

rechnung leicht Hydroxyd der alkalischen Erde und Hydroxyd des Alkalis in der ursprünglichen Flüssigkeit berechnen lässt.

In analoger Weise lässt sich Magnesiumcarbonat bei gleichzeitig gelöstem Alkalicarbonat durch Natriumhydroxydlösung trennen (Erhitzen der Lösung ist nothwendig), oder aber der Gehalt an Magnesiumcarbonat mit Hämatoxylin und sodann der Gesamtcarbonatgehalt mit Methylorange feststellen, wobei aber im letzteren Falle, wie oben näher erörtert worden ist, ungefähr nur $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Magnesiumcarbonates als solches angezeigt werden würde.

Von der Thatsache nun ausgehend, dass Alkalihydroxyd mit freier Kohlensäure Carbonat und Alkalicarbonat mit freier Kohlensäure Bicarbonat bildet, lassen sich auch leicht Methoden zur Bestimmung der freien Kohlensäure neben Bicarbonaten aufstellen, sofern ein gegenüber freier Kohlensäure wie gegenüber des angewandten Carbonates oder Hydroxydes empfindlicher Indicator zugegen ist. Und hierbei eignen sich am besten Phenolphthalein und Tropäolin 000, worüber ich an der zu Anfang dieser Arbeit citirten Stelle nähere Angaben gemacht habe und auf jene verweise. Auf die Benutzung und Bedeutung der Indicatoren Hämatoxylin, Gallein, Alcannin, Gentianablau und Bleu de Lyon für die qualitative und quantitative Analyse in ungebundener Kohlensäure freien Wässern bez. Flüssigkeiten habe ich ebenfalls in genannter Arbeit und zwar im III. Abschnitte derselben an der Hand einer Reihe untersuchter Wässer hingewiesen.

Über die quantitative

Bestimmung von Mangan, Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel mittels der Oxalatmethode nach Prof. A. Classen.

Von

Dr. G. Nass.

Mangan.

Als ich vor einiger Zeit die quantitative Bestimmung des Mangans mittels der Oxalatmethode nach Prof. Classen vornahm, konnte ich so überaus befriedigende Resultate, wie sie Herr Classen für diese Methode auführt, nicht erhalten. Ja, die Bestimmungen führten zu ganz ungenügenden Zahlen, die die erlaubte Fehlergrenze ganz bedeutend überschritten.

Diese Thatsache nun bestimmte mich, die angeregte Methode genau durchzuführen

und einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen und im Anschluss hieran auch einige Versuche über die entsprechenden Vorschläge zur quantitativen Bestimmung von Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel anzustellen.

In seinem „Handbuch der quantitativen chemischen Analyse“, IV. Auflage (1891) S. 33 bez. 28 gibt Herr Prof. Classen¹⁾ zur Bestimmung des Mangans folgende Vorschrift.

Man füge zu der 20 bis 25 cc betragenden wässrigen neutralen Lösung des Mangansalzes so viel neutrales Kalumoxalat (1 Th Kalumoxalat in 3 Th Wasser gelöst), bis der entstandene Niederschlag von Manganoxydhydrat sich unter Bildung von Mangankalumoxalat wieder gelöst hat, erhitze zum Sieden, füge nach und nach unter Umrühren so viel concentrirte Essigsäure (80 bis 90 proc.) hinzu, bis nach dem Absitzen des Niederschlages auf weiteren Zusatz von Essigsäure keine Fällung mehr entsteht, und setze das Kochen unter stetem Umrühren noch kurze Zeit fort. Die Menge der Essigsäure soll mindestens das Volumen der zu fallenden Flüssigkeit betragen. Nach etwa sechsstündigem Stehen des gut bedeckten Gefässes bei etwa 50° filtrire man den Niederschlag ab und wasche mit einer Mischung aus gleichem Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrats, auf dem Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlässt. Das Manganoxydhydrat führe man dann durch Glühen im Platintiegel in Manganoxydoxydul über. Bei nicht genügendem Auswaschen enthält der Niederschlag Kalumoxalat, das beim Glühen Kalumcarbonat gibt, welches, nach Prüfung mit Lackmuspapier, durch Digeriren mit Wasser auf dem Sand- oder Wasserbad zu lösen und von dem Rückstand durch Filtriren und Auswaschen mit heissem Wasser zu entfernen ist.

Als Beleganalysen fügt Herr Classen (Z. anal. 16, 316) die folgenden an:

20 cc einer Manganchlorurlosung gaben im Mittel aus 2 Bestimmungen 0,3375 g Schwefelmangan.

20 cc derselben lieferten	0,2975
20 - - -	0,2965
20 - - -	0,2965

im Mittel also 0,2968 g Manganoxydoxydul.

0,3775 g MnS entspr. 0,2131 Mn = 1,0655 g Mn f. 100 cc
0,2965 g Mn_3O_4 - 0,2137 Mn = 1,0665 g - - 100 -

Ferner wird angegeben (das. 317), dass die Anwesenheit von Chlorammonium und Chlorkalium die Genauigkeit der Methode nachtheilig beeinflusst.

In der mir zu Gebote stehenden Litteratur fand ich nur zwei Veröffentlichungen über diese Methode. Zunächst eine Broschüre von Dr. F. Kessler: „Über die Bestimmung des Mangans, besonders in Eisen-Manganlegirungen“. Dieselbe befasst sich hauptsächlich nur mit der Trennung von Mangan und Eisen und führt als Nach-

¹⁾ S auch Z. anal. 16 S. 315 Ber. deutsch. G. X. 2. S. 1315.

theil der Classen'schen Methode, wohl nicht mit Unrecht, die immerhin grossen Quantitäten von concentrirter Essigsäure und Alkohol an, die zum Ausfällen bez. Auswaschen nothwendig sind. Herr Classen (Z. anal. 18, 177) erhebt gegen diesen Vorwurf den Einspruch, dass es ihm neu sei, „den Werth wissenschaftlicher Methoden nach den Kosten zu beurtheilen“. Wenn eine Methode sehr gute Resultate liefert, so wird man allerdings von den Kosten absehen müssen, so lange wenigstens, als eine billigere, ebenso genaue nicht vorhanden ist.

Eine eingehende Untersuchung über die Classen'sche Methode der Manganbestimmung hat Kofahl im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Rammelsberg ausgeführt²⁾. Da ich voraussetzen muss, dass die Resultate dieser Arbeit nur wenig bekannt sind, so sei es mir gestattet, in möglichster Kürze den Theil der Abhandlung hier wiederzugeben, der sich mit der quantitativen Bestimmung des Mangans als Oxalat befasst.

Kofahl setzte zu einer neutralen Lösung von Manganchlorür neutrales Kaliumoxalat; der entstandene Niederschlag löste sich durch langsames Zugeben von mehr Kaliumoxalat unter Erwärmen vollständig wieder auf. In der so erhaltenen klaren Lösung brachte 85 proc. Essigsäure anfangs keinen Niederschlag hervor. Bei Zusatz von mehr Essigsäure aber, immer unter Erwärmen und Umrühren, trübte sich die Flüssigkeit und schliesslich fiel ein sich schnell zu Boden setzender, blass röthlicher Niederschlag aus. Aber selbst, wenn die Menge der zugesetzten Essigsäure das Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit erreicht hatte, zeigte die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit doch noch eine deutliche Rosafärbung, die von Classen nicht erwähnt wird. Dieselbe verschwand auch bei vermehrtem Zusatz von Essigsäure nicht, wohl aber beim Sieden. Das Farbloswerden der Lösung beim Kochen hielt Kofahl anfangs für ein Anzeichen, dass die Reaction beendet ist. Allein schon bei geringer Abkühlung erschien wieder die den Mangansalzen so charakteristische Farbe. Kofahl beobachtete, dass der Niederschlag beim Kochen ebenfalls die röthliche Farbe verliert und beim Abkühlen wiedergewinnt, nur sei hier diese Erscheinung nicht so in die Augen springend. Kofahl erklärt das Verschwinden und Wiederauftreten der Rosafärbung dahin, dass das anfänglich entstandene Salz, $\text{Mn C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches

röthlich gefärbt ist, in der Siedhitze 1 Mol. Krystallwasser verliert. Dieses Salz aber, $\text{Mn C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist weiss. Beim Abkühlen wird dann das erste Salz wieder zurückgebildet.

Kofahl führt dann weiter an, dass bei dem vorgeschriebenen sechsstündigen Stehen bei etwa 50° leicht Kaliumoxalat aus der Lösung auskrystallisirt, welches selbst durch anhaltendes Auswaschen nicht zu entfernen ist. Aber selbst, wenn die Krystallisation durch passende Verdünnung der Lösung, soweit eine solche angängig ist, verhindert werde, so sei das Auswaschen des Manganoxalats immer noch mit Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe hartnäckig Kaliumoxalat zurückhält. Zwar könne man, wie Classen angiebt, die letzten Spuren von Kali nach dem Glühen des Manganniederschlags durch heisses Wasser ausziehen, doch dürfe die Menge des zurückgebliebenen Kaliumoxalats nicht zu gross sein, da man sonst beim Glühen leicht eine zusammengesinterte, grünliche Masse erhalte. Das lange und unbequeme Auswaschen sei auch deshalb nicht angängig, weil das gefällte Manganoxalat in der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit zwar schwer, doch keineswegs unlöslich sei. Beim Verdampfen der angewandten Waschflüssigkeit nämlich auf dem Platinblech erhalte man einen weissen Fleck, der sich beim Glühen grün färbt, ein Beweis also, dass kleine Mengen Mangan mit in Lösung gehen.

Die Resultate, die Kofahl bei den Bestimmungen nach dieser Methode erhielt, waren folgende:

Angewandt Mn_3O_4	Gefunden Mn_3O_4	Differenz	Verlust in Proc.
0,0438	0,0336	0,0102	23,288
0,0438	0,0341	0,0097	22,146
0,0438	0,0338	0,0100	22,831
0,1095	0,0901	0,0194	17,169
0,1095	0,0940	0,0155	14,155
0,1095	0,0974	0,0121	11,050

Beiläufig sei auch noch erwähnt, dass Kofahl an Stelle von Kaliumoxalat Ammoniumoxalat anwandte. Die so erhaltenen Resultate seien der Vollständigkeit halber gleichfalls hier angeführt:

Angewandt Mn_3O_4	Gefunden Mn_3O_4	Differenz	Verlust in Proc.
0,0438	0,0377	0,0061	13,70
0,0438	0,0362	0,0076	15,07
0,1095	0,0937	0,0158	14,06
0,1095	0,0984	0,0111	10,14

Diese, ein wenig günstigeren Resultate sind wohl lediglich dem Umstand zuzuschreiben, dass man zur Entfernung des Ammoniumoxalats nicht so lange auszuwaschen braucht, weil das überschüssige Salz beim Glühen des Niederschlags sich vollständig verflüchtigt.

²⁾ „Über einige Methoden zur Bestimmung und Trennung von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt.“ Inaugural-Dissertation. Berlin 1890.

Herr Classen führt ferner an³⁾, dass das oxalsaure Mangan in Essigsäure sowohl als auch in der vorgeschlagenen Waschflüssigkeit vollkommen unlöslich sei. Kofahl hat auch diese Behauptung widerlegt und führe ich seine Beleganalysen hier ebenfalls an:

• Löslichkeit des Manganoxalats in Eisessig (99 proc.).

0,0023 g in 25 cc
0,0031 - - 25 -
0,0027 - - 25 -
0,0024 - - 25 -
0,0020 - - 25 -
0,0025 - - 25 -

Mittel: 0,0025 g in 25 cc oder
0,0100 - - 100 -

Löslichkeit des Manganoxalats in 85 proc. Essigsäure.

0,0022 g in 25 cc
0,0027 - - 25 -
0,0021 - - 25 -
0,0034 - - 25 -
0,0029 - - 25 -
0,0023 - - 25 -

Mittel: 0,0026 g in 25 cc oder
0,0104 - - 100 -

Löslichkeit des Manganoxalats in der Waschflüssigkeit.

0,0027 g in 25 cc
0,0036 - - 25 -
0,0034 - - 25 -
0,0031 - - 25 -
0,0029 - - 25 -
0,0027 - - 25 -

Mittel: 0,003067 g in 25 cc oder
0,012268 - - 100 -

Löslichkeit des Manganoxalats in Wasser.

0,0077 g in 25 cc
0,0078 - - 25 -
0,0076 - - 25 -
0,0079 - - 25 -
0,0074 - - 25 -
0,0078 - - 25 -

Mittel: 0,0077 g in 25 cc oder
0,0308 - - 100 -

In 90 proc. Alkohol sind Spuren von Manganoxalat löslich.

Nachdem durch Kofahl so bewiesen ist, dass die von Classen vorgeschlagene Methode, das Mangan als Oxalat quantitativ zu bestimmen, absolut unbrauchbar ist, untersuchte ich, ob es überhaupt möglich sei, in der ursprünglichen Fällungsflüssigkeit das Mangan quantitativ auf die angegebene Weise abzuscheiden.

Wie Herr Classen, so ging auch ich bei meinen Versuchen vom Manganchlorür aus. Um die Reinheit desselben in Bezug auf Abwesenheit von Eisen zu untersuchen, wurde zunächst die wässrige Lösung des Salzes mit Lackmuspapier geprüft. Die Lösung reagierte neutral. Beim Erhitzen

derselben Lösung mit Salpetersäure trat mit Rhodankalium nach dem Erkalten keine Reaction ein. Die mit einem Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung gab mit rothem Blutlaugensalz eine reine braune Fällung. Beim Zusatz von einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung zu der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Manganlösung trat eine Entfärbung des Permanganats nicht ein. Endlich wurden noch 3 g festes Salz in Wasser gelöst, mit conc. Salpetersäure 10 Minuten gekocht, mit Soda versetzt, bis eben auch beim Umrühren ein bleibender Niederschlag entstand, und die Flüssigkeit nach Zusatz von etwa 6 g festem Natriumacetat und wenig conc. Essigsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Auch hier trat keine Fällung ein.

Die Lösung des Kaliumoxalats (1 Th. neutrales Kaliumoxalat auf 3 Th. Wasser) reagierte auf Lackmus neutral.

Zweckmässig erschien es, bei den Versuchen thunlichst eine Lösung von ähnlicher Concentration zu verwenden, wie solche Herr Classen angibt. Da hiernach 20 cc der Lösung 0,3375 g Schwefelmangan entsprechen sollen, so sind in je 20 cc Wasser etwa 0,8 g krystallisirtes Manganchlorür zu lösen oder in 1 l etwa 40 g. Solche Lösungen wurden hergestellt und verwendet, ihr Gehalt an Mn durch Ausfällung als grünes Schwefelmangan ermittelt.

Es ergaben je 25 cc der

Lösung I	0,4251 g MnS
	0,4242 - -
	0,4248 - -

Im Mittel also: 3 : 1,2741 = 0,4247 g MnS.

Diese 0,4247 g MnS entsprechen 0,2685 g Mn.

Lösung II	0,4458 g MnS
	0,4450 - -
	0,4454 - -

Im Mittel also: 3 : 1,3362 = 0,4454 g MnS.

Diese 0,4454 g MnS entsprechen 0,2816 g Mn.

Lösung III	0,4386
	0,4380
	0,4374

Im Mittel also: 3 : 1,3140 = 0,4380 g MnS.

Diese 0,4380 g MnS entsprechen 0,2769 g Mn.

Je 25 cc enthielten also von

Lösung I	0,2685 g Mangan
- II	0,2816 - -
- III	0,2769 - -

Die Untersuchungen wurden wie folgt ausgeführt. Zu je 25 cc der entsprechenden Manganchlorürlösung wurde in einem Becherglas nach und nach Kaliumoxalatlösung (1 Th. neutrales Kaliumoxalat auf 3 Th. Wasser) unter Umrühren gegeben. Nach Zusatz von etwa 5 cc entstand ein weisser Niederschlag, der bei fernerem Zugeben von

³⁾ Z. anal. 16 S. 316, 18 S. 175.

etwa 8 bis 9 cc sich völlig klar löste. Nachdem dies festgestellt, wurden bei den ferneren Analysen stets gleich 15 cc der Kaliumoxalatlösung hinzugefügt. Die erhaltene klare Lösung wurde dann zum Sieden erhitzt und das in den unten angeführten Tabellen angegebene Volumen der entsprechenden Essigsäure aus einer Bürette in so langsamem Strom zugegeben, dass das Sieden stets andauerte. Nach der Vorschrift ist an Essigsäure mindestens das gleiche Volumen der zu fällenden Flüssigkeit erforderlich, in diesem speciellen Fall also mindestens 40 cc. Verwendet wurden daher je 50, 75 und 100 cc Säure. Beim Zufließenlassen der Essigsäure entstand zunächst keine Trübung oder Fällung, bei Zusatz von mehr Essigsäure bildet sich dann aber ein Niederschlag. Es empfiehlt sich, stets gut umzurühren, da sonst die Flüssigkeit so stark stösst, dass sehr leicht ein Verspritzen eintritt.

Nachdem das entsprechende Volumen Essigsäure hinzugefügt war, wurde die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren noch einige Zeit im Sieden erhalten, mit einigen Tropfen Essigsäure geprüft, ob noch eine Fällung entsteht, und das Becherglas hierauf bedeckt etwa 6 Stunden bei ungefähr 50° in einen Trockenkasten gestellt.

Nach sechsstündigem Stehen wurde durch ein trockenes Filter in eine vorher gereinigte und gewogene Platinelektrolysenzelle, ohne auszuwaschen, abfiltrirt und durch Klopfen am Trichter möglichst alle Flüssigkeit in die Schale zu bringen gesucht.

Die so erhaltene Flüssigkeit, die übrigens, wie schon Kofahl angibt, beim Erkalten deutlich rosa ist, beim Erhitzen aber farblos wird, zu elektrolysiren gelang nicht. Bei der Elektrolyse trat nur Rothfärbung ein. Gute Resultate wurden erst erhalten, als ich, wie folgt, verfuhr.

Die Lösung wurde in der Platinschale auf dem Wasserbad zunächst für sich, darauf nach Zusatz von 40 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure + 10 Vol. Wasser) auf dem Wasserbad stark eingeeengt, dann, mit einem Uhrglas bedeckt, bei etwa 100 bis 120° auf einem Finkener'schen Trockenthurm erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte, und schliesslich die Temperatur längere Zeit auf etwa 200° gesteigert.

Nach dem Erkalten wurde die fest gewordene Masse mit etwa 150 cc Wasser aufgenommen und mit 2 Meidinger-Elementen die erhaltene Flüssigkeit über Nacht elektrolysirt, wobei die Schale selbstverständlich mit dem positiven Pol verbunden wurde.

Hierauf wurde die Schale mit destillirtem

Wasser ausgespült, nachdem ein Theil der Flüssigkeit durch Kochen mit Bleisuperoxyd und concentrirter Salpetersäure geprüft worden war, ob auch das Mangan quantitativ abgeschieden sei. Die Schale wurde dann etwa 1 Stunde bei 50° getrocknet und gewogen.

Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen A bis F niedergelegt:

A. Versuche mit 80 proc. Essigsäure.

1. 25 cc einer Mn Cl₂-Lösung in H₂O, enthaltend 0,2816 g Mn, + 15 cc Kaliumoxalatlösung (1:3), + 50 cc Essigsäure.

gef. Mn O ₂ . H ₂ O	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0185 g	0,0097 g	3,44
0,0185	0,0097	3,41
0,0175	0,0092	3,26
0,0176	0,00922	3,28
0,0179	0,0094	3,33
0,0182	0,0095	3,39

Demnach durchschnittlich:

0,0180 g	0,0095 g	3,36
----------	----------	------

2. Wie bei A. 1., nur 75 cc Essigsäure.

gef. Mn O ₂ . H ₂ O	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0100 g	0,0052 g	1,86
0,0092	0,0048	1,71
0,0090	0,0047	1,71
0,0088	0,0046	1,64
0,0090	0,0047	1,71
0,0086	0,0045	1,60

Demnach durchschnittlich:

0,0088 g	0,0046 g	1,64
----------	----------	------

3. Wie bei A. 1., nur 100 cc Essigsäure.

gef. Mn O ₂ . H ₂ O	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0060 g	0,0031 g	1,12
0,0061	0,0032	1,14
0,0069	0,0036	1,28
0,0065	0,0034	1,21
0,0066	0,0035	1,23
0,0063	0,0033	1,17

Demnach durchschnittlich:

0,0064 g	0,0034 g	1,19
----------	----------	------

B. Versuche mit 85 proc. Essigsäure.

1. 25 cc einer Mn Cl₂-Lösung in H₂O, enthaltend 0,2685 g Mn, + 15 cc Kaliumoxalatlösung (1:3), + 50 cc Essigsäure.

gef. Mn O ₂ . H ₂ O	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0157 g	0,0082 g	3,06
0,0170	0,0089	3,32
0,0167	0,0088	3,26
0,0161	0,0084	3,14
0,0160	0,00838	3,12
0,0165	0,0087	3,22
0,0170	0,0089	3,32
0,0160	0,0084	3,12
0,0164	0,0086	3,20
0,0160	0,0084	3,12
0,0162	0,0085	3,16
0,0161	0,0084	3,14
0,0159	0,0083	3,10

Demnach durchschnittlich:

0,0163 g	0,0085 g	3,17
----------	----------	------

2. 25 cc einer $MnCl_2$ -Lösung in H_2O , enthaltend 0,2816 g Mn, + 15 cc Kaliumoxalat (1:3), + 75 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0085 g	0,0045 g	1,58
0,0092	0,0048	1,71
0,0088	0,0046	1,64
0,0083	0,0044	1,54
0,0084	0,0044	1,56
0,0085	0,0045	1,58
0,0089	0,0047	1,66
0,0085	0,0045	1,58
0,0081	0,0042	1,51
0,0082	0,0043	1,53
0,0084	0,0044	1,56
0,0082	0,0043	1,53

Demnach durchschnittlich:

0,0085 g	0,0045 g	1,58
----------	----------	------

3. Wie bei B. 2., nur 100 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0045 g	0,00236 g	0,84
0,0045	0,00236	0,84
0,0046	0,0024	0,86
0,0048	0,0025	0,89
0,0044	0,0023	0,82
0,0045	0,00236	0,84
0,0048	0,0025	0,89
0,0051	0,0027	0,95

Demnach durchschnittlich:

0,0047 g	0,0024 g	0,87
----------	----------	------

C. Versuche mit 90 proc. Essigsäure.

1. 25 cc einer $MnCl_2$ -Lösung in H_2O , enthaltend 0,2816 g Mn, + 15 cc Kaliumoxalatlösung (1:3), + 50 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0155 g	0,0081 g	2,88
0,0161	0,0084	3,00
0,0155	0,0081	2,88
0,0150	0,0079	2,79
0,0153	0,0080	2,85
0,0152	0,00797	2,83

Demnach durchschnittlich:

0,0154 g	0,0081 g	2,88
----------	----------	------

2. Wie bei C. 1., nur 75 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0080 g	0,0042 g	1,49
0,0080	0,0042	1,49
0,0078	0,0041	1,45
0,0076	0,0040	1,41
0,0076	0,0040	1,41
0,0077	0,00404	1,43

Demnach durchschnittlich:

0,0078 g	0,0041 g	1,45
----------	----------	------

3. Wie bei C. 1., nur 100 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0052 g	0,0027 g	0,97
0,0050	0,0026	0,93
0,0036	0,0019	0,67
0,0037	0,00194	0,69
0,0042	0,0022	0,78
0,0040	0,0021	0,74

Demnach durchschnittlich:

0,0043 g	0,00224 g	0,797
----------	-----------	-------

D. Versuche mit 95 proc. Essigsäure.

1. 25 cc einer $MnCl_2$ -Lösung in H_2O , enthaltend 0,2816 g Mn, + 15 cc Kaliumoxalatlösung (1:3), + 50 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0110 g	0,00576 g	2,05
0,0115	0,0060	2,14
0,0110	0,00576	2,05
0,0120	0,0063	2,23
0,0117	0,0061	2,18
0,0111	0,0058	2,07

Demnach durchschnittlich:

0,0114 g	0,00595 g	2,12
----------	-----------	------

2. Wie bei D. 1., nur 75 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0060 g	0,0031 g	1,12
0,0060	0,0031	1,12
0,0052	0,0027	0,97
0,0053	0,0028	0,99
0,0058	0,0030	1,08
0,0061	0,0032	1,14

Demnach durchschnittlich:

0,0057 g	0,00298 g	1,07
----------	-----------	------

3. Wie bei D. 1., nur 100 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0031 g	0,0016 g	0,58
0,0034	0,0018	0,63
0,0028	0,0015	0,52
0,0036	0,0019	0,67
0,0030	0,00157	0,56
0,0024	0,0013	0,45

Demnach durchschnittlich:

0,00305 g	0,00163 g	0,57
-----------	-----------	------

E. Versuche mit 99 proc. Essigsäure.

1. 25 cc einer $MnCl_2$ -Lösung in H_2O , enthaltend 0,2816 g Mn, + 15 cc Kaliumoxalatlösung (1:3), + 50 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0132 g	0,0069 g	2,46
0,0135	0,0071	2,51
0,0140	0,0073	2,61
0,0141	0,0074	2,62
0,0138	0,0072	2,57
0,0141	0,0074	2,62

Demnach durchschnittlich:

0,0138 g	0,0072 g	2,57
----------	----------	------

2. Wie bei E. 1., nur 75 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0072 g	0,0038 g	1,34
0,0077	0,0040	1,43
0,0070	0,0037	1,30
0,0071	0,00372	1,32
0,0068	0,0036	1,27
0,0075	0,0039	1,40

Demnach durchschnittlich:

0,0072 g	0,0038 g	1,34
----------	----------	------

3. Wie bei E. 1., nur 100 cc Essigsäure.

gef. $MnO_2 \cdot H_2O$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0047 g	0,0025 g	0,87
0,0048	0,00252	0,89
0,0043	0,0023	0,80

gef. $\text{Mn O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0049 g	0,0026 g	0,91
0,0044	0,00231	0,82
0,0048	0,00252	0,89
Demnach durchschnittlich:		
0,0047 g	0,0025 g	0,87

F. Zusammenstellung der gefundenen
Durchschnittsresultate.

Gehalt der Essigsäure an $\text{CH}_3 \cdot \text{CO OH}$ in Proc.	Verlust Mn in Proc. bei Anwendung von	50 cc	75 cc	100 cc
80	3,36	1,64	1,19	
85	3,17	1,58	0,87	
90	2,88	1,45	0,797	
95	2,12	1,07	0,57	
99	2,57	1,34	0,87	

Die Zusammenstellung der Resultate in Tabelle F lässt erkennen, dass der Verlust an Mangan um so geringer wird, je mehr man von der entsprechenden Essigsäure anwendet. Ferner ergibt sich, dass mit 95 proc. Essigsäure die besten Resultate erhalten werden, und hielt ich es nun für interessant, festzustellen, zu welchem Ergebniss man bei Anwendung von 125 und 150 cc 95 proc. Essigsäure gelangt. Es wurde im Übrigen genau so verfahren, wie bisher.

G. Fernere Versuche mit 95 proc. Essigsäure.

4. 25 cc einer Mn Cl_2 -Lösung in H_2O , enthaltend 0,2769 g Mn, + 15 cc Kaliumoxalatlösung (1:3), + 125 cc Essigsäure.

gef. $\text{Mn O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0022 g	0,0012 g	0,42
0,0028	0,0015	0,53
0,0023	0,0012	0,44
0,0026	0,0014	0,49
0,0032	0,0017	0,61
0,0022	0,0012	0,42

Demnach durchschnittlich:

0,00255 g	0,00137 g	0,485
-----------	-----------	-------

5. Wie bei G., nur 150 cc Essigsäure.

gef. $\text{Mn O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	entspr. Mn	Verlust Mn in Proc.
0,0029 g	0,0015 g	0,55
0,0025	0,0013	0,47
0,0031	0,0016	0,59

Demnach durchschnittlich:

0,00283 g	0,00147 g	0,54
-----------	-----------	------

Die besten Zahlen erhält man demnach bei Anwendung von 125 cc der 95 proc. Essigsäure, doch beträgt hierbei der Verlust an Mangan in der ursprünglichen Fällungsflüssigkeit immerhin doch noch etwa 0,5 Proc.

Aus der Betrachtung der Resultate geht nun hervor, dass

1. es nicht möglich ist, die Fällung in der ursprünglichen Flüssigkeit quantitativ zu bewirken, und dass ferner

2. die Resultate bei Anwendung der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit noch schlechter werden müssen, da das ausgeschiedene Manganoxalat in derselben löslich ist.

Es erhellt, dass eine Vorschrift, die zu so ungenügenden Zahlen führt, für die quantitative Analyse gänzlich unbrauchbar ist.

Magnesium.

Die quantitative Bestimmung des Magnesiums⁴⁾ geschieht in analoger Weise, wie beim Mangan, doch wird hierbei die Anwendung von neutralem Ammoniumoxalat empfohlen. Es bietet dies, wenn es sich nur um Bestimmung des Magnesiums allein handelt, den grossen Vortheil, dass man das Auswaschen nicht so lange fortzusetzen braucht, wie bei Anwendung von neutralem Kaliumoxalat, weil das Ammoniumoxalat beim nachherigen Glühen unter Zersetzung verflüchtigt wird.

Für meine Versuche löste ich 13,2317 g krystallisiertes Magnesiumsulfat in 250 cc Wasser. In 25 cc dieser Lösung, also 1,32317 g Salz enthaltend, wurden etwa 4 g festes neutrales Ammoniumoxalat unter Erwärmen gelöst, zum Sieden erhitzt, 30 cc 85 proc. Essigsäure zugegeben und unter stetem Umrühren das Kochen noch einige Minuten fortgesetzt. Nach fernerem etwa sechsständigen Stehen in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas wurde abfiltrirt und mit einem Gemisch von je 1 Volumen 85 proc. Essigsäure, Alkohol (vom spec. Gew. 0,795) und Wasser der erhaltene krystallinische Niederschlag ausgewaschen, dieser endlich mit dem feuchten Filter zusammen zunächst ganz schwach, später stärker und schliesslich etwa 10 Minuten auf dem Gebläse erhitzt. Erhalten wurden: 0,2119 g Magnesiumoxyd, entsprechend 16,02 Proc. 0,2117 - - - 15,999 -

Da theoretisch 16,2 Proc. Magnesiumoxyd im Magnesiumsulfat enthalten sind, so erhält man hier gut brauchbare Resultate.

Zink.

Zur Bestimmung des Zinks⁵⁾ verfährt man gleichfalls, wie beim Mangan angegeben. 13,8798 g Zinkvitriol, dessen Gehalt an Zinkoxyd auf 28,42 Proc. ermittelt worden war, wurden in 250 cc Wasser gelöst und je 25 cc dieser Lösung nach Zugabe von 11 cc neutralem Kaliumoxalat (1:3) und 75 cc 85 proc. Essigsäure, wie oben beim Mangan besprochen, behandelt. Der Niederschlag wurde mit derselben Waschflüssigkeit wie

⁴⁾ „Handbuch der quantitativen Analyse“ von Prof. Dr. A. Classen, IV. Auflage, S. 25 und Z. anal. 18 S. 373.

⁵⁾ „Handbuch der quantitativen chemischen Analyse“ von Prof. Dr. A. Classen, IV. Aufl. S. 28 und Z. anal. 18 S. 190.

beim Magnesium ausgewaschen, feucht in einen Platintiegel gebracht und nach Versaschen des Filters schliesslich geglüht. Es wurden so 0,4219 und 0,4200 g Zinkoxyd erhalten. Da dies einen zu hohen Procentgehalt ergab, wurde der erhaltene Rückstand mit kochendem Wasser nochmals ausgewaschen, abfiltrirt, im Platintiegel versacht und schliesslich geglüht. Es wurden nun erhalten:

0,3942 g Zinkoxyd, entprechend	28,35 Proc.
und 0,3948 - - - - -	28,44 -

Auch beim Zink ist also diese Methode unzweifelhaft anwendbar, wie dies auch schon Kofahl nachgewiesen:

A. Fällung durch Kaliumoxalat.

Angewandt Zn O	Gefunden Zn O	Differenz	Gefunden
0,2997 g	0,2995 g	0,0002 g	99,93 Proc.
0,4018	0,4006	0,0012	99,70 -
0,1894	0,1880	0,0014	99,26 -

B. Fällung durch Ammoniumoxalat.

0,3091 g	0,3082 g	0,0009 g	99,71 Proc.
0,6217	0,6191	0,0026	99,46 -
0,4735	0,4720	0,0015	99,69 -

Kobalt.

Wie beim Zink vorgeschrieben, soll auch die Fällung des Kobalts⁶⁾ vorgenommen werden. Zur Herstellung einer Kobaltlösung wurden etwa 5 g reines Kobaltcarbonat unter Erwärmen auf dem Wasserbad in möglichst wenig Essigsäure gelöst und mit Wasser auf 250 cc verdünnt. Zur Bestimmung des Gehaltes an metallischem Kobalt wurden je 25 cc dieser Lösung mit 40 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure auf 10 Vol. Wasser) stark eingedampft, bis kein Geruch nach Essigsäure mehr wahrnehmbar war, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von etwa 5 g reinem Natriumsulfat und Ammoniak (vom spec. Gew. 0,91), in starkem Überschuss, elektrolysirt. Erhalten wurden so

0,2021 g Kobalt
0,2019 - - -

im Durchschnitt also: 0,2020 g Kobalt.

Dann wurden 25 cc obiger Lösung mit 12 cc Kaliumoxatlösung (1 neutrales Kaliumoxalat auf 3 Wasser) versetzt, zum Sieden erhitzt, 75 cc 85proc. Essigsäure hinzugegeben und, nachdem das Sieden unter stetem Umrühren noch einige Zeit fortgesetzt worden war, in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas etwa 6 Stunden bei ungefähr

⁶⁾ „Handbuch der quantitativen chemischen Analyse“ von Prof. Dr. A. Classen, IV. Aufl. S. 31 und Z. anal. 18 S. 190.

50° gehalten. Um festzustellen, ob die Fällung in der ursprünglichen Flüssigkeit quantitativ sei, wurde, ohne nachzuwaschen, durch ein trockenes Filter in eine Platinelektrolysenchale filtrirt. Die Flüssigkeit, die nur ganz schwach rosa gefärbt erschien, wurde dann, wie oben beim Mangan angegeben, behandelt, der schwach rosa gefärbte Rückstand in der Schale nach Zusatz von Wasser, etwa 3 g reinem Natriumsulfat und überschüssigem Ammoniak (vom spec. Gew. 0,91) elektrolysirt und hierbei 0,0019 bez. 0,0015 g Kobalt gefunden. Es entspricht dies einem Verlust von 0,94 Proc. bez. 0,74 Proc. Kobalt, es ist also die Fällung in der ursprünglichen Flüssigkeit nicht quantitativ. Auch dies hat Kofahl schon nachgewiesen:

Angewandt Co	Im Filtrat bestimmt	Verlust
0,1748 g	0,0043 g	2,50 Proc.
0,1748	0,0044	2,53
0,1748	0,0025	1,43
0,1748	0,0046	2,63
0,1748	0,0025	1,43
0,1748	0,0051	2,92
0,1748	0,0013	0,74
0,1748	0,0022	1,26

Wie auch Kofahl ferner angibt, ist es unmöglich, durch erneuten Zusatz von concentrirter Essigsäure, selbst nach vorhergegangener Concentration des Filtrats vom Kobaltoxalat durch Eindampfen, auf diesem Wege das Kobalt quantitativ abzuschneiden. Es findet dies seine Erklärung darin, dass das Kobaltoxalat in 85proc. Essigsäure und in der Waschflüssigkeit, wenn auch nur in äusserst geringer Menge, löslich ist.

Die Bestimmung des Kobalts mittels der Oxalatmethode gibt daher keine befriedigende Resultate.

Nickel.

Die Fällung des Nickels⁷⁾ geschieht wie die des Kobalts und wurde analog ausgeführt. Die Lösung von Nickelacetat wurde, wie beim Kobalt angegeben, durch Auflösen von etwa 4 g reinem Nickelcarbonat in Essigsäure und Verdünnen auf 200 cc erhalten. In 25 cc waren, durch Elektrolyse bestimmt, 0,2414 bez. 0,2413 g Nickel, d. h. im Mittel 0,24135 g Nickel enthalten.

Zu 25 cc dieser Nickellösung wurden 15 cc Kaliumoxatlösung (1:3) und 75 cc 85 proc. Essigsäure gegeben und genau so verfahren, wie beim Kobalt angegeben. Nach dem Abfiltriren zeigte das Filtrat eine deutlich grüne Färbung. Die Elektro-

⁷⁾ „Handbuch der quantitativen chemischen Analyse“ von A. Classen, IV. Aufl. S. 31 und Z. anal. 18 S. 190.

lyse ergab dann, dass in diesem Filtrat 0,0068 bez. 0,0065 g Nickel enthalten waren. Es entspricht dies einem Verlust von 2,82 Proc. bez. 2,69 Proc. Nickel. Auch hier ist also die Fällung in der ursprünglichen Flüssigkeit nicht quantitativ. Dies ist ebenfalls von Kofahl schon bewiesen:

Angewandt Ni	Im Filtrat bestimmt	Verlust
0,2153 g	0,0192 g	8,91 Proc.
0,2153	0,0108	5,02
0,0861	0,0041	4,65
0,2155	0,0087	4,04
0,2155	0,0126	5,85
0,2155	0,0109	5,06
0,2155	0,0114	5,29
0,2155	0,0108	5,01
0,2155	0,0115	5,34

Wie beim Mangan und Kobalt, so wird auch hier beim Nickel die Bestimmung noch ungenauer, wenn man das Auswaschen mit der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit vornimmt, da auch das Nickeloxalat in derselben löslich ist. Kofahl führt hierfür folgende Belege an:

Löslichkeit des Nickeloxalats in 85 proc. Essigsäure.

0,0041 g in 25 cc
0,0037 - - 25 -
0,0033 - - 25 -
0,0029 - - 25 -
0,0034 - - 25 -

Mittel: 0,00348 g in 25 cc, 0,01392 g in 100 cc.

Löslichkeit des Nickeloxalats in der Waschflüssigkeit.

0,0037 g in 25 cc
0,0036 - - 25 -
0,0039 - - 25 -
0,0031 - - 25 -
0,0034 - - 25 -

Mittel: 0,0039 g in 25 cc, 0,0156 g in 100 cc.

Löslichkeit des Nickeloxalats in Wasser.

0,0654 g in 25 cc
0,0645 - - 25 -
0,0639 - - 25 -
0,0652 - - 25 -
0,0647 - - 25 -

Mittel: 0,06474 g in 25 cc, 0,25896 g in 100 cc

Löslichkeit des Nickeloxalats in 90 proc. Alkohol.

0,0021 g in 25 cc
0,0016 - - 25 -
0,0022 - - 25 -
0,0018 - - 25 -
0,0019 - - 25 -

Mittel: 0,00192 g in 25 cc, 0,00768 g in 100 cc.

Es ist klar, dass daher die Oxalatmethode auch beim Nickel nicht anwendbar ist.

Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Oxalatmethode bei der quantitativen Bestimmung von Magnesium

und Zink entschieden brauchbare Resultate liefert, dagegen beim Mangan, Kobalt und Nickel nicht angewendet werden kann. Ob man die Oxalatmethode aber beim Magnesium und Zink, in Anbetracht der hierfür vorhandenen bequemerer Vorschriften, zur quantitativen Analyse vortheilhaft benutzt, bleibe dahingestellt.

Charlottenburg, im Juli 1894.

Grubenwässer.

Zu den Mittheilungen von J. König: „Zusammensetzung von Steinkohlengrubenwässern“ in Heft 13 d. Z. gestatte ich mir die Bemerkung, dass ich in kräftigen Ansätzen der Grubenwässerrinnen der Lythandragrube bei Morgenroth O.-S. i. J. 1888/89 gleichfalls einen geringen Barytgehalt (etwa 1,1 Proc.) ermittelt habe.

Hauchecorne gibt ferner in der Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 1887, S. 224 die Analyse eines Absatzes, der sich in einem Brunnenrohre der Grube: „Güte des Herrn“ zu Lauthenthal a. H. gebildet hatte. Derselbe bestand vorwiegend aus Schwerspath, nämlich aus:

94,3 Proc.	Ba SO ₄
1,6 -	Sr SO ₄
0,1 -	Ca SO ₄
0,5 -	Fe ₂ O ₃
3,60 -	H ₂ O

Hauchecorne bemerkt noch, dass die in einiger Entfernung vom Brunnenrohre entstandenen Absätze derselben Quelle — im Schachtsumpf und in der Strecke — einen geringeren Gehalt an Strontiumsulfat aufwiesen.

Louisenthal a. Saar 13. 7. 94.

Edmund Jensch.

Elektrochemie.

Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Alkalichloriden. Nach C. Kellner (D.R.P. No. 76 115) besteht der Apparat aus einem Trog *A* (Fig. 166 bis 168), welcher durch einen Deckel *B* geschlossen und an zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen mit wechselständig angeordneten, vorstehenden und Nuthen besitzenden Leisten $a\ a^1 \dots a^n$, $b\ b^1 \dots b^n$ versehen ist. In diese Nuthen werden die aus Kohle oder einseitig platinirten Metallplatten gebildeten Elektrodenplatten 1, 2, 3...*n* derart eingesetzt, dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die erste und die letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel *B* aus