

625. Paul Jannasch und Rob. Niederhofheim:
Ueber quantitative Metall-Scheidungen in alkalischer Lösung
durch Wasserstoffsperoxyd.

III. Mittheilung¹⁾.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine neue Trennung von Zink und Mangan.

Erst ganz kürzlich (a. a. O.) theilte der Eine von uns zusammen mit J. Franzek eine neue Methode der Trennung von Mangan, Kobalt und Nickel mit, welche auf der Fällbarkeit des Mangans aus einer kali-alkalischen Doppelcyanürlösung der betreffenden Metalle durch Wasserstoffsperoxyd beruhte, während hierbei Kobalt und Nickel gelöst bleiben.

Mit ebenso gutem Resultate ist nunmehr dieselbe Form der Trennung auch für Mangan und Zink durchgeführt worden, einer Methode, welche, was absolute Genauigkeit anlangt, hinter dem früheren Verfahren (Fällung des Mangans in stark salmiakhaltiger und ammoniakalischer Lösung) in keiner Weise zurücksteht und in der Art der Ausführung als gleich einfach und expeditiv bezeichnet werden kann.

Beschreibung der Methode.

Je 0.5 g Mangansulfat und Zinkvitriol werden in einer mit Ausguss versehenen grossen Platinschale in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm einer 10 procentigen Kaliumcyanidlösung versetzt, worauf man noch 10 ccm einer 25 procentigen Kalilauge hinzufügt und nun so lange mit einem Platinspatel umrührt, bis sich aller Niederschlag fast vollständig gelöst hat. Es erfolgt jetzt die Fällung des Mangans mit 50—60 ccm reiner Wasserstoffsperoxydlösung und Erwärmung des Niederschlages (bedeckt) 15—20 Minuten lang auf dem kochenden

¹⁾ cf. die I. Mittheilung im Journal für prakt. Chem. 1891 N. F. 43, 402 und die II. in dies. Ber. XXIV, 3204. — In einer Mittheilung in der Chemiker-Zeitung (Jahrg. 1891, 1085 und diese Berichte, letztes Heft, No. 589) beanspruchen Donath und Jeller die Priorität der von Mac Gregory und mir a. a. O. mitgetheilten neuen Trennung von Mangan und Zink. Es war uns diese Arbeit unbekannt geblieben, da wir uns nicht in dem Besitz des angeführten Repertoriums der analytischen Chemie befinden. Darnach haben Mac Gregory und ich zuerst die bestimmten und genauen Verhältnisse festgestellt, unter denen allein nur obige Trennung quantitativ sicher gelingt.

Neuerdings gebe ich bedingungslos unserer im Vorhergehenden beschriebenen neuen Trennung von Mangan und Zink den Vorzug, weil dieselbe bei gleicher Genauigkeit die bei der früheren Methode unumgänglich nothwendigen grossen Ueberschüsse an Reagentien vermeiden lässt. P. Jannasch.

Wasserbade, um alsdann in eine zweite geräumige Platinschale abzufiltrieren und mit heissem Wasser auszuwaschen. Ist das Filtrat völlig erkaltet, so übersättigt man dasselbe mit Salzsäure (30 ccm concentrirte Säure), giesst es in eine Berliner Porzellanschale zurück¹⁾, verdampft darin bis zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Luftbade wenigstens eine halbe Stunde auf 110—115°, löst ihn wieder in Wasser auf unter Zusatz von 15—20 Tropfen verdünnter Salzsäure, filtrirt von der wohl selten fehlenden, abgeschiedenen Kieselsäure ab und fällt schliesslich das Filtrat kochend in der vorgeschriebenen Weise mit Natriumcarbonat aus, um später das Zink als Oxyd zu wägen. Das geglühte Zinkoxyd muss sich in verdünnter Essigsäure klar lösen; ein darin unlöslicher Rest besteht entweder aus Kieselsäure oder aus Thonerde, resp. aus beiden Verunreinigungen, von denen letztere fast regelmässig auftritt, manchmal sogar in bedeutenden Quanten, wenn man die alkalische Manganhypoxodhydratfällung längere Zeit nicht in einem Platingefäss, sondern in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt. Selbstverständlich ist bei dieser Trennungsmethode die Anwendung unreiner Reagentien, welche Thonerde, Kieselsäure u. s. f. enthalten, ausgeschlossen. Zu beachten hat man ferner noch, dass der mit heissem Wasser ausgewaschene Manganniederschlag leicht etwas Kali einschliessen kann, was sich durch Ausglühen vor dem Gebläse nur schwierig beseitigen lässt; es ist daher eine Auflösung des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart einer kleinen Menge Oxalsäure (nicht über 0.3 g) und die nochmalige Ausfällung des Mangans in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd anzurathen.

Resultate.

I. Analyse: 0.5370 g Mangansulfat und 0.5624 g Zinkvitriol gaben 0.1915 g Mn_3O_4 = 0.1781 g MnO und 0.1609 g Zinkoxyd.

II. Analyse: 0.4814 g Mangansulfat und 0.5861 g Zinksulfat lieferten 0.1711 g Mn_3O_4 = 0.1591 g MnO und 0.1655 g Zinkoxyd.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
MnO	33.16	33.05	33.37 pCt. ²⁾
ZnO	28.61	28.24	28.22 »

Wir hoffen bald über weitere quantitative Bestimmungen und Trennungen unter Anwendung von Wasserstoffsperoxyd berichten zu können. Gegenwärtig arbeiten wir an den Trennungen von Kupfer und

¹⁾ Wegen des in dem käuflichen Wasserstoffsperoxyd in nicht geringer Menge vorhandenen Natriumnitrates.

²⁾ Das uns zur Verfügung stehende Präparat enthielt die obige Menge.

Zink, Kupfer und Nickel, Blei und Zink, sowie von Wismuth und Zink. Die Grundlagen hierzu sind bereits ermittelt und bedarf es nur noch der feineren Ausarbeitung der Methoden.

Was im Besonderen das Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff-superoxyd anlangt, so wollen wir am Schluss dieser Arbeit nicht unerwähnt lassen, dass schwach ammoniakalische und nur kleinere Mengen von Ammonsalz enthaltende Kupferlösungen von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd vollständig gefällt werden, so dass in den Filtraten Schwefelammonium nicht die geringste Spur von Kupfer mehr anzeigt. Diese Niederschläge sind dunkel graugrün gefärbt und auch nach längerem Kochen farbenbeständig.

Die alkalischen Doppelcyanurlösungen des Kupfers werden gleichfalls nach längerem Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt, während auch hierbei viele andere Metalle gelöst bleiben.

Mit dem Studium aller dieser für die quantitative Analyse beachtenswerthen Erscheinungen sind wir jetzt beschäftigt.

Heidelberg. Universitätslaboratorium, im December 1891.

626. U. Kreuzler: Ueber die directe Vereinigung des Chlors mit Metallen.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine Abhandlung von Gautier und Charpy¹⁾: »Ueber die directe Vereinigung der Metalle mit Chlor und Brom« veranlasst mich, einer vor längerer Zeit schon gemachten Gelegenheitswahrnehmung kurz zu gedenken, welche das passive Verhalten gewisser Metalle gegen trockenes Chlorgas zum Gegenstand hat und zu einem entsprechenden Vorlesungsversuch zu verwerthen sein dürfte.

Unter den Beispielen zur Demonstration der Verbrennung im Chlorgas figurirt in den Lehrbüchern eine Spirale von dünnem Messingdraht, die man zur Erleichterung des Feuerfangens noch mit einem Bausch von unechtem Blattgold oder dergl. versieht. Gewöhnlich ist dabei nur schlechtweg von Chlor, zuweilen aber von trockenem Chlorgas die Rede. In der Regel erspart man sich wohl für derartige Zwecke das Trocknen, und der Versuch gelingt dann bekanntlich sehr leicht. Als ich mich zufällig einmal des getrockneten Gases bediente, versagte derselbe wider Erwarten, und die Metalloberflächen erhielten

¹⁾ Compt. rend. 113, 597—600.