

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure.

6. Die Bestimmung des Mangans und dessen Trennung vom Calcium und Magnesium.

Von
W. Pilz.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juni 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

1. Allgemeines.

Die Fällung des Mangans als MnS hat besonders für seine Trennung von Calcium und Magnesium praktische Bedeutung. Als Fällungsmittel werden gelbes oder auch farbloses Schwefelammon verwendet. Bei Gegenwart von NH_4Cl ist die Fällung von MnS mit gelbem Schwefelammon auch nach 24 Stdn. noch unvollständig¹, während bei Verwendung des farblosen Fällungsmittels nach 12 Stdn. filtriert werden kann.

Die Anwesenheit von Ammonsalzen und freiem Ammoniak wirkt verzögernd². Zur Vervollständigung der Fällung wird ein Zusatz von $HgCl_2$ empfohlen³.

Auffallend ist die Existenz von zwei Modifikationen. Praktische Bedeutung für die Analyse dürfte nur die fleischfarbene haben, obwohl sich die grüne Modifikation besser als Wägeform eignet; sie ist jedoch schwer zu erhalten. Besonders die Anwesenheit von Ammonsalzen, die im vorliegenden Falle jedoch unbedingt nötig ist, stört⁴. Alkalisulfide wirken stark hemmend⁵.

¹ *A. Classen*, Z. analyt. Chem. 8, 370 (1869).

² *R. Fresenius*, Z. analyt. Chem. 11, 413 (1872).

³ *E. Murman*, Mh. Chem. 19, 404 (1898).

⁴ *W. Fischer*, J. russ. Physik. Chem. Ges. 46, 1519 (1914); durch Zbl. 1915 I, 1108. — *F. Strohmeier*, Diss. München (1912). — *F. Zagelmeier*, Diss. München (1913). — *M. Orthey*, Z. analyt. Chem. 47, 547 (1908). — *A. Ders.*, ibid. 54, 104 (1915). — *G. Landensen*, J. physik. Chem. 36, 2521 (1932).

⁵ *J. C. Olsen*, *E. S. Clowes* und *W. O. Weidmann*, J. Amer. chem. Soc. 26, 1622 (1904).

Das Hauptgewicht bei Sulfidfällung liegt heute auf der Ausführungen von Trennungen. Auch wird man auf Sulfide als Wägeform verzichten können, wenn man an deren Stelle wesentlich raschere und genauere maßanalytische Methoden verwenden kann, besonders dann, wenn sie unmittelbar nach Auflösung der abgetrennten Fällung ausführbar sind.

Um dieser Richtlinie gerecht zu werden, wurde untersucht, inwieweit die Komplexonmethoden nach *Schwarzenbach*⁶, die bekanntlich von überraschender Einfachheit und Genauigkeit sind, nach Sulfidfällungen und Trennungen verwendbar sind. Dabei wurden gute Resultate erzielt⁷.

Voraussetzung dazu ist, daß alle verwendeten Reagentien absolut rein sind. So enthält das im Laboratorium verwendete destillierte Wasser vielfach Spuren von Kupfer, die eine exakte Titration unmöglich machen. Das Wasser muß auf jeden Fall, wie bei *H. Flaschka*⁸ angegeben, durch eine Säule Wofatit KS geleitet werden. Spuren von Calcium und Magnesium, die oft vom Glas herrühren, bedingen Überwerte, da sie unter den Bedingungen der hier beschriebenen Titrations mitbestimmt werden.

Besondere Aufmerksamkeit muß der Bereitung eines von störenden Kationen freien Fällungsmittels zugewendet werden (siehe unten).

Es ist zu bemerken, daß gefällte Sulfide im allgemeinen mit verd. heißer Salzsäure vom Filter gelöst und die erhaltenen Lösungen 5 Min. gekocht werden müssen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Dann wird auf 30° abgekühlt, mit verd. Ammoniak auf den bezeichneten pH-Wert gebracht und nach Indikatorzusatz titriert.

Die bisher ausgeführten orientierenden Vorversuche berechtigen zu der Annahme, daß aus der Kombination moderner Sulfidfällungsmittel und der Komplexonmethoden ein Fortschritt in bezug auf Schnelligkeit und Genauigkeit in der praktischen Analyse zu erwarten ist.

2. Die Bestimmung des Mangans mit T. T.

Die Bestimmung ist ausführbar durch Fällung der schwach sauren, von Ammonsalzen freien Lösung von $MnCl_2$ mit T. T. Na. Eine Trübung tritt sofort in der Kälte auf. Die längste beobachtete Induktionszeit bei Zimmertemp. beträgt 3 Min. Nach dem Erhitzen bis zum beginnenden Blasenwerfen kann sofort filtriert werden. Das MnS ist fleischfarben und flockig; es können alle Filter verwendet werden, Peptisation tritt bei Abwesenheit von Ammonsalzen nicht auf.

Der pH-Wert der zu fällenden Lösung soll so eingestellt werden, daß das Filtrat nach der Fällung alkalisch reagiert. Das ist sehr einfach

⁶ *Schwarzenbach* und Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta*, seit 1945.

⁷ Herrn Dr. *H. Flaschka* sei an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge bestens gedankt.

⁸ *H. Flaschka*, *Mikrochem.* **39**, 38 (1952).

daran erkenntlich, daß die überstehende Lösung bzw. das Filtrat gelb gefärbt sein muß. Ist das nicht der Fall, war entweder die Probe zu sauer oder es wurde zu wenig Fällungsmittel angewandt. Man verfährt praktisch folgendermaßen: Die Manganlösung wird in der Kälte mit verd. Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, in der Kälte T. T. Na zugegeben und nach dem Erhitzen filtriert.

Bei Abwesenheit von Ammon- und anderen Fremdsalzen kommt man mit der theoret. Menge Fällungsmittel aus.

Es wurde der Einfluß der Ammonsalze studiert. Besonders Ammoniumchlorid wirkt stark verzögernd auf die Fällung. Bei Anwesenheit von wenig Mangan (8,50 mg in 100 ml) in einer Lösung, die 2,5 n an NH_4Cl ist, unterbleibt die Fällung ganz, wenn die theoret. Menge T. T. Na angewendet wird. Die Abscheidung wird jedoch quantitativ, wenn mit einem 4- bis 5fachen Überschuß gearbeitet wird. Etwa denselben Einfluß üben auch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 aus. Am stärksten hemmend wirkt $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Allerdings ist auch hier eine quantitative Abscheidung zu erreichen, wenn ein 5facher Überschuß des Fällungsmittels genommen wird.

Ammonsalze zeigen auch einen starken Einfluß auf die Konsistenz der Niederschläge. Je höher ihre Konzentration ist, desto feiner kristallin fällt das MnS . Es wurde untersucht, welche Filterart sich, bei größter Durchlaufgeschwindigkeit, am besten eignet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einfluß von Ammonsalzen auf die Konsistenz von mit T. T. Na gefälltem MnS .

Mn	Lösung	NH_4Cl	T. T. Na	Filter*	Filtrat	
mg	ml	m	ml	Art	Farbe	Probe**
60,0	100	1,4	20	SB	gelb	—
60,0	100	2,3	20	SB	trüb	+
60,0	100	2,3	20	WB	gelb	—
120,0	100	3,1	40	WB	trüb	+
120,0	100	3,1	50	BB	gelb	—
120,0	100	4,5	60	BB	gelb	—
60,0	100	4,5	30	BB	gelb	—

* WB = Weißband, SB = Schwarzband, BB = Blaubandfilter von *Schleicher* und *Schüll*.

** Probe auf Mn im Filtrat mit Formoxim⁹.

Bei Anwesenheit auch anderer Fremdsalze tritt bei Zugabe des Fällungsmittels zunächst eine dunkelbraune bis schwarze Färbung der Lösung ein, die je nach der Temp. nach 1 bis 4 Min. in eine helle milchige

⁹ C. Brenner, Diss. Zürich 1919; durch *Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, 18. Aufl., I. Bd., S. 161.

Trübung übergeht. Bereits bei etwa 70 bis 80° setzt sich das MnS ab, wobei die überstehende Lösung hellgelb und klar wird. Nach weiterem Erwärmen bis zum beginnenden Blasenwerfen kann sofort filtriert werden.

Während in reinen Manganlösungen schon bei 30° quantitative Fällung eintritt, erfolgt diese bei Anwesenheit von Fremdsalzen erst bei 70 bis 80°, wozu ein 4- bis 5facher Überschuß an Fällungsmittel notwendig ist.

Die Bestimmung des gefällten MnS wurde durch Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure durchgeführt¹⁰. Hierzu wurde das Sulfid mit heißer, zirka 0,2 n HCl vom Filter gelöst und die entstandene MnCl₂-Lösung 5 Min. gekocht. Nach Zugabe von festem Magnesiumkomplexonat wird mit verd. Ammoniak neutralisiert, Eriochromschwarz T¹¹ als Indikator zugesetzt und mit Äthylendiamintetraessigsäure, wie *Flaschka*⁸ für die Mikroanalyse angegeben hat, titriert. Verfügt man nicht über festes Magnesiumkomplexonat, kann man sich leicht eine entsprechende Lösung herstellen (siehe unten), die an Stelle des festen Salzes verwendbar ist.

3. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Mangans mit T. T.

Die zu analysierende Probe wird in der Kälte mit verd. Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert. Eine hierbei auftretende Trübung wird mit verd. Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Dann läßt man aus einer Pipette einen zirka 5fachen Überschuß an T. T. Na zufließen und erwärmt bis zum beginnenden Blasenwerfen. Es kann sofort auf Papier filtriert werden. Gewaschen wird mit reinem, heißem Wasser.

Zur Bestimmung löst man das MnS mit heißer, zirka 0,2 n HCl vom Filter und kocht die entstandene Lösung 5 Min. Nach dem Abkühlen auf 40° (Kühlbad) fügt man festes oder gelöstes Magnesiumkomplexonat, Eriochromschwarz T und dann so viel Ammoniak zu, bis sich die Lösung deutlich violett färbt. Es kann sofort mit Äthylendiamintetraessigsäure auf Reinblau titriert werden.

Die nach dieser Vorschrift analysierten Proben zeigten gute Resultate. Die Abweichungen betragen höchstens $\pm 0,3\%$ bei Mn-Mengen von 20 bis 200 mg (Tabelle 2). Der Zeitbedarf pro Bestimmung ist zirka 15 bis 20 Min.

¹⁰ Herrn Dr. *Fritz Huditz*, Graz, sei an dieser Stelle für die Überlassung von Äthylendiamintetraessigsäure bestens gedankt.

¹¹ Eriochromschwarz T ist identisch mit Chromogenschwarz ETOO spez. von *Bayer*. Das *Bayer*-Werk Leverkusen hat mir in dankenswerter Weise eine ausreichende Probemenge zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2. Beleganalysen: Bestimmung des Mangans mit T. T.

Mn gegeb.	Mn gef.	Fehler	
		mg	%
18,5	18,5	± 0,0	± 0,00
38,5	38,4	— 0,1	— 0,25
88,5	88,4	— 0,1	— 0,11
120,2	120,3	+ 0,1	+ 0,08
122,5	122,8	+ 0,3	+ 0,28
128,5	128,2	— 0,3	— 0,26
166,3	166,0	— 0,3	— 0,18
180,2	180,2	± 0,0	± 0,00
185,9	186,2	+ 0,3	+ 0,19
210,6	210,7	+ 0,1	+ 0,05

4. Trennung des Mangans von Calcium und Magnesium mit T. T.

Diese für die Praxis sehr wichtige Trennung ist unter Verwendung von T. T. mit großer Sicherheit in kurzer Zeit ausführbar. Hierbei wird — wie beim Arbeiten mit H_2S — das Magnesium mit Ammonchlorid in Lösung gehalten, während man das Mangan als Sulfid abtrennt. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wie bei reinen, nur Ammonsalze enthaltenden Manganlösungen beschrieben wurde.

Das Filtrat der MnS -Fällung, das außer den Ammonsalzen und allem Magnesium noch den Überschuß von T. T. Na enthält (gelbe Farbe), wird mit HCl angesäuert, worauf die Lösung farblos und vom ausgeschiedenen Schwefel trüb wird. Das Mg kann in der trüben Probe ohneweiters mit Äthylendiamintetraessigsäure maßanalytisch bestimmt werden; allerdings muß die Indikatormenge vergrößert werden. Die Trübung kann aber auch durch Zusatz von Bromwasser und Wegkochen des überschüssigen Broms geklärt werden.

Calcium läßt sich in derselben Weise wie Magnesium bestimmen. Nur muß Mg -Komplexonat (zur Verbesserung des Umschlages⁸) zugefügt werden. Sind Ca und Mg gleichzeitig anwesend, muß das mit HCl angesäuerte Filtrat der MnS -Fällung mit Brom entfärbt und die beiden Kationen nach einer bekannten Methode getrennt werden.

Besonderes Augenmerk ist dem zur Neutralisation zu verwendenden Ammoniak zuzuwenden. Es gelten dieselben Anforderungen an Carbonatfreiheit wie bei den bekannten Methoden.

5. Arbeitsvorschrift zur Trennung des Mangans vom Calcium und Magnesium mit T. T.

Die zu analysierende Probe wird mit verd. karbonatfreiem Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert. Eine hierbei auftretende Trübung wird

mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Dann fügt man je nach der Mg-Menge 4 bis 6 g Ammoniumchlorid und in der Kälte einen zirka 5fachen Überschuß an T. T. Na zu (auch ein weit größerer Überschuß schadet nicht). Nach dem Erwärmen bis zum beginnenden Blasenwerfen kann sofort auf Papier filtriert werden. Das Filtrat muß klar und gelb gefärbt sein. Ausgewaschen wird mit 100 ml heißem Wasser, dem 5 ml konz. NH_3 zugefügt wurden.

Das Mangan befindet sich als MnS auf dem Filter. Die Bestimmung erfolgt wie oben angegeben.

Das Filtrat wird mit zirka 1 n HCl angesäuert, wobei eine milchige Trübung auftritt. Man kocht einige Min., läßt auf 40° abkühlen, fügt 2 Spatelspitzen Indikator und dann so viel verd. Ammoniak zu, bis sich die Lösung deutlich violett färbt. Es kann sofort mit Äthylendiamintetraessigsäure auf Reinblau titriert werden.

Ist an Stelle von Mg Calcium anwesend, wird völlig analog verfahren, nur fügt man vor der Titration etwas Mg-Komplexonat zu.

Die nach dieser Vorschrift analysierten Proben zeigten gute Resultate. Die Abweichungen betragen höchstens 0,3% bei Mn-, Mg- und Ca-Mengen von 20 bis 200 mg. Die Ergebnisse der Trennungen Mn—Mg und Mn—Ca sind gleichwertig, so daß auf die Wiedergabe getrennter Beleganalysen verzichtet werden kann (Tabelle 3). Der Zeitbedarf einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen beträgt zirka 20 bis 30 Min.

6. Reagentien und Lösungen.

a) Manganlösung.

MnCl_2 wurde in Wofatitwasser gelöst;

Titerstellung: Auswaage von Pyrophosphat;

maßanalytisch mit Äthylendiamintetraessigsäure;

10 ml = 52,50 mg Mn.

Tabelle 3. Beleganalysen: Trennung Mangan—Magnesium mit T. T.

Mn gegeb.	Mn gef.	Diff.		Mg gegeb.	Mg gef.	Diff.	
		mg	%			mg	%
20,0	20,0	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$	200,8	200,6	$- 0,2$	$- 0,10$
65,2	65,2	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$	105,6	105,8	$+ 0,2$	$+ 0,11$
65,2	65,1	$- 0,1$	$- 0,15$	78,2	78,3	$+ 0,1$	$+ 0,18$
128,5	128,2	$- 0,3$	$- 0,26$	52,6	52,7	$+ 0,1$	$+ 0,21$
150,0	150,2	$+ 0,2$	$+ 0,15$	26,3	26,3	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$

b) Magnesiumlösung.

MgCl_2 wurde in Wofatitwasser gelöst.

Titerstellung: Auswaagen als Oxinat und Pyrophosphat;

maßanalytisch mit Äthylendiamintetraessigsäure;
10 ml = 56,60 mg Mg.

c) *Calciumlösung.*

CaCl₂ wurde in Wofatitwasser gelöst.

Titerstellung: Auswaage von CaO;
maßanalytisch mit Äthylendiamintetraessigsäure;
10 ml = 62,50 mg Ca.

d) *T. T. Na.*

NaOH p. A. *Merck* wurde in Wofatitwasser gelöst und 3fach destillierter Schwefelkohlenstoff zugefügt. Als Gefäß diente eine mehrfach ausgedämpfte 5-l-Glasflasche mit eingeschlifftem Stöpsel. Die mit den Reagentien beschickte Flasche wird in einen Thermostaten gestellt und während 8 Tagen auf einer Temp. von 35° gehalten. Es ist zweckmäßig, täglich mindestens 1mal durchzuschütteln. Nach dieser Zeit ist die Lösung tief orangerot gefärbt und kann, vom Schwefelkohlenstoff abgetrennt, zur Analyse verwendet werden.

Zur Prüfung auf Reinheit säuert man 50 ml davon mit HCl an, kocht 5 Min., läßt auf 40° abkühlen, fügt 1 g Ammoniumchlorid, Indikator und dann so viel verd. Ammoniak zu, bis die trübe Lösung deutlich gefärbt wird. Tritt reine Blaufärbung ein, ist das Reagens einwandfrei. Tritt Violettfärbung auf, so muß ein Tropfen einer 0,1 n Äthylendiamintetraessigsäure genügen, um Blaufärbung zu erzeugen. Wird mehr Maßlösung verbraucht oder ist der Umschlag nicht klar, waren die verwendeten Reagentien nicht einwandfrei rein.

e) *Indikator.*

Eriochromschwarz T = Chromogenschwarz ETOO spez. von *Bayer* wird im Verhältnis 1 : 200 mit NaCl p. A. intensiv verrieben. Für eine Titration verwendet man eine Spatelspitze des Pulvers.

f) *Magnesiumkomplexonät.*

Man bereitet eine Lösung eines Magnesiumsalzes und ermittelt ihren Gehalt durch 2 bis 3 Titrationsen mit einer Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure. Dann mischt man die beiden Lösungen im äquivalenten Verhältnis. Die so hergestellte Mischung kann an Stelle von festem Magnesiumkomplexonät verwendet werden.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung des Mangans und dessen Trennung von Calcium und Magnesium mit Trithiokarbonat wird beschrieben. Besonders im Hinblick auf Sicherheit und Zeitdauer der Fällungen zeigen sich deutliche Vorteile gegenüber dem Arbeiten mit Schwefelwasserstoff. Geruch nach H₂S tritt bei diesen Reaktionen nicht auf. Die Darstellung und Prüfung eines besonders reinen Fällungsmittels wird beschrieben. Arbeitsvorschriften und Beleganalysen werden mitgeteilt.

Es wird die Verwendbarkeit der *Schwarzenbachschen* Komplexonmethoden nach Sulfidfällungen und Trennungen mit T. T. untersucht. Dabei wurden gute Resultate erzielt.