

**Zur Trennung des Mangans von Eisen** haben F. Beilstein und L. Jawein \*) zwei Methoden empfohlen, welche besonders bei Bestimmung des Mangans neben viel Eisen, also im Roheisen, Stahl etc. Anwendung finden sollen.

Die erste gründet sich darauf, dass aus einer Lösung von Mangankaliumcyanür durch Jod schon in der Kälte alles Mangan als braunes Oxyd gefällt wird, während Kaliumeisencyanürlösung von Jod nicht gefällt wird. Um nach diesem Verfahren Mangan von Eisen zu trennen, giesst man die Lösung der beiden Metalle in eine concentrirte, wässrige Cyankaliumlösung. Von letzterer wendet man einen Ueberschuss an. Nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde hat sich der anfangs entstandene Niederschlag fast ganz gelöst und es bleibt — wenn es nicht an Cyankalium gefehlt hat — nur eine geringe Trübung übrig.\*\*) Man filtrirt, löst den Rückstand in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, versetzt die Lösung mit Cyankalium im Ueberschuss und fügt die klare Flüssigkeit zu der Hauptlösung des Eisens und Mangans. Alle diese Operationen sind in der Kälte vorzunehmen, da die Lösung des Doppelsalzes von Mangancyanür und Cyankalium in der Hitze bekanntlich einen Niederschlag ausscheidet.\*\*\*) Man trägt nun in die Lösung der Cyanüre so lange festes Jod ein, bis sie braun gefärbt erscheint; durch einige Tropfen Alkali entfernt man schliesslich die geringe Menge des freien Jods. Von der völligen Ausfällung des Mangans überzeugt man sich dadurch, dass man in eine Probe der abgegossenen oder filtrirten Flüssigkeit Jod einträgt, sehr gelinde erwärmt und dann Kali- oder Natronlauge zusetzt. Die Flüssigkeit muss völlig klar bleiben.

Den Niederschlag von Manganoxyd filtrirt man ab, löst ihn nach dem Auswaschen in Salzsäure, fällt kochend heiss (nach Finkener) mit Schwefelammonium und wägt als Schwefelmangan. †)

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12**, 1528.

\*\*) Den Verfassern ist es bei ihren zahlreichen Versuchen nie gelungen, eine völlig klare Lösung zu erhalten. Stets blieb ein geringer Niederschlag zurück, der selbst auf Zusatz grösserer Mengen von Cyankalium nicht in Lösung ging. (Zu ihren Versuchen verwandten die Verfasser Lösungen von sublimirtem Eisenchlorid und von Mangansulfat.) Das Ungelöste verhielt sich wie Eisenoxydhydrat; es war frei von Mangan.

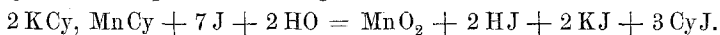
\*\*\*) Vergl. die Versuche von Fittig und Eaton, Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 157.

†) Der Versuch, das gefällte Manganoxyd maassanalytisch nach dem Bunsen'schen Verfahren (Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jod-

Als Belege theilen die Verfasser zwei Versuche mit:

- 1) Zur Ueberzeugung, dass nach diesem Verfahren die Fällung selbst kleiner Manganmengen eine vollständige ist. Angewandt: 0,0823 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  entsprechend 0,0593 g Mn, gefunden eine 0,0597 g Mn entsprechende Menge Schwefelmangan.
- 2) Angewandt: 0,1090 g Mn (als Manganchlorid, durch Lösen einer abgewogenen Menge  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bereitet) und 0,1700 g Eisen (als  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ ); erhalten 0,1738 g  $\text{MnS}$  entsprechend 0,1098 g Mn.

Das Unangenehme an dem eben beschriebenen Verfahren ist die grosse Menge Cyankalium, deren man zur Lösung des Niederschlages bedarf. Dadurch wird nämlich auch die zum Füllen des Mangans nöthige Jodmenge sehr vergrössert. Theoretisch braucht man nur eine dem Mangansalze entsprechende Menge Jod



Ausserdem ist aber natürlich alles überschüssige Cyankalium zu zerstören. Die Verfasser haben deshalb verschiedene Versuche angestellt, um die erforderliche Jodmenge möglichst zu verringern, indessen ohne Erfolg. Mineralsäuren sind auszuschliessen, weil sonst das Mangan durch Jod nicht gefällt wird. Durch Essigsäure konnte das freie Cyankalium zerlegt und nachher alles Mangan durch Jod gefällt werden; dem Niederschlag mischten sich aber Spuren von Eisen bei. Dasselbe erfolgte, als zur Fällung statt des Jodes Bromwasser genommen wurde. Die Verfasser sind daher schliesslich doch beim Jod stehen geblieben, zumal als sie sich überzeugten, dass man aus den Filtraten durch einfachen Zusatz von roher Salpetersäure fast alles Jod wiedergewinnen kann. \*)

Die Verfasser heben noch hervor, dass man mit einer Eisenoxydlösung und Cyankalium viel schneller eine klare Lösung erhält, als wenn das Eisen als Oxydul vorhanden ist.

Das zweite Verfahren gründet sich auf die von Beilstein und Jawein gemachte Beobachtung, dass Mangansalze beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und chlorsaurem Kali alles Mangan als Hyperoxyd ausscheiden.

Die Ausführung des Versuches ist sehr einfach. Man löst das

---

kaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods) zu bestimmen, misslang. Augenscheinlich werden durch Jod aus Kaliummanganecyanür Manganoxyde von wechselnder Zusammensetzung gefällt.

\*) Bei einem Versuche, zu dem 37 g Jod verwendet worden waren, erhielt man 33 g Jod zurück.

Mangan- und Eisensalz in gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure (von 1,35 spec. Gew.), erhitzt zum Kochen und trägt unter fortwährendem Sieden allmählich chlorsaures Kali in kleinen Antheilen ein. In kurzer Zeit ist alles Mangan gefällt; in einer Probe der abgegossenen Flüssigkeit darf durch Kochen mit Salpetersäure und Zusatz von chlorsaurem Kali keine Fällung mehr entstehen. Der Niederschlag wird nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und mit Wasser gewaschen; er enthält stets Eisen beigemengt. In keinem einzigen Versuche ist es den Verfassern geglückt, selbst bei Anwesenheit von sehr viel concentrirter Salpetersäure, einen eisenfreien Niederschlag zu erhalten. Man kann das gefällte Manganhyperoxyd in Salzsäure lösen, die Lösung verdampfen, den Rückstand in concentrirter Salpetersäure lösen und das Kochen mit chlorsaurem Kali wiederholen. Man erhält dann einen Niederschlag, welchem nur noch sehr geringe Spuren von Eisen beigemengt sind. Für die maassanalytische Bestimmung des Mangans nach Bunsen sind diese Beimengungen ohne Belang.

Zur Prüfung des Verfahrens stellten die Verfasser zunächst Versuche mit reiner Mangansulfatlösung an. Angewandt wurden je 5 cc einer Lösung, in welcher der Mangangehalt durch Fällern mit essigsaurem Natron und Bromwasser und maassanalytische Bestimmung des Manganhyperoxydes im Mittel von 4 Versuchen zu 0,1058 g Mn bestimmt war. Verbraucht wurden in 2 Versuchen Mengen von unterschwefligsaurem Natron, welche 93,8 cc und 96,4 cc einer Normaljodlösung (0,005171 g J in 1 cc enthaltend) entsprachen.

Angewandt		Gefunden
Mn	0,1058 g	a) 0,1047 g
		b) 0,1075 g
		Mittel 0,1061 g.

Die Verfasser führten dann die Manganbestimmung in einer Stahlsorte aus. Angewandt: 3,0068 g Stahl. Die Substanz wurde in bekannter Weise in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, Graphit und Kieselsäure abfiltrirt und nun die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt. In der einen Hälfte wurde das Eisen durch doppelte basische Fällung unter Anwendung von essigsaurem Natron abgeschieden und im Filtrat das Mangan durch Fällern mit Schwefelammonium und Wägen als Schwefelmangan bestimmt. In der anderen Hälfte wurde das Mangan zweimal mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali gefällt und dann ebenfalls als Schwefelmangan bestimmt, nachdem zuvor die geringe Spur

mitgefällten Eisens durch basische Fällung mit essigsaurem Natron entfernt worden war.

	Gefunden bei der Trennung	
	mit NaO, $\bar{A}$	mit HO, NO <sub>3</sub> u. KO, ClO <sub>3</sub>
Mangan	1,930 %	1,963 %.

Das zweite Verfahren ist rasch ausführbar. Die Fällung des Mangans ist in wenigen Minuten beendet und der Niederschlag lässt sich sehr rasch filtriren und auswaschen. Man hat nun alles Mangan und eine kleine Menge Eisen vor sich. Die Verfasser haben den Niederschlag wieder aufgelöst und das Verfahren wiederholt, sie glauben aber annehmen zu dürfen, dass sich bereits der erst erhaltene Niederschlag zur maassanalytischen Bestimmung eigne und dabei genaue Resultate liefere.

**Ueber das Verhalten des Schwefelcadmiums gegen Schwefelammonium.** Im Widerspruche mit allen bisherigen Erfahrungen glaubt A. Ditte\*) beobachtet zu haben, dass das Schwefelcadmium in Schwefelammonium nicht unlöslich sei, so dass dadurch die Auffindung des Cadmiums unter Umständen erschwert werde. Wenn nämlich neben anderen Metallen der Gruppen V und VI nur sehr wenig Cadmium vorhanden sei und zur Trennung des Schwefelwasserstoffniederschlags Schwefelammonium verwendet werde, so könne eventuell alles Schwefelcadmium mit der Gruppe VI in's Filtrat übergehen und eine Prüfung auf Cadmium in gewöhnlicher Weise bei Gruppe V vergeblich sein.

Ditte's Angaben sind sehr bestimmt, sie lauten im Wesentlichen folgendermaassen:

»Versetzt man eine verdünnte Cadmiumlösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium, so erhält man anfangs den bekannten, gelben Niederschlag, derselbe löst sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Auch der durch Schwefelwasserstoff aus einer Cadmiumlösung gefällte Niederschlag ist in Schwefelammonium löslich. Die Auflösung des Schwefelcadmiums ist übrigens nicht etwa der Gegenwart von etwas freiem Ammon in dem Schwefelammonium zuzuschreiben, denn das Ammon, welches ja andere Cadmiumverbindungen leicht löst, wirkt

---

\*) Compt. rend. **85**, 402.