

Leben zu rufen. Bei dem Stickstoff, so auch bei den anderen mehratomigen Elementen, ist es unschwer, die Frage nach der actuellen Werthigkeit zu lösen, jedoch schwierig, die Anzahl der potentiell vorhandenen Werthigkeitseinheiten, die maximale Werthigkeit zu erkennen. Da die letztere von der Natur der auf einander reagirenden Elemente abhängt, so giebt die vorliegende Untersuchung die Andeutung der Möglichkeit, sich der Lösung dieser Frage zu nähern. Die Lösung besteht in dem Auffinden für die mehratomigen Elemente solcher Verbindungen, wie es die Methyllumoniumverbindungen für Stickstoff sind, in welchen die im Elemente potentiell vorhandene Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, ihren vollsten Ausdruck gefunden hat.

Petersburg, im Mai 1895.

285. P. Jannasch und H. Kammerer: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoff-superoxyd.

[XII. Mittheilung].

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die Trennung des Mangans von Silber und des Wismuths von Kobalt.

1. Trennung von Mangan und Silber.

Hinsichtlich der Einzelheiten in der Ausführung der nachfolgenden Analysen verweisen wir hier besonders auf die diesbezüglichen Mittheilungen IX—XI¹⁾, welche alles Erforderliche inclusive der Literatur-nachweise enthalten.

Zur Trennung von Mangan und Silber gaben wir 0.7—0.8 g Silbernitrat und die gleiche Menge Manganammonsulfat in ein Bechergläschen zusammen mit 10 ccm conc. Salpetersäure und ebenso viel Wasser. Die erhaltene Lösung giesst man sodann in ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 50 Wasserstoffsuperoxyd + 40 conc. Ammoniak und erwärmt das Ganze bedeckt auf dem Wasserbade 10—12 Minuten lang, worauf der sich rasch absetzende Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat filtrirt wird. Man wäscht den Niederschlag zuvörderst mit einem Gemisch von 8 Volumentheilen Wasser, 17 Wasserstoffsuperoxyd + 17 starkem Ammoniak und am Ende mit heissem Wasser sorgfältigst aus, verascht und glüht schliesslich vor dem Gelase bis zum constanten Gewicht. Das alles Silber enthaltende Filtrat erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des

¹⁾ Diese Berichte 27, 420; 28, 994 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 302.

Ammoniakgeruches, säuert dann mit conc. Salpetersäure an und fällt das Silber wie üblich als Chlorsilber.

I, Analyse: $0.8490 \text{ Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.7268 \text{ g AgNO}_3$
gaben = $0.1650 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 0.15346 \text{ MnO} = 18.08 \text{ pCt.}$ (Theorie = 18.13 pCt.)
und $0.6110 \text{ AgCl} = 0.4599 \text{ g Ag} = 63.28 \text{ pCt.}$ (Theorie = 63.50 pCt.)

II, Analyse: $- 0.8730 \text{ Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.8158 \text{ g AgNO}_3$
gaben = $0.1699 \text{ Mn}_2\text{O}_4 = 0.15802 \text{ MnO} = 18.10 \text{ pCt.}$ (Theorie = 18.13 pCt.)
und $0.6876 \text{ AgCl} = 0.5176 \text{ g Ag} = 63.45 \text{ pCt.}$ (Theorie = 63.50 pCt.)

Die Trennung von Mangan und Silber mit Wasserstoffsperoxyd geht äusserst leicht und glatt von Statten. Es genügte die einmalige Fällung des Mangans vollkommen, da sich das auf Silberspuren untersuchte Manganoxydoxydul als absolut frei davon herausstellte. So kommt man in dem gegebenen Falle ebenso schnell und sicher zum Ziele, als wenn man zuerst das Silber mit Salzsäure und hinterher das Mangan mit Wasserstoffsperoxyd fällt. Allein bei complicirteren Gemischen, z. B. einer Legirung von Silber, Wismuth, Mangan und Nickel, wird das neue Verfahren entschieden einer Erstauffällung des Silbers u. s. f. vorzuziehen sein. Ueber die weitere Ausdehnung der Wasserstoffsperoxydmethode auf derartige schwierigere Metallscheidungen wollen wir bei einer späteren Gelegenheit berichten.

2. Trennung von Wismuth und Kobalt.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir Kobaltammonsulfat und reines metallisches Wismuth. Ca 0.5 g Kobaltsalz und 0.35 g Wismuth werden in einem Tiegel mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure und 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. In einer zweiten grossen Porzellanschale hält man sich ein Gemisch von 20 ccm Wasser, 50 Wasserstoffsperoxyd + 50 conc. Ammoniak bereit und giesst in dieses hinein die Metalllösung, nachdem man ihr zuvor nochmals 10 ccm concentrirte Salpetersäure zugesetzt hat. Nach dem Absetzen filtrirt man den noch Spuren von Kobalt einschliessenden Wismuthniederschlag ab und wäscht ihn zunächst mit einem Gemisch von Wasserstoffsperoxyd-Ammoniak (cf. oben), dann mit verdünntem Ammoniak (1:2) und zuletzt mit heissem Wasser gründlich aus. Ist dieses geschehen, so löst man die Fällung unmittelbar auf dem Filter mit heisser verdünnter Salpetersäure (1:3) auf u. s. w., merkt sich die hierzu verbrauchte Menge und giebt zu der erhaltenen Wismuthlösung soviel concentrirte Salpetersäure hinzu, dass sich wiederum 20 ccm davon in der Flüssigkeit befinden. Nun fällt man das Wismuth zum zweiten Male genau wie früher und wäscht den Niederschlag ebenfalls wie das erste Mal aus, trocknet ihn bei 90° , verascht und wägt als Wismuthoxyd im Platintiegel (cf. a. a. O.).

Das alles Kobalt enthaltende Filtrat trocknet man auf dem Wasserbade völlig ein und erhitzt darauf kräftig in einem grossen

Nickelluftbade, bis alle Ammonsalze vertrieben sind. Das restirende Kobaltsalz wird jetzt mit wenig heissem Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure und etwas Wasserstoffsperoxyd zugefügt hat, aufgenommen, nöthigenfalls filtrirt, auf höchstens 100 ccm Flüssigkeit verdünnt und endlich in der Kochhitze mit einem ganz geringen Ueberschuss von reinem Natron unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Brom gefällt. Den erhaltenen Niederschlag wäscht man gut aus, trocknet, verascht (Filter gesondert) und wägt als Kobaltoxydoxydul. Auch kann man das Kobalt direct aus der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium niedergeschlagen. Diese Fällung muss man längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, bis sie sich vollständig absetzt, worauf man filtrirt und mit heissem ammoniumsulfidhaltigem Wasser auswäscht. Durch Anwendung eines erwärmten verdünnten Königswassers unter abwechselndem Zusatz von Wasserstoffsperoxyd gelingt es leicht, das Sulfür behufs Ausfällung des Kobalts mit Natron und Brom wieder in Lösung zu bringen.

I. Analyse. $0.3028 \text{ g Bi} + 0.6010 \text{ Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.9038 \text{ g}$ angewandte Substanz gaben $= 0.3374 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3026 \text{ g Bi} = 33.48 \text{ pCt.}$ (Theorie $= 33.50 \text{ pCt.}$) und $0.1220 \text{ Co}_3\text{O}_4 = 0.1139 \text{ CoO}$ (berechnet $= 0.1137 \text{ g}$) $= 12.60 \text{ pCt.}$ (Theorie $= 12.58 \text{ pCt.}$).

II. Analyse. $0.3193 \text{ Bi} + 0.5330 \text{ Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.8523 \text{ g}$ angewandte Substanz gaben $= 0.3550 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3184 \text{ g Bi} = 37.36 \text{ pCt.}$ (Theorie $= 37.46 \text{ pCt.}$) und $0.1084 \text{ g Co}_3\text{O}_4 = 0.1012 \text{ g CoO}$ (ber. $= 0.1009 \text{ g}$) $= 11.87 \text{ pCt.}$ (Theorie $= 11.84 \text{ pCt.}$).

286. P. Jannasch und H. Kammerer:
Ueber die quantitative Analyse des Bleiglanzes.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Für die Analyse des Bleiglanzes hat der Eine von uns schon früher mehrere Methoden vorgeschlagen. Als besonders einfach wurde hervorgehoben einmal die Fällung der natronalkalischen Lösung des zu Bleisulfat oxydirten Sulfids durch directen Zusatz von Brom, ferner die Fällung einer ammoniakalischen Ammonacetatlösung desselben durch Wasserstoffsperoxyd und schliesslich als am schnellsten zum Ziele führend die Zersetzung des Minerals im Bromstrome¹⁾. Die Fällung des Bleis in kalialkalischer Lösung durch Brom ist später auch von L. Medicus²⁾ angewandt worden und zwar unter Zuleitung des Halogens in Dampfform.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 103.

²⁾ Diese Berichte 25, 2490.