

durch Abdampfen auf dem Wasserbad, fällt nach der Verdünnung nochmals mit Quecksilberoxyd, filtrirt mit der Pumpe rasch ab und wäscht mehrmals mit kaltem Wasser. Das Eisenoxyd ist jetzt vollkommen frei von Mangan, die Lösung frei von Eisen. Waren keine anderen durch Quecksilberoxyd fällbaren Oxyde zugegen, so kann man das Oxyd ohne Weiteres glühen, um sein Gewicht zu bestimmen. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volum concentrirt, in eine Platinschale gebracht, nach Zusatz von etwas Quecksilberoxyd zur Trockne verdampft und geglüht; es hinterbleibt Manganoxyduloxyd, welches, wenn etwas Schwefelsäure darüber abgeraucht wird, in Sulfat übergeht. *) Belege führt Volhard nicht an.

Das Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Bleisuperoxyd und die Halogene macht J. Volhard **) zum Ausgangspunkte dreier verschiedener Wege zur Scheidung und Bestimmung des Mangans. Was die beiden ersten Wege betrifft, so war die Fällung des Mangans als Superoxyd bereits früher vielfach zum Zwecke der Scheidung dieses Metalles von den Alkalien, alkalischen Erden, sowie von Nickel- und Zinkoxyd in Brauch; man fällte entweder in neutraler Flüssigkeit mit Bleisuperoxyd nach Gibbs, oder häufiger nach Schiel in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von essigsauerm Natron mittelst Chlors, Broms oder Bleichsalzen. Der gedachte Zweck wird, wie bekannt, weder auf die eine noch auf die andere Weise erreicht, ***) wohl aber dann, wenn man nach Volhard die Fällung bei Gegenwart eines grossen Säureüberschusses vornimmt. Der dritte Weg, den Volhard eingeschlagen, gründet sich auf die Anwendung der Walter Crum'schen Reaction, die bekanntlich auf der Bildung von Uebermangansäure durch Einwirkung grösserer Mengen von Mennige auf eine heisse salpetersaure Manganoxydulsalzlösung beruht. Volhard hat nämlich diese Reaction derart modificirt, dass sämtliches in der Lösung befindliche Mangan in Uebermangansäure übergeht, die er alsdann mit einer Zehntelnormal-lösung von Eisenvitriol oder, nach Leclerc †), mit salpetersauerm Quecksilberoxydul titirt.

Die drei erwähnten Wege führen nach Volhard sämtlich zu befriedigenden Zahlen; indessen mag vorstehender Hinweis auf dieselben

*) Vergl. das vorhergehende Referat.

) Liebig's Annalen **198, 354; vom Verfasser eingesandt.

***) Vergl. R. Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. **1**, 568.

†) Compt. rend. **75**, 1209.

hier genügen, weil sie das ebenfalls von Volhard modificirte maassanalytische Bestimmungsverfahren des Mangans, durch Titriren von Manganoxydul mit Chamäleonlösung, an Genauigkeit jedenfalls nicht übertreffen, an Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung aber hinter demselben zurückstehen.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Kobaltes. Ueber eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans, welche C. Rössler angegeben hat, wurde bereits in dieser Zeitschrift **19**, 75 berichtet. Neuerdings hat Rössler*) sein Verfahren auch in einer erweiterten Anwendung auf das Kobalt mitgetheilt.

Wie für das Mangan, so hat H. Rose auch für das Kobalt gefunden, dass der schwarze Niederschlag, den man nach Wöhler in einer mit salpetersaurem Silberoxyd versetzten Lösung eines Kobaltoxydulsalzes erhält, eine constante, der Formel $\text{Ag}_2\text{O}, \text{Co}_2\text{O}_3$ entsprechende Zusammensetzung hat. Diese Thatsache benutzt Rössler dazu, um in ähnlicher Weise wie das Mangan auch das Kobalt maassanalytisch zu bestimmen. Verfährt man auf die bei der Bestimmung des Mangans beschriebene Art, d. h. verwendet man zur Hervorrufung des schwarzen Niederschlags eine Lösung von kohlen-saurem Natron unter gleichzeitiger Erhitzung der Flüssigkeit, so erhält man ein zu niedriges Resultat, da in diesem Falle die Ueberführung des Kobalts in die Silberverbindung keine vollkommene ist. Das Nämliche findet statt, wenn man die Fällung durch Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Erhitzt man jedoch hierbei die Flüssigkeit gleichzeitig auf dem Wasserbad, so sind die erhaltenen Resultate durchaus befriedigend. Man verfährt im Uebrigen ganz so wie bei der Bestimmung des Mangans. Wie dort so wird auch hier die Fällung durch ein anwesendes Ammonsalz beeinträchtigt. Die Menge des Kobalts findet man, wenn man die Anzahl der zur Fällung verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelnormalsilberlösung mit 0,00295 multiplicirt.

Zur Bestimmung des Nickels lässt sich die Methode nicht anwenden; es bildet sich nach H. Rose zwar auch in diesem Falle ein schwarzer Niederschlag, die Bedingungen unter denen derselbe entsteht, sind jedoch einerseits für die quantitative Ermittlung des Nickels nicht verwerthbar, andererseits aber die Kobaltbestimmungen so wenig beeinträchtigend, dass eine der des Kobalts gleiche Menge Nickel zugegen

*) Liebig's Annalen **200**, 323; vom Verfasser eingesandt.