

265. M. Dittrich und C. Hassel: Ueber quantitative
Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. April 1903.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ hatten wir bereits gezeigt, dass sich durch Persulfat in saurer Lösung Magnesium und auch Zink ohne Schwierigkeit vom Mangan quantitativ trennen lassen, besonders wenn man die in unserer zweiten Mittheilung²⁾ gegebenen Vorschriften einigermaassen innehält. Wir zogen deshalb auch die höheren Glieder der Magnesiumreihe, das Cadmium und das Quecksilber, sowie eine Anzahl anderer Schwermetalle in den Kreis unserer Untersuchung, und wollen heute die erhaltenen Resultate näher beschreiben.

Trennung von Mangan und Cadmium.

Die Trennung beider Metalle wird genau so wie die von Mangan und Calcium²⁾ in ca. 400—500 ccm Flüssigkeit unter Zugabe von 3 ccm concentrirter Salpetersäure und ca. 20 ccm zehnpromcentiger Ammoniumpersulfatlösung ausgeführt; es empfiehlt sich ebenfalls, das Washwasser anfänglich mit etwas Salpetersäure anzusäuern, um die letzten Spuren Cadmium zu entfernen.

Da das Gewicht des geblühten Manganoxyduloxys nicht beweisend für eine wirklich vollständige Scheidung beider Metalle sein konnte, weil beim Glühen vor dem Gebläse etwa vorhandenes Cadmiumoxyd verdampft, musste erst durch qualitative Vorversuche ermittelt werden, ob das gefällte Mangansuperoxydhydrat nach völligem Auswaschen cadmiumfrei ist. Zu diesem Zweck wurde der Niederschlag in wenig verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd gelöst und in die stark verdünnte und eine Zeit lang, zur Zerstörung des Oxydationsmittels, erwärmte Flüssigkeit eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet; es schied sich dabei weder ein gelber Niederschlag von Cadmiumsulfid aus, noch machten sich Spuren davon durch eine Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar.

Bei Trennungen, bei denen natürlich diese Untersuchungsmethode nicht zulässig ist, muss die Richtigkeit der Cadmiumbestimmung als Beweis der vollständigen Scheidung beider Metalle genügen. In dem eingedampften Filtrat vom Mangan wurde das Cadmium nach Zusatz von 5 g Natriumacetat in der Wärme als Sulfid gefällt, nach Treadwell³⁾ in Sulfat übergeführt und als solches gewogen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3269 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 285 [1903].

³⁾ Quant. Analyse S. 126.

Für die Cadmiumbestimmungen wurde reinstes metallisches Cadmium benutzt. 0.0367 g davon gaben 0.0687 g CdSO_4 entsprechend 0.0370 g Cd.

I. 0.3562 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.1615 g Cd = 0.5177 g Subst.:
0.0696 g Mn_2O_4 = 0.0647 g MnO = 12.51 pCt. MnO (ber. 12.49 pCt.) und
0.3006 g CdSO_4 = 0.1617 g Cd = 31.23 pCt. Cd (ber. 31.20 pCt.).

II. 0.4966 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.1028 g Cd = 0.5994 g Subst.:
0.0971 g Mn_2O_4 = 0.0903 g MnO = 15.07 pCt. MnO (ber. 15.05 pCt.) und
0.1917 g CdSO_4 = 0.1031 g Cd = 17.20 pCt. Cd (ber. 17.15 pCt.).

III. 0.4273 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.0662 g Cd = 0.4935 g Subst.:
0.0835 g Mn_2O_4 = 0.0777 g MnO = 15.74 pCt. MnO (ber. 15.72 pCt.) und
0.1236 g CdSO_4 = 0.0665 g Cd = 13.47 pCt. Cd (ber. 13.41 pCt.).

Eine

Trennung von Mangan und Quecksilber

als dem Element mit dem höchsten Atomgewicht der Magnesiumreihe nach der bisher beschriebenen Methode durchzuführen, gelang nicht, da dem Mangan auch bei starker Verdünnung stets Quecksilber fest anhaftete, welches durch warme, verdünnte Salpetersäure nicht zu entfernen war. Wendet man jedoch das Quecksilber als das Cyanid an oder führt es in solches über, so gelingt die Trennung, wie qualitative Versuche ergeben haben, glatt, und wir hoffen, bald über die Einzelheiten Näheres berichten zu können.

Trennung von Mangan und Kupfer.

Diese Trennung bietet wenigstens bei grösseren Kupfermengen nach den Methoden in ammoniakalischer Lösung einige Schwierigkeiten¹⁾, da stets erhebliche Mengen Kupfer mitgerissen werden, die nur durch eine zweimalige Fällung entfernbar sind. Auch bei der Abscheidung des Mangans durch Persulfat in schwefelsaurer Lösung liessen sich in dem wieder aufgelösten Mangan-Niederschlag noch immer nicht unerhebliche Mengen Kupfer (1—2 mg) nachweisen. Vollkommen scharf verlief dagegen die Trennung in schwach salpetersaurer Lösung, wenn hierbei ausserdem noch der Manganniederschlag auf dem Filter erst einige Male mit 2-procentiger Salpetersäure und schliesslich mit heissem Wasser gut ausgewaschen wurde; auf diese Weise liess sich das Mangan vollständig kupferfrei erhalten, ohne dass dabei Mangan mit in das Kupferfiltrat überging.

Als Kupfersalz diente reinstes Kupfervitriol; eine Kupferbestimmung darin ergab 31.84 pCt. CuO (ber. 31.83 pCt.).

Das Kupfer wurde in den folgenden Analysen anfänglich als Rhodanür abgeschieden und als CuO gewogen, später gewöhnlich als

¹⁾ Vergl. hierzu Jannasch, prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, S. 52, und Kohon, Dissertation Heidelberg 1902, S. 39.

Sulfid gefällt und durch Glühen in reinem Wasserstoff unter Zugabe von Schwefel im Rose-Tiegel in Cu_2S übergeführt.

Zur Untersuchung auf Kupfer wurde das gewogene Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoff-superoxyd gelöst, kurze Zeit mit etwas oxalsaurem Ammonium, um Mangan in Lösung zu halten, gekocht und Ammoniak im Ueberschuss zugefügt. Nur in seltenen Fällen trat eine schwache Blaufärbung ein, welche das Vorhandensein geringer Spuren Kupfer anzeigte; meist blieb die Lösung vollständig farblos.

I. $0.5682 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.2417 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.8099 \text{ g}$
 Sbst.: $0.1105 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 0.1028 \text{ g MnO} = 12.69 \text{ pCt. MnO (ber. 12.74 pCt.)}$
 und $0.0774 \text{ g CuO} = 9.56 \text{ pCt. CuO (ber. 9.50 pCt.)}$.

II. $0.1905 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.4657 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0.6562 \text{ g}$
 Sbst.: $0.0372 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 0.0346 \text{ g MnO} = 5.27 \text{ pCt. MnO (ber. 5.27 pCt.)}$
 und $0.1484 \text{ g CuO} = 22.61 \text{ pCt. CuO (ber. 22.58 pCt.)}$.

III. $0.4456 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5842 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1.0298 \text{ g}$
 Sbst.: $0.0866 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 0.0806 \text{ g MnO} = 7.82 \text{ pCt. MnO (ber. 7.86 pCt.)}$
 und $0.1854 \text{ g Cu}_2\text{S} = 0.1353 \text{ g CuO} = 18.00 \text{ pCt. (ber. 18.05 pCt.)}$.

Eine Trennung des Mangans von Silber durch Persulfat ist nach unserer Methode nicht durchführbar, weil ein beträchtlicher Theil des Mangans dabei in Folge der Anwesenheit des Silbers¹⁾ zu Permanganat weiteroxydirt wird, das auch durch längeres Erhitzen nicht zu zerstören ist. Ausserdem schliesst das Mangansuperoxyd immer Silber — wahrscheinlich als Superoxyd — ein.

Ganz besonderes Interesse schien nach den bisherigen Erfahrungen die Trennung des Mangans von den Metallen der Eisen-Gruppe, Eisen, Kobalt und Nickel, bieten zu dürfen. Man hätte erwarten sollen, dass sich das Mangan durch Persulfat am einfachsten vom Eisen, schwieriger hingegen von Nickel und Kobalt trennen lassen würde, da die Oxyde der beiden letzteren Metalle gleichfalls superoxydartigen Charakter besitzen. Die Versuche zeigten jedoch, dass sich zwar das Mangan recht gut vom Nickel, nicht aber von Eisen und Kobalt trennen lässt.

Trennung von Mangan und Nickel.

Fällt man das Mangan aus der salpetersauren Lösung der Salze beider Metalle, analog wie bei Mangan und Cadmium, aus und säuert anfangs das Waschwasser schwach an, so erweist sich der Mangan-niederschlag vollkommen frei von Nickel.

¹⁾ Vergl. hierzu Marshall, Chem. News 83. 76.

Als Nickelsalz wurde mehrfach umkrystallisirtes Nickelkaliumsulfat, $\text{NiSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, verwendet; darin $\text{Ni} = 13.35$ pCt. (ber. 13.39 pCt.).

I. 0.2578 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.2956$ g $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.5534$ g Sbst.: 0.0503 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.0470$ g $\text{MnO} = 8.49$ pCt. MnO (ber. 8.46 pCt.) und 0.0397 g $\text{Ni} = 0.0506$ g $\text{NiO} = 9.14$ pCt. NiO (ber. 9.14 pCt.).

II. 0.5283 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.1692$ g $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.6975$ g Sbst.: 0.1034 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.0962$ g $\text{MnO} = 13.79$ pCt. MnO (ber. 13.74 pCt.) und 0.0234 g $\text{Ni} = 0.0298$ g $\text{NiO} = 4.27$ pCt. NiO (ber. 4.15 pCt.).

III. 0.2154 g $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.6156$ g $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.8310$ g Sbst.: 0.0420 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0.0391$ g $\text{MnO} = 4.70$ pCt. MnO (ber. 4.71 pCt.) und 0.0829 g $\text{Ni} = 0.1036$ g $\text{NiO} = 12.71$ pCt. NiO (ber. 12.67 pCt.).

Versuch einer Trennung des Mangans von Kobalt und von Eisen.

Beim Erhitzen einer salpetersauren Lösung von Kobalt- und Mangansulfat mit überschwefelsaurem Ammonium fällt das Mangan nicht feinkörnig schwarz, sondern in braunen Flocken aus, die stets Kobalt einschliessen; das Kobalt wird hierbei, wie auch schon v. Knorre¹⁾ hervorhebt, in Form von höheren Oxyden mitgerissen. Ausserdem wird ein kleiner Theil des Mangans — ähnlich wie bei Mangan und Silber — zu Permanganat weiteroxydirt, was sich durch die zunehmende Röthung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Eine Trennung von Mangan und Kobalt durch Persulfat in saurer Lösung war daher nicht möglich durchzuführen.

Ebenso wenig gelang es, auf diese Weise Mangan und Eisen zu trennen. Wie v. Knorre²⁾ gezeigt hatte, reisst das aus einem Gemisch von Mangan- und Eisen-Salzen durch Persulfat in der Siedehitze gefällte Mangansuperoxydhydrat stets grosse Mengen Eisen mit nieder, die sich weder durch Auswaschen mit verdünnten Säuren, noch durch Wiederholung der Fällung vollständig entfernen lassen. Aber auch bei unserer langsamen Fällungsweise ist das Mangan nie eisenfrei zu erhalten. Eine weitere Untersuchung des aus salpetersaurer Lösung erhaltenen eisenhaltigen Manganniederschlages zeigte übrigens, dass darin reichliche Mengen Schwefelsäure enthalten waren, dass also das Mitreissen des Eisens auf die grosse Neigung zur Bildung basischer Sulfate zurückzuführen ist.

Dass aber doch von dieser Abscheidung des Mangans aus eisenhaltigen Lösungen Vorthail zu ziehen ist, hat v. Knorre schon an-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 1154 [1901].

²⁾ Ibid. S. 1156.

gedeutet¹⁾ und der Eine²⁾ von uns für die Bestimmung geringer Mengen Mangans in Gesteinen näher beschrieben.

Diese Untersuchungen sollen fortgesetzt werden, weniger um neue Trennungsmethoden des Mangans von anderen Elementen zu bringen, als um zu untersuchen, ob irgend welche Beziehungen unter den Elementen, bei denen derartige Trennungen gelingen oder nicht, vorhanden sind.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

266. Jan v. Zawidzki: Zur Kenntniss der arsenigen Säure.

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Ausgehend von den Thatsachen, dass Arsenitrioxyd mit Basen mehrere Reihen von Salzen bildet, und dass seine wässrigen Lösungen eine obwohl sehr schwache, dennoch aber ausgeprägt saure Reaction zeigen, hatte man auf die Existenz mehrerer Hydrate desselben geschlossen, welche Bloxam³⁾ zuerst als das normale Orthohydrat $\text{As}(\text{OH})_3$ und dessen Derivate HAsO_2 , $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_5$ u. s. w. definirte.

Die Bloxam'sche Auffassung wurde allgemein angenommen⁴⁾, insbesondere nachdem es Crafts⁵⁾ gelungen war, durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silberarsenit die Ester der hypothetischen orthoarsenigen Säure darzustellen, deren Dampfichten genau den Formeln $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ u. s. w. entsprachen.

Im Jahre 1888 hatte aber Walden in seiner ausgezeichneten Arbeit: »Ueber die Bestimmung der Molekulargrösse von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen«⁶⁾, die Richtigkeit dieser Auffassung aus folgenden Gründen angefochten. Da die Leitfähigkeit der Lösungen des Natriummetaarsenits sich mit der Ver-

¹⁾ Ibid. 1161.

²⁾ Diese Berichte 35, 4072 [1902].

³⁾ Bloxam, Journ. Chem. Soc. 15, 281 [1862]; Journ. für prakt. Chem. [1] 87, 114 [1862].

⁴⁾ Vergleiche hierüber die Lehrbücher von: Roscoe, Schorlemmer 1, 591 [1895]; I. Remsen, 2. A. 529 [1899]; Bodländer 299 [1896]; Mendelejew, 7. A. 594 [1903], sowie die Handbücher und encyclopädischen Werke von: Graham-Otto (Michaelis) 2, 474 [1881]; Gmelin-Kraut (Hilger) 2, II 551 [1897]; O. Dammer, 2, I, 170 [1894]; A. Würtz, Dictionnaire 1, 399 [1869]; Ladenburg's Handwörterbuch 2, 41 [1884] u. s. w.

⁵⁾ J. M. Crafts, Bull. soc. chim. [2] 8, 206 [1867]; 14, 99 [1870]; Ann. d. Chem. Suppl. Bd. 5, 218 [1867]; auch H. Schiff, Bull. soc. chim. [2] 8, 99 [1867]; Ann. d. Chem. 118, 86 [1861].

⁶⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 2, 50 [1888].