht, das Schwefelammon auf andere Weise zu zersetzen, als durch Säurezusatz. Von verschiedenen unlöslichen Metalloxyden<sup>1)</sup> ist bekannt, dass sie unter Sulfidbildung mit Schwefelammon sich umsetzen, doch habe ich keine Angaben darüber finden können, ob hierbei nicht gleichzeitig auch andere Reaktionen eintreten können als die folgende:



Zumal bei sauerstoffreichen Oxyden wäre ja eine Oxydation des Sulfidions zu Anionen von Sauerstoffsäuren des Schwefels zu erwarten; ist dies der Fall, so müsste von der Einführung einer derartigen »basischen« Zersetzung des Schwefelammons in der qualitativen Analyse in allen Fällen abgesehen werden, in denen sich eine Untersuchung auf Erdalkalien anschliessen soll.

St. Bogdan<sup>2)</sup> hat festgestellt, dass Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonlösungen, mit Bleisuperoxyd erwärmt und filtriert, völlig klare Filtrate liefern, in denen weder Blei- noch Sulfidionen nachweisbar sind. Dies trifft wohl zu, aber es lassen sich grosse Mengen von  $\text{SO}_4^{--}$  und  $\text{SO}_3^{--}$ , insbesondere aber  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Ionen nachweisen, und aus diesem Grunde ist auch die von Bogdan empfohlene Anwendung von Bleisuperoxyd zur Zersetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammon im allgemeinen Analysengange völlig ungeeignet, wenn es sich darum handelt, auch Erdalkalien nachzuweisen.

Folgende Metalloxyde setzen sich mit farblosen und polysulfidhaltigen Schwefelammonlösungen unter Sulfidbildung und gleichzeitiger Oxydation des Schwefels zu  $\text{SO}_3^{--}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  und  $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Ion um; —  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{MnO}_2$ .

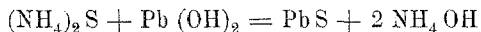
Die Mengen der einzelnen Oxydationsprodukte des Schwefels hängen von der Temperatur, den Konzentrationsverhältnissen und dem Sauerstoffgehalte der Oxyde ab; — vornehmlich kommt es zur Bildung von Thioschwefelsäure. Eine Ausnahme macht das Kadmiumoxyd, offenbar deshalb, weil sich Kadmium mit Thiosulfation unter Sulfidbildung umsetzen kann<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie I 633 (1907).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. de France [3] 29, 594 (1904); diese Ztschrft. 44, 564 (1905).

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, IV, 129 (1911).

Während Metalloxyde zur Zersetzung des Schwefelammons ungeeignet sind, erfüllt Bleihydroxyd alle Bedingungen, welche man an eine »basische« Zersetzung des Schwefelammons stellen kann. Infolge der Umsetzung:



kommt es zu einer Fixierung des Schwefels in Form von unlöslichen Bleisulfid. Nach Erwärmen einer Schwefelammonlösung mit einem geringen Überschuss von Bleihydroxyd und Filtration erhält man ein vollkommen farbloses Filtrat, das gänzlich blei- und schwefelfrei ist; es findet keine Oxydation zu Sauerstoffsäuren des Schwefels statt, die Lösung bleibt ammoniakalisch, und es findet nicht nur keine Anreicherung von Ammonsalzen statt, sondern es wird noch ein Teil derselben in Form von Ammoniak weggekocht, so dass in derselben Lösung die Fällung der Erdalkalien mit Ammonkarbonat durchgeführt werden kann, ohne ein Nichtausfallen der Erdalkalien oder ein Mitausfallen des Magnesiums befürchten zu müssen. Diese Methode schliesst noch einen weiteren Vorteil ein, wenn das nach der Ausfällung der 3. Gruppe ablaufende Filtrat von in Lösung gegangenem, bzw. kolloidalem Nickelsulfid braun gefärbt ist. Die häufig garnicht, oder erst nach längerem Behandeln zum Ziele führende Ausflockung des Nickelsulfids durch Ammonsalze, Essigsäure usw. wird überflüssig, da das Bleisulfid, bzw. -Hydroxyd, das Nickelsulfid entfernt und die Lösung somit nicht nur schwefel- sondern auch nickelfrei macht. Das Bleisulfid verhält sich gegenüber derartigen Nickelsulfidlösungen ebenso wie das von G. Vortmann<sup>1)</sup> zur Ausflockung des Nickelsulfids empfohlene frisch gefällte Zinksulfid.

Im Gange der qualitativen Analyse wird sich demnach die beschriebene basische Zersetzung des Schwefelammons anstelle der sauren mit Vorteil verwenden lassen.

(Mitteilung aus dem II. Chem. Univ.-Inst., Filiallab. »Volksheim«).

---

<sup>1)</sup> G. Vortmann: „Allg. Gang der qualit. chem. Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas. Verlag von F. Deuticke, 1919, S. 35.