

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 8.

## Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

### 1. Studien über die Analyse von Rohstoffen und Producten der Eisenindustrie.

Von  
C. Meineke.

[Fortsetzung von S. 68.]

d) Über verschiedene Methoden der Abscheidung des Eisenoxydes, der Thonerde und der Phosphorsäure, mit besonderer Berücksichtigung der darauf folgenden Bestimmung des Mangans<sup>1)</sup>.

Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure stehen insofern als zusammengehörige Gruppe da, als sie, sobald die beiden erstgenannten Oxyde im Überschusse vorhanden sind, häufig in Gemeinschaft gefällt und von vielen gleichzeitig vorhandenen Oxyden getrennt werden können. Von letzteren kommen bei Analysen von Eisen und Eisenerzen vorzugsweise in Betracht:

1. häufig in grossen Mengen auftretend: Manganoxydul, Kalk, Magnesia,

2. fast ausnahmslos in kleinen, selten

1 Proc. betragenden Mengen vorhanden: Kupferoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd — dieses unter Umständen z. B. in Kiesabbränden auch wohl in Mengen von mehreren Procenten — und Baryt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Den Classen'schen, auf Elektrolyse und Anwendung von Oxalsäure beruhenden Methoden gedenke ich eine besondere Besprechung zu widmen.

<sup>2)</sup> Hinsichtlich des Vorkommens von Baryt in manganhaltigen Erzen herrschen oft die wunderbarsten Anschauungen. So liest man in Boeckmann: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 2. Aufl., Bd. 2 S. 593: „Baryt ist in den Erzen fast stets als Schwerspath, nur selten als Witherit vorhanden“. In ersterem Falle kommt es, weil in unlöslichem Rückstande oder bei der Kieselsäure bleibend, hier nicht in Betracht. Dagegen ist mir bis jetzt kein darauf untersuchtes Eisenmanganerz, Spatheisenstein ausgenommen, in Händen gewesen, in welchem ich nicht Baryt in löslicher Form beobachtet hätte. Zur Erklärung hat man durchaus nicht auf das Vorhandensein von Witherit, einem doch nicht gerade häufig vorkommenden Minerale, zurückzugreifen. Es gehört vielmehr der Baryt zu einem constituirenden Bestandtheile der meisten amorph auftretenden Manganmineralien, welche unter dem allgemeinen Namen

Die Anzahl der anzuwendenden Methoden zur Trennung dieser von oben bezeichneter Gruppe, welche ich der Kürze halber im Folgenden als Eisenoxydgruppe bezeichnen will, ist nicht unbeträchtlich und dadurch die Wahl erschwert. Bei eingehender Bearbeitung änderte sich mein Urtheil über die eine oder die andere; und da ich mehrfach in der Litteratur sowohl wie in privater Unterhaltung Anschauungen begegnet bin, welche mit meinen Erfahrungen nicht im Einklang stehen, so gab mir das Verlassung zu einer Zusammenstellung dieses Theiles meiner Studien.

Namentlich bei der Bestimmung der zweiten Klasse von Oxyden ist häufig die Anwendung grosser Substanzmengen erforderlich. Ganz besonders in Rücksicht auf das in diesem Falle sehr grosse Volumen des Eisenoxyd-Thonerde-Phosphorsäure-Niederschlag bietet die partielle Filtration Vortheile, womit jedoch keineswegs gesagt sein soll, dass dieselbe nicht auch bei Bestimmung grösserer und sogar recht grosser Mengen von Manganoxydul, Kalk und Magnesia sehr werthvolle Dienste gegenüber einem vollständigen Auswaschen leisten kann. Ich glaube sonach dieser Methode im Voraus eine besondere Besprechung widmen zu dürfen.

Beeinflusst kann die Genauigkeit einer Analyse durch Anwendung der partiellen Filtration werden durch eine Temperaturveränderung während der Zeit vom Auffüllen bis zum Abmessen und durch das Volumen des Niederschlag.

Eine Veränderung der Temperatur wird wohl nur bei heißen Fällungen zu berücksichtigen sein, kann dann aber leicht eine Volumverminderung von mehreren Cubikzentimetern und dementsprechende Anreicherung der Lösung bewirken, welche indessen mit genügender Genauigkeit durch Temperaturmessungen und auf der Grundlage der Volumveränderung, welche Wasser durch Temperaturwechsel erleidet, berechnet werden kann. Die folgende Tabelle über die auf die Anfangstemperaturen reducirten Volumina,

der Psilomelane zusammenzufassen sind und welche neben krystallisiertem Pyrolusit, Manganit u. s. w. die vorzugsweise Träger des Mangans in Erzen sind. — Dafür spricht auch das ebenfalls nie ausbleibende Auftreten von Kobalt und Nickel in diesen Erzen.

welche den Bestimmungen von Kopp zu Grunde liegen, möge die Berechnung erleichtern und zugleich einen Überblick geben, ob und in wie weit in einem thatsächlich vorliegenden Falle eine Temperatur-Veränderung in Berücksichtigung zu ziehen ist.

Flüssigkeit + Niederschlag (basisches Eisensulfat) war = 492,5 cc; von dem Filtrate wurden 363,5 cc bei 68° abgemessen und darin 0,3019 g Mn(a) bestimmt. Der Rest des Filtrates, die Waschwasser vom Niederschlage und ein in Folge unvollständigen Auswaschens von diesem zurückgehaltener, nach nochmaligem Lösen bestimmter

### Volumen bei:

100°	95°	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°	45°	40°	35°	30°	25°	20°	
100,00	100,37	100,72	101,07	101,40	101,71	102,02	102,31	102,63	102,84	103,08	103,30	103,52	103,70	103,87	104,01	104,13	
—	—	100,00	100,36	100,69	101,02	101,33	101,64	101,93	102,21	102,46	102,70	102,91	103,13	103,32	103,48	103,62	103,74
—	—	—	100,00	100,34	100,64	100,97	101,20	101,57	101,85	102,10	102,33	102,56	102,76	102,95	103,12	103,26	103,37
—	—	—	100,00	100,32	100,63	100,94	101,23	101,50	101,75	101,98	102,21	102,42	102,60	102,72	102,91	103,02	
—	—	—	—	100,00	100,30	100,62	100,90	101,17	101,42	101,62	101,88	102,08	102,27	102,44	102,58	102,69	
—	—	—	—	—	100,00	100,30	100,59	100,86	101,11	101,34	101,57	101,77	101,95	102,12	102,26	102,39	
—	—	—	—	—	—	100,00	100,28	100,55	100,80	101,03	101,26	101,46	101,64	101,81	101,95	102,08	
—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,27	100,51	100,74	100,97	101,17	101,35	101,52	101,66	101,78	
—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,24	100,47	100,70	100,90	101,08	101,24	101,38	101,51	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,23	100,45	100,65	100,83	101,00	101,13	101,36	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,22	100,42	100,60	100,77	100,91	101,03	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,19	100,37	100,54	100,68	100,81	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,17	100,34	100,48	100,61	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,16	100,34	100,43	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,13	100,26	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00	100,13	

Das Volumen des Eisenniederschlags wird nur selten eine Correction zum Bedürfniss machen, um so weniger als mit steigendem Eisengehalte zwar der relative Fehler wächst, der absolute aber, da gleichzeitig die Menge der in Lösung befindlichen Oxyde abzunehmen pflegt, in der Regel geringer wird. Will man diesen Fehler berücksichtigen, so kann das auf Grund folgender Berechnung geschehen: Für trocknes Eisenhydroxyd oder für basische Eisenoxydsalze ist als annähernder Gehalt für vorliegenden Zweck genügend genau 50 Proc. Eisen und nach Popper (Z. anal. 18 S. 17) das spec. Gew. = 2,72 anzunehmen. 1 g Eisen gibt also etwa 2 g = 0,7 cc trocknen Niederschlag. Es erfordert also diese Correction eine ungefähre Kenntniss des Eisen- bez. Thonerde- und Phosphorsäuregehaltes, welche beiden letzteren man in ihrer Wirkung dem ersten ohne bemerkbaren Fehler gleich rechnen können.

Da beide Correctionen zum Theil auf Schätzungen und Annahmen beruhen, ist ihre Richtigkeit experimentell zu beweisen, und das soll an einigen folgenden Beispielen geschehen.

I. Ein Spiegeleisen hatte als Mittel aus 9 nach 4 verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen, deren grösste Differenz 0,15 Proc. war, 20,09 Proc. Mangan ergeben. Die Lösung von 2 g dieses Eisens wurde heiss in einem Becherglase gefällt und mit dem Niederschlage in einem am Halse, über und unter der Marke in Cubikcentimeter getheilten Masskolben umgegossen. Von dem im Füllglase zurückgebliebenen Flüssigkeitsreste wurde der Mangangehalt besonders bestimmt.

1. Analyse. Das Volumen der 94° heissen

kleiner Manganrest ergaben 0,0994 g (b), der Flüssigkeitsrest im Füllglase 0,0008 g Mn (c). Die Gesamtmenge gefundenen Mangans ist also  $a + b + c = 0,4021$  g = 20,15 Proc.

Aus der durch partielle Filtration gewonnenen Flüssigkeitsmenge a berechnet sich der Mangangehalt wie folgt:

Die abgemessenen 363,5 cc mit 68° entsprechen laut Tabelle 369,6 cc mit 94°. Einem Mangangehalte von 20 Proc. in einem Spiegeleisen entsprechen nach weiterem Abzug von etwa 6 Proc. für anderweitige Bestandtheile 74 Proc. Eisen. Der Eisenniederschlag aus 2 g Substanz hat also ein Volumen von 1 cc; das Flüssigkeitsquantum war also nicht 492,5 cc, sondern nur 491,5 cc, in welchen sich aus a die Manganmenge =  $0,3019 \times \frac{491,5}{369,6} = 0,4016$  g berechnet. Hierzu die Menge c gerechnet, erhalten wir  $0,4022$  g = 20,11 Proc. Mn.

2. Analyse. Volumen nach der Füllung 491,5 cc oder nach Abzug für 1 cc Eisenniederschlag (basisches Eisenchlorid durch Neutralisation mit Ammoniumcarbonat) = 490,5 cc bei 90°; abgemessen wurden (a) 377,0 cc bei 75°, bez. bei weiterem Erkalten bis 65° 374,5 cc; aus beiden Messungen berechnet sich das auf 90° reducire Volumen übereinstimmend = 380,6 cc. — Es ergab a: 0,3112 g; b: 0,0908 g; c: 0,0017 g Mn., also  $a + b + c = 0,4037$  g = 20,18 Proc. Mn.

Aus a berechnet sich die Manganmenge = 0,4008 g, zuzüglich c = 0,4025 g = 20,12 Proc. Mn.

3. Analyse. Nachdem bei gewöhnlicher Temperatur das Eisen als basisches Sulfat gefällt war, wurde auf 500 cc verdünnt: das Volumen der Lösung allein war also 499 cc; davon ergaben 375 cc 0,3014 g Mn., entsprechend 20,05 Proc. Mn.

II. Angewandt wurden 50 cc Eisenchloridlösung mit 1,497 g Eisen und 50 cc Manganchloridlösung, in welcher durch doppelte Analyse der Mangangehalt mit absoluter Übereinstimmung = 0,6666 g bestimmt war. Das Volumen der 86° heissen Lö-

sung, inbegriffen des zum Nachspülen des Fällglasses verwandten fast siedenden Wassers, + Niederschlag (basisches Eisensulfat) = 500 cc; davon ab 1 cc für den Niederschlag bleiben 499 cc Lösung. Abgemessen wurden 376,5 cc mit 75°, entsprechend 379 cc mit 86°. Diese sollten enthalten 0,4064 g Mn. Gefunden wurden 0,4088 g.

Aus diesen Beispielen ergibt sich, dass die partielle Filtration selbst bei heißen Flüssigkeiten durchaus zulässig ist, nur muss in letzterem Falle auf die Temperaturdifferenz gebührend Rücksicht genommen werden. Unter Vernachlässigung der Correction hätte sich der Mangangehalt z. B. aus a der Analyse 2 bei der ersten Messung = 20,36 Proc., bei der zweiten Messung = 20,50 Proc. statt 20,18 Proc. ergeben.

Bei Filtrationen durch ein gutes Faltenfilter wird man sich indessen der Regel nach auf die Annahme einer ziemlich gleichbleibenden Temperaturabnahme beschränken können.

F. C. G. Müller (Stahleisen 6 S. 101) benutzt Kolben, welche über und unter der Hauptmarke getheilt sind, und zwar ist der zur Aufnahme der Fällung dienende Kolben, dessen Hauptmarke z. B. bei 500 cc liegt, in ganze cc getheilt, während der andere, welcher zum Abmessen von  $\frac{3}{4}$  der Flüssigkeit dient, in Rücksicht auf eine Abkühlung von 90° auf 80° und ein Volumen des Niederschlages von 1 cc, die Hauptmarke bei 371 cc hat und über und unter dieser in 0,75 cc getheilt ist. Man hat also nur darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nach dem Auffüllen und nach dem Abmessen an demselben Theilstriche über oder unter der Hauptmarke steht, um  $\frac{3}{4}$  der Flüssigkeitsmenge zu erhalten.

#### Fällung durch essigsaurer Alkalien („Acetatmethode“).

Lange Zeit galt diese Methode der Trennung von Eisen und Mangan als durchaus zuverlässig, bis zuerst von Eggertz und später von Stöckmann (Z. anal. 16 S. 174) unter Anführung einer grösseren Anzahl von Belegen ihre Vorzüglichkeit in Zweifel gestellt wurde. Stöckmann fand, dass bei nur einmaliger Fällung bis über 1 Proc. Mangan im Eisenniederschlage unauswaschbar zurückbleiben, und dass man diese Manganmenge nur durch nochmaliges

Ferromangan 1		2	3	
Einwaage	0,5 g	0,5 g	0,5 g	
Unreines Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1. Fällung	0,3503 g	= 50,46 Proc. M.	0,3657 g	= 52,68 Proc. M.
darin				
SiO <sub>2</sub>	0,0012	0,0013	0,0012	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010	0,0008	0,0013	
CoO + NiO	0,0008	0,0005	0,0011	
CuO	0	0	0	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,3473 -	= 50,02 Proc. M.	0,3631 -	= 52,31 Proc. M.
			0,3697 -	= 53,26 Proc. M.

Lösen des Niederschlages und wiederholte Fällung gewinnen kann. Diese Mittheilung fand Widerspruch und Bestätigung. — Aber schon einige Jahre früher hatte Kessler (das. 11 S. 258) die Bedingungen kennen gelehrt, unter welchen eine Trennung durch einmalige Fällung gelingt, beziehentlich der Fehler auf ein sehr geringes Mass vermindert wird. Das Geheimniß liegt in der möglichsten Beschränkung der Bildung von essigsaurer Manganoxydul, weil dieses Salz grosse Neigung zur Zerlegung in Säure und Basis oder basische Verbindung hat. Um eine scharfe Trennung zu erzielen, neutralisiere man daher die manganhaltige Eisenlösung möglichst genau mit einem Alkalicarbonat, füge nur wenig essigsaurer Alkali und etwas Essigsäure hinzu und koch rasch auf, erhalte aber nicht längere Zeit im Sieden. Nach Kessler genügt auf 1 g Eisen, wenn dessen Lösung annähernd genau neutralisiert ist, 1 g krystallisiertes Natriumacetat und 1 g freie Essigsäure, um sowohl eine vollständige Fällung des Eisens wie Trennung von Mangan zu erzielen. An Stelle der Natriumsalze sind jetzt wohl ausschliesslich die Ammoniumsalze getreten. Bei Anwendung von Ammoniumacetat genügt auf 1 g Eisen 0,75 g käuflichen Salzes vollauf; die darin enthaltene freie Essigsäure macht einen besonderen Zusatz an letzterer vollständig überflüssig. Der Niederschlag von basischem Acetat wird nach mehrmaligem Auswaschen mit reinem Wasser auf dem Filter ausserordentlich schleimig, lässt weitere Waschwasser nur schlecht durch und erleidet oft auch zuletzt eine theilweise Zerlegung unter Bildung eines löslichen Eisensalzes. Sehr gemildert werden diese Übelstände und letzterer ganz gehoben, wenn man dem heißen Waschwasser zeitweilig einige Tropfen Ammoniumacetat hinzufügt.

Dass es in der That gelingt, in dieser Weise alles Mangan bis auf sehr kleine Mengen in Lösung zu halten, beweisen die folgenden Analysen, bei welchen der erste Niederschlag, nachdem er bis zum vollständigen Aufhören der Chlorreaction ausgewaschen war, wieder gelöst, die Lösung in gleicher Weise gefällt und aus den getrennt gehaltenen Filtraten das Mangan durch Brom und Ammoniak gefällt wurde.

Ferromangan 4		5	Thomaseisen
Einwaage	0,5 g	0,5 g	1 g
Unreines $Mn_3O_4$ 1. Fällung	0,5483 g	= 78,98 Proc. M.	0,0301 g = 2,17 Proc. M.
darin			
$SiO_2$	0,0014	0,0023	0,0011
$Fe_2O_3$	0,0011	0,0012	0,0006
$CoO + NiO$	0,0026	0,0010	0,0011
$CuO$	0	0	0
$Mn_3O_4$	0,5432 -	= 78,25 Proc. M.	0,0272 - = 1,96 Proc. M.
Ferromangan 1		2	3
Unreines $Mn_3O_4$ 2. Fällung	0,0008	0,0010	0,0011
darin			
$Mn_3O_4$ *)	0,0005 g	= 0,07 Proc. M.	0,0005 g = 0,017 Proc. M.
$Fe_2O_3$	0,0003	0,0005	0,0007
Ferromangan 4		5	Thomaseisen
Unreines $Mn_3O_4$ 2. Fällung	0,0011	0,0011	0,0036
darin			
$Mn_3O_4$	0,0006 g	= 0,08 Proc. M.	0,0004 g = 0,06 Proc. M.
$Fe_2O_3$	0,0005	0,0007	0,0034

\*) Durch Titriren mit sehr verdünnter Lösung von  $KMnO_4$  bestimmt.

Trotz der genauen, bis zur eben beginnenden Trübung fortgesetzten Neutralisation und trotz der geringen Menge freier Essigsäure, von welcher ein besonderer Zusatz nicht gemacht war, bewirkten diese doch noch, dass etwas Eisen gelöst blieb. Die Menge des gelösten Eisens steigt mit der Menge freier Essigsäure, wie die 2. Fällung des Thomaseisens, bei welcher der Neutralisationspunkt weniger genau getroffen war, beweist, und wie auch später anzuführende Untersuchungen noch mehrfach bestätigen werden.

Es dürfte hier der Platz sein, um auf die eigenartige Form, welche F. C. G. Müller der Methode, speciell zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen und Ferromanganen gegeben hat, aufmerksam zu machen.

Er löst 1,92 g der Substanz in 16 cc 25 proc. Salzsäure (spec. Gew. 1,12) und 5 cc 30 proc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2), neutralisiert mit kohlensaurem Ammoniak bis zu einem bleibenden Niederschlage, den er mit etwa 10 Tropfen Salzsäure wieder löst, fügt Ammoniumacetat (etwa 5 cc einer d. h. durch Neutralisation von Eisessig mit Ammoniak, 0,96 spec. Gew., erhaltenen Lösung) und 1 cc Eisessig hinzu, verdünnt auf annähernd 500 cc und erhitzt zum Kochen. Jetzt wendet er partielle Filtration an, wie dieselbe bereits beschrieben ist. In genau  $\frac{3}{4}$  der filtrirten Flüssigkeitsmenge bestimmt er das Mangan als Oxyduloxid, von welchem nunmehr jedes Decigramm einem Procante Mangan entspricht. Bei Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd ermöglicht Müller in dieser Weise eine um höchstens  $\pm 0,1$  Proc. von der Wirklichkeit abweichende gewichtsanalytische Manganbestimmung in der kurzen Zeit von  $\frac{3}{4}$  Stunden.

Die Eigenthümlichkeit der Methode liegt in der Compensation von zum Theil einander entgegenwirkenden Fehlerquellen.

Vergleicht man Müller's Neutralisationsverfahren mit dem oben von mir angegebenen, so wird man finden, dass er eine, viel mehr freie Essigsäure enthaltende Lösung durch Kochen fällt. Gelingt es schon durch sehr genaue Neutralisation nicht, die Manganlösung absolut eisenfrei zu erhalten, so ist, wie auch Müller's Beleganalysen zeigen, bei seiner Methode die gelöste Eisenmenge grösser: die Menge des Manganoxyduloxides wird also durch eine nicht unbeträchtliche Eisenoxydmenge vermehrt. Diesem Plus wirkt nun ein höchst merkwürdiges Minus entgegen, dadurch hervorgerufen, dass die abgemessenen drei Vierttheile nicht 75 Proc. der ganzen Manganmenge, sondern stets weniger enthalten, nämlich bei Müller's Beleganalysen 73,43 — 73,82 — 73,36 — 74,16 — 73,45 — 73,98 %. Dieses Minus ist nicht etwa durch Mangan verursacht, welches beim Kochen durch Dissociation unlöslich geworden ist. Denn nach Müller's Versuchen lassen sich die nach seiner Methode erhaltenen basischen Eisenacetate vollkommen frei von Mangan auswaschen. Ebenso wenig kann es durch die wenigen Tropfen der beim Umgießen ohne Nachwaschen im Fällglase zurückgebliebenen Manganlösung erklärt werden: Diese Menge musste, um ein Fehlen von 1 Proc. des gesammten Mangangehaltes zu veranlassen, 5 cc betragen und ist von Müller überhaupt nicht berücksichtigt worden. Bei meinen unten angeführten Controle-Analysen ist das durch Nachspülen geschehen, ohne dass am Resultate etwas geändert worden wäre. Eine richtige Erklärung für diese vielfach belegte Thatsache fehlt noch.

Diese beiden Fehler, die durch das beim Manganoxyduloxyd zu findende Eisenoxyd, dem auch stets mehr oder weniger Kiesel-säure beigemischt ist, und durch den Mangan-verlust verursacht sind, also im entgegen-gesetzten Sinne wirken, heben einander, da keiner sehr gross ist, fast mathematisch genau auf.

Müller niedergelegten Analysen, folgende von mir ausgeführte Untersuchungen, bei welchen a) die in den abgemessenen Drei viertheilen, b) die im Filtratreste und nach 3 maligem Auswaschen im Waschwasser enthaltenen, c) die jetzt noch beim Eisen zurückgebliebenen Mengen Manganoxyduloxyd bezeichnen:

1. Spiegeleisen. Einwaage 1,92 g

	a.	b.	c.	
Roh- $Mn_3O_4$ darin	0,2253 g	0,0076 g	—	Gehalt nach Müller 11,26 — 0,2 = 11,06 Proc. M.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0017 -	Spur -	—	Reines $Mn_3O_4$ a + b + c ergibt 11,22 - -
Si O <sub>2</sub>	0,0031 -	0,0025 -	—	— a — 10,97 - -
NiO + CoO	0,0009 -			
Reines $Mn_3O_4$	{ Differenz bestimmt 0,2190 -	0,0743 -	0,0059 g	Mn in der abgemessenen $\frac{3}{4}$ Flüssigkeit 73,22 Proc. statt 75 Proc.

2. Spiegeleisen. Einwaage 1,92 g

	a.	b.	c.	
Roh- $Mn_3O_4$ darin	0,3912 g	0,1304 g	0,0049 g	Gehalt nach Müller 19,61 — 0,24 = 19,37 Proc.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0024 -	0,0025 -	0,0008 -	Reines $Mn_3O_4$ a + b + c — 19,27 -
Si O <sub>2</sub>	0,0025 -			— a — 19,17 -
CuO	0,0003 -			
NiO	0,0019 -	0,0030 -	0,0003 -	Mn in der abgemessenen $\frac{3}{4}$ Flüssigkeit 73,03 Proc. statt 75 Proc.
CoO	0,0008 -			
Reines $Mn_3O_4$	{ Differenz bestimmt 0,3833 -	0,1249 -	0,0038 -	
		0,3835 -	0,1266 -	0,0036 -

3. Strahliges Eisen. Einwaage 0,96 g

	a.	b.	c.	
Roh- $Mn_3O_4$ darin	0,0957 g	0,0315 g	—	Gehalt nach Müller 9,57 — 0,2 = 9,37 Proc. M.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Si O <sub>2</sub>	0,0018 -	0,0004 -	—	Reines $Mn_3O_4$ a + b + c = 9,36 - -
CoO + NiO	0,0012 -	0,0004 -	—	— a — = 9,22 - -
Reines $Mn_3O_4$	{ Differenz bestimmt 0,0927 -	0,0307 -	—	Mn in der abgemessenen $\frac{3}{4}$ Flüssigkeit 73,03 Proc. statt 75 Proc.
		0,0927 -	0,0304 -	0,0024 g

4. Dasselbe Eisen. Einwaage 1,92 g. Diese Probe war sehr genau neutralisiert.

	a.	b.	c.	
Roh- $Mn_3O_4$ darin	0,1902 g	0,0670 g	0,0037 g	Gehalt nach Müller 9,51 — 0,2 = 9,31 Proc. M.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0005 -	0,0021 -	0,0005 -	Reines $Mn_3O_4$ a + b + c = 9,42 - -
Si O <sub>2</sub>	0,0010 -			— a — = 9,34 - -
CuO	0,0008 -			
NiO	0,0008 -	0,0013 -	Spur	Mn in der abgemessenen $\frac{3}{4}$ Flüssigkeit 74,36 Proc. statt 75 Proc.
CoO	0,0004 -			
Reines $Mn_3O_4$	{ Differenz bestimmt 0,1869 -	0,0666 -	0,0028 -	

Eine dritte Fehlerquelle liegt nun ferner in einem nie fehlenden Nickel- und Kobalt gehalte des Manganoxyduloxides. — Dieser ist, wenigstens bei Siegerländer Spiegeleisen, so constant, dass ein conventioneller Abzug, welcher nach Müller für 10 proc. Spiegel-eisen 0,2 Proc., für 20 proc. 0,24 Proc. beträgt, das Schlussresultat nicht merklich ändert.

Dass in der That die Methode durchaus zufriedenstellende Resultate gibt, vorausgesetzt, dass man sich eine bestimmte Art zu arbeiten gewöhnt hat, beweisen ausser den zahlreichen an angegebener Stelle von

Bei den Analysen No. 1 und 2 war nach Müller's Angabe, bei den No. 3 und 4 dagegen genauer neutralisiert und bei ihnen auch der Zusatz von freier Essigsäure unterlassen; bei jenen war in Folge dessen die gelöste Eisenmenge grösser als bei diesen.

Die Versuche der Trennung der Eisenoxydgruppe — Thonerde wird mit dem Eisenoxyde vollständig als basisches Acetat gefällt — von den Monoxyden nach der Acetatmethode ergaben folgende Resultate.

Kalk. Es ist bekannt, dass phosphorsaurer Kalk in schwacher Essigsäure in der

Kälte zwar löslich ist, beim Erwärmen aber theilweise gefällt wird. Wenn nun auch Eisenerze und Eisen stets genügende Mengen Eisenoxyd enthalten, um für sich alle Phosphorsäure binden zu können, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich bei erheblichen Kalkmengen auch Kalkphosphat bilden kann und bei der heissen Acetatlösung unlöslich wird.

Zur Anwendung kamen 10 cc einer Lösung von Eisenchlorid, welche mit Ammoniak gefällt 0,6069 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$  ergab und in welcher  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0017$  g bestimmt war. Ferner 25 cc einer Lösung von Chlorcalcium, welche 0,1803 und 0,1805 g CaO, im Mittel 0,1804 g entsprach. Nach Acetatlösung wurden gefunden: 0,6087  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$  und 0,1792 CaO.

Nach Zusatz von 0,030 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  (als Natriumphosphat zu der gleichen Eisenlösung und bei Anwendung von Chlorcalciumlösung, welche 0,1742 und 0,1740 g CaO ergeben hatte, wurden 0,1744 g CaO gefunden.

Die Trennungsmethode ist also genau und wird durch einen ziemlich beträchtlichen Phosphorsäuregehalt nicht beeinflusst.

Magnesia und Baryt werden durch Acetatlösung vollständig von der Eisengruppe getrennt. Als Belege dienen folgende Versuche.

Angewandt: Eisenchloridlösung mit 0,6069 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (einschl. 0,0017  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und Chlormagnesium mit 0,0379 g MgO. Gefunden: 0,0380 g MgO.  
- Eisenchloridlösung wie vorher: Chlorbaryumlösung mit 0,0851 g BaO; gefunden 0,0855 g BaO.  
- Eisenchloridlösung wie vorher: Chlorbaryumlösung mit 0,0093 g BaO; gefunden 0,0093 g BaO.

Kobalt und Nickel. Angewandt wurde eine 2 g Eisen enthaltende Eisenchloridlösung und eine Lösung von Kobalt- und Nickelchlorür mit 0,0092 g Ni + Co, wovon etwa  $\frac{1}{5}$  Kobalt war.

1. Die ziemlich genau neutralisierte Lösung gab mit 3 cc einer 75 proc. Ammoniumacetatlösung schon in der Kälte eine Trübung; nach weiterem Zusatz von 3 cc 50 proc. Essigsäure wurde zum Kochen erhitzt und partiell filtrirt. In Dreivierteltheilen des Filtrates wurden 0,0070 g Co + Ni, also im ganzen Filtrate 0,0093 g Co + Ni bestimmt.

2. Die sehr genau neutralisierte Lösung ohne Zusatz freier Essigsäure ebenso behandelt ergab in Dreivierteltheilen des Filtrates ebenfalls 0,0070 g; im Ganzen 0,0093 g Co + Ni.

Kleine Kobalt- und Nickelmengen lassen sich also von grossen Eisenmengen mit vollkommener Sicherheit durch Acetatlösung trennen. Zu ihrer Bestimmung ist es jedoch erforderlich, dass sie vor etwaiger Mangansfällung als Sulfür abgeschieden und nicht in dem durch Brom und Ammoniak abgeschie-

denen Mangansperoxyde bestimmt werden, weil in diesem Falle Ammoniak und Chlorammonium lösend wirken würden. In der oben angeführten Analyse Ferromangan No. 3 wurden in 0,5 g Substanz nur 0,0011 NiO + CoO entsprechend 0,172 Proc. Co + Ni bestimmt. In derselben Probe wurden bei Anwendung von je 5 g Substanz 0,308 und 0,312 Proc. Co + Ni bestimmt, nachdem das Filtrat vom Eisenniederschlage mit Schwefelammonium gefällt und mit Essigsäure angesäuert worden war.

Kupfer wird zum grossen Theile mit der Eisengruppe gefällt, und zwar in um so höherem Masse, je weniger freie Essigsäure in der Lösung ist.

1. Angewandt: Eisenchloridlösung mit 2 g Eisen, Kupferchloridlösung mit 0,0217 g Kupfer. Nach annähernd genauer Neutralisation, Zusatz von 3 cc Ammoniumacetat und 3 cc 50 proc. Essigsäure wurden in Dreivierteltheilen der durch Kochen gefällten Flüssigkeit 0,0124 g, im Ganzen also nur 0,0179 g Kupfer gefunden.

2. Die gleiche Lösung sehr genau neutralisiert und ohne Zusatz freier Essigsäure gefällt ergab in Dreivierteltheilen der Flüssigkeit 0,0073 g; im Ganzen also nur 0,0097 g Kupfer.

Zink verhält sich ähnlich wie Kupfer, jedoch mit dem Unterschiede, dass es gelingt durch freie Essigsäure kleine Mengen fast vollständig in Lösung zu halten.

1. Eisenchloridlösung mit annähernd 1 g Eisen und Zinkchloridlösung mit 0,0162 g Zink genau neutralisiert, ohne Zusatz freier Essigsäure mit Ammoniumacetat gefällt und vollständig ausgewaschen ergaben 0,0108 g Zink.

2. Eisenchloridlösung mit 2 g Eisen und Zinkchloridlösung mit 0,0162 g Zink nach Zusatz von 3 cc 50 proc. Essigsäure gefällt, ergaben in Dreivierteltheilen der Flüssigkeit 0,0118 g, im Ganzen also 0,0157 g Zink.

3. Es wurde versucht, bei Anwendung von 1 g Eisen als Eisenchlorid und 0,0162 g Zink als Chlorzink letzteres in der Art zu bestimmen, dass der genau neutralisierten und ohne Essigsäurezusatz gefällten Probe 10 cc = etwa 2,5 g Chlorammonium und Ammoniak in deutlich bemerkbarem Überschusse hinzugefügt wurde. Nach vollständigem Auswaschen wurden jedoch nur 0,0088 g Zink erhalten.

Fällung der durch kohlensaures Ammoniak neutralisierten Lösung durch Kochen (Carbonatmethode).

Neutralisiert man eine von Sulfaten freie Lösung von Sesquioxiden des Eisens und Aluminiums und von Monoxyden durch kohlensaures Ammoniak so weit, dass sie zwar nicht mehr durchsichtig klar erscheint, in ihr aber ein deutlicher Niederschlag noch nicht erkennbar ist, und erhitzt zum Sieden, so scheiden sich die Sesquioxide als basische

Chloride im Allgemeinen frei von Monoxyden aus. Die Gegenwart von Sulfaten wirkt bei dieser Methode dadurch störend, dass sich schon, wenn die Lösung noch sehr stark sauer reagirt und an eine vollständige Fällung durch Kochen noch nicht zu denken ist, basisches Eisensulfat ausscheidet und so der richtige Neutralisationspunkt nicht zu erkennen ist.

Der Niederschlag der Eisenoxydgruppe lässt sich anfangs wohl leicht filtriren und auswaschen. Bei Fortsetzung des Auswaschens, auch mit heissem Wasser, erleidet er aber eine Zersetzung, und das Filtrat wird von gelösten Eisensalzen gelb gefärbt. — Man beugt diesem Übelstande vor, wenn man dem Waschwasser Salmiak hinzufügt. — Leichter wird das Auswaschen, wenn man nach vollständigem Wegkochen der Kohlensäure sehr geringe Mengen Ammoniak hinzufügt, in dieser Weise die basischen Chloride in Hydroxyde überführt, ohne jedoch die Lösung deutlich ammoniakalisch zu machen, und nun nochmals aufkocht. Bei den folgenden Versuchen wurde partielle Filtration angewandt:

1. 50 cc  $MnCl_2$  + 30 cc  $Fe_2Cl_6$  mit 0,2137 g Mn und 0,38 g Fe wurden nach Verdünnen auf etwa 350 cc, Neutralisation, nochmaliges Aufkochen nach Zusatz weniger Tropfen verdünnten Ammoniaks, so dass ein Geruch danach kaum zu erkennen war, und nach vollständigem Erkalten auf 500 cc verdünnt: in 250 cc waren enthalten: 0,1052 g Mn (statt 0,1068 g) und nur Spuren Eisen.

2. 50 cc  $MnCl_2$  + 60 cc  $Fe_2Cl_6$  mit 0,2145 g Mn und 0,76 g Fe wurden in gleicher Weise behandelt: in 250 cc Filtrat waren 0,1061 g Mn (statt 0,1072 g) und 0,0007 g  $Fe_2O_3$ .

Beide Versuche ergaben also über 1 mg Mangan zu wenig.

3. Von dem bei den früheren Versuchen benutzten Spiegeleisen mit 20,09 Proc. Mn wurden 2 g eingewogen. Nach genauer Neutralisation wurde aufgekocht, ein weiterer Zusatz von Ammoniak aber unterlassen. Nach Ubergießen in den Masskolben, wobei 0,0017 g Mn im Fällglase zurückblieben, war das Volumen 491,5 cc, die Temperatur 89,5°: davon wurden 377,0 cc bei 75° entsprechend 380,6 cc bei 89,5° abgemessen (a); nach Auflängen des Filtratrestes wurde begonnen mit heissem Wasser auszuwaschen; es trat aber so rasch ein Wiederauflösen des Niederschlags ein, dass davon Abstand genommen, statt dessen Alles wieder in Salzsäure gelöst und das Mangan massanalytisch bestimmt wurde (b). Es ergab nun: a: 0,3112 g; b: 0,0908 g; c: 0,0017 g; die gesamte gefundene Manganmenge war also = 0,4037 g = 20,18 Proc. In dem Theile a wurden 0,0022 g Eisen bestimmt.

Die Trennung von Eisen und Mangan nach dieser Methode liefert also noch ge-

nügende Resultate; man hat sich aber zu vergegenwärtigen, dass bei Zusatz von Ammoniak nach der Fällung etwas zu wenig Mangan gefunden, dass dagegen ohne Ammoniakzusatz geringe Mengen Eisen gelöst bleiben, und dass die letztere Abänderung der Methode nur unter Anwendung heißer Filtration empfehlenswerth ist.

#### Kupfer:

1. Bei der letzt angeführten Analyse No. 3 war vor der Manganfällung aus a das Kupfer abgeschieden und mit 0,0033 g = 0,253 Proc. bestimmt. Dasselbe Eisen hatte, nach der Sulfatmethode (s. folgenden Abschnitt) untersucht, 0,257 Proc. Kupfer ergeben.

2. Ferner wurden eine 2 g Eisen enthaltende Eisenchloridlösung nach Zusatz von 0,0217 g Kupfer als Chlorid in der Weise behandelt, dass nach geschehener Fällung Ammoniak (3 Tropfen) hinzugefügt, nochmals aufgekocht und partiell filtrirt wurde: in Dreiviertheilen der Flüssigkeit wurde 0,0150 g, im Ganzen also 0,0200 g Kupfer gefunden.

Während also der Versuch 1 ein sehr ge- naues Resultat gab, womit auch Ledebur's<sup>3)</sup> Versuch, der bei der Trennung von 1 g Eisen und 0,036 g Kupferoxyd nach dieser Methode 0,0355 g Kupferoxyd wieder erhielt, übereinstimmt, ergab der Versuch 2 wohl in Folge des Ammoniakzusatzes und Bildung eines basischen Salzes ein Minus von 0,0017 g Kupfer.

#### Kobalt und Nickel:

2 g Eisen und 0,0092 g Kobalt und Nickel in der gleichen Weise wie bei dem Kupferver- such 2 also mit Hinzufügung von 3 Tropfen Ammoniak getrennt, gaben in Dreiviertheilen der Flüssigkeit 0,0068, also im Ganzen 0,0091 g Kobalt + Nickel. Das Resultat ist also vollkommen befriedigend.

Zink wurde ebenfalls nach der letzten Methode in gleicher Menge wiedergefunden, nämlich bei Trennung von 0,0157 g Zink und 2 g Eisen, in Dreiviertheilen der Flüssigkeit 0,0120, im Ganzen also 0,0160 g.

Bei der Trennung der Eisengruppe von den alkalischen Erden, namentlich Baryt und Kalk ist nach der Fällung so lange zu kochen, bis sicher alle Kohlensäure entfernt ist und alsdann unbedenklich ein weiterer kleiner Ammoniakzusatz zu machen; der Eisenniederschlag lässt sich nun leicht vollständig auswaschen. Hat man zu viel Ammoniak hinzugefügt, so dass sich dessen Geruch bemerkbar macht, ist bis zum Verschwinden desselben zu kochen.

Die folgenden Versuche zeigen, auf welche Genauigkeiten man zu rechnen hat:

<sup>3)</sup> Post chem. techn. Analyse S. 199.

Baryt:	Angewandt	0,0851 g Ba O	und	0,6069 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	erhalten:	0,0843 g Ba O.
	-	0,0093	-	0,6069	-	0,0088
Kalk:	-	0,1803	-	Ca O	-	0,1791
	-	0,1267	-	-	0,7555	-
	-	0,1271	-	-	0,8725	und 0,1179 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; erhalten:
Magnesia:	-	0,0378	-	Mg O	-	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	-	0,0378	-	-	0,7555	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und 0,1179 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; erhalten:
	-	0,0388	-	-	0,8725	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

Die Resultate sind also von befriedigender Genauigkeit.

Es bleibt noch zu bemerken übrig, dass durch die Carbonatmethode alle Thonerde gefällt wird, auch in dem Falle, dass man nach geschehener Fällung kein Ammoniak hinzugefügt hat.

#### Fällung durch Alkalisulfate (Sulfatmethode).

Kessler (Z. anal. 11 S. 258; 18 S. 3) fand, dass aus einer genau neutralisierten Lösung von Eisenchlorid und Manganchlorür durch Alkalisulfat das Eisen als basisches Sulfat völlig frei von Mangan abgeschieden wird. Leicht geschieht es, dass kleine Eisenmengen der Fällung sich entziehen; ferner bleibt Thonerde zum grossen Theile gelöst; Mangan, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink werden nicht gefällt, und dadurch empfiehlt sich die Methode zur Analyse des Eisens, der Schwefelkiesabbrände und überhaupt für alle Fälle, in denen man diese Metalle neben sehr grossen Eisenmengen bestimmen will, als besonders bequem, weil sie bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen ist. Zum Neutralisiren und Fällen lassen sich auch Ammoniumsalze verwenden.

Kessler schildert sein Verfahren umständlicher als nötig; das ist wohl der Grund, weshalb es sich einer häufigeren Anwendung entzogen hat. In Wirklichkeit ist es höchst einfach. Bei Gegenwart grosser Mengen freier Säure stumpft man diese zum grössten Theile mit Ammoniak ab und vollendet die Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak, dieses zuletzt aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre tropfenweise unter Umrühren hinzufügend, bis zur soeben beginnenden Trübung; selbst wenn sich ein kleiner Niederschlag abgeschieden hat, die Lösung aber doch noch die tiefbraune Färbung von basischem Eisenchlorid hat und deutlich, wenn auch schwach sauer reagirt, ist ein Ausfallen von Monoxyden nicht zu befürchten. Auf Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak — etwa 1 g Salz auf 1 g Eisen — fällt jetzt das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur als basisches Sulfat von brauner Farbe, im Aussehen dem Eisenhydroxyd gleichend. Eine helle Farbe deutet auf ungenaue Neutralisation und lässt erhebliche

Mengen Eisen in der Lösung erwarten. Der Niederschlag ist sehr voluminös und lässt sich Anfangs nicht besonders gut filtriren, nach mehrmaligem Wasseraufgusse aber nicht schwerer als andere so voluminöse Verbindungen auswaschen. Seine vollständige Unzersetbarkeit beim Auswaschen ist ein Vorteil der Methode im Vergleiche zur Acetat- und Carbonat-Fällung. Mit Vortheil lässt sich die Methode häufig mit der Acetatmethode vereinigen, da man nach der Sulfatfällung nur weniger Tropfen essigsauren Ammoniaks zur vollständigen Fällung des Eisens und jetzt auch des Aluminiums durch Kochen bedarf. Der partiellen Filtration stehen keinerlei Bedenken entgegen.

#### Belege:

1. 50 cc Mn Cl<sub>2</sub> + 30 cc Fe<sub>2</sub> Cl<sub>6</sub> enthielten 0,2137 g Mn und 0,38 g Fe. In beschriebener Weise gefällt und nach Auffüllen auf 500 cc wurde in 250 cc erhalten: 0,1067 g Mn statt 0,1068 g. Im Manganiesschlage wurden 0,0030 g Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> gefunden.

2. 50 cc Mn Cl<sub>2</sub> + 60 cc Fe<sub>2</sub> Cl<sub>6</sub> mit 0,2145 g Mn und 0,76 g Fe wurden nach der Fällung zu 500 cc verdünnt: in 250 cc wurden 0,1063 g Mn statt 0,1072 g und 0,0003 g Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> bestimmt. Bei diesem Versuche war die Neutralisation bis zur Bildung eines nicht unbedeutlichen Niederschlags fortgesetzt.

3. Spiegeleisen mit 20,99 Proc. Mn: 2 g, ohne Abscheidung neutralisiert und auf 500 cc verdünnt, ergaben in 375 cc: 0,3014 g = 20,05 Proc. Mn unter Berücksichtigung des Niederschlagsvolumens = 1 cc, und 20,09 Proc. ohne Berücksichtigung dieses Volumens; ferner 0,0038 g Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> und 0,0047 g Cu O = 0,257 Proc. Cu, statt, wie durch Fällung vor Abscheidung des Eisens gefunden, 0,220 Proc.

4. Von demselben Spiegeleisen wurden wieder 2 g angewandt. Nach der Sulfatfällung und nach Zusatz von 3 Tropfen essigsauren Ammoniaks wurde zum Kochen erhitzt. Volumen = 492,5 cc mit und 0,4915 cc ohne Niederschlag bei 94°. Daraus ergaben 363,5 cc mit 68° = 369,6 cc, mit 94° 0,3019 g Mn; 0,0010 g Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 0,05 Proc. Fe; 0,0042 g Cu O = 0,224 Proc. Cu (a).

Im Reste des Filtrates und im Waschwasser wurden 0,0955 g Mn (b), im nochmals gelösten Niederschlage 0,0039 g (c), sowie in der im Fällglase zurückgebliebenen kleinen Flüssigkeitsmenge 0,0008 g (d) gefunden.

a + b + c + d ergibt 0,4021 g = 20,15 Proc. Mn. Aus a allein, nur unter Zuziehung von d berechnet sich der Mangangehalt = 20,11 Proc.

5. Spiegeliges Eisen mit 6,03 Proc. Mangan als Mittel von 4 Analysen nach 2 verschiedenen Methoden. — Die Lösung von 2 g, möglichst

genau ohne Bildung eines Niederschlages neutralisiert, wurde auf 500 cc verdünnt; davon enthielten 375 cc 0,0895 g = 5,97 Proc. Mn; 0,0038 g = 0,26 Proc. Fe; 0,0048 g = 0,32 Proc. Cu.

6. 10 g desselben Eisens. Die Lösung wurde bis zur Bildung eines Niederschlages neutralisiert, der mit 4 Tropfen Salzsäure gelöst wurde, und auf 2 l verdünnt, von welchen 1500 cc enthielten: 0,4523 g = 6,03 Proc. Mn; 0,0039 g = 0,05 Proc. Fe; 0,0268 g = 0,357 Proc. Cu. Dieser Versuch wurde ausgeführt, um zu zeigen, dass auch ausnehmend grosse Eisenmengen ohne Einfluss auf das Resultat sind.

Der Kupfergehalt war in dem zu No. 5 und 6 benutzten Eisen nach der sonst üblichen Methode = 0,409 Proc. bestimmt.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der Methode behufs Trennung des Eisens von kleinen Mengen Kupfer, Kobalt, Nickel und Zink wurden noch folgende Versuche ausgeführt:

Kupfer: Angewandt 2 g Eisen als Chlorid und 0,0217 g Kupfer als Chlorid. Gefunden in Dreiviertheilen Flüssigkeit 0,0162 g Kupfer, auf das Ganze berechnet 0,0216 g. — Weitere Belege für die Genauigkeit der Trennung von Eisen und Kupfer geben die oben mitgetheilten Analysen No. 3—6.

Nickel: Angewandt 3,8 g Eisen als Chlorid und 0,0100 Nickel als Chlorür. Gefunden wurde in der Hälfte der Flüssigkeit 0,0047 g, im Ganzen also 0,0094 g Nickel.

Nickel + Kobalt. 1. Angewandt 2 g Eisen als Chlorid und 0,0092 g Kobalt + Nickel als Chlorür. Gefunden wurden in Dreiviertheilen der Flüssigkeit 0,0066 und 0,0070, im Ganzen also 0,0088 und 0,0093 g Kobalt + Nickel.

2. Die Analyse eines caledonischen Kobalterzes mit 38 Proc. Eisenoxyd und Thonerde hatte nach Ammoniak- und 2 Mal wiederholter Carbonat-Fällung 3,74 Proc. Ni + Co ergeben. In demselben Erze wurden durch 1 malige combinirte Sulfat- und Acetat-Fällung 3,82 Proc. Ni + Co gefunden: von beiden Metallen war der Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag vollkommen frei.

Zink: Angewandt 2,36 g Klavierseitendraht und 0,0130 g Zink, gefunden wurden in der Hälfte der Flüssigkeit 0,0065 g, im Ganzen 0,0130 g Zink.

Angewandt 0,94 g Eisen als Chlorid und 0,0157 g Zink als Chlorid. Der Eisenniederschlag wurde ausgewaschen und im Filtrate wurde 0,0155 Zink bestimmt.

Thonerde. Zu Beginn der Erörterungen über diese Methode erwähnte ich bereits das von dem Eisen abweichende Verhalten des Aluminiums, welches, zur Bildung unlöslicher basischer Sulfate weniger geneigt, zum grossen Theile in Lösung bleibt. Leider hat es mir nicht gelingen wollen, die für die Methode passenden Bedingungen ausfindig zu machen, welche es ermöglichen, alle Thonerde in Lösung zu halten. Um eine Anschauung von der Menge nicht gefällter Thonerde zu erhalten, trennte ich in be-

schriebener Weise 0,7555 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,1179 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welche beide als Chloride in Lösung waren, verdünnte auf 500 cc und bestimmte in 375 cc die Thonerde = 0,0527 g; wäre alle Thonerde in Lösung geblieben, so hätten 0,0884 g gefunden werden müssen.

#### Fällung durch Natriumbicarbonat.

Professor Fritzsche in Freiberg lehrte s. Zt. die folgende Methode der Trennung von Eisen und Mangan, welche meines Wissens nirgends beschrieben worden ist.

Nach Zusatz von etwa 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu der Eisenchlorid-Manganchlorür-Lösung wird diese mit kohlensaurem Natron vorsichtig neutralisiert. Anfangs kann dieses in fester Form, zuletzt aber nur in recht verdünnter Lösung tropfenweise angewandt werden. — Die Lösung färbt sich alsbald dunkel; dann scheidet sich bei noch sehr stark saurer Reaction ein lehmfarbiger Niederschlag von basischem Eisensulfat aus, schon im Aussehen von dem im vorigen Abschnitte beschriebenen durchaus verschieden. Anfangs kann man kaum bemerken, dass er sich von der Flüssigkeit trennt; je mehr man sich aber dem Neutralisationspunkte durch weiteren Carbonatzusatz unter tüchtigem Umrühren nähert, um so schneller ballt er sich zu Flocken zusammen, und um so schneller wird die Flüssigkeit wenigstens soweit geklärt, dass man eine Färbung derselben und auf erneuten Carbonatzusatz die Bildung neuer Mengen basischen Sulfates erkennen kann.

Recht gut lässt sich der Zusatz des Fällungsmittels nach Massgabe der Lackmuspapier-Reaction reguliren: die Eisenfällung ist vollständig, wenn blaues Lackmuspapier ganz schwach von der in der Flüssigkeit in reicherlicher Menge gelösten Kohlensäure geröthet wird. — Fügt man jetzt nach dem Abklären noch einen Tropfen Natriumcarbonat hinzu, so sieht man einen weissen Niederschlag von Mangancarbonat entstehen, aber bei vorsichtigem Rühren sich sofort wieder lösen. Das basische Eisensulfat lässt sich, namentlich wenn man ihm genügende Zeit zum Abklären gegönnt hat, leicht mit kaltem Wasser auswaschen; heißes Wasser würde eine Abscheidung von Mangancarbonat verursachen. Schneller kommt man natürlich durch partielle Filtration zum Ziel, wenn es sich nur um die Bestimmung des Mangans handelt. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man zu Beginn statt Schwefelsäure ein Alkalisulfat verwenden kann; nur ist in diesem Falle darauf zu achten, dass die Lösung reichliche Mengen Salzsäure enthält, um mög-

lichst viel freie Kohlensäure zu entwickeln. Ferner ist mit nicht zu concentrirten Lösungen zu arbeiten, um nach der Fällung möglichst viel Kohlensäure gelöst zu erhalten.

Dass die Methode zur Trennung des Mangans von Eisen — über das Verhalten des Aluminiums werde ich mich später ausführlicher auslassen — wohl anwendbar ist, beweisen die folgenden Versuche:

1. Eine Eisenchlorid-Manganchlorür-Lösung, 0,38 g Eisen und 0,2137 g Mangan enthaltend, wurde auf etwa 300 cc verdünnt, nach Zusatz von 15 Tropfen Schwefelsäure wie beschrieben neutralisiert und auf 500 cc aufgefüllt: davon ergaben mit Brom und Ammoniak gefällt 250 cc 0,1066 g Mangan, statt der angewandten 0,1068 g. Der Manganniederschlag enthielt 0,0007 g Eisenoxyd.

2. Spiegeleisen mit 20,09 Proc. Mangan wurde in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst. Die nach der Fällung Lackmuspapier schwach röthende Lösung war von organischen Verbindungen gelb gefärbt, gab aber weder mit gelbem noch mit rothem Blutlaugensalz eine Reaction. Gefunden wurden 20,03—20,03—19,96 Proc. Mangan. Die Manganniederschläge erwiesen sich absolut eisenfrei.

3. In einem Ferromangan hatten 6 nach mehreren Methoden ausgeführte Analysen im Mittel 81,28 Proc. Mangan ergeben. Bei Anwendung der beschriebenen Methode ebenfalls auf die schwefel-salpetersaure Lösung wurde genau derselbe Gehalt: 81,28 Proc. Mangan gefunden. Auch in diesem Falle war die Lösung nach der Eisentfällung gelb gefärbt, aber eisenfrei und röthete Lackmuspapier ganz schwach.

Wenn auch in der beschriebenen Weise das Eisen als Sulfat gefällt wurde, so wurde die Trennung desselben von Mangan doch durch Natriumbicarbonat bewirkt, wohl in der Weise, dass sich ein lösliches Mangan-Natrium-Carbonat bildet. Dieses würde unter Abscheidung unlöslichen Mangancarbonates zersetzt werden, wenn man nach der Fällung erhitzten würde.

Ein ganz ähnliches und bei gleicher Sicherheit noch bequemeres Verfahren hat später Särnström (Jahresb. 1881 S. 358) empfohlen: er lässt den Sulfatzusatz gauz weg und neutralisiert von vornherein mit Natriumbicarbonat, das zuletzt ebenfalls tropfenweise hinzugefügt wird. Bei Abwesenheit von Sulfaten arbeitet man insofern angenehmer, als ein Niederschlag von basischem Eisensalz — in diesem Falle also Chlorid — erst dann entsteht, wenn die Lösung fast neutralisiert ist, und somit die Beobachtung erleichtert wird; es genügen jetzt wenige Tropfen Bicarbonat, um einen plötzlich gerinnenden, aus der Lösung schnell und klar sich abscheidenden Niederschlag zu erzeugen. Das Neutralisiren geht ausserordentlich viel schneller, wie z. B. bei der Acetat- oder Carbonat-Methode, weil ein kleiner Überschuss des Fällungsmittels eine Manganab-

scheidung nicht bewirkt; nur darauf hat man zu achten, dass die Flüssigkeit noch ganz schwach sauer reagirt.

Ein Überschuss des Fällungsmittels ist um so weniger bedenklich, je weniger Monocarbonat es enthält. Das gewöhnliche käufliche Salz, selbst das als „purissimum“ bezeichnete, pflegt ziemlich reich daran zu sein und alkalisch zu reagiren. Es ist so-nach empfehlenswerth, wenn auch nicht erforderlich, die Bicarbonatlösung vor ihrer Verwendung mit Kohlensäure zu sättigen. Nach geschehener Fällung kann die Analyse mit partieller Filtration oder mit Filtration und vollständigem Auswaschen fortgesetzt werden. In letzterem Falle ist ausschliesslich kaltes Wasser anzuwenden, welchem dann und wann einige Tropfen Salmiak zugesetzt werden. Durch diesen Zusatz hindert man wie bei der Carbonatmethode sicher eine Zersetzung des basischen Chlorides und das Trübwerden des Filtrates. Anfangs geht das Auswaschen wohl etwas langsam von Statten, aber schon nach dem zweiten Wasseraufgusse bereitet es keine Schwierigkeiten mehr. Vollständig ausgewaschene Niederschläge habe ich auch stets absolut mangenfrei gefunden.

Särnström empfiehlt das Verfahren an der angegebenen Stelle zunächst als Vorbe reitung zur massanalytischen Bestimmung des Mangans durch Permanganat, später (Jahresb. 1884 S. 23) auch zur vollständigen Gewichtsanalyse von Erzen nach einer besonderen Methode, auf welche ich später zurückkommen werde.

Zu ersterem Zwecke, als vorbereitende Arbeit zur Massanalyse, dürfte es an Bequemlichkeit vor der Volhardt'schen Fällung des Eisens durch Zinkoxyd keine Vorteile haben, und eine directe Titirung der Lösung auf Mangan, indem man Permanganat in die Lösung bis zur Rothfärbung einfließen lässt, stösst auf den hindernden Umstand, dass sich trotz der schwach sauer Reaction kein von Manganoxydul freies Mangansuperoxyd ausscheidet, wie Särnström angibt. So erhielt ich statt 0,3333 g Mangan, welcher Gehalt durch wiederholte gewichtsanalytische Bestimmung als Sulfat und volumetrisch nach meiner Methode bestimmt war, nur 0,3252 g Mangan; während des Verlaufes der Titration musste wiederholt Bicarbonat nachgefügt werden, um die frei werdende Salzsäure zu neutralisieren; nur so gelang es, das gefällte Mangansuperoxyd, welches ohne Bicarbonat in der sauren Lösung 24 Stunden lang gleichmässig suspendirt geblieben war, zum Abklären zu bringen. Bei Eisenanalysen kommt der weitere hindernde Grund hinzu, dass

eine Titrirung nicht ausführbar ist, wenn nicht die Kohlenstoffverbindungen vollständig zerstört sind.

Stimmen sonach meine Erfahrungen hinsichtlich der auf dem Verfahren basirten Titration des Mangans mit denjenigen Hampe's (Chemzg. 7 S. 1104) im Wesentlichen überein, so kann ich doch zwei weiteren Einwürfen, welche Hampe gegen die Methode geltend macht: nämlich dass das ausfallende basische Eisensalz Manganoxydul, bez. Mangancarbonat mit niederreisst und dass das kohlensaure Doppelsalz des Mangans rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt (und sonach eine Zersetzung unter Abscheidung von Manganoxyd erleidet) nicht bepflichten; ich kann im Gegentheile auf Grund lange gesammelter Erfahrungen und exakter Versuche nicht allein das vollständige Gelingen der Trennung bestätigen, sondern auch die Methode, weil in der Ausführung keine ängstliche Vorsicht erheischend und schnell und übersichtlich ausführbar, für gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans als die vorzüglichste unter den bis jetzt bekannt gegebenen bezeichnen, wenn man einerseits Oxyde wie Zinkoxyd, dessen Verwendung ebenfalls für Gewichtsanalyse in einem späteren Abschnitte zur Besprechung kommen wird, vermeiden will, andererseits die Anwendung fixer Alkalien nicht zu scheuen hat, und wenn Thonerde fehlt oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist.

Man könnte geneigt sein, die Beschränkung: „wenn man fixe Alkalien nicht zu scheuen hat“ als eine schlechte Empfehlung der Methode zu betrachten; denn in diesem Falle wird man sagen, ist die bequemste Fällung des Mangans, nämlich die durch Halogene oder Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen, weil zu befürchten steht, dass man ein alkalihaltiges Mangansuperoxyd erhält. Vielfache Versuche haben mich jedoch davon überzeugt, dass diese Befürchtung durchaus nicht zutreffend ist; auch die für die Fritzsche'sche Methode gegebenen Beleganalysen bestätigen diese meine Ansicht. Wenn ich als weitere Beweise eine Reihe anderer Versuche anführe, so überschreite ich zwar den strengen Rahmen der vorliegenden, auf Trennungsversuche und nicht auf Manganbestimmungen als solche sich beziehende Untersuchungen; andererseits aber glaube ich der allgemeinen Anwendung einer Methode, welche ich nicht genug empfehlen kann, dadurch das Feld zu ebnen.

Eine mit grossem Überschusse von Natriumacetat versetzte Manganchlorürlösung wurde durch Sättigen mit Brom und an-

dauerndes Digeriren auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Bromgeruches gefällt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag hatte folgende Zusammensetzung:

82,65 Mn O <sub>2</sub>
10,38 Mn O
0,42 Na <sub>2</sub> O
6,52 H <sub>2</sub> O
99,97

Analytisch behandelt, d. h. durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt, hätte also dieser Niederschlag statt 100 Mangan etwa 100,5 finden lassen.

Aber auch dieser kleine Alkaligehalt lässt sich vollständig entfernen, wenn nach der Fällung längere Zeit bei erhöhter Temperatur mit Ammoniak und Salmiak digerirt wird, und das selbst bei Gegenwart übergrosser Mengen von Natriumsalzen, wie folgende Versuche zeigen:

0,2779 g Mn SO<sub>4</sub> = 0,1012 g Mn und 30 cc gesättigte Kochsalzlösung ergaben: 0,1398 g Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> = 0,1006 g Mn.

0,2782 g Mn SO<sub>4</sub> = 0,1013 g Mn und 50 cc gesättigte Kochsalzlösung ergaben: 0,1408 g Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> = 0,1014 g Mn.

0,2781 g Mn SO<sub>4</sub> = 0,1012 g Mn und 100 cc gesättigte Kochsalzlösung ergaben: 0,1400 g Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> = 0,1008 g Mn.

Die angewandten Mn SO<sub>4</sub> waren gelegentlich der Bestimmung des Mangans in einer vollkommen reinen Manganchlorürlösung durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten worden; die angegebenen Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> stellen die Befunde nach Fällung durch Bromsalzsäure und Ammoniak und nach Abzug kleiner Mengen Kieselsäure dar.

Die nun folgenden Versuche bestätigen nicht allein das soeben Gesagte, sondern auch die Genauigkeit der Trennungs methode:

Angewandt wurden 0,38 g Eisen und 0,1012 g Mangan als Chlorid, bez. als Chlorür: erhalten wurden nach vollständigem Auswaschen 0,1397 g Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> = 0,1006 g Mn. Diese wurden in Salzsäure gelöst und mit Ammoniumcarbonat gefällt; jetzt wurden 0,1402 g Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> (mit Spuren von Kieselsäure) = 0,10098 g Mn erhalten. Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde eingedampft und der Rückstand schwach geglüht; er hinterliess etwas Kieselsäure, aber keine Spur von Chlornatrium.

Die Lösung von 2 g Spiegeleisen mit 20,09 Proc. Mangan wurde nach der Fällung mit Bicarbonat auf 500 cc verdünnt; nach partieller Filtration wurden 375 cc mit Bromsalzsäure und Ammoniak gefällt; erhalten wurden 0,4177 g Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> (nach Abzug fremder Oxyde) = 20,05 Proc. Mangan. Neue Fällung mit Ammoniumcarbonat ergab 0,4179 g Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> = 20,06 Proc. Mn, während das Filtrat von diesem Niederschlage nach Eindampfen und schwachem Glühen zwar merkliche Mengen Kieselsäure, aber keine Spur Chlornatrium hinterliess.

Um ferner ein Bild zu geben, welche

Mengen fremder Metalle mit dem Mangan nach der Bicarbonatfällung in Lösung bleiben, führe ich die Resultate von 2 Ferromangananalysen an (entsprechend den auf S. 222 mit 3 und 4 bezeichneten, nach der Acetatmethode untersuchten). Angewandt wurden je 1 g Substanz; nach der Fällung wurde auf 500 cc verdünnt; von diesen wurden 375 cc nach Zusatz von etwas Salzsäure durch Eindampfen stark concentrirt und mit Schwefelammonium gefällt. Die Sulfide wurden durch Glühen bis zu constantem Gewichte oxydiert, die Oxyde als  $\text{Roh-}\text{Mn}_3\text{O}_4$  gewogen und nunmehr einzeln bestimmt.

Ferromangan		
Roh- $\text{Mn}_3\text{O}_4$	0,5654 g	0,8248 g
darin		
Si O <sub>2</sub>	0,0008 -	0,0010 -
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0016 -	0,0013 -
CuO	0,0021 - = 0,223 Proc. Cu	0,0012 - = 0,127 Proc. Cu
CoO	0,0017 - = 0,178 - Co	0,0013 - = 0,133 - Co
NiO	0,0013 - = 0,133 - Ni	0,0028 - = 0,293 - Ni
Differenz $\text{Mn}_3\text{O}_4$	0,5679 - = 53,58 - Mn	0,8171 - = 78,47 - Mn
bestimmt	-	0,8173 - = 78,49 - Mn
Durch Acetatfällung war gefunden	53,32	- Mn — 78,33 - Mn

Nach Abmessung der zur Analyse verwandten 375 cc wurden die Eisenniederschläge vollständig ausgewaschen und vollkommen manganfrei gefunden. Ein Vergleich der Mengen der durch Bicarbonat nicht gefällten fremden Oxyde: CuO, NiO, CoO mit den diesbez. Angaben bei der Acetatfällung ist nicht statthaft, weil bei letzteren Analysen das Mangan mit Brom und Ammoniak gefällt, dadurch erhebliche Mengen der genannten Oxyde gelöst und die Filtrate von Mangansuperoxyd nicht untersucht waren. — Die durch Bicarbonatfällung des Eisens erhaltenen prozentualen Mengen Nickel und Kobalt stimmen aber recht genau mit den Ergebnissen nach anderen Methoden, während die Kupfergehalte erheblich zu gering ausgefallen sind. Es wurden nämlich erhalten bei Bestimmung des Kupfers durch direkte Fällung der salzsäuren Lösung von je 5 g 0,35 Proc. in Ferromangan 3 und 0,32 Proc. in Ferromangan 4. Dagegen wurden ebenfalls unter Anwendung von 5 g durch Sulfatfällung in Ferromangan 3 durch doppelte Analyse 0,304 Proc. und 0,314 Proc. Ni + Co gefunden.

Im Gegensatze zu diesen hochmanganhaltigen Substanzen wurden von einer Stahlprobe, in welcher Fr. C. G. Müller 0,83 Proc. Mn bestimmt hatte, 3,84 g gelöst; nach der Fällung des Eisens durch Bicarbonat wurde auf 900 cc verdünnt, von welcher 750 cc durch partielle Filtration gewonnen wurden. In diesen wurden 0,0402 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  = 0,872 Proc. Mn bestimmt.

Alle diese Versuche beweisen, dass die

besprochene Methode der Trennung von Eisen und Mangan auf Eisensorten jeden Mangangehaltes anwendbar ist.

Ich erwähnte bereits oben, dass Särnström an das Verfahren eine besondere Methode der vollständigen Gewichtsanalyse von Erzen (Jahresb. 1884 S. 28) geknüpft hat. Nachdem Eisenoxyd und Thonerde durch Bicarbonat gefällt sind, titrirt er ohne Filtration das Mangan durch Permanganat bis zur Röthung. — Erst jetzt filtrirt er, zuerst decantirend, setzt dem Waschwasser, um mitgefällte Carbonate der alkalischen Erden zu lösen, geringe Mengen Essigsäure (auf 100 cc Wasser etwa 1 cc) hinzu und

wäscht nunmehr vollständig aus. Im Filtrate bestimmt er Kalk und Magnesia. Den Niederschlag glüht er. Dieser soll nun aus Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure, Manganoxyduloxyd bestehen. Wenn in ihm das Eisenoxyd durch Titriren bestimmt wird und der Phosphorsäuregehalt durch anderweitige Ermittelung bekannt ist, so ergibt sich aus der Differenz Thonerde + Manganoxyduloxyd. Die Menge des letzteren setzt sich zusammen aus dem ursprünglich vorhandenen und aus demjenigen Mangan, welches in der zur Titrirung des ersten veränderten Permanganatlösung vorhanden war; sie lässt sich also mit Zugrundelegung der Formel  $\text{Mn}_2\text{O}_7 + 3 \text{MnO} = 5 \text{MnO}_2$  leicht berechnen. Aus der Differenz ergibt sich die Thonerde.

Die theoretischen Fehler dieser Methode lassen sich so entschieden nachweisen, dass ich auf eine Prüfung durch Versuche von vornherein verzichtet habe.

Zunächst verläuft die Titrirung durchaus nicht genau nach der bekannten Formel. Ich habe oben bereits angeführt, dass ich durch eine Titrirung nach Särnström statt 0,3333 g nur 0,3252 g Mn erhielt; es würde also bei der Gewichtsanalyse ganz erheblich zu wenig Manganoxyduloxyd und dementprechend mehr Thonerde gefunden werden.

Ferner ist bekannt, dass das Mangansuperoxyd, welches bei der Titrirung aussfällt, um so mehr Basen RO oder RO' enthält, in je grösserer Menge dieselben vorhanden sind, und dass diese Basen selbst

durch starke Säuren, geschweige denn durch sehr verdünnte Essigsäure, nicht auszuziehen sind. Der Niederschlag würde also ausser ( $K_2O$ )<sup>4)</sup> erhebliche Mengen der im Erze vorhandenen alkalischen Erden enthalten. Nach meinen anderweitig angestellten Versuchen gelingt es nicht, diese letzteren zu entfernen, selbst wenn man mit grossem Salmiaküberschusse kocht; das durch Kaliumpermanganat gefällte Mangansuperoxyd hat in dieser Hinsicht vor dem mit Brom gefällten in keiner Weise etwas voraus.

Ganz übersehen aber hat Särnström das interessante Verhalten der Thonerde. Fällt man eine Lösung von Eisen- und Aluminium-Chlorid durch Bicarbonat, bis das Eisen, wie ich es oben beschrieben habe, in dicken Flocken abgeschieden und die darüber stehende Lösung vollkommen farblos geworden ist, so reagirt diese nicht, wie bei Abwesenheit von Thonerde, schwach sauer, sondern röthet Lackmuspapier sehr erheblich. Filtrirt man jetzt, so findet man kein Eisen, wohl aber grosse Mengen Thonerde in Lösung. — Ganz ebenso verhält sich die Thonerde bei Fritzsche's Verfahren. Bei den folgenden Versuchen kamen 0,45 g  $Fe_2O_3$  und 0,1179 g  $Al_2O_3$  als Chloride zur Anwendung. Nach der Fällung wurde auf 500 cc verdünnt und in 375 cc davon die Thonerde durch Ammoniak gefällt. Erhalten wurden:

1. 0,0687 g $Al_2O_3$ , n. dem Glühen	schneeweiss	(Eisenfällung n. Fritzsche )
2. 0,0348 - - - - -	( - - - - -	Särnström )
3. 0,0654 - - - - -	( - - - - -	)
4. 0,0472 - - - - -	schneeweiss	( - - - - - )

Auf weiteren Zusatz von Bicarbonat erhält man stetig vollständiger werdende Fällung der Thonerde; ganz vollständig wird dieselbe aber erst, wenn die Lösung ganz neutral ist. In diesem Augenblicke hat man aber auch nicht mehr alles Mangan in Lösung, wie die beiden folgenden Versuche zeigen:

Angewandt wurden Manganchloridlösung mit 0,3333 g Mn; Eisenchloridlösung mit 0,45 g  $Fe_2O_3$ ; Aluminiumchloridlösung mit 0,1179 g  $Al_2O_3$ . Nach Zusatz von Bicarbonat bis zur Indifferenz der Lösung gegen Lackmuspapier wurde auf 500 cc verdünnt und der Mangangehalt in 250 cc bestimmt.

Gefunden wurden bei 2 Analysen nur 0,1618 g und 0,1586 g Mangan, während 0,1667 g erwartet

<sup>4)</sup> Als ich zu einer heissen Lösung von 20 g Mangansulfat in 1200 cc Wasser nach Zusatz von 200 cc Salpetersäure (1,4 spec. G.) Kaliumpermanganat bis zur schwachen Röthung hinzufügte und auf dem Dampfbade 2 Stunden erwärme, erhielt ich ein Mangansuperoxyd von folgender Zusammensetzung bei Lufttrockne: 88,46 Proc.  $MnO_2$

1,66	-	$MnO$
0,96	-	$K_2O$
9,26	-	$H_2O$
100,34	Proc.	

wurden. — In beiden Fällen war die Thonerde vollständig gefällt.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Eisen vor der Thonerde gefällt wird; vielleicht kann man auch daraus ableiten, dass Thonerde Eisenoxyd zu fällen vermag. Eine analytische Verwendung dieser Reaction findet leider, wie es scheint, in der Bildung von unreinen Übergangsproducten Widerstand.

Bei Vorhandensein grösserer Thonerdemengen würde also die Fällung durch Bicarbonat unpraktisch sein; denn schön ist diese gerade dadurch, dass das plötzliche Entstehen dicker Flocken des basischen Eisenoxydsalzes mit grosser Schärfe die Endreaction angibt; hört man in diesem Augenblick mit dem Bicarbonatzusatz auf, so macht die weitere Scheidung grösserer Thonerdemengen solche Schwierigkeiten, dass man wohl gern auf die Anwendung der Methode selbst verzichtet. Handelt es sich jedoch nur um wenige Milligramme Thonerde, so kann man diese in dem durch directe Fällung stets unrein ausfallenden und deshalb stets einer Nachprüfung zu unterwerfenden  $Roh-Mn_3O_4$  durch Fällung als basisches Acetat ohne Mühe bestimmen. — Es wird sich dann nur darum handeln, wie sich andere Oxyde, die man ausser Mangan bestimmen will, bei der Bicarbonatfällung verhalten.

In erster Linie sind das bei Erzen die alkalischen Erden:

Kalk. 1. Angewandt: Eisenchloridlösung mit 0,57 g  $Fe_2O_3$ ; Chlorcalciumlösung mit 0,1741 g  $CaO$ . Nach der Fällung wurde auf 500 cc verdünnt; davon ergaben 375 cc 0,1306 g  $CaO$  oder 500 cc genau die angewandte Menge von 0,1741 g  $CaO$ .

2. Angewandt: Eisenchloridlösung mit 0,45 g  $Fe_2O_3$ ; Chlorcalciumlösung mit 0,0585 g  $CaO$ . Nach vollständigem Auswaschen des Eisenniederschlages wurden erhalten 0,0589 g  $CaO$ .

3. Ein Manganeisenstein, mit sehr geringen Mengen Thonerde, hatte nach der Acetatmethode 0,83 Proc., nach der Bicarbonatmethode 0,76 Proc.  $CaO$  ergeben.

Magnesia. Angewandt: Eisenchloridlösung mit 0,45 g  $Fe_2O_3$ ; Chlormagnesiumlösung mit 0,0381 g  $MgO$ . Nach vollständigem Auswaschen des Eisenniederschlages wurden 0,0385 g  $MgO$  erhalten.

Baryt. 1. Angewandt: Eisenchloridlösung mit 0,45 g  $Fe_2O_3$ ; Chlorbaryumlösung mit 0,1702 g  $BaO$ . Erhalten wurden nach partieller Filtration von 500 cc in 375 cc Lösung 0,1127 g, also in 500 cc 0,1502 g  $BaO$ .

2. Angewandt: Eisenchloridlösung mit 0,45 g  $Fe_2O_3$ ; Chlorbaryumlösung mit 0,0186 g  $BaO$ .

Erhalten wurden nach partieller Filtration von 500 cc in 375 cc Lösung 0,0123 g, also in 500 cc 0,0164 g Ba O.

3. Ein Manganeisenstein, mit sehr geringen Mengen Thonerde, hatte nach der Acetatmethode 0,74 Proc., nach der Bicarbonatmethode 0,81 Proc. Ba O ergeben.

Nach diesen Versuchen gibt die Bicarbonattrennung von Eisen einerseits und Kalk und Magnesia andererseits recht genaue Resultate, und das selbst wenn sehr grosse Mengen Kalk vorhanden sind.

Auch die Trennung des Eisens von Baryt ist noch genau, wenn letzterer in kleinen Mengen vorhanden ist, wie es in Manganeisensteinen der Fall zu sein pflegt.

— Bei grösseren Barytmengen hat man aber ein erhebliches Minus zu gewärtigen.

[Fortsetzung folgt.]

## Über Verbindungen der Stärke mit den alkalischen Erden.

Von

C. J. Lintner.

Durch die von Asboth<sup>1)</sup> veröffentlichte Methode der Stärkebestimmung, welche bei einer Prüfung im hiesigen Laboratorium keine befriedigenden Resultate<sup>2)</sup> ergab, sah ich mich veranlasst, das Verhalten der Stärke gegen Barytwasser eingehender zu prüfen. Dabei verwendete ich zugleich eine Beobachtung, die ich schon längst gemacht hatte, dass es nämlich auch mit Zuckerkalklösungen gelingt, die Stärke quantitativ als Kalkverbindung niederzuschlagen. Ich beschränkte daher meine Untersuchung nicht auf den Baryt, sondern dehnte sie auf Kalk und vorübergehend auf den Strontian aus. In erster Linie wurden die Versuche unternommen in der Absicht, zu prüfen, ob die Verbindungen der Stärke mit den alkalischen Erden einer quantitativen Bestimmung der ersteren überhaupt zu Grunde gelegt werden können. Die Versuche haben, wie ich gleich vorausschicken will, leider insofern ein negatives Resultat ergeben, als die Stärke

<sup>1)</sup> Repert. 1887 S. 299; Z. 2 S. 26.

<sup>2)</sup> Vgl. Monheim, diese Zeitschr. S. 65. Bei dieser Gelegenheit darf ich nicht unterlassen, einen Irrthum Monheim's zu berichtigten. M. spricht irrtümlicher Weise von einem Lintner'schen Verfahren der Stärkebestimmung. Ein solches gibt es nicht. Das von M. und allgemein angewandte Verfahren röhrt von Märcker her und fußt auf Beobachtungen von Stumpf und Delbrück. S. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation 3. Aufl. S. 113, 4. Aufl. S. 94.

nicht eine, sondern mehrere Verbindungen mit den alkalischen Erden bildet und es nicht gelungen ist, die Bedingungen so zu regeln, dass wesentlich nur eine Verbindung entsteht.

Folgende Stärkesorten wurden zu den Versuchen verwendet.

1. Lösliche Stärke aus Kartoffelstärke durch Einwirkung von 7,5 prozentiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet (vgl. J. pr. Chem. 34 S. 381). Die so erhaltene lösliche Stärke gibt mit Jod eine rein blaue Reaction, enthält nur Spuren von Erythrodextrin und reducirt Fehling'sche Lösung minimal.

Dieselbe enthielt:

84,72 Proc. Trockensubstanz	
0,22	- Asche
<hr/>	
84,50	- Stärketrockensubstanz.

2. Prima-Kartoffelstärke:

81,61 Proc. Trockensubstanz	
0,21	- Asche
<hr/>	
81,40	- Stärketrockensubstanz

3. Reissstärke (ausgewaschen bis zur neutralen Reaction):

84,07 Proc. Trockensubstanz	
0,42	- Asche
<hr/>	
83,65	- Stärketrockensubstanz.

Qualitative Versuche. 1. Ba(OH)<sub>2</sub>. Zur vollständigen Ausfällung der Stärke mit Barytwasser ist ein beträchtlicher Überschuss erforderlich (auf 1 g Reissstärke mit 75 cc Wasser verkleistert waren 25 cc bei gew. Temp. gesättigten Barytwassers erforderlich). Beim Arbeiten mit Stärkelösungen darf die Concentration 5 Proc. (bei gew. Stärke verbietet sich das von selbst) nicht überschreiten, da nur in verdünnten Lösungen ein schönflockiger, leicht auswaschbarer Niederschlag entsteht, welcher nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther ein weisses lockeres Pulver darstellt. In concentrirteren Lösungen erhält man einen schmierigen, fest am Boden klebenden Niederschlag, welcher sich nicht auswaschen lässt. Barytwasser fällt aus verdünnten Lösungen nur lösliche Stärke, kein Dexrin, auch nicht das der Stärke so nahestehende Erythrodextrin. Zeigt eine Erythrodextrinlösung einen Stich ins Violette, so kann man sicher sein, mit Barytwasser noch einen, wenn auch minimalen Niederschlag von Stärkebaryt zu erhalten. Die Färbung der Erythrodextrinlösung mit Jod ist roth, fast mit einem Stich ins Gelbe. Ich bin, nebenbei bemerkt, geneigt anzunehmen, dass alle violetten Abstufungen von Blau bis Rothviolett auf Mischungen von löslicher Stärke (blau) mit Erythrodextrin (roth) zurückzuführen sind und nicht etwa besondere Zwischenstufen zukommen. Unter Anwendung von wenig Alkohol erhält man