

zu diesem Zwecke zu verwenden. Die mechanische Werkstatt von Frz. Schmidt & Haensch in Berlin hat mir vor mehreren Jahren aus eingesandten Porzellanröhren solche genau geschliffen und haben sich dieselben im Gebrauche so sehr bewährt, dass ich die Anschaffung solcher Röhren dringend empfehlen kann.

Die Porzellanröhren vereinigen die Vortheile der Metall- und Glasröhren in sich, sind jedoch frei von den gerügten Fehlern. Sie sind dauerhaft, können im Innern stark verletzt werden, ohne zu zerspringen, werden von Säuren und Laugen nicht angegriffen und haben dabei ein äusserst gefälliges Aussehen.

Die Porzellanröhren, welche ich benutze, sind innen und aussen glasirt und haben bei einem Durchmesser von 10 mm eine Wandstärke von 1,5 mm.

Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

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

Von
C. Meineke.

[Fortsetzung von S. 232.]

Fällung durch Ammoniak. Beitrag zur Analyse der Minette.

Die Fällung der Eisenoxydgruppe durch Ammoniak wird man wohl kaum zu anderen Trennungen als zu der von Kalk und Magnesia benutzen. Sie wird also vorzugsweise bei der Analyse von Schlacken und kalkigen Eisenerzen in Verwendung kommen.

Für letztere ist die Minette in Rücksicht auf ihr ausgedehntes und mächtiges Vorkommen im Gebiete der oberen Mosel und auf ihre von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung für die Westdeutsche Eisenindustrie, ein typischer Vertreter. Für vorliegende Abhandlung ist sie insofern von besonderem Interesse, als bei ihrer Analyse der Eisenoxydgruppe Thonerde als ein nie fehlender Begleiter sich beigesellt und als deren Bestimmung eine für den Hochofenbetrieb wichtige und eine weit häufiger als bei der Untersuchung anderer Erze vorkommende Arbeit ist.

Sie ist auch der Gegenstand einer kürzlich von L. Blum (Z. anal. 27 S. 19) veröffentlichten Abhandlung geworden, welche wohl geeignet ist, eine recht grosse Ver-

wirrung herbeizuführen und in Folge dessen einer Richtigstellung bedarf.

Die am meisten übliche Methode der Analyse dieser und ähnlicher Erze ist die, dass durch Ammoniak Eisenoxyd + Phosphorsäure + Thonerde gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen und, nachdem die beiden ersten anderweitig ermittelt sind, die Thonerde aus der Differenz bestimmt wird; dass ferner im Filtrate von der Eisenoxydgruppe Kalk und Magnesia in bekannter Weise als Oxalat und Phosphat gefällt werden.

Blum führt nun eine Reihe von Beispielen an, aus welchen hervorgeht, dass bei der Bestimmung von Thonerde, Kalk und Magnesia, in verschiedenen Laboratorien ausgeführt, ausnehmend grosse Differenzen sich bekunden.

Es waren 3 verschiedenen Laboratorien je 14 fein gepulverte Eisenerzproben zur Analyse übergeben worden. Als mittleren Gehalt dieser 14 Proben fand

Laboratorium	I	II	III (Blum)
Eisen	33,20	32,99	32,96 Proc.
Thonerde	5,98	2,98	5,97
Kalk	15,22	16,23	14,63
Magnesia	1,11	1,27	0,86

In allen 3 Laboratorien war nach der Ammoniakfällung die Thonerde aus der Differenz, Kalk und Magnesia ebenfalls, wie oben kurz angegeben ist, bestimmt. In der Art der Ammoniakfällung lag aber ein Unterschied.

Blum (Laboratorium III) wandte folgendes Verfahren an: Die zur Abscheidung eines kleinen Mangangehaltes mit Bromwasser oxydirte Lösung wurde durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt. „War die Fällung vollständig eingetreten, dann wurden noch einige Tropfen Ammoniak hinzugefügt, um sicher zu sein, dass ein merklicher Überschuss davon vorhanden sei.“ Es wurde selbstverständlich wohl beachtet, dass dieser Überschuss nicht allzu stark war. Nach kurzem Aufkochen ward, ohne den vorhandenen Ammoniaküberschuss zu berücksichtigen, abfiltrirt und ausgewaschen.“

In den Laboratorien I und II war dagegen der Ammoniaküberschuss durch anhaltendes Kochen verjagt worden.

Es ist nun nicht zweifelhaft, dass durch das Belassen und durch das Verjagen des Ammoniaküberschusses die aus den oben mitgetheilten Analysen ersichtlichen Differenzen der Hauptsache nach entstanden sind.

Blum rechtfertigt seine Methode durch folgende Überlegungen. Eine Salmiaklösung

wird durch anhaltendes Kochen zersetzt: Ammoniak entweicht und die zurückbleibende Flüssigkeit reagirt sauer. R. Fittig fand bei einem Versuche, den er mit 10 g Salmiak anstellte, welche in 400 cc Wasser gelöst waren und bis auf 50 bis 60 cc eingekocht wurden, im Rückstande 0,010635 g freie Salzsäure. Diese freie Salzsäure löste Thonerde wieder auf, und diese wurde theils mit dem Kalk als Oxalat, theils mit der Magnesia als Phosphat gefällt. — Das sei der Grund, weshalb von I und II weniger Thonerde, dagegen mehr Kalk und Magnesia gefunden sei als von ihm. — Andrerseits stützt er sich auf die Angaben von Fresenius, dass bei genügender Menge von Salmiak auch bei einem Überschusse von Ammoniak keine Thonerde in Lösung bleibt. — Daher habe er auch, nachdem er in der von ihm angegebene Weise mit Ammoniak gefällt habe, in dem durch anhaltendes Kochen stark eingengten Filtrate eine Abscheidung von Thonerde, welche etwa durch den Ammoniaküberschuss in Lösung geblieben wäre, niemals wahrgenommen.

Dass diese letztere Angabe durchaus richtig ist, bezweifle ich durchaus nicht; sie stimmt vielmehr mit meinen Erfahrungen überein. Indessen muss ich hier bemerken, dass ich bei Thonanalysen fast ausnahmslos noch einige Milligramm Thonerde finde, wenn ich mit einem sehr kleinen Ammoniaküberschusse fälle, sogleich die heisse Lösung filtrire und die Ammoniaksalze durch Glühen verjage. Als Gegenversuch kochte ich bei zwei Thonanalysen nach der Ammoniakfällung bis durchaus kein Ammoniak durch den Geruch mehr bemerkbar war und liess erkalten. Zufällig an der sofortigen Fortsetzung der Analysen behindert, blieb die Fällung 2 Tage stehen, was, wie ich glaube annehmen zu können, auf den Erfolg ohne Einfluss war. Nach partieller Filtration, Eindampfen des Filtrates und Wegglühen der Ammoniaksalze fand ich im Rückstande keine Spur von Thonerde. — Blum's Behauptung, dass durch anhaltendes Kochen der an Salmiak reichen Lösung nach der Fällung Thonerde wieder in Lösung geht, fand ich hierdurch strikt widerlegt.

Auch der oben als Beispiel herangezogene Fittig'sche Versuch legt diese Befürchtung nicht besonders nahe; eine Lösung von 10 g Salmiak in 400 cc Wasser auf 50 bis 60 cc eingedampft, liess im Rückstande etwa 0,01 g freie Salzsäure finden; das ist ungefähr 0,03 cc wässrige Salzsäure von 1,12 sp. G., also etwa $\frac{1}{2}$ Tropfen aus einer Reagentien-Flasche, und das ist wieder eine

Salzsäremenge, welche nicht grösser ist als diejenige, mit welcher man beim Neutralisiren, z. B. für die Carbonatfällung, einen geringen Niederschlag wieder in Lösung bringt, um alsdann durch Kochen vollständige Fällung von Eisenoxyd und Thonerde zu bewirken. Dieser Fall liegt aber noch ganz anders: denn einmal wird man nach der Fällung nicht auf ein so kleines Volumen von 50 bis 60 cc eindampfen, sondern bei viel grösserer Verdünnung bleiben, welche aller Wahrscheinlichkeit nach eine weitgehende Zersetzung hindert; dann aber, wenn diese meine Voraussetzung unzutreffend sein sollte, wird die durch Zersetzung frei werdende Salzsäure zunächst die Hydroxyde zum Theil in ebenfalls unlösliche basische Chloride zu verwandeln streben; um das ganz fertig zu bringen, würde 0,01 g HCl entfernt nicht ausreichen, wenn Niederschläge von 0,5 g oder mehr vorliegen. Ich will übrigens gar nicht in Abrede stellen, dass eine Salmiakzersetzung in dem angegebenen Sinne überhaupt stattfindet, sondern nur, dass durch dieselbe genügende Mengen Salzsäure frei werden, um Thonerde zu lösen. Und hierfür habe ich einen positiven Beweis durch die oben von mir erwähnten Thonanalysen gebracht. Weitere Beweise werde ich indessen noch folgen lassen.

Blum begeht in seiner ganzen Auseinandersetzung den Fehler, nicht durch exacte Versuche, sondern durch Speculation für seine Ansicht überzeugen zu wollen; und dieser Fehler ist um so auffälliger, als bereits seit vielen Jahrzehnten unsere hervorragendsten Analytiker — ich will nur Heinrich Rose und R. Fresenius nennen — erkannt und in ihren Lehrbüchern ausgesprochen haben, dass Eisenoxyd und Thonerde von Kalk und Magnesia durch Ammoniak nur bei anhaltendem Kochen quantitativ getrennt werden können, sei es, dass die beiden letzteren Basen durch directe Umsetzung mit Salmiak, oder dass sie durch die in Folge der Salmiakzersetzung frei werdende Salzsäure aus ihren nur lockeren Verbindungen mit den beiden Sesquioxiden losgelöst werden.

Wenn Blum als thatsächlichen Beleg für die Richtigkeit seiner Methode anführt, dass die Analysen der Schlacken, welche die ganze in der Beschickung vorhandene Thonerde enthalten müssen, für die Richtigkeit der nach seiner Fällungsart erhaltenen Resultate sprechen, so ist damit so gut wie Nichts gesagt; denn auch angenommen, dass in den aufgegichteten Kokes die Thonerdegehalte einer ständigen analytischen Control unterworfen sind und dass die in

Salzsäure unlöslichen Rückstände, welche in Minette sehr reich an Thonerde zu sein pflegen, zur Bestimmung dieser und der Kieselsäure aufgeschlossen werden, so wird Blum bei der Bestimmung der Thonerde in den Schläcken nicht anders verfahren haben, als bei derjenigen in den Erzen und Kokes: er wird eben bei allen Analysen den gleichen Fehler gemacht haben.

Ich lasse nunmehr eine Anzahl analytischer Belege folgen, welche darthun werden, dass nur andauerndes Kochen eine genaue Trennung der Eisenoxydgruppe von Kalk und Magnesia durch Ammoniak ermöglicht. — Zu diesen Belegen wurden theils Lösungen mit bekannten Gehalten, theils Minetteproben verwandt. Ferner wurden nicht nur die Resultate der beiden Methoden der Ammoniakfällung unter sich, sondern auch mit denjenigen der Acetat- und Carbonat-Fällung verglichen. Als allgemein geltend für alle Versuche sei noch im Vorans bemerkt, dass die gefällten Lösungen stets mindestens 6 cc freie Salzsäure von 1,19 sp. G. enthielten, dass also in allen Fällen genügende Mengen Salmiak gebildet werden konnten; dass kleine Manganmengen, von welchen auch die angewandten Eisenchloridlösungen nicht frei waren, mit der Eisengruppe durch Zusatz von etwas Bromwasser gefällt wurden; dass ferner sämmtliche Filtrate von der Eisenoxydgruppe durch Abdampfen concentrirt, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, auf Thonerde (und Eisenoxyd) geprüft und ausnahmslos frei davon gefunden wurden; und dass endlich kleine Mengen Kieselsäure, welche sich beim Lösen der geglühten Eisenoxydniederschläge fanden, bei den diesbe-

Angewandt: Eisenchloridlösung: $\text{Fe}_2\text{O}_3 (+ \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{P}_2\text{O}_5) = 0,7555 \text{ g}$ } $= 0,8734 \text{ g}$
 Aluminiumchloridlösung: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1179 \text{ g}$
 Chlorcalciumlösung: $\text{CaO} = 0,1267 \text{ g}$
 Chlormagnesiumlösung: $\text{MgO} = 0,0381 \text{ g}$

	Gefunden:	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
1. Fällung nach der Acetatmethode		0,8730 g	0,1267 g	0,0371 g
2. - - - Carbonatmethode		0,8725 -	0,1271 -	0,0382 -
3. - durch Ammoniak: Uberschuss weggekocht		0,8754 -	0,1267 -	0,0357 -
4. - durch Ammoniak; kurz aufgekocht	a.	0,8800 -	0,1249 -	0,0358 -
	b.	0,9060 -	0,1074 -	0,0263 -

züglichen Angaben in Abzug gebracht sind. Bei den Acetat- und Carbonat-Trennungen wurde nach Abscheidung des Niederschlages alle freie Kohlensäure weggekocht, alsdann mit grösster Vorsicht Ammoniak zugesetzt, so dass die basischen Salze soeben in Hydroxyde übergeführt wurden, und die Flüssigkeit empfindliches Lackmuspapier kaum bläute.

I. Reihe.

Angewandt: 10 cc Fe_2Cl_6 : $\text{Fe}_2\text{O}_3 (+ \text{Mn}_3\text{O}_4) = 0,6052 \text{ g}$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0017 \text{ g}$.
 25 - CaCl_2 : $\text{CaO} = 0,1803 \text{ u. } 0,1805$, im Mittel = 0,1804 g.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	CaO
1. Fällung nach Acetatmethode	0,6097 g	0,1782 g
2. - - - Carbonatmethode	0,6080 -	0,1791 -
3. - durch Ammoniak. Uberschuss weggekocht	nicht bestimmt	0,1791 -
4. durch Ammoniak. Kurz aufgekocht.	0,6155 g	0,1693 -

II. Reihe. Sie sollte über die Frage entscheiden, ob ein vermehrter Phosphorsäuregehalt auf die eine wie die andere Methode von Einfluss ist.

Es kam die vorige Eisenlösung in Anwendung; ferner zu jedem Versuche eine Lösung von 0,030 g P_2O_5 als $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{ H}_2\text{O}$. Die Kalklösung enthielt noch 2 Bestimmungen: 0,1742 und 0,1740, im Mittel 0,1741 g Ca O. Bestimmt wurde nur der Kalk.

1. Fällung n. d. Acetatmethode ergab:	0,1744 g	Ca O
2. - - - Carbonatmethode	-	0,1732 -
3. - durch Ammoniak; Uberschuss weggekocht	-	0,1732 -
4. - durch Ammoniak; kurz aufgekocht	-	0,1628 -

Bei der Fällung 4 fehlten auch dieses Mal über 10 mg Ca O, ungefähr wie bei 14. Ein höherer Phosphorsäuregehalt hat weder auf diese noch die anderen Methoden einen erkennbaren Einfluss.

Reihe III galt der Trennung der Eisenoxydgruppe von Magnesia.

Angewandt wurde wieder die vorige Eisenchloridlösung und eine Lösung von Chlormagnesium, in welcher $\text{MgO} = 0,0381 - 0,0378 - 0,0379 \text{ g}$, im Mittel = 0,0379 g gefunden war. Bestimmt wurde nur Magnesia.

1. Fällung n. d. Acetatmethode ergab:	0,0380 g	Ca O
2. - - - Carbonatmethode	-	0,0379 -
3. - durch Ammoniak; Uberschuss weggekocht	-	0,0381 -
4. - durch Ammoniak; kurz aufgekocht	-	0,0277 -

Reihe IV.

Angewandt: Eisenchloridlösung: $\text{Fe}_2\text{O}_3 (+ \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{P}_2\text{O}_5) = 0,7555 \text{ g}$ } $= 0,8734 \text{ g}$
 Aluminiumchloridlösung: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1179 \text{ g}$
 Chlorcalciumlösung: $\text{CaO} = 0,1267 \text{ g}$
 Chlormagnesiumlösung: $\text{MgO} = 0,0381 \text{ g}$

	Gefunden:	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
1. Fällung nach der Acetatmethode		0,8730 g	0,1267 g	0,0371 g
2. - - - Carbonatmethode		0,8725 -	0,1271 -	0,0382 -
3. - durch Ammoniak: Uberschuss weggekocht		0,8754 -	0,1267 -	0,0357 -
4. - durch Ammoniak; kurz aufgekocht	a.	0,8800 -	0,1249 -	0,0358 -
	b.	0,9060 -	0,1074 -	0,0263 -

Bei dem Versuche 4b war absichtlich ein sehr grosser Überschuss an Ammoniak hinzugefügt, etwa 10 cc Ammoniakflüssigkeit 0,91 sp. G. mehr als erforderlich.

Reihe V.

Angewandt: **Minette:** je 50 cc einer Lösung von 10 g, welche auf 500 cc verdünnt war: der unlösliche Rückstand wurde hier nicht berücksichtigt. Der Eisengehalt wurde = 22,49 — 22,49 — 22,41, im Mittel = 22,47 Proc. = 32,10 Fe_2O_3 , der Phosphorsäuregehalt = 1,19 Proc., also $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 33,29$ Proc. gefunden. Ein minimaler Mangangehalt findet sich bei der Thonerde angegeben.

Gefunden wurden:	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ + Al_2O_3 (+ Mn_3O_4)	Al_2O_3 (+ Mn_3O_4)	Ca O	Mg O
1. Fällung nach der Acetatmethode	37,28 Proc.	4,00 Proc.	24,54 Proc.	0,55 Proc.
2. - - - Carbonatmethode	37,38 -	4,10 -	24,57 -	nicht bestimmt
3. - mit Ammoniak; Überschuss weggekocht	37,55 -	4,27 -	24,39 -	0,52 Proc.
4. - - - kurz aufgekocht	a. 37,77 -	4,49 -	23,92 -	0,57 -
	b. 38,40 -	5,12 -	23,73 -	nicht bestimmt

Bei 4a wurde mit Ammoniak vorsichtig gefällt, bei 4b ein etwas grösserer Zusatz gegeben.

Reihe VI.

Angewandt: **Minette**: je 50 cc einer Lösung von 10 g, welche auf 500 cc verdünnt war. Der Eisengehalt war durch 3 Analysen übereinstimmend 36,33 Proc. = 51,90 Proc. Fe_2O_3 , der Phosphorsäuregehalt = 1,59 Proc., also $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 53,49$ Proc. bestimmt. Auch bei dieser Probe wurde ein kleiner Mangangehalt der Thonerde zugerechnet.

Gefunden wurden:

1. Fällung nach der Acetatmethode	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ + Al_2O_3 (+ Mn_3O_4)	Al_2O_3 (+ Mn_3O_4)	Ca O	Mg O
2. - - - Carbonatmethode	56,30 Proc.	2,81 Proc.	13,90 Proc.	0,70 Proc.
3. - durch Ammoniak; Überschuss weggekocht	nicht bestimmt	13,61 -	0,72 -	-
4. - - - kurz aufgekocht	56,30 Proc.	2,81 Proc.	13,94 -	0,72 -

Reihe VII.

Angewandt: **Minette**: je 100 cc einer auf 500 cc

1. Fällung nach der Acetatmethode	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$	Fe_2O_3	Al_2O_3	Ca O	Mg O
2. - durch Ammoniak; Überschuss weggekocht	64,20 Proc.	56,52 Proc.	5,44 Proc.	9,32 Proc.	0,81 Proc.
3. - - - kurz aufgekocht	64,23 -	56,52 -	5,47 -	9,35 -	0,85 -

Diese Versuche zeigen durchgehends, dass ein Ammoniak-Überschuss die Thonerde höher, Kalk und Magnesia (letzterer nur bei dem geringen Gehalte der Minette V eine Ausnahme machend) niedriger finden lässt, und zwar in so höherem Grade, je grösser der Ammoniak-Überschuss, als wenn letztere durch Kochen entfernt war: in diesem Sinne decken sich die Resultate meiner Untersuchungen genau mit den von Blum mitgetheilten Analysen. Dass aber die Resultate, welche durch Wegkochen des Ammoniaks erhalten werden, die richtigen sind, zeigen die Analysen von Lösungen bekannter Gehalte und die im Allgemeinen festgestellten Übereinstimmungen mit den Befunden nach der Carbonat- und Acetat-Methode. In einzelnen Fällen allerdings liess diese Übereinstimmung bezüglich der Bestimmung der Magnesia zu wünschen übrig: selbst bei andauerndem Kochen wurde die angewandte Menge bei Gegenwart von Thonerde (IV 3) in einem Falle nicht wiedergefunden.

Es sei nun noch einer auffälligen Erscheinung Erwähnung gethan, welche ich bei Versuchen beobachtete, Kalk volumetrisch durch Restmethode mittels Oxalsäure und Permanganat ohne Filtration des Eisenniederschlags zu bestimmen. Da wie ich soeben gezeigt habe, der Eisenniederschlag, mit Ammoniak im Überschusse gefällt, kalkhaltig ausfällt und es wahrscheinlich ist, dass diese

Kalkmenge der Wechselzersetzung durch Ammoniumoxalat sich entzieht, und da ich andererseits ein langes Kochen des Zeitverlustes halber vermeiden wollte, fällte ich die Lösung erst nach Zusatz einer geringen Menge Oxalsäure heiss mit Ammoniak und bestimmte den Oxalsäure-Überschuss nach partieller Filtration durch Permanganat. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

Gefunden wurden:	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ + Al_2O_3 (+ Mn_3O_4)	Al_2O_3 (+ Mn_3O_4)	Ca O	Mg O
1. Fällung nach der Acetatmethode	56,30 Proc.	2,81 Proc.	13,90 Proc.	0,70 Proc.
2. - - - Carbonatmethode	nicht bestimmt	13,61 -	0,72 -	-
3. - durch Ammoniak; Überschuss weggekocht	56,30 Proc.	2,81 Proc.	13,94 -	0,72 -
4. - - - kurz aufgekocht	57,38 -	3,89 -	12,85 -	0,63 -

verdünnten Lösung von 5 g. Der Gehalt an P_2O_5 war = 1,70 Proc., der an Mn_3O_4 = 0,54 Proc. bestimmt.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$	Fe_2O_3	Al_2O_3	Ca O	Mg O
64,20 Proc.	56,52 Proc.	5,44 Proc.	9,32 Proc.	0,81 Proc.
64,23 -	56,52 -	5,47 -	9,35 -	0,85 -

1. 10 cc $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 0,6069$ g Fe_2O_3 (einschl. 0,0017 P_2O_5) + 25 cc $\text{CaCl}_2 = 0,1804$ g Ca O wurden nach Zusatz von 0,7000 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ heiss mit Ammoniak gefällt und erkaltet auf 500 cc verdünnt. In 250 cc wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Zusatz von Mangansulfat der Oxalsäure-Überschuss = 0,1327 g zurückgemessen. Es waren also 0,7000 — 0,2654 = 0,4346 g Oxalsäure zur Fällung verwandt; diesem entspricht eine Kalkmenge von 0,1931 g, während nur 0,1804 g angewandt waren.

2. Da die Möglichkeit vorlag, dass der vorige Versuch durch einen kleinen Eisenchloridgehalt des angewandten Eisenchlorides beeinflusst war, wurde er mit denselben Lösungen, jedoch mit der Änderung wiederholt, dass die Eisenlösung vor dem Oxalsäurezusatz mit Kaliumchlorat oxydiert und der Chlorüberschuss weggekocht wurde. Es ergab sich jetzt ein fast gleicher Oxalsäureverbrauch, nämlich von 0,4326 g = 0,1924 g Ca O statt der angewandten 0,1804 g.

3. Bei den vorhergehenden Versuchen war die saure Eisenchloridlösung mit der Oxalsäure zum Sieden erhitzt. Es war denkbar, dass hierdurch eine Reduction von Eisenchlorid stattgefunden hatte. Die Vermuthung schien dadurch an Berechtigung zu gewinnen, dass der Eisenniederschlag eine eigenthümliche rothe Farbe angenommen hatte und auch bei weitem nicht so flockig, wie durch Ammoniak gefälltes reines Eisenhydroxyd, sondern mehr körnig erschien. Ein neuer Versuch wurde also dahin abgeändert, dass die kalte verdünnte Lösung nach Oxalsäurezusatz mit Ammoniak gefällt und dann erst etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Dampfbade erwärmt wurde. Angewandt wurde

die frühere Eisenlösung, ferner eine Chlorcalciumlösung mit 0,1704 g Ca O und 0,7000 g C₂H₂O₄ + 2H₂O.

Nach Auffüllen auf 500 cc wurden in 250 cc 0,1422 g C₂H₂O₄ + 2H₂O zurücktritt; verbraucht waren also 0,7000 - 0,2844 = 0,4154 C₂H₂O₄ + 2H₂O = 0,1847 g Ca O statt der angewandten 0,1704 g.

In etwas geringerem Maasse ergab sich ein Kalküberschuss bei Herabsetzung der Eisenmenge:

4. Angewandt: 0,1213 g Fe₂O₃ + 0,1804 g Ca O; Verbrauch an C₂H₂O₄ + 2H₂O = 0,4156 g = 0,1847 g Ca O.

5. Angewandt: 0,0303 g Fe₂O₃ + 0,1804 g Ca O; der Niederschlag, der aus Eisenhydroxyd und Kalkoxalat bestehen sollte, wurde filtrirt, ausgewaschen, in Schwefelsäure gelöst; er enthielt 0,4105 g C₂H₂O₄ + 2H₂O = 0,1824 g Ca O.

Sehr leicht erklärlich wären die Ergebnisse dieser Versuche, wenn sich annehmen liesse, dass bei Fällung einer Oxalsäure enthaltenden, sonst aber reinen Eisenchloridlösung durch Ammoniak im Überschusse und Digeriren Eisenoxydoxalat gebildet würde. Dem ist aber nicht so: denn 0,1213 g Fe₂O₃ als Chlorid wurden mit 20 cc einer Oxalsäure-Lösung, welche zur Oxydation 9,1 cc Kaliumpermanganat erforderlichen, versetzt, als dann heiss mit Ammoniak gefällt und nach dem Erkalten auf 500 cc verdünnt; davon verbrauchten jetzt 250 cc 4,55 cc Kaliumpermanganat. Es wurde also genau die angewandte Menge Oxalsäure in der Lösung wiedergefunden; ein Eisenoxydoxalat hatte sich nicht gebildet.

Es scheint demnach die Bildung von Eisenoxalat nur bei gleichzeitiger Bildung eines anderen unlöslichen Oxalates vor sich zu gehen. Eine Analogie hierfür finden wir bei der Classen'schen Methode der Oxalsäurefällung: wird eine neutrale Lösung von Eisenchlorid und Manganchlorür mit einem Überschusse eines neutralen Alkalioxalates digerirt, so löst sich Alles in Wasser und Manganoxalat fällt erst nach reichlichem Zusatte von Essigsäure und Alkohol aus. Ist dagegen ausserdem noch Chlorcalcium zugegen, so bleibt in Wasser unlöslich ein durch Manganoxalat verunreinigtes Kalkoxalat zurück.

Fällung durch Phosphate.

Bloxam (Jahresb. 1885 S. 18) empfiehlt zur Trennung des Mangans von Eisenoxyd und Thonerde letztere als Phosphate aus essigsaurer Lösung abzuscheiden und nach partieller Filtration das erstere als Ammonium-Mangan-Phosphat durch Ammoniak zu fällen. Der Originalaufsatz, aus welchem ich etwa Einzelheiten über die Ausfüh-

rung des Verfahrens und Beleganalysen hätte entnehmen können, stand mir leider nicht zur Verfügung. Die auf Grund kurzer Notiz an angegebener Stelle vorgenommenen Versuche ergaben jedoch so ungünstige Resultate, dass ich von einer Fortführung der Versuche absah, und das um so mehr, als die Gegenwart der Phosphorsäure die Untersuchung des auch in diesem Falle mit Sicherheit als nicht genügend rein anzusehenden Manganniederschlages erschwert, die Methode also bei den Analysen weder von Erzen noch von Eisensorten irgend welche Vorteile vor bereits besprochenen nicht besitzt.

1. Die salzaure Lösung von 1 g Spiegeleisen mit 20,09 Proc. Mn wurde nach Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak mit Ammoniak gefällt und in unmittelbarer Folge mit Essigsäure stark angesäuert. Nach Auffüllen auf 500 cc ergaben 250 cc 0,2001 g Mn₂P₂O₇ = 0,0775 g Mn, also nur 15,50 Proc. statt 20,09 Proc.

Die Manganfällung war, wie die Prüfung mit Schwefelammonium zeigte, vollständig.

2. Eine Eisenchlorid-Manganchlorür-Lösung, 0,5 g Fe und 0,1803 g Mn enthaltend, wurde annähernd neutralisiert und nach Zusatz von essigsaurer Ammoniak mit phosphorsaurem Ammoniak gefällt. Nach Auffüllen auf 500 cc wurden in 375 cc des Filtrates 0,2477 g Mn₂P₂O₇ = 0,0959 g Mn bestimmt, nachdem das Filtrat durch Prüfung mit Schwefelammonium als manganfrei befunden war; 500 cc Lösung enthielten also nur 0,1279 g Mn statt 0,1803 g.

3. Eine Eisenchlorid-Manganchlorür-Lösung, 0,08 g Fe und 0,2040 g Mn enthaltend, wurde auf etwa 200 cc verdünnt und mit reichlichen Mengen phosphorsauren Ammoniaks versetzt; es entstand ein sich nicht wieder lösender Niederschlag. Es wurde nunmehr zum Kochen erhitzt und essigsaurer Ammoniak hinzugefügt; der Niederschlag klärte sich schnell ab. Nach dem Erkalten wurde auf 500 cc verdünnt. Davon ergaben 375 cc 0,1814 g Mn₂P₂O₇ = 0,0703 g Mn, also in 500 cc 0,0937 g Mn statt 0,2040 g. Die Manganfällung wurde auch in diesem Falle als vollständig befunden.

Es sei noch erwähnt, dass eine stark essigsaurer Lösung, welche Manganoxydul, Ammoniumsalze und Phosphorsäure enthält, beim Kochen trüb wird; der Niederschlag besteht aus den characteristischen, krystallinischen, das Licht stark brechenden Schuppen von Ammonium-Mangan-Phosphat, die sich beim Erkalten zum Theil wieder lösen.

Fällung durch kohlensaurem Baryt.

Durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt findet eine vollständige Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde statt, jedoch nicht ohne theilweises Ausfallen von Manganoxydul, selbst wenn reichliche Salzmengen vorhanden sind. Obwohl bereits

Finkener¹⁾ diese Methode wohl für qualitative, weniger aber für quantitative Trennungen empfiehlt, und Volhardt (Lieb. Ann. 198 S. 342) ausdrücklich von ihr aussagt, dass sie ein manganhaltiges Eisenoxyd liefert, scheint sie doch hin und wieder noch angewandt zu werden²⁾. Meine eigenen folgenden Versuche haben so überaus unbefriedigende Resultate gegeben, dass ich von ihrer Anwendung unbedingt abrathen muss.

1. Die angewandte Eisenchlorid-Manganchlorür-Lösung enthielt 0,2137 g Mn und 0,38 g Fe. Letzteres wurde ohne Zusatz von Salmiak gefällt. Nach Auffüllen auf 500 cc ergaben 250 cc klaren Filtrates 0,1017 g Mn statt 0,1068 g.

2. Eine 0,2145 g Mn und 0,76 g Mn Eisenchlorid-Manganchlorür-Lösung wurde ebenso behandelt. In 250 cc des Filtrates wurde 0,1006 g Mn statt 0,1072 g gefunden.

3. Bei Abänderung der Versuche 1 u. 2 durch Zugabe reichlicher Salmiakmengen wurden in 250 cc des Filtrates erhalten:

0,0988 g statt 0,1068 g Mn
0,0974 - - 0,1072 - Mn.

Fällung durch Quecksilberoxyd.

Aus einer Lösung von Eisenchlorid fällt Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur Eisenoxyd sofort vollständig; dagegen entsteht in einer Manganchlorür-Lösung durch dasselbe Fällungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerem Stehen, beim Erwärmen jedoch sofort ein Niederschlag. Dieses Verhalten lässt sich nach Volhardt (Lieb. Ann. 198 S. 332) zu einer Trennung der beiden Metalle verwenden, aber, wie Volhardt selbst sagt, nur bei schnellster Filtration des gefällten Eisenoxydes und nochmaligem Lösen desselben. Bei einem Versuch mit Anwendung eines gewöhnlichen Filters ohne Saugvorrichtung und ohne nochmaliges Lösen und Fällen des Eisenoxydes erhielt ich:

0,1025 g statt 0,1068 g Mn
0,1029 - - 0,1072 - Mn.

Wenn das Quecksilberoxyd speciell für die Trennung von Eisen und Mangan besondere Vortheile nicht zu haben scheint, so dürfte seine Anwendung in einem andern Falle, nämlich zur Bestimmung der Alkalien in Silicaten, welche durch Salzsäure zersetzbare sind, Beachtung verdienen. Wenn ich mich bislang mit diesem Gegenstande noch nicht eingehend habe beschäftigen können, so will ich doch eine Analyse anführen, welche mir für meine Ansicht zu sprechen scheint. Es lag mir zur Analyse eine Hoh-

ofenschlacke vor. Ich zersetzte dieselbe in einer Platinschale mit Salzsäure, schied die Kieselsäure durch Eindampfen ab, nahm in Salzsäure auf, spülte die Wände der Schale sorgfältig ab und dampfte auf ein geringes Volumen etwa 5 cc ab, durch vorsichtigen Wasserzusatz stets dafür Sorge tragend, dass an den Schalenwänden keine löslichen Salze eingetrocknet vorhanden waren. Nunmehr rührte ich eine reichliche Menge chemisch reinen Quecksilberoxydes bis zur Bildung eines dünnen Breies ein, dampfte auf dem Dampfbade vollkommen trocken und glühte möglichst gelinde zum Verjagen der Quecksilberverbindungen. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen: die abgeklärte Lösung war, wie zu erwarten war, vollkommen frei von Thonerde, Eisen, Mangan und Magnesiasalzen; durch oxalsäures Ammoniak und einige Tropfen Ammoniak wurde sie aber gefällt. Die Fällung des Filtrates konnte in der mässig verdünnten Flüssigkeit so genau beobachtet werden, dass nur wenige Tropfen oxalsäuren Ammoniaks im Überschusse hinzugefügt werden brauchten. Nach mehrstündigem Stehen wurde filtrirt und ausgewaschen, was leicht und in kürzester Zeit von Statten ging. Ebenso machte das folgende Eindampfen der Lösung und Wegglühen der Ammoniumsalze, deren Menge eine außerordentlich geringe war, nicht die geringsten Schwierigkeiten. Der Glührückstand löste sich vollkommen klar in Wasser, enthielt keine Spur Magnesia und konnte direkt zur Trennung der Alkalien benutzt werden.

Der Vorzug dieser Methode besteht darin, dass man keine voluminösen Niederschläge auszuwaschen hat, dass nur geringe Mengen Flüssigkeit zu verdampfen sind und dass in Folge der Abwesenheit von grossen Mengen von Ammoniaksalzen das Eintrocknen und Wegglühen desselben ohne Gefahr eines Verspritzens und schnell zu bewerkstelligen ist. Ein starkes Glühen der mit Quecksilberoxyd trocken gedampften Masse ist nicht erforderlich, da ein Rückhalt von Quecksilberoxyd ohne Nachtheil ist.

Die Zusammensetzung der Schlacke war folgende:

40,28	Si O ₂
10,18	Al ₂ O ₃
1,01	FeO
0,41	MnO
42,53	CaO
2,74	MgO
0,45	K ₂ O
0,40	Na ₂ O
0,20	P ₂ O ₅
1,05	S
100,05	
für 1,05 Proc. S.	0,52
	99,53

¹⁾ Rose, Handbuch d. anal. Ch. 6. Aufl. 2 S. 101.

²⁾ Morawski und Stingl. J. pr. Chem. (II) 18. S. 98; von Jüptner Chemzg. 9 S. 692.

Dieselbe Methode suchte ich auf Thone anzuwenden, indem ich diese durch Flussäure und Schwefelsäure aufschloss; indessen ohne günstigen Erfolg, weil das Aluminiumsulfat durch Quecksilberoxyd nicht oder nur unvollständig zersetzt wird und der wässrige Auszug grosse Mengen davon enthielt. Aber auch als ich einen Thon mit Flussäure und Salzsäure zersetzte, erhielt ich nach Eintrocknen und Glühen mit Quecksilberoxyd im wässrigen Auszuge eine reichliche Thonerdefällung. — Es scheint sonach, dass Aluminiumfluorid durch Quecksilberoxyd ebenfalls nicht zersetzt wird.

Fällung durch Zinkoxyd.

Dass durch Zinkoxyd die Sesquioxide des Eisens, des Aluminiums, des Chroms vollständig gefällt werden, ist zu bekannt, als dass ich eingehend darauf zurückzukommen brauchte. Ebenso bekannt ist ferner, dass jene Sesquioxide durch diese Fällung mit absoluter Schärfe von Manganoxydul getrennt werden können. Ebenso wie Manganoxydul verhalten sich die Monoxyde des Nickels und Kobalts, während Kupferoxyd vollständig und Bleioxyd theilweise durch Zinkoxyd gefällt wird. Es würde jetzt kein Interesse mehr bieten, diese Trennungsmethode als vorbereitende Arbeit für die Maassanalyse des Mangans zu besprechen. In höherem Grade ist das aber wohl der Fall, wenn sie nach dem Vorschlage von Mathesius (Chemzg. 8 S. 1777) die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans einleiten soll.

Bei der grossen Neigung des Manganperoxydhydrates, Basen, namentlich auch Monoxyde von Schwermetallen zu binden, musste das Verfahren, nach der Trennung durch Zinkoxyd das Mangan durch Brom und Ammoniak zu fällen — und eine andere Methode der Manganabscheidung dürfte in Rücksicht auf die erheblichen Mengen

gelöster Zinksalze nicht verwendbar sein — praktisch kaum durchführbar erscheinen.

An die Prüfung des Vorschlages trat ich daher mit grossem Misstrauen, war aber um so mehr überrascht, als ich bei seiner Anwendung auf Stahle und Eisensorten bis zu einem gewissen Grade recht befriedigende Resultate erhielt.

Mathesius löst die zu untersuchende Substanz in Salzsäure, oxydiert mit Brom und dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne. Nachdem wieder in Salzsäure aufgenommen ist, neutralisiert er annähernd mit Ammoniak, fällt mit Zinkoxyd, filtrirt partiell und fällt nach reichlichem Zusatze von Chlorammonium und Ammoniak nach Wolff's Methode durch Brom- und Ammoniak-Luftstrom. Den Niederschlag sammelt er auf einem mit einer etwas ammoniakalischen Chlorammoniumlösung getränkten Filter, wäscht ihn sehr sorgfältig mit der gleichen Lösung und zuletzt mit heissem Wasser aus, glüht ihn nach langsamem Anwärmen und wählt ihn als Manganoxyduloxyd ev. nach Wiederlösen und wiederholter Fällung. Als Belege führt er an, dass er aus 10 cc einer Permanganatlösung, welche für sich gefällt, als Mittel von 4 Bestimmungen 0,0386 g Mn₃O₄ ergeben hatte, nach Zusatz von Eisenchlorid und Fällung des Eisens durch Zinkoxyd 0,0386 und 0,0388 g Mn₃O₄ erhalten habe.

Die Resultate meiner Versuche, bei welchen ich die Methode auf Flusseisen, Spiegeleisen und Ferromangan mit der Abänderung anwandte, dass ich mit Bromsalzsäure, Salmiak und Ammoniak fällte, sind folgende:

I. Flusseisen: Einwaage 10 g; nach der Eisenfällung wurde auf 1 l verdünnt; gefällt wurden je 743 cc, welche in Rücksicht auf das etwa 7 cc betragende Volumen des trocken gedachten Eisen-Niederschlages 7,5 g Eisen entsprachen. Um diese Flüssigkeitsmenge durch Filtration zu gewinnen, wurde der Niederschlag zuletzt mit Hülfe eines breiten Pistilles vorsichtig ausgepresst, ohne dass das Faltenfilter dadurch Schaden nahm.

A. Analysen mit 1maliger Manganfällung:

	1.	2.
Unreines Mn ₃ O ₄	0,0610 g = 0,588 Proc. M.	0,0386 g = 0,370 Proc. M.
Darin Mn ₃ O ₄	0,0553 - = 0,530 - -	Darin 0,0360 - = 0,345 - -
Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	0,0009 -	Spur
NiO	0,0016 -	0,0012 -
CoO	0,0002 -	
ZnO	0,0034 -	0,0012 -
3.		
Unreines Mn ₃ O ₄	0,0307 g = 0,294 Proc. M.	
Darin Mn ₃ O ₄	0,0286 - = 0,275 - -	
Fe ₂ O ₃ + SiO ₂	0,0004 - .	
NiO		
CoO		
ZnO		
	0,0012 -	
	0,0009 -	

B. Analysen mit 2 maliger Manganganfällung:

	a.	4.	b.
Unreines Mn_3O_4 1. Fällung			
2.	0,0330 g = 0,317 Proc. M.	0,0318 g = 0,305 Proc. M.	
Darin Mn_3O_4	0,0309 - = 0,297	Darin 0,0308 - = 0,296	
$Fe_2O_3 + SiO_2$	0,0014 -	0,0005 -	
$NiO + CoO$	0,0006 -	0,0002 -	
Zn O	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	
	5.		6.
Unreines Mn_3O_4 1. Fällung	0,0467 g = 0,448 Proc. M.	0,0443 g = 0,425 Proc. M.	
2.	0,0458 - = 0,440	0,0421 - = 0,404	
Darin Mn_3O_4	0,0453 - = 0,435	0,0413 - = 0,396	
$Fe_2O_3 + SiO_2$	0,0006 -	0,0007 -	
$NiO + CoO$	0,0002 -	0,0001 -	
Zn O	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	

II. Spiegeleisen. Einwaage 1,92 g, Verdünnung nach der Fällung 500 cc; davon gaben 375 cc die Niederschläge a, der Rest des Filtrats und die Waschwasser die Niederschläge b; im Eisenniederschlag wurde c bestimmt. Mit diesem Versuche wurde der Nebenzweck verfolgt, die Anwendbarkeit der partiellen Filtration bei der Fällung durch Zinkoxyd darzuthun. Diese bewährte sich auch in diesem Falle, da sich der Mangangehalt aus a = 19,34 Proc., aus a + b + c = 19,31 Proc. berechnet. Der Eisenniederschlag war 5 Mal, aber, wie eine aufgefahrene Wasserprobe ergab, nicht erschöpfend ausgewaschen worden:

	a.	b.	c.
Unreines Mn_3O_4 1. Fällung	0,3951 g = 19,75 Proc.	0,1268 g	0,0055 g
2.	0,3931 - = 19,65	0,1258 -	0,0054 -
Darin Mn_3O_4	0,3869 - = 19,34	0,1234 -	0,0048 -
$Fe_2O_3 + SiO_2$	0,0026 -	0,0011 -	0 -
$NiO + CoO$	0,0029 -	0,0014 -	0,0005 -
Zn O	nicht nachweisbar	nicht nachweisb.	nicht nachwb.

III. Ferromangan. Einwaage $2\frac{1}{2}$ g; Verdünnung = 500 cc, wovon zur Manganganfällung 100 cc = 0,5 g Ferromangan verwendet wurden:

Unreines Mn_3O_4 2. Fällung	0,5766 g = 83,02 Proc. M.
Darin Mn_3O_4	0,5696 - = 82,02
SiO_2	0,0022 -
Fe_2O_3	0,0007 -
$NiO + CoO$	0,0025 -
Zn O	0,0005 -

Aus diesen Analysen geht hervor, dass eine 1 malige Fällung des Mangans nur bei kleinen Niederschlagsmengen aus Flusseisen Resultate gibt, welche noch eben an der Grenze der Zulässigkeit liegen, aber auch ausserhalb dieser fallen können (Flusseisen 1); bei wiederholter Fällung gab nur Versuch Flusseisen 4a ein nicht unerheblich zu hohes Resultat in Folge eines zufälligen, wahrscheinlich durch unbemerkt trübes Filtrat verursachten Eisengehaltes. Mit steigendem Mangangehalte verlieren die Resultate immer mehr an Brauchbarkeit: nach zweiter Fällung sind sie bei dem Spiegel-eisen um 0,31 Proc., bei dem Ferromangan sogar um 1 Proc. zu hoch. Die Schuld

liegt aber nicht sowohl am Zinkoxyde, welches nur noch in der verhältnissmässig grossen Menge des Ferromangan-Niederschlages in nach oben bestimmbarer Menge (0,5 mg) zu finden ist, als an den anderen Oxyden, welche bei allen Bromfällungen dem Niederschlage sich beigesellen.

Fällung durch Nitroso- β -Naphthol.

Ich hatte bereits früher Gelegenheit (S. 5 d. Z.), die Angaben v. Knorre's bezüglich der Vollständigkeit der Eisenfällung zu bestätigen. v. Knorre hat diese Fällung weiter zur Trennung von Eisen und Mangan benutzt. Auch zu diesem Zwecke habe ich sie recht wohl anwendbar gefunden, die Eisenverbindung war stets frei von Mangan. Ausser Eisen werden durch Nitrosonaphthol Kupfer und Kobalt vollständig gefällt. Das enthebt freilich nicht der Mühe, die Manganverbindung, welche man durch Brom oder Schwefelammonium gefällt hat, nochmals auf ihre Reinheit zu prüfen; man wird in ihr stets noch kleine Mengen Kieselsäure, ferner Nickel und selbst Eisen nachweisen können.

Über die Fehlergrössen, welche durch deren Vernachlässigung entstehen können, geben die folgenden Analysen von Eisenarten, welche den an früherer Stelle bei Besprechung der Acetatfällung mitgetheilten entsprechen und bei welchen das Mangan durch Brom gefällt wurde, Aufschluss:

	2	3
Angewandt	0,5 g	0,5 g
Unreines Mn_3O_4	0,3517 - = 50,66 Proc. Mn,	0,3714 - = 53,50 Proc. Mn,
darin	0,3730 - = 53,73 Proc. Mn	
SiO_2	0,0016 -	0,0021 -
Fe_2O_3	0,0012 -	0,0030 -
NiO	0,0010 -	0,0007 -
Mn_3O_4	0,3479 - = 50,11 Proc. Mn,	0,3656 - = 52,66 Proc. Mn,
Nach der Acetatfällung gefunden	50,09 -	52,38 -
		0,3688 - = 53,10 Proc. Mn
		53,32 -

Ferromangan	4	5	Thomaseisen
Angewandt	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Unreines Mn ₃ O ₄	0,5486 - = 79,02 Proc. Mn,	0,5496 - = 79,19 Proc. Mn,	0,0153 - = 2,22 Proc. Mn
darin			
SiO ₂	0,0022 -	0,0021 -	0,0008 -
Fe ₂ O ₃	0,0020 -	0,0010 -	0,0007 -
NiO	0,0016 -	0,0011 -	0,0010 -
Mn ₃ O ₄	0,5428 - = 78,20 Proc. Mn,	0,5454 - = 78,59 Proc. Mn,	0,0128 - = 1,84 Proc. Mn
Nach der Acetatsfällung gefunden	78,33 - - -	78,68 - - -	1,96 - - -

Die Methode gestattet hiernach eine recht genaue Trennung von Eisen und Mangan und hat vor anderen auch den Vorzug, dass man bei ihrer Anwendung nicht ängstlich auf vollständige Oxydation des Eisens zu Oxyd zu achten braucht. Anderntheils hat sie aber auch manche Unbequemlichkeiten im Gefolge, wie z. B. das, wenn auch nur annähernd nöthige, Abwiegen des Nitrosonaphthol zu jeder Analyse und das vorsichtige Eintröpfeln in die Lösung der Metalle, wenn man nicht unnöthig voluminöse Niederschläge in Folge ausgeschiedenen Nitrosonaphthols erhalten will.

Weit grössere Vortheile bietet die Nitrosonaphtolfällung des Eisens durch die Möglichkeit einer scharfen Trennung von Aluminium und einer directen Bestimmung des letzteren. — Es sind nicht viele Methoden, welche diesem Zwecke in einfacher Weise und ohne besondere Hülfsapparate, wie sie z. B. die Elektrolyse erfordert, Genüge leisten; in den weitaus meisten Fällen begnügt man sich vielmehr mit der indirekten Bestimmung der Thonerde durch Differenz. Es ist demnach von Knorre's Entdeckung des verschiedenen Verhaltens der Oxyde des Eisens und der Thonerde gegen Nitrosonaphthol als eine bemerkenswerthe Bereicherung der analytischen Praxis nur willkommen zu heissen.

Nach von Knorre's Angabe soll die Eisenfällung aus einer Lösung geschehen, welche einen grossen Überschuss an freier Essigsäure enthält, und mit einer Lösung von etwa 1 g Nitrosonaphthol in 20 cc 50-proc. Essigsäure. Ich habe nicht den geringsten Nachtheil empfunden, wenn ich aus sehr schwachsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur fällt und eine weit concentrirtere Nitrosonaphtollösung, nämlich von 1 g Salz in 2 cc Essigsäure, anwandte. Auch so hat man jedoch noch recht beträchtliche Mengen freier Essigsäure, welche man gut thut, vor

1. Angewandt wurden: 0,0472 g Fe₂O₃ + 0,1179 g Al₂O₃ + 0,0585 g CaO + 0,0381 g MgO
Gefunden - : 0,0485 - - + 0,1188 - - + 0,0584 - - + 0,0363 - -

2. Analyse eines Cements mit Acetatsfällung

Al ₂ O ₃	7,68 Proc.	7,50 Proc.
Fe ₂ O ₃	5,04 -	5,02 -
Mn ₃ O ₄	0,67 -	0,64 -
CaO	57,13 -	57,16 -
MgO	1,30 -	1,25 -

3. Analyse einer Minetteprobe mit Acetatsfällung mit Nitrosonaphtolfällung

Fe ₂ O ₃ + P ₂ O ₅	58,22 Proc.	58,23 Proc.
Al ₂ O ₃	5,44 -	5,28 -
Mn ₃ O ₄	0,51 -	0,54 -
CaO	9,32 -	9,27 -
MgO	0,81 -	0,89 -

der Thonerdefällung durch Abdampfen zu entfernen, um nicht durch ein Übermass von Ammoniumsalzen später vorzunehmende Abscheidung unnöthig zu erschweren.

Die Fällung der Thonerde geschieht alsdann durch Ammoniak. Beim Filtriren dieses Niederschlages kommt es vor, dass die heisse Flüssigkeit zwar klar abläuft, beim Erkalten aber sich trübt, und zwar dann, wenn sie verhältnissmässig grosse Mengen Nitrosonaphthol enthält. Man braucht hieraus aber durchaus keine Befürchtungen hinsichtlich unvollständiger Fällung oder sonstiger Unregelmässigkeiten der Analyse abzuleiten, und man wird finden, dass beim Erwärmen wieder vollständige Klärung eintritt.

Bei Gegenwart kleiner Manganmengen kann man durch vorsichtigen Ammoniakkzusatz und bei Anwesenheit genügender Mengen Salmiak die Thonerde vollkommen frei davon abscheiden, so dass sie nach dem Glühen schneeweiss erscheint. Sollte sie jedoch schwach braun aussehen, so ist es das Einfachste, den verursachenden kleinen Mangangehalt nach Auflösen in Schwefelsäure durch Permanganat zu titriren und das Manganoxyduloxyd in Abzug zu bringen. — Bei grösseren Manganmengen dagegen ist die Trennung von Aluminium in dieser Weise natürlich nicht durchführbar; in diesem Falle ist es vielmehr erforderlich, zunächst nach einer anderen Methode die ganze Eisenoxydgruppe manganfrei abzuscheiden und dann erst die Nitrosonaphtolfällung auf sie anzuwenden.

Die Fällungen von Kalk und Magnesia als Oxalat und Phosphat werden durch die Gegenwart von Nitrosonaphthol in keiner Weise beeinträchtigt und können derjenigen der Thonerde unmittelbar folgen.

Zur Prüfung der Methode führte ich folgende Versuche und Parallel-Analysen aus:

Diese letztere Analyse lenkt die Aufmerksamkeit auf das Verhalten der Phosphorsäure. — Bei früheren, an oben angegebener Stelle mitgetheilten Versuchen hatte ich in 2 Fällen die Phosphorsäure ziemlich vollständig mit dem Eisen niedergeschlagen erhalten, während in einem dritten Falle recht erhebliche Mengen in Lösung geblieben waren. Bei der soeben mitgetheilten Minette-Analyse ergab die Untersuchung des Nitrosonaphthol-Niederschlages 1,58 Proc. Phosphorsäure, während directe, doppelt ausgeführte Bestimmung in besonders abgewogener Probe übereinstimmend 1,70 Proc., also 0,12 Proc. mehr ergeben hatte. Wie es scheint, werden diese Differenzen durch die bei den bisherigen Versuchen stets vorhandene freie Salzsäure veranlasst; in diesem Falle wäre es nicht unmöglich, die Fällung dadurch zu vervollständigen, dass die freie Salzsäure durch Essigsäure ersetzt wird. Und in der That erhielt ich bei zwei von mir angestellten Versuchen recht zufriedenstellende Resultate.

Die Lösung von 5 g eines Rasenerzes, dessen Phosphorsäuregehalt = 2,91 Proc. bestimmt war, wurde auf 500 cc verdünnt. Davon wurden je 100 cc zur Controle der Phosphorsäure und zur Bestimmung des Eisenoxydes verwandt; jene wurde wiederum = 2,91 Proc., diese = 64,73 Proc., also beide zusammen = 67,64 Proc. bestimmt. Ferner wurden je 50 cc mit Ammoniumcarbonat annähernd neutralisiert, mit Ammoniumacetat versetzt und durch Nitrosonaphthol gefällt. Erhalten wurden 0,3375—0,3379—0,3391 g, also im Mittel 0,3381 g = 67,62 Proc. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden die beiden ersten vereint, der dritte für sich gelöst; das Resultat war in beiden Fällen genau übereinstimmend 2,94 Proc. Phosphorsäure.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure.

Von
Dr. Adolf Jolles.

Meine in No. 6 dieser Zeitschrift veröffentlichte neue maassanalytische Bestimmung von Antimonoxydverbindungen eignet sich, wie mich nachträgliche Versuche belehrt haben, auch sehr gut zur Bestimmung der Antimonsäure nach erfolgter Reduction durch Schwefligsäure zu Antimonoyd. Zu diesem Zwecke bringt man etwa 0,5 g des antimonsauren Salzes bez. der Antimonsäure in

ein 250 cc-Kölbchen, setzt eine genügende Menge Salzsäure hinzu und fügt zu der stark sauren Lösung allmählich eine concentrirte Natriumsulfatlösung hinzu. Den Überschuss der Schwefligsäure entfernt man vollends durch Kochen, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf. Alsdann titriert man mittels der alkalischen Kaliummanganatlösung in der von mir angegebenen Weise, wobei man nur dafür Sorge tragen muss, dass der Kaligehalt der abgemessenen cc der Manganatlösung grösser ist, als der etwaige Salzsäuregehalt der zugefügten cc der Antimonoxydlösung.

Wien, im April 1888.

Über Paraffin im Erdöl.

Von
R. Zaloziecki.

Trotzdem dass Paraffin den werthvollsten Bestandtheil des Erdöls bildet und dessen Gewinnung somit eine rentable Ergänzung der Erdölverarbeitung ausmacht, ist dieses Vorkommen in wissenschaftlicher Beziehung wenig untersucht und eine ganze Reihe wichtiger Fragen, wie beispielsweise: kommt das Paraffin im Erdöl fertig gebildet, oder bildet es sich erst nachträglich bei der Verarbeitung desselben? ist das gewonnene Product identisch mit Paraffin anderen Ursprungs? unbeantwortet. Ja selbst über die Menge des Paraffins im Erdöl und dessen rationelle Gewinnung sind nur unzulangende Kenntnisse vorhanden.

Aus diesem Grunde habe ich die Aufklärung dieser Fragen angestrebt und mich längere Zeit auf diesem wenig untersuchten Forschungsgebiete bewegt, und bildet diese Darlegung die Ergebnisse meiner bezüglichen Untersuchungen, welche jedoch, wie ich selbst eingestehen muss, noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden können. Die Anregung dazu ist mir ausgegangen durch die Beobachtungen Engler's, welche wiederholt hervorgehoben wurden, bis jetzt jedoch nicht die gehörige Würdigung gefunden haben, nämlich dass durch Destillation der Erdölrückstände sich krystallinisches Paraffin bilde, wohingegen dem von ihm zuerst direct aus dem Erdöle ausgeschiedenen festen Producte ein amorphes ozokeritartiges Aussehen eigen ist. Dieselbe Beobachtung wurde von mir öfters gemacht und hat mich angehalten, nähere Untersuchungen über das Paraffin im Erdöle, sowie sein Verhalten bei der Destillation vorzunehmen. Nicht unerwähnt darf auch