

werden. I. Fraction 50—60°, II. 60—65°, III. 65—70°, IV. 70—80°. II. und III. bildeten die Hauptmenge und wurden mehrfach weiter dephlegmirt; so werden schliesslich drei Fractionen erhalten. Die beiden ersten enthalten kein Dipenten, die Letztere besteht zum grossen Theil daraus:

Fraction I siedet, über Natrium getrocknet, bei 147—150° unter 761 mm Druck, ist farblos, Geruch angenehm, $D^{20.5^{\circ}} = 0.8286$, $n_D^{20.5^{\circ}} = 1.4962$; Molekularrefraction 45.24.

Ber. für $C_{10}H_{16}$ (2 $\overline{\text{I}}$) 44.92.

» » $C_{10}H_{16}$ (3 $\overline{\text{I}}$) 46.94.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.15, » 12.11.

Es scheint, dass in dieser Fraction ein Kohlenwasserstoff mit offener Kette enthalten ist. Myrcen besitzt $n_D = 1.4673$, $D^{15^{\circ}} = 0.8023$.

Fraction II siedet, über Natrium getrocknet, bei 168—169°, ist farblos, Geruch dipentenartig, giebt kein Dipententetrabromid, kein Terpinennitrosit, färbt sich mit Brom tiefviolett (charakteristisch), $D^{20^{\circ}} = 0.8309$, $n_D^{20^{\circ}} = 1.46856$. Molekularrefraction 45.54.

Ber. für $C_{10}H_{16}$ (2 $\overline{\text{I}}$) 45.24.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 87.58, » 12.06.

In diesem Kohlenwasserstoff scheint ein neues Terpen vorzuliegen.

Bei den beschriebenen Versuchen habe ich mich der geschickten Unterstützung mehrerer Mitarbeiter zu erfreuen gehabt, der HHrn. Dr. Heinrich Wieland, Dr. Wilhelm Haarmann und besonders Dr. Arthur Bibergeil, denen ich für die bewiesene Geduld herzlichen Dank schulde.

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

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August 1902).

Bei längerem Erhitzen einer sauren Lösung eines Mangansalzes mit Ammoniumpersulfat wird, wie Marshall¹⁾ zeigte, das Mangan als Superoxyd ausgeschieden, ohne dass sich dabei wesentliche Mengen von Permanganat bilden. Diese Reaction geht ebenfalls bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure vor sich und verläuft, wenn keine Halogenwasserstoffsäuren zugegen sind, bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen quantitativ. Sie lässt sich aber auch

¹⁾ Chem. News 83, 76.

bei gleichzeitiger Anwesenheit von einer Reihe anderer Metallsalze zur quantitativen Fällung des Mangans anwenden, ohne dass nur eine Spur des fremden Metalls mitgerissen wird¹⁾).

Heute theilen wir die Trennung des Mangans von Magnesium, von Zink und von Aluminium mit und werden bald über weitere derartige Trennungen berichten.

Von den Salzen der Ueberschwefelsäure finden sich im Handel das Kalium- und das Ammonium-Salz. Obgleich das Erstere in Folge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen ist, besitzt es doch den Nachtheil, dass es sich bei Wasserbadtemperatur nur sehr langsam zersetzt, und dass die damit erhaltenen Manganniederschläge schwierig durch Auswaschen von dem hartnäckig anhaftenden Kaliumsulfat zu befreien sind. Das Ammoniumsalz hingegen zersetzt sich bei der Temperatur des siedenden Wasserbades ziemlich leicht, und die Manganniederschläge sind rein. Auch kommt es, von einigen in Wasser unlöslichen Verunreinigungen abgesehen, die sich durch Filtriren leicht beseitigen lassen, genügend rein im Handel vor; eine abgewogene Probe des von E. Merck in Darmstadt bezogenen Salzes hinterliess nach dem Eindampfen und Glühen der filtrirten Lösung einen Rückstand von 0.11 pCt., welcher aber bis auf Spuren in Wasser löslich war. Rhodankalium gab in dieser Lösung nur eine ganz schwache Röthung, Ammoniak erzeugte keine Fällung; es war also Eisen nur in Spuren, Thonerde überhaupt nicht vorhanden, vielmehr bestand der Rückstand, wie eine nähere Untersuchung ergab, hauptsächlich aus Alkalien.

Die Bestimmung des Gehaltes an Persulfat konnte nicht durch Titration der angesäuerten Lösung mittelst Permanganat wie etwa bei Wasserstoffsperoxyd erfolgen, da das Persulfat seinen Sauerstoff nicht so leicht wie jenes abzugeben im Stande ist. Dagegen ergab folgende Methode brauchbare Resultate: In ein langhalsiges Kölbchen, wie solches von Hrn. Prof. Jannasch im hiesigen Universitätslaboratorium für die Werthigkeitsbestimmung im Braunstein u. s. w. benutzt wird, giebt man die abgewogene Menge Persulfat, fügt 3—4 g Mangansulfat und 25 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und verschliesst das Kölbchen mit dem eingeschliflenen Stopfen, durch den zwei Röhren gehen. Das eine, fast bis zur Mitte der Kugel

¹⁾ Vor Kurzem, während wir selbst mit diesen Untersuchungen beschäftigt waren, theilte von Knorre (Zeitschr. für angew. Chem. 14, 1149, 1162 [1901]) eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans mit, indem er eben diese Fällbarkeit des Mangans durch Ammoniumpersulfat in saurer Lösung zur Bestimmung des Mangans auf maassanalytischem Wege benutzt. Der von ihm erhaltene Niederschlag ist jedoch stark eisenhaltig, was für seine Bestimmungen ohne Belang ist.

reichende Rohr dient zum Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes; das andere Rohr dagegen beginnt erst im Stopfen und ist nach unten umgebogen, es taucht in eine 10-procentige, am besten in einem hohen Cylinder befindliche Jodkaliumlösung. Bei gelindem Erwärmen bildet sich durch die Einwirkung des Persulfates auf das Mangansalz MnO_2 , Letzteres wird aber nicht abgeschieden, sondern sofort durch die anwesende Salzsäure in Manganchlorür und Chlor übergeführt. Das Chlor, welches der Menge des im Persulfat enthaltenen wirksamen Sauerstoffs entspricht, scheidet in der Jodkaliumlösung die äquivalente Menge Jod aus. Man erhitzt das Kölbchen so lange, bis alles Chlor sich entwickelt hat, treibt die letzten Spuren desselben durch einen Kohlensäurestrom in die Jodkaliumlösung und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat. Eine derartig ausgeführte Analyse des Salzes ergab einen Gehalt von 69.9 pCt. an reinem Ammoniumpersulfat; 1 g des Salzes ist demnach im Stande, 0.267 g MnO_2 zu fällen.

In den folgenden Bestimmungen wurde eine filtrirte zehnpromcentige Lösung des Salzes benutzt.

Manganbestimmung durch Ammoniumpersulfat in saurer Lösung.

Als Mangansalz wurde mehrfach umkrystallisirtes Manganammoniumsulfat, $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, benutzt.

Hiervon wurden etwa 0.3—0.5 g genau abgewogen, in einer grösseren Platinschale in 150—200 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure¹⁾ (1:10) versetzt und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung unter Umrühren 15—20 ccm der obigen 10 procentigen Persulfat-Lösung zugegeben. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit hellgelb, rothbraun und schliesslich fast schwarz. Bei weiterem Umrühren scheidet sich ein dunkler, flockiger Niederschlag²⁾ ab, während sich die überstehende Flüssigkeit gewöhnlich, infolge Bildung von freier Uebermangansäure, schwach rosa färbt, die bei weiterem Erwärmen und zeitweiligem Umrühren unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Mangansuperoxyd zerfällt. Zur vollständigen Zersetzung der noch vorhandenen Ueberschwefelsäure wurde die Schale noch ca. 2 Stunden erwärmt, und hierauf der Niederschlag abfiltrirt. Dieser ist im Gegensatz zu den aus alkalischen Lösungen erhaltenen, meist recht voluminösen Niederschlägen entweder dicht flockig oder auch sogar feinkörnig und lässt sich daher sehr rasch und gut auswaschen; jedoch hat er manchmal, besonders

¹⁾ Statt der Schwefelsäure lässt sich ebenso gut auch verdünnte Salpetersäure verwenden.

²⁾ Ueber die Zusammensetzung dieses und ähnlicher sauerstoffreicher Niederschläge des Mangans, Kobalts, Nickels u. s. w. werden wir demnächst berichten.

beim Auswaschen, die Neigung, an den Trichterwandungen in die Höhe zu kriechen und auch durch das Filter durchzulaufen. Man wendet deshalb am besten ein sogenanntes Bunsen'sches Doppelfilter an und giebt den Niederschlag nach mehrfachem Decantiren mit heissem Wasser nur auf das innere kleinere Filter, wäscht ihn gut aus und verascht ihn vorsichtig im Platintiegel. Nachdem man längere Zeit über dem gewöhnlichen Bunsen-Brenner erhitzt hat, wird er schliesslich über dem Gebläse leicht vollständig in Mn_3O_4 verwandelt.

0.4731 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$: 0.0924 g Mn_3O_4 = 0.0860 g MnO
= 18.17 pCt. MnO (Theorie 18.16 pCt.)

Diese Analyse beweist nicht nur die Brauchbarkeit der Fällungsversuche, sondern auch gleichzeitig die Reinheit des für die weiteren Trennungen verwendeten Manganammoniumsulfates.

Trennung von Mangan und Magnesium.

Die abgewogenen Mengen von Mangan- und Magnesium-Salz (für Letzteres wurde reinstes $MgSO_4 + 7 H_2O$ verwendet) wurden wie oben unter Zugabe von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) in 200 ccm Wasser gelöst und zu der am besten in einer Platinschale¹⁾ auf dem Wasserbade erhitzten Lösung 15 ccm der 10-procentigen Persulfat-Lösung unter Umrühren zugegeben. Nach 2–3-stündigem Erhitzen und mehrmaligem Umrühren wurde der Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen und nass verascht. Das Filtrat und die Waschwasser wurden unter Zugabe von einigen ccm Persulfat-Lösung eingedampft; war Mangan in Lösung geblieben, so hätte sich dies jetzt noch als Superoxyd ausscheiden, event. Spuren davon durch Rothfärbung infolge Permanganatbildung bemerklich machen müssen. Nur in den seltensten Fällen färbte sich die Flüssigkeit ganz schwach rosa, doch rührte dies nur von ganz geringen Mengen Mangan her, welche nicht einmal durch längeres Erwärmen mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd abgeschieden werden konnten. In den allermeisten Fällen blieb das Filtrat vollkommen farblos. In dem eingedampften Filtrat wurde die Magnesia als Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden und als Pyrophosphat gewogen. Es empfiehlt sich jedoch, vorher das eingedampfte Filtrat zur Trockne zu bringen und die Schwefelsäure abzurauchen, damit sich nicht unnötig reichliche Mengen von Natriumsulfat bilden, welche leicht dem Magnesia-Niederschlage anhaften und durch das verdünnte Ammoniak nur schwer ausgewaschen werden können. Hier wie im Folgenden seien jedesmal drei Analysen

¹⁾ Die Fällungen lassen sich fast ebenso gut in einer Porzellanhenkelschale oder in einem grösseren Becherglas ausführen; doch werden die Mangan-Niederschläge dann meist viel feinkörniger und gehen, wenn nicht die oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln angewendet werden, leicht durch das Filter

angegeben, bei denen die Gewichte der angewendeten Salze stets verschiedene sind. Dadurch soll gezeigt werden, dass die beschriebene Methode für die verschiedensten Mengenverhältnisse der zu trennenden Substanzen brauchbar ist.

I. $0.2744 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.3343 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 0.6087 \text{ g}$
angewandte Substanz: $0.0538 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0500 \text{ g MnO} = 8.22 \text{ pCt. MnO}$
(ber. 8.19 pCt.) und $0.1510 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0547 \text{ g MgO} = 8.99 \text{ pCt. MgO}$
(ber. 9.00 pCt.).

II. $0.8137 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.2963 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 1.1100 \text{ g}$
angewandte Substanz: $0.1585 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.1474 \text{ g MnO} = 13.28 \text{ pCt. MnO}$
(ber. 13.31 pCt. und $0.1324 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0480 \text{ g MgO} = 4.32 \text{ pCt. MgO}$
(ber. 4.37 pCt.).

III. $0.1947 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.8494 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 1.0441 \text{ g}$
angewandte Substanz: $0.0380 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0354 \text{ g MnO} = 3.39 \text{ pCt. MnO}$
(ber. 3.39 pCt.) und $0.3832 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.1389 \text{ g MgO} = 13.30 \text{ pCt. MgO}$
(ber. 13.32 pCt.).

Trennung von Mangan und Zink.

Die Trennung des Mangans vom Zink bereitete anfänglich einige Schwierigkeiten. Verfuhr man nämlich in gleicher Weise wie bei der Trennung des Mangans vom Magnesium, so erhielt man (es wurde als Zink-Salz chem. reiner Zinkvitriol angewendet) stets ein geringes Plus beim Mangan und ein entsprechendes Minus beim Zink; offenbar wurden vom Mangan geringe Mengen Zink mit niedergerissen. Erst als die Flüssigkeit auf 400–500 ccm verdünnt wurde, stimmten die erhaltenen Zahlen genau. Das Filtrat von Mangan wurde unter Zugabe von Persulfat, ohne dass dabei Rothfärbung eintrat, eingedampft, die geringen Mengen von Ammonium-Salzen verjagt und in dem mit wenig Salzsäure aufgenommenen Rückstand das Zink durch Natriumcarbonat gefällt und als ZnO gewogen; das geglühte Zinkoxyd war rein weiss, also vollkommen manganfrei.

I. $0.4636 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.1099 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 0.5735 \text{ g}$
angewandte Substanz: $0.0898 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0835 \text{ g MnO} = 14.56 \text{ pCt. MnO}$
(ber. 14.68 pCt.) und $0.0312 \text{ g ZnO} = 5.44 \text{ pCt. ZnO}$ (ber. 5.42 pCt.).

II. $0.2838 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.1374 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 0.4212 \text{ g}$
angewandte Substanz: $0.0554 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0515 \text{ g MnO} = 12.22 \text{ pCt. MnO}$
(ber. 12.22 pCt.) und $0.0387 \text{ g ZnO} = 9.19 \text{ pCt. ZnO}$ (ber. 9.23 pCt.).

III. $0.1608 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.2885 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = 0.4493 \text{ g}$
angewandte Substanz: $0.0312 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0290 \text{ g MnO} = 6.46 \text{ g MnO}$ (ber.
6.50 pCt.) und $0.0819 \text{ g ZnO} = 18.23 \text{ pCt. ZnO}$ (ber. 18.17 pCt.).

Trennung von Mangan und Aluminium.

Hierfür existirte bisher keine in allen Fällen brauchbare Methode. Als Aluminium-Salz wandten wir mehrfach umkrystallisirten Kaliumalaun an. Die Abscheidung des Mangans geschah in gleicher Weise wie bei der Trennung vom Zink, im eingedampften Filtrat wurde die

Thonerde durch Ammoniak abgeschieden und als Al_2O_3 gewogen; Letzteres war rein weiss, enthielt also keine Spur Mangan.

I. $0.2365 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.9174 \text{ g KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 1.1539 \text{ g angewandte Substanz}; 0.0463 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0431 \text{ g MnO} = 3.73 \text{ pCt. MnO (ber. 3.72 pCt.) und } 0.0990 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 8.58 \text{ pCt. Al}_2\text{O}_3 \text{ (ber. 8.56 pCt.)}.$

II. $0.4920 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.5504 \text{ g KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 1.0424 \text{ g angewandte Substanz}; 0.0960 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0893 \text{ g MnO} = 8.57 \text{ pCt. MnO (ber. 8.57 pCt.) und } 0.0594 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 5.70 \text{ pCt. Al}_2\text{O}_3 \text{ (ber. 5.68 pCt.)}.$

III. $0.3785 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.6712 \text{ g KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 1.0497 \text{ g angewandte Substanz}; 0.0738 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0687 \text{ g MnO} = 6.54 \text{ pCt. MnO (ber. 6.55 pCt.) und } 0.0724 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 6.95 \text{ pCt. Al}_2\text{O}_3 \text{ (ber. 6.93 pCt.)}.$

Heidelberg, Laboratorium von Dr. Dittrich.

548. Hugo Voswinckel: Ueber Azoaldoxime und Hydrazidine.

(Eingegangen am 17. Juli 1902.)

Nachdem nunmehr für die mehrfach besprochene Verbindung $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}^1)$ die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, Phenylazoacetaldoxim, als feststehend betrachtet werden kann²⁾, sind auch die übrigen, von mir dargestellten, zu derselben Klasse gehörigen Verbindungen dementsprechend zu formuliren:

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}^3) = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, Phenylhydrazoacetaldoxim, nebst HCl-Salz,

$\text{Cl} \cdot \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}^4) = \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Chlorphenylazoacetaldoxim,

$\text{Cl} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}^5) = \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim, nebst HCl-Salz,

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}^6) = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Tolylazoacetaldoxim,

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}^7) = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *p*-Tolylhydrazoacetaldoxim,

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2^8) = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, Carbanilphenylazoacetaldoxim,

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2^9) = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$, Acetylphenylazoacetaldoxim, und

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_7^{10)} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{CH}_3$, Pikrylphenylazoacetaldoxim.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2485 [1899].

²⁾ Bamberger, diese Berichte **35**, 1896 [1902].

³⁾ Diese Berichte **32**, 2486 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte **32**, 2487 [1899].

⁵⁾ Diese Berichte **32**, 2486 [1899]. ⁶⁾ Diese Berichte **32**, 2492 [1894].

⁷⁾ Diese Berichte **32**, 2492 [1899]. ⁸⁾ Diese Berichte **33**, 2797 [1901].

⁹⁾ Diese Berichte **33**, 2797 [1900]. ¹⁰⁾ Diese Berichte **33**, 2798 [1900].