

Stellung dieser Lösung werden 5 g eines Stahles, dessen Phosphorgehalt vorher genau ermittelt wurde, in entsprechender Weise aufgelöst und der aus der Lösung erhaltene bekannte gelbe Niederschlag, wie eingangs angegeben, behandelt und gelöst. Der angewandte Stahl hätte 0,15% P, dann würden in 5 g desselben 0,0075 g P enthalten sein, und falls die Lösung des gelben Niederschlages auf 75 ccm in dem Vergleichsrohr verdünnt werden möchte, 1 ccm davon 0,0001 g P entsprechen. 5 ccm dieser letzteren Lösung werden mit 20 ccm der Zinnchlorürlösung versetzt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung noch weiter mit Zinnchlorürlösung bis 40 ccm verdünnt. Jeder Cubikcentimeter der Lösung entspricht dann 0,0000125 g P, welcher Gehalt gerade die richtige Farbentiefe für die Vergleichung abgiebt. 5 ccm der salzsauren Lösung der Molybdänsäure werden dann in das andere Rohr gebracht und mit Zinnchlorür in Lösung bis zur gleichen Farbenstärke verdünnt. Es sei z. B. a das Volum, bis zu welchem die 5 ccm der Molybdänsäure verdünnt werden mußten, um eine Vergleichslösung von der gleichen Farbentiefe wie die obige Normallösung des Stahls von bekanntem Phosphorgehalt zu geben. b sei das Volum irgend einer andern in dem zweiten Rohre behufs der Vergleichung entsprechend verdünnten Lösung. Dann verhält sich  $40 : a = b : x$ , wobei x das Volum ist, zu welchem b verdünnt werden mußte, damit 1 ccm derselben 0,0001 g P entspreche. Auf diese Weise kann man sich dann später aus der Molybdänsäurelösung immer durch Verdünnen mit Zinnchlorür in kurzer Zeit eine Normal-Vergleichslösung von gewünschter Stärke herstellen. Campbell fügt noch hinzu, in welcher Weise man am raschesten die Phosphorsäure mit Molybdänlösung ausfällt. Die mit Kaliumchlorat oxydirte Lösung der Probe wird nahezu zur Trockne eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu vertreiben, nach dem Verdünnen das Eisen durch Ammoniak völlig ausgefällt, sodann in Salpetersäure gerade aufgelöst, Ammonmolybdat zugefügt und ungefähr 40 Min. bei 60° C. erhitzt, ob schon nach 10 Min. die Ausfällung nahezu vollständig beendet ist.

Campbell führte Phosphorbestimmungen nach seiner Methode in  $2\frac{3}{4}$  bis 3 Stunden aus und hält bei einiger Uebung  $2\frac{1}{2}$  Stunden für eine Bestimmung für hinreichend.

Dth.

#### Eine Methode zur Bestimmung des Mangans durch Fällung mittelst Quecksilberoxyds und Broms

hat jüngst Meineke (»Repert. f. analyt. Chemie« 1887, S. 54) beschrieben. Sie basirt auf der bereits von Volhard (»Liebigs Ann. d. Ch.« 198, S. 360) constatirten Thatsache, daß aus einer schwefelsauren oder salpetersauren Manganlösung in der Hitze durch überschüssiges Quecksilberoxyd und Chlor oder Brom sämtliches Mangan als Mangansuperoxyd gefällt wird. Behufs der Gewichtsbestimmung wird (nach Volhard) der Niederschlag entweder ohne weiteres geglüht und das Oxydoxydul gewogen oder durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen mit etwas Schwefelsäure und längeres Erhitzen auf dem Gasofen in wasserfreies Sulfat verwandelt, wobei die kleine Menge Quecksilberoxyd, welche im Niederschlag enthalten, sich als Sublimat verflüchtigt.

Meineke hat zunächst die Bedingungen eingehend studirt, unter welchen auf diese Weise das Mangan als Superoxyd, völlig frei von Manganoxydul, herausfällt, um auf dieses Verhalten eine rascher ausführbare volumetrische Bestimmung des Mangans zu begründen, und schlägt nun, gestützt auf die Resultate seiner Unternehmungen, folgendes Verfahren vor. Eisen und Stahl werden in Salpetersäure, oder nach Volhards Verfahren besser in einem Gemisch von

3 Raumtheilen Schwefelsäure, 1,13 spec. Gewicht, und 1 Raumtheil Salpetersäure, 1,4 spec. Gewicht, gelöst, wobei man sich schließlichsch überzeugt, daß alles Eisen als Oxyd vorhanden ist. Braunstein und Manganerze können durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, darauf mit schwefliger Säure in Lösung gebracht und dann das vorhandene Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt werden. Zieht man es vor, in Salzsäure zu lösen, so kann diese nachträglich nach Reinhardt's Verfahren (diese Zeitschrift 6, 162) durch wiederholtes Einkochen mit Salpetersäure verdrängt werden.

Die in der einen oder andern Weise hergestellte salpetersaure oder schwefelsaure Lösung wird mit Zinkoxyd gefällt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Mit einem aliquoten Theil des Filtrates, etwa 250 bis 400 ccm, verfährt man in folgender Weise: Zu der mit im Wasser verriebenen Quecksilberoxyd versetzten und zum Kochen erhitzten Lösung wird Bromwasser zugegeben. Bei kleineren Mangamengen bleibt anfangs der Niederschlag aus, und erst nach weiteren wechselnden Zusätzen von Bromwasser und Quecksilberoxyd zu der stets im Sieden erhaltenen Flüssigkeit tritt zuletzt plötzlich die flockige Ausscheidung des Mangansuperoxyds ein und ist dann aber auch in kürzester Zeit vollständig. Namentlich bei größeren Mangangehalten, wenn die Fällungsmittel in nicht zu großen Portionen zugefügt wurden, ist die Lösung oft von Uebermangansäure roth gefärbt, was ein Zeichen vollständigster Ausfällung ist. Wurde die Fällung noch vor eingetretener Siedhitze ausgeführt, so haftet der Ueberzug von Mangansuperoxyd unabreißbar an dem Fällglase und muß deshalb bei der Gewichtsanalyse wieder durch etwas Salzsäure gelöst, mit Brom und Ammoniak für sich gefällt und schließlichsch mit der Hauptmenge zusammen geglüht werden. Durch Oxalsäure löst sich der Niederschlag leicht und sein Festhaften kann von vornherein vermieden werden, wenn man die Fällung thatsächlich erst in der Kochhitze ausführt. Nach Abhitzen des Niederschlages und eventueller Wegnahme einer Permanganatfärbung durch einige Tropfen Alkohol wird die klare Flüssigkeit durch ein Filter decantirt, der Niederschlag mit heißem Wasser übergossen, stark mit Salpetersäure (welche frei von niedrigeren Stickoxyden sein muß) angesäuert und filtrirt. Der ausgewaschene Niederschlag wird schließlichsch durch Glühen unter allmählicher Steigerung der Hitze in Manganoxyduloxyd überführt. Meineke fand, daß bei den auf diese Weise von ihm ausgeführten Eisenanalysen das resultirende Manganoxyduloxyd stets nickelhaltig war. Ebenso kann der Niederschlag leicht etwas Eisenoxyd, sowie noch etwas Zinkoxyd enthalten. Will man dieselben behufs der Abrechnung bestimmen, so braucht man den Niederschlag nur in Salzsäure zu lösen, mit Ammoniak etwas zu übersättigen, mit wenigen Tropfen Schwefelammonium zu fällen und mit Essigsäure anzusäuern, wobei bis auf Mangan alle die genannten Metalle als Sulfide abgeschieden werden, die man nach der Ueberführung in Oxyde durch Glühen in Abzug bringt. Alle diese Correcturen fallen weg, wenn man das herausgefällte Mangansuperoxyd mafsanalytisch bestimmt. Dies geschieht dadurch, daß man den durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure wie oben von einem Quecksilberoxydüberschuss befreiten Niederschlag mit einer schwefelsauren Lösung reiner Oxalsäure zersetzt und den Ueberschuss von unveränderter Oxalsäure mit Chamäleon zurücknimmt. Um zu verhindern, daß zurückgebliebene geringe Mengen des Quecksilberoxyds sich nicht hierbei als unlösliches oxalsaures Quecksilberoxyd ausscheiden, setzt Meineke der Oxalsäurelösung etwas Salzsäure zu. Auf 1 g  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , etwa 2 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht. Die Gegenwart von Salzsäure behindert nicht im ge-