

zeichnet und ist die Nichtexistenz eines solchen Phosphoreisens a. a. O. behauptet worden aus Gründen, die ich auch heute noch als zutreffend erachte.

Bei Anwendung dieser Methode ignorirt man allerdings die ziemlich umfassende Literatur über die Eisenphosphorete vollständig, aber man hat den Vortheil, dass man durch sie ebenso oft ein scheinbar anderes neues Phosphoreisen erhält, als man unter sonst gleichen Umständen den Durchmesser des Eisendraths grösser oder kleiner gewählt hat, sobald man nur das Produkt als allein aus Eisen und Phosphor bestehend annimmt und ihm eine Formel beilegt, die einer Bausch-analyse des gleichzeitig Eisen und Phosphoreisen enthaltenden Körpers entspricht.

Diese Erklärung abgeben zu müssen, bedaure ich um-so mehr, als durch die Nichtexistenz des fraglichen Phosphoreisens auch die in derselben Correspondenz S. 536. erwähnte Maumené'sche Theorie einer ihrer Stützen beraubt ist.

160. F. Kessler: Ueber die Bestimmung des Mangans in Roheisen, Stahl und Stabeisen.

(Eingegangen am 5. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bekanntlich wird bei dem gegenwärtigen Zustande der Eisenindustrie ein besonderer Werth auf den Mangangehalt gewisser Eisensorten gelegt. Ich bemühte mich deshalb schon seit längerer Zeit, ein Verfahren aufzufinden, welches frei von den vielerlei Fehlerquellen der bisher üblichen Methoden den Mangangehalt des Eisens mit Sicherheit zu bestimmen erlaubte. Indem ich die ausführliche Beschreibung eines solchen nebst den erforderlichen Belegen anderen Orts veröffentlichen will, theile ich in folgendem nur die Hauptpunkte desselben mit.

Wenn man eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid durch Natriumcarbonat neutralisirt, bis der Niederschlag beständig wird und diesen dann durch vorsichtig zugesetzte Salzsäure eben wieder zur Lösung bringt, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher das noch vorhandene Eisenchlorid bekanntlich sein 14 faches Aequivalent an Ferrihydrat gelöst hält, welche aber beim Kochen nichts ausscheidet. Um jetzt das Eisen durch Natriumacetat in der Siedehitze zu fällen, wird also theoretisch nur soviel erfordert, als nöthig ist, um das Eisenchlorid in Acetat überzuführen, oder 3 Mol. Acetat auf 15 Atome Eisen, d. i. etwa 1 Gewichtstheil krystallisirtes Natriumacetat auf 2 Gew. Th. Eisen. In der That gelingt es leicht, aus Lösungen, die mit gedachter Vorsicht neutralisirt sind, 1,1 Grm. Eisen auf 500 C.-C.

Flüssigkeit durch 1 Grm. Natriumacetat bei augenblicklichem Kochen vollständig auszufällen, selbst wenn vorher, um die mögliche Zersetzung anderer Acetate zu verhindern, noch 1 Grm. Essigsäure hinzugesetzt war. Unter solchen Umständen gehen auch bei hohen Mangangehalten des Eisens nur unbedeutende Mengen, beispielsweise von 13 Proc. nur 0,02 bis 0,05 pCt., bei geringen Gehalten entsprechend weniger in den Niederschlag.

Man erkennt aus dieser Thatsache leicht, dass die viel erheblicheren Verluste, die sonst bei genauen Versuchen gemeinlich beobachtet werden, und die zu der Vorschrift, den Eisenniederschlag noch einmal zu lösen und zu fällen, geführt haben, lediglich durch die grossen Mengen von Natriumacetat verursacht werden, welche man allgemein für nöthig hält, bei der Fällung des Eisens anzuwenden. Eben hierdurch wird speciell das vorhandene Manganchlorür zum Theil in Acetat verwandelt, auf dessen leichte Spaltbarkeit in Oxydul und Säure man bisher zu wenig Gewicht legte. Wahrscheinlich lässt sich die verbesserte Methode auch auf die Trennung des Eisens von Zink, Kupfer, Nickel und Cobalt anwenden.

Ehe ich diesen Weg fand, bediente ich mich, um das neutralisirte Eisenchlorid zu zerlegen, des Natriumsulfats. Während hierbei auch grosse Salzmengen kein Mangan mitfällen, genügt schon 1 Grm. Glaubersalz für die Abscheidung von 1,1 Grm. Eisen. In Lösung bleibt nur eine kleine Menge des letzteren, welche aber für den Hauptzweck nicht störend ist.

Um das Auswaschen des Niederschlags zu ersparen, verdünne ich die erkaltete Flüssigkeit auf 500 C.-C., filtrire durch ein trocknes Filter und nehme 250 C.-C. des Filtrats, entsprechend 0,55 Grm. Originalsubstanz zur Fällung des Mangans. Soll diese durch weiteren Zusatz von Acetat und Brom bewirkt und das erhaltene Dioxyd, wie es im Plane lag, acidimetrisch titirt werden, so tritt auch hier, namentlich bei hohen Mangangehalten, die leichte Zersetzbarkeit des Manganacetats, gestützt auf die Verbindungsfähigkeit des Mangandioxyds mit Monoxyden, also auch mit Manganoxydul, hindernd in den Weg; während doch die beabsichtigte Reaction ohne vorhergegangene Bildung von Manganacetat nicht stattfinden kann. Dieser störende Einfluss lässt sich verschiedentlich, am sichersten auf folgende Weise beseitigen.

Man löst 10 Grm. Natriumacetat in 150 C.-C. Wasser, setzt 50 C.-C. Bromwasser und dann in Zeitabschnitten von einer halben Stunde je circa 50 C.-C. obiger Manganlösung, beim dritten Male auch noch 50 C.-C. Bromwasser hinzu, ohne zu erwärmen. Hierbei fällt das Mangandioxyd stets aus so verdünnter Lösung, dass selbst bei 13 pCt. Mangangehalt nur 0,02 bis 0,03 pCt. als Monoxyd in dem Niederschlag, also für die folgende Bestimmung verloren gehen. Dagegen bleiben kleine, aber dem ganzen Gehalte ziemlich proportionale

Mengen von Mangan theils als Permanganat gelöst, theils an den Wänden der Gefässe haften und erfordern nach ihrer Reduction eine nochmalige analoge Behandlung.

Nachdem das freie Brom durch Erwärmen ausgetrieben ist, wird der Niederschlag filtrirt, mit verdünnter Natriumacetatlösung ausgewaschen, dann nebst dem Filtrum mit abgemessenen 5 bis 15 C.-C. fünftel Antimonchloridlösung und 15 C.-C. concentrirter Salzsäure reducirt, und die Flüssigkeit, mit 100 C.-C. Wasser verdünnt, durch zehntel Permanganatlösung zurücktitirt. 1 C.-C. des letzteren entspricht dann 0,5 pCt. Mangan. Für geringere Mangangehalte, unter 1 pCt., verdreifacht man alle Quantitäten, und bearbeitet $\frac{1}{3}$ des Filtrats vom Eisenniederschlage, welche zuvor concentrirt werden, auf Mangan. 1 C.-C. Permanganat entspricht dann 0,1 pCt. Mn.

Den Titer der Permanganatlösung bestimmt man entweder durch einen Vergleich mit einer Lösung von Kaliumbichromat bekannten Gehalts (mittelst Antimonchlorid) oder indem man nach vorliegender Methode eine bekannte Menge von reinem Manganoxydul untersucht.

Durch Vermischung reiner Manganlösungen — ich benutzte dazu unter andern auch die zum Titiren gebrauchte Permanganatlösung und konnte dann von einer genauen Titerbestimmung derselben absehen — mit Lösungen von Eisen (dessen Mangangehalt ermittelt war) in verschiedenen Verhältnissen stellte ich Untersuchungsobjecte dar, die Eisensorten von 0,1 bis 13 pCt. Mangangehalt entsprachen. Nach Mitteln aus mindestens 4 Versuchen jeder Art wurden dabei

angewendet	0,118	0,218	0,568	1,051	3,050	7,048	13,045	} pCt. Mn.
gefunden	0,116	0,216	0,548	1,053	3,028	7,006	12,982	
Differenz	0,002	-0,002	-0,020	+0,002	-0,022	-0,042	- 0,063	

Um die Wirkung der Fehlerquellen zu verdeutlichen, füllte ich, entgegen obiger Vorschrift, das Ferrihydrat durch 15 Grm. Natriumacetat, ohne freie Essigsäure, aus 300 C.-C. Flüssigkeit, wobei sich auf

	1,00	3,00	7,00	13,00	} pCt. Mn.
Verluste von	0,21	0,60	0,87	1,06	

ergaben. Analog, jedoch bei weitem schwächer steigerten sich die Verluste, wenn abweichend von dem Normalverfahren das Mangan aus im Ganzen 210 C.-C. Flüssigkeit durch 15 resp. 30 Grm. Acetat auf einmal gefällt wurde und zwar im Maximum bei 13 pCt. Mangan auf 0,13 resp. 0,25 pCt.

Endlich habe ich noch durch vergleichende Versuche festgestellt, dass von den das Eisen häufig begleitenden Metallen: Kupfer, Nickel und Cobalt zwar jedes mehr oder weniger in den Manganniederschlag eingeht, Kupfer und Nickel jedoch nur als Monoxyde, Cobalt als Sesquioxyd. Nur das letztere also verursacht, wenn man es nicht

besonders abscheidet, nach dieser Methode einen kleinen Fehler: man findet äusserstenfalls den Mangengehalt um einen Betrag zu hoch, welcher der Hälfte der vorhandenen Cobaltmenge äquivalent ist.

Iserlohn, im Juni 1872.

161. Felix Wreden: Notiz über die Reduction des Isoxylyls und der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

(Eingegangen am 27. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ueber die Reduction der aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen bis jetzt Untersuchungen von Berthelot (Bull. de Soc. chim. Paris 1868) und Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CLV. p. 266) vor. Wie bekannt, erhitzte Berthelot nur mit 60 Gwth. rauchender Jodwasserstoffsäure bei 280° , während Baeyer trockenes Jodphosphonium und höhere Temperatur anwandte. Beide berühmten Forscher sind zu abweichenden Resultaten gelangt, was in der verschiedenen Wahl der reducirenden Agentien eine Erklärung findet. Berthelot gelang es von allen Gliedern der Benzolreihe zu den Gliedern der Sumpfgasreihe überzugehen, während Baeyer Benzol nicht reduciren konnte; dessen Homologe aber nahmen auf je ein substituierendes Methyl 2H auf, so dass Toluol — C_7H_{10} , Mesitylen — C_9H_{18} lieferte u. s. w.

Da es mir im Laufe meiner Untersuchungen über die Camphersäure daran gelegen war Reductionsprodukte des Isoxylyls darzustellen und beide erwähnten Reducionsmethoden umständlich in der Ausführung sind, so suchte ich nach einem leichter ausführbaren Verfahren; dabei hat sich herausgestellt, dass bei Zusatz von etwas rothem Phosphor zu einer bei 0° rauchenden Jodwasserstoffsäure 12 Gwth. derselben zur Reduction von 1 Gwth. Isoxylyl und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis auf 230° — 240° *) genügen. Anfänglich beobachtet man in den Röhren Bildung von Jodphosphonium und zwar geht dem Augenschein nach die Reaction nach der von Oppenheim **) gegebenen Gleichung, nämlich aller Phosphor in phosphorige Säure und Jodphosphonium über, welches bei weiterem Erhitzen verschwindet, während freies Jod sich ausscheidet. Beim Oeffnen der Röhren nach beendeter Reaction entweicht Wasserstoff und gasförmiger Jodwasserstoff; ***) Phosphorwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Das

*) Ich erhitzte die Röhren in einem von Hrn. Mechaniker Desaga bezogenen Luftbade, in welchem die Enden desselben bedeutend aus dem Kasten hervorragten. Im Oelbade von Berthelot würde daher eine niedrigere Temperatur genügen.

**) Jahresbericht für Chemie 1864. S. 139. Bei 160° .

***) Derselbe bildete an der Luft weisse Nebel und wurde ausserdem an dem charakteristischen Hg- und Pb-Niederschlage erkannt.