

342. Alexander Classen: Quantitative Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate.
(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann).

In der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie ¹⁾ habe ich eine neue Methode zur Bestimmung von Mangan beschrieben, welche darin besteht, dass man das Mangan in Oxalat überführt und letzteres auf Zusatz von concentrirter Essigsäure (80 pCt) ausscheidet. Das Manganoxalat ist in concentrirter Essigsäure vollkommen unlöslich. Zur Ueberführung des Mangans in Oxalat, versetzt man die concentrirte, neutrale Auflösung des Salzes mit Kaliumoxalat (1 : 6) und fügt dann so lange concentrirte Essigsäure hinzu, als noch eine Fällung von Manganoxalat entsteht. Enthält die zu füllende Lösung freie Säure, so entfernt man dieselbe möglichst durch Abdampfen, neutralisirt die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, löst den entstandenen Niederschlag in concentrirter Oxalsäure, fügt Kaliumoxalat hinzu und bewirkt dann die vollständige Ausfällung des Manganoxalats durch Uebersättigen mit Essigsäure. Der schwach röthlich gefärbte Niederschlag wird durch Erwärmen im Sandbade schön krystallinisch, so dass Filtration und Auswaschen (entweder mit conc. Essigsäure oder mit einem Gemisch aus gleichen Volumen conc. Essigsäure, Alkohol (95 pCt) und Wasser) gar keine Schwierigkeit bietet.

Durch Glühen bei Luftzutritt geht das Manganoxalat in Manganoxyduloxyd über, dessen Gewicht bestimmt wird.

Auf gleiche Art wie Mangan kann nun auch Kobalt, Nickel und Zink ²⁾ gefällt und durch Glühen der Oxalate das Gewicht von CoO, NiO und ZnO bestimmt werden. Nickel- und Zinkoxalat können mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Vol. conc. Essigsäure (80 pCt.) und $\frac{1}{3}$ Vol.

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie XVI, 315.

²⁾ Nickel und Kobalt wurden schon früher durch Fällen der neutralen Lösung mit Oxalsäure zu bestimmen versucht. Rose (Quantitative Analyse, 6. Aufl. bearbeitet von Finkener p. 127 u. 139) empfiehlt die Lösung mit Oxalsäure zu versetzen, den Niederschlag nach längerem Stehen (mehrere Tage hindurch) zu filtriren, mit Oxalsäure haltigem Wasser auszuwaschen und dann durch Glühen in metallisches Kobalt oder Nickel überzuführen. (Letzteres ist nicht richtig; beim Glühen der Oxalate von Kobalt oder Nickel resultiren nicht die Metalle, sondern die Oxydverbindungen.) Rose kann diese Methode nicht empfehlen, da die Fällung keine vollständige ist. Die Resultate konnten schon deshalb nicht genau ausfallen, weil die beiden Oxalate durch Auswaschen mit Oxalsäure merklich in Lösung gehen. Aus diesem Grunde ist auch die neuerdings von Hrn. Wöhler (diese Ber. X, 546) zur Trennung des Eisens von Kobalt und Nickel vorgeschlagene Methode, zu einer quantitativen Bestimmung dieser Körper nicht zu empfehlen, da dieselbe ohne Verlust von Kobalt und Nickel nicht ausgeführt werden kann. Gibbs (Amer. Journ. 22, 214) hat diese Metalle durch Oxalsäure und Alkohol abzuscheiden versucht. Die Fällung ist aber auch hier nicht ganz vollständig, abgesehen davon, dass, wie Gibbs selbst zugiebt, die erhaltenen Niederschläge so fein sind, dass dieselben sich nicht zur quantitativen Bestimmung eignen.

Wasser, oder auch mit der obigen, aus Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Mischung ausgewaschen werden. Zum Auswaschen des Kobaltniederschlags ist entweder letztere Mischung oder Essigsäure von 80 pCt. zu verwenden.

Diese Art der Abscheidung und Bestimmung hat vor dem bisherigen Verfahren bedeutende Vorzüge (besonders den Methoden gegenüber, welche auf Fällung dieser Metalle durch Alkalihydroxyde oder Alkalicarbonate basiren), da die Bestimmung selbst rascher auszuführen ist und die Niederschläge leichter rein erhalten werden können. Die Methode lässt sich noch zur Bestimmung von Silber, Kupfer, Cadmium, Blei etc., anwenden. Bei der Fällung dieser Metalle ist indess die Gegenwart verschiedener Salze von Einfluss. Es wird z. B. das Cadmium bei Anwesenheit von Chlorkalium oder Chlorammonium gar nicht gefällt. Kupfer wird nur in ganz concentrirter Auflösung, und dann noch nicht ganz vollständig, gefällt. Das Verhalten dieser Metalle lässt sich in einzelnen Fällen zur Trennung von den oben angeführten, durch Kaliumoxalat fällbaren Metallen benutzen.

343. Alexander Classen: Ueber eine neue Methode zur Trennung des Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink.
(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Bei der Analyse vieler Substanzen handelt es sich meistens darum, eine Trennung des Eisens von anderen Metallen vorzunehmen, ohne dass der hierbei erhaltene Eisenniederschlag zur Bestimmung dieses Körpers dient. Letzteres ist auch nur in den wenigsten Fällen direct ausführbar, da bei Anwendung der üblichen Trennungsvorgänge, der Eisenniederschlag, bei Gegenwart von Thonerde, Kieselsäure, Phosphorsäure etc., mit diesen Körpern gemengt, erhalten wird. Das Eisen wird daher in der Regel in einer besonderen Portion oder auch in der Lösung des erhaltenen Niederschlags titrimetrisch bestimmt. Zur Trennung des Eisens von den übrigen Metallen wird dasselbe bekanntlich entweder als basisches Eisenacetat, oder als basisches Eisenoxysalz¹⁾ abgeschieden und im Filtrate Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink bestimmt. Diese Methoden geben bei Anwendung der Trennung des Eisens von Mangan sehr gute Resultate, da es, bei Einhaltung der bezüglichen Vorschriften, möglich ist, alles Mangan in das Filtrat überzuführen. Anders verhält es sich aber bei der Trennung des Eisens von Kobalt, Nickel oder Zink. Ist hier die Menge von Eisen einigermaßen bedeutend, so bleiben erhebliche Mengen dieser Metalle bei dem Eisenoxyniederschlage zurück, welche

¹⁾ Herschel, Ann. Chim. et Phys. 49, 306.