

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 9.

## Über die Bestimmung des Paraffins im Rohanthracen.

Von

Fr. Heusler und Jos. Herde.

Die folgende Methode zur Bestimmung des Paraffins im Rohanthracen beruht auf der Beobachtung, dass sämmtliche Bestandtheile des Rohanthracens, mit Ausnahme des Paraffins, in rauchender Salpetersäure löslich sind. Die von uns im Laboratorium der Theerproductenfabrik zu Erkner ausgearbeitete Methode gibt nach unseren Versuchen übereinstimmende Resultate mit der bisher üblichen Methode, erlaubt aber das Paraffin in bequemerer Weise und in kürzerer Zeit zu bestimmen.

Das Rohanthracen, mindestens 2 g, wird in ein Kölbchen von etwa 150 cc Inhalt hineingewogen und anfangs tropfenweise und unter Kühlung mit Eiswasser mit rauchender Salpetersäure — 25 cc auf 2 g Anthracen — übergossen. Nachdem alle Salpetersäure zugesetzt ist, wird bis zur vollendeten Lösung des Anthracens digerirt und sodann kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Paraffin geschmolzen ist. Nach dem Erkalten wird das Paraffin auf einem kleinen Asbestfilter abgesaugt und mit rauchender Salpetersäure so lange nachgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats mit Wasser keine Trübung mehr gibt. Darauf wäscht man so lange mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, sodann stellt man unter das Filtrirrörchen einen Reagircylinder und spült zunächst mit Alkohol, dann mit warmem Äther das Paraffin in diesen Cylinder. Der Alkohol wird in eine gewogene Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbad verdunstet, sodann wird die ätherische Lösung zugegeben, der Äther an einem warmen Ort verdunstet, das hinterbleibende Paraffin bei 105 bis 110° eine halbe Stunde getrocknet und gewogen.

## Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans.

Von

Max Gröger.

Bei der Elektrolyse von Mangansalzlösungen gelingt es nur bei Anwendung sehr geringer Manganmengen, an den Platinanoden genügend festhaftende Niederschläge von Manganhyperoxydhydrat zu erhalten. Nach Rüdorff<sup>1)</sup> hat das elektrolytisch ausgeschiedene Manganhyperoxydhydrat nach dem Trocknen bei 60° die Zusammensetzung  $MnO_2 + H_2O$ , welcher Angabe Classen<sup>2)</sup> widerspricht und deshalb die Überführung des Hyperoxyds in Manganoxyduloxid vorschlägt. Dass aber, wie Rüdorff dagegen geltend macht, beim Glühen des Niederschlages durch Verstäuben leicht Verluste eintreten, habe ich bestätigt gefunden.

Von der Überlegung ausgehend, dass die Wägung so geringer Niederschlagsmengen in Platinschalen mit so grosser Oberfläche, wie sie zur Elektrolyse erforderlich sind, überhaupt nicht sehr genau ausfallen kann, dass aber kleine Mengen von Hyperoxydsauerstoff mit grosser Schärfe sich jodometrisch bestimmen lassen, habe ich versucht, das elektrolytisch ausgeschiedene Manganhyperoxyd jodometrisch zu messen.

Zur Herstellung einer Manganlösung von bekanntem Gehalt wurde eine gewogene Menge reines, krystallisiertes Ammoniummanganosulfat in Wasser zu einem bestimmten Volum gelöst. Gemessene Theile dieser Lösungen (höchstens 0,04 g Mangan enthaltend) wurden mit Wasser auf etwa 100 cc verdünnt, mit 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:10) angesäuert und durch den Strom von zwei Meidinger-Elementen (Stromdichte 0,01 bis 0,02 Ampère) bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Nach gänzlicher Ausfällung des Mangans wurde die Platinschale mit dem Hyperoxydniederschlag wiederholt mit Wasser ausgespült, in ein tiefes Becherglas gestellt und soweit der Niederschlag reichte, mit Jodkaliumlösung gefüllt. Hierauf wurde die Lösung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, 6.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 1894, 2075.

mit Salzsäure angesäuert, das Becherglas sofort bedeckt und nach völliger Auflösung des Niederschlages, welche sehr schnell erfolgt, das in Lösung befindliche Jod rasch mit Thiosulfatlösung titriert. In einigen Fällen, wo die Niederschläge von der Platinenschale abblätterten, wurden dieselben auf einem Asbestfilter gesammelt, gewaschen, sammt dem Asbest in einen Kolben gespült und in diesem erst durch Jodkalium und Salzsäure in Lösung gebracht.

Es wurde in keinem Falle die dem Mangangehalt entsprechende Menge Hyperoxydsauerstoffes gefunden, sondern nur 94,2 bis 96,3 Proc. derselben. Da bei der beschriebenen Art der Ausführung nur äusserst geringe Jodverluste durch Verdunstung eintreten konnten, so geht daraus hervor, dass der Manganniederschlag weniger Sauerstoff enthält, als der Formel  $MnO_2$  entspricht.

Bei Anwendung einer Mangansulfatlösung, die durch Auflösung einer genau gewogenen Menge reinen, wasserfreien, grünen Manganosulfides in der eben hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen bis zur Trockene und Wiederauflösen des Trockenrückstandes in Wasser dargestellt worden war, wurden im elektrolytischen Niederschlag 94,0 bis 96,1 Proc. der theoretischen Menge des Hyperoxydsauerstoffes gefunden.

Ferner habe ich zur Bestätigung jene Methode, die ich früher schon<sup>3)</sup> zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der bei der Reduction des Kaliumpermanganates entstehenden Niederschläge benutzt habe, eingeschlagen. Kaliumpermanganatlösung wurde mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt, mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Das gleiche Volum derselben Lösung wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Oxalsäurelösung entfärbt, der Elektrolyse unterworfen und der Gehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Niederschlages an Hyperoxydsauerstoff, wie oben, jodometrisch mit derselben Thiosulfatlösung gemessen. Ist im Niederschlag das Mangan in der Oxydationsstufe  $MnO_2$ , enthält er also  $\frac{2}{5}$  des im Permanganat vorhandenen wirksamen Sauerstoffes, so müssen sich die Volume der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung wie 5 : 2 verhalten. Statt dessen wurde das Verhältnis 5 : 1,880 bis 5 : 1,922 gefunden, d. h. es kommen im Niederschlag auf je 1 Atom Mangan  $1,880 : 2 = 0,940$  bis  $1,922 : 2 = 0,961$  Atome Hyperoxydsauerstoffes.

<sup>3)</sup> Chemikerzg. 1894, No. 40.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass das Mangan in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Niederschlage nicht genau in der dem Hyperoxyd entsprechenden Oxydationsstufe enthalten ist. Ob bei geänderten Bedingungen der Elektrolyse nicht noch grössere Schwankungen im Sauerstoffgehalt eintreten können, habe ich nicht weiter untersucht, scheint mir aber sehr wahrscheinlich zu sein. Dass es überhaupt auf nassem Wege nicht gelingt, Manganhyperoxydhydrate mit dem dieser Oxydationsstufe genau entsprechenden Sauerstoffgehalte darzustellen, wurde schon von Gorgau<sup>4)</sup> nachgewiesen.

Bei der jodometrischen Untersuchung des Manganniederschlages findet man also nur rund 94 bis 96 Proc. des wirklich vorhandenen Mangans. Berechnet man wie Rüdorff das Mangan aus dem Gewicht des bei 60° getrockneten Niederschlages nach der Formel  $MnO_2 + H_2O$ , so erhält man 99,1 bis 99,3 Proc. der der tatsächlich vorhandenen Oxydationsstufe entsprechenden (nach den Formeln  $MnO \cdot O_{0,94} + H_2O$  bis  $MnO \cdot O_{0,96} + H_2O$  berechneten) Mengen. Da die Überführung des Manganniederschlages in Sulfat auch nur Näherungswerte gibt (bei zu schwachem Erhitzen des Sulfates zu hohe, bei zu starkem zu niedrige), so müsste man, um eine wirklich genaue Bestimmung des Mangans auszuführen, den elektrolytisch abgeschiedenen Niederschlag in wasserfreies Manganosulfid verwandeln, was so umständlich wäre, dass der ganze Vorzug der Elektrolyse vor der gewöhnlichen Gewichtsanalyse — Einfachheit der Arbeit bei genügender Genauigkeit — verloren ginge.

K. K. Staatsgewerbeschule Wien I, April 1895.

## Über die Hübl'sche Jodadditionsmethode.

Von

Dr. Julius Ephraim,

Assistent der Versuchsstation der königlichen landwirthschaftlichen Akademie Poppelsdorf-Bonn.

Trotz der zahlreichen Arbeiten über die Hübl'sche Jodadditionsmethode ist die Theorie dieser für die Analyse der Fette so überaus wichtigen Methode noch wenig aufgeklärt. Hübl selbst gibt in seiner grundlegenden Arbeit an, dass bei der Einwirkung der Quecksilberchlorid-Jodlösung auf die ungesättigten Fette Chlorjodadditionsverbindungen der letzteren entstehen. Eine wei-

<sup>4)</sup> Chem. Centralblatt 1890 II, 85.