

Die beschriebene Reaktion läßt sich indessen nicht für die Trennung des Quecksilbers von Blei und Kupfer verwenden. Die erstere Trennung verursachte auch schon bei der Fällung des Quecksilbers mit Perhydrol in alkalischer Flüssigkeit besondere Schwierigkeiten, weil durch die Gegenwart des Bleisalzes das Perhydrol eine Zersetzung erfährt. In neutraler Lösung stört zunächst die Bildung von Bleichlorid, dann ist die Reduktion selbst bei erhöhtem Perhydrolzusatz unvollständig. Die Versuche zur Trennung des Quecksilbers vom Kupfer waren von Erscheinungen begleitet, die bisher nicht auftraten. Läßt man auf das übliche Gemisch von Quecksilberchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumtartrat, dem noch 10 ccm einer 2%igen Kupferchloridlösung beigelegt sind, Perhydrol einwirken, so tritt sofort lebhaftere Zersetzung desselben ein, das Quecksilbersalz wird zu Metall reduziert, und die zuvor schwach saure Lösung wird allmählich alkalisch. Letztere Erscheinung ist jedenfalls bedingt durch eine Veränderung der Weinsäure, die noch näher untersucht werden soll. Wir suchten nun, die durch Kupferchlorid hervorragend beschleunigte Reduktionswirkung des Perhydrols auf die Fällung des Mercurchlorids anzuwenden, jedoch ohne den erwünschten Erfolg zu haben, denn die Abscheidung des Chlorürs geht zwar in Gegenwart einer kleinen Menge von Kupferchlorid wesentlich rascher vor sich, aber ausnahmslos ist der Niederschlag nach kurzer Zeit grau geworden. Selbst wenn das Peroxyd in der Kälte auf das Gemisch einwirkte, erschien zwar zunächst eine prachtvolle Fällung von Mercurchlorid, das indessen nach wenigen Minuten grau wurde. Ein verminderter Zusatz des Perhydrols bis auf wenige Tropfen oder auch des Kupferchlorids bis auf einen Tropfen bedingte kein anderes Resultat. Die Trennung des Quecksilbers und Kupfers in schwach weinsaurer Lösung durch Fällung des ersteren als Mercurchlorid mittels Perhydrols läßt sich also infolge der katalytischen Wirkung des Kupfersalzes nicht erreichen.

Eine analoge, wenn auch weniger energische Beschleunigung der reduzierenden Wirkung des Perhydrols auf Quecksilbersalze in schwach weinsaurer Lösung übt auch das Ferrosulfat aus, jedoch nur dann, wenn es dem bereits Perhydrol enthaltenden Gemisch zugefügt wird, andernfalls ist die beschleunigende Wirkung von nicht wesentlicher Bedeutung.

## Über die Volhardsche Manganbestimmungs-Methode in abgekürzter Form.

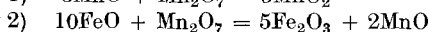
VON ERWIN W. MAYER.

(Eingeg. 4./9. 1907.)

Im Witkowitz Werkslaboratorium wurde mir die Aufgabe gestellt, einige abgekürzte Formen der Volhardschen Manganbestimmung in Roheisen und Stahl einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, um zu konstatieren, ob die Abkürzungen nicht etwa solche Fehler mit sich bringen, daß deren Verwendbarkeit für technische Zwecke in Frage gestellt werden könnte.

Die Volhardsche Manganbestimmung wird in der Form, wie dieselbe zuerst in Liebigs Ann. **198**, 318 und in Fresenius' Zeitschrift f. anal. Chem. 1881, 271 veröffentlicht wurde, wohl nur noch seltener verwendet und zwar aus dem Grunde, weil sie zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Das Lösen von Eisen oder Eisenmangan in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Rösten, bzw. Glühen des Rückstandes, Wiederlösen in konz. Salzsäure, Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure bis zum Rauchen, Abkühlen, Lösen in Wasser usw. erfordern so viel Zeit und Arbeit, daß es unmöglich ist, die laufenden Betriebsproben in dieser Art durchzuführen.

Daß es auch nicht angeht, wie Volhard vorschlägt, aus dem Eisentiter der Permanganatlösung mit Hilfe der Reaktionsgleichungen:



den Manganititer zu rechnen, ist bekannt, und man ist daher genötigt, ein genau analysiertes Manganerz als Titersubstanz zu verwenden, was ja weiter auch keine Schwierigkeiten hat.

Die für die vorliegende Arbeit verwendete Permanganatlösung war ca.  $\frac{1}{10}$  normal.

Es wurden folgende Abkürzungen mit der Volhardschen Originalmethode in Vergleich gezogen:

I. Abänderung. 1 g Eisenmangan, 4 g Roheisen oder 8 g Stahl wurden in konz. Salzsäure gelöst, mit Kaliumchlorat vorsichtig oxydiert, verkocht bis der Chlorgeruch verschwunden war, mit Wasser verdünnt, in einen Literkolben übergespült, mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd das Eisen aus der Lösung gefällt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gemischt durch wiederholtes Umgießen in ein trockenes Glas, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und je 250 ccm der klaren, eisenfreien Lösung, entsprechend 1 g Roheisen, resp. 2 g Stahl oder 200 ccm entsprechend 0,2 g Spiegeleisen oder 100 ccm entsprechend 0,1 g Eisenmangan mit Permanganatlösung ohne Salpetersäurezusatz in bekannter Weise titriert.

II. Abänderung. Gleiche Mengen von Roheisen oder Stahl wie beim ersten Versuch wurden ebenfalls in konz. Salzsäure gelöst, aber nicht mit Kaliumchlorat, sondern mit konz. Salpetersäure vorsichtig oxydiert, im übrigen aber genau wie unter I verfahren.

III. Abänderung. Gleiche Mengen Analysenmaterials wie bei den früheren Versuchen wurden in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gelöst, die Lösung stark eingeeengt, mit Wasser verdünnt und im übrigen wie unter I gearbeitet.

IV. Abänderung. Gleiche Mengen von Roheisen und Stahl wie bei den vorhergehenden Versuchen wurden in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gelöst, und um die oxydierende Wirkung derselben zu erhöhen, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, verkocht und wie früher weiterbehandelt.

Die folgende Tabelle zeigt in übersichtlicher Form die Resultate, welche durch die angeführten Abänderungen erzielt wurden im Vergleich mit der Volhardschen Originalmethode.

Analysenmaterial	Volhardsche Orig.-Methode		I. Abänderung		II. Abänderung		III. Abänderung		IV. Abänderung	
	% Mn	% Mittel	% Mn	% Mittel	% Mn	% Mittel	% Mn	% Mittel	% Mn	% Mittel
Weißes Roheisen . . . . .	2,48	2,48	2,45	2,46	2,46	2,47	2,48	2,48	2,48	2,48
	2,47		2,46		2,47		2,48		2,47	
Graues Roheisen . . . . .	2,83	2,83	2,82	2,82	2,83	2,83	2,84	2,84	2,84	2,84
	2,83		2,81		2,82		2,83		2,83	
Gießereiroheisen . . . . .	1,14	1,14	1,13	1,14	1,10	1,11	1,11	1,11	1,13	1,12
	1,15		1,14		1,12		1,11		1,10	
Stahl 1 . . . . .	0,40	0,40	0,39	0,39	0,40	0,40	0,37	0,38	0,38	0,39
	0,40		0,38		0,40		0,38		0,39	
Stahl 2 . . . . .	0,88	0,88	0,88	0,88	0,87	0,88	0,88	0,88	0,87	0,88
	0,87		0,88		0,88		0,88		0,89	
Spiegeleisen . . . . .	12,96	12,98	12,88	12,86			12,94	12,93	12,96	12,98
	13,00		12,84				12,92		13,00	
Eisenmangan . . . . .	73,32	73,19	73,73	73,73			73,63	73,68	73,57	73,58
	73,07		73,73				73,73		73,60	

Auf Grund dieser Resultate kann man, was die Richtigkeit der Bestimmung betrifft, keiner der hier geschilderten Abänderungen den Vorzug geben, denn sie alle liefern Werte, die sich als technisch brauchbar erweisen. Nennenswerte Differenzen zeigen sich erst bei hochprozentigen Eisenmanganlegierungen. Dies rührt von Kohlenstoffverbindungen her, die ihrerseits Permanganatlösung verbrauchen und hierdurch den Befund an Mangan etwas erhöhen, während bei Volhardscher Arbeitsweise diese organischen Verbindungen durch längeres Rösten, resp. Glühen gründlicher zerstört werden, als bei der bloßen Oxydation auf nassem Wege. Dieser kleine Fehler läßt sich durch Anbringen einer Korrektur in der Weise beseitigen, daß man von der verbrauchten Anzahl cem Permanganatlösung ( $\frac{1}{10}$ -n.) 0,2—0,3 cem abzieht.

Von den vier beschriebenen Abänderungen sind jene vorzuziehen, bei denen Salpetersäure als Lösungsmittel angewendet wird, denn die Lösung findet hier ungemein rasch statt, während diese bei Anwendung von Salzsäure beträchtlich längere Zeit in Anspruch nimmt. Außerdem hat die erste Arbeitsweise mit Kaliumchlorat den Nachteil, daß es schwieriger ist, stets die richtige Menge Chlorat der Lösung zuzusetzen. Fügt man zuviel Kaliumchlorat hinzu, so verzögert sich die Arbeit, weil es nötig wird, die überschüssigen Chlormengen wegzukochen, setzt man hingegen zu wenig Oxydationsmittel zu, so bleibt Ferroxyd bzw. Ferrochlorid in Lösung und der Versuch ist mißlungen.

Eisenwerk Witkowitz, den 2. September 1907.

### Bemerkungen zu der Arbeit von O. Brunck: „Über die Anwendung des Dimethylglyoxims zur Bestimmung des Nickels und zu seiner Trennung von den Metallen der Schwefel- ammoniumgruppe“.

Von

HERRMANN GROSSMANN und BERNHARD SCHÜCK.

Eingeg. d. 28./10. 1907.

In einer im Heft 43 dieser Zeitschrift erschienenen interessanten Arbeit unterwirft O. Brunck auch unsere Methode der Nickelbestimmung, welche auf der praktischen Unlöslichkeit des Nickeldicyandiamidins in stark ammoniakalischer Alkalihydroxydlösung beruht, einer Kritik, der gegenüber einige richtigstellende Bemerkungen am Platze sein dürften.

O. Brunck zitiert nur unsere Arbeit in der Zeitschrift für angewandte Chemie Heft 38, S. 1642, welche, wie dort auch angegeben, den Stand unserer Arbeiten zur Zeit der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker im Mai d. J. wiedergibt. Über die wesentlichen Fortschritte unserer Arbeiten auf diesem Gebiete in der Zeit von der Hauptversammlung bis zur erfolgten Publikation im September haben wir in der zitierten Arbeit in Form einer längeren Nachschrift berichtet, die Brunck anscheinend bei der Korrektur seiner Arbeit übersehen hat<sup>1)</sup>. Wir haben an

<sup>1)</sup> Die Arbeit von Brunck war allerdings schon im August d. J. also ca.  $1\frac{1}{2}$  Monate vor unserer Veröffentlichung bei der Redaktion eingegangen.