

Durch die Anwendung der Oxydationsmethode von v. Knorre (mit Ammoniumpersulfat) auf dieselbe Cersulfatlösung, erhielten wir hingegen die nachstehenden Resultate:

angewendete Menge der Cersulfatlösung: ccm		25	25
oxydirt mit Ammoniumpersulfat			
zur Titration verbraucht	Hydroperoxydlösung: ccm	17.2	16.5
	Kaliumpermanganatlösung: ccm	3.5	2.75
der Gesammtmenge des vorhandenen Cersalzes sind demnach äquivalent: Kaliumpermanganatlösung ccm		16.31	16.26
daher Cergehalt in 25 ccm der Lösung: g		0.1572	0.1567

Durch die befriedigende Uebereinstimmung der Resultate beider Methoden erscheint die Brauchbarkeit des Wismuthtetroxydes als Oxydationsmittel für Cersalzlösungen nachgewiesen.

Laboratorium für chem. Technologie anorganischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien, im December 1902.

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

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Januar 1903).

Die vor kurzem<sup>1)</sup> von uns beschriebene Methode zur Trennung des Mangans vom Magnesium, Zink und Aluminium haben wir jetzt auch für eine Reihe weiterer Metalle durchgeführt und werden heute weiter unten über die Trennung des Mangans vom Calcium und vom Chrom berichten. Hierbei zeigte es sich wieder von Neuem, dass die neue Methode manche Vortheile vor den bisherigen bietet. Bei richtiger Ausführung der Fällung — die übrigens keine Schwierigkeiten bereitet — erhält man gut filtrirbare und leicht auszuwaschende, selbst gegen verdünnte Säuren vollständig widerstandsfähige Mangan-niederschläge, in denen höchstens nur Spuren mitgerisener Metalle nachzuweisen sind. Die Filtrate enthalten nur ganz geringe Salz-mengen, welche rasch einzutrocknen sind, während die wenigen Ammoniumsalze darin, falls deren Anwesenheit bei der Fällung des zweiten Metalls stören sollte, durch Abdampfen sich sehr leicht entfernen lassen. Hingegen ist bei den Trennungen in ammoniakalischer Lösung oft eine zweite Fällung erforderlich, und das Verjagen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3266 [1902].

manchmal ganz erheblichen Ammoniumsalzmengen beansprucht ziemliche Zeit und Vorsicht.

An dieser Stelle möchten wir, nachdem wir uns längere Zeit mit derartigen Fällungen und Trennungen beschäftigt haben, auch unsere Erfahrungen über die zweckmässigste Art der Fällung mittheilen, da sie für die glatte Ausführbarkeit unserer Methode von Wichtigkeit ist.

Fügt man zu einer kochenden Lösung des Mangansalzes Ammoniumpersulfat, wie es v. Knorre<sup>1)</sup> thut, so fällt das Mangan rasch und vollständig in dunkelbraunen Flocken aus; doch schliessen diese, wenn noch andere Metalle zugegen sind, davon ein, die sich nicht, ohne dass auch gleichzeitig der Manganniederschlag angegriffen wird, durch Auswaschen mit Säuren entfernen lassen. Für gewichtsanalytische Bestimmungen ist daher diese Fällungsart nicht zu gebrauchen.

Führt man dagegen die Fällung auf dem Wasserbade aus, so erhält man je nach der Schnelligkeit, mit der sie ausgeführt wird, zwei schon in ihrem Aussehen verschiedene Niederschläge. Lässt man zur heissen, schwach salpeter- oder schwefel-sauren Flüssigkeit eine Persulfatlösung zufließen, so fällt ein anfangs heller, später dunkler, zuletzt braunschwarzer, voluminöser, flockiger Niederschlag aus, der, wenn die darüber stehende Flüssigkeit sich nach 2½- — 3-stündigem Erwärmen geklärt hat, gut abfiltrirt werden kann. Dieser Niederschlag ist offenbar, ebenso wie der Knorre'sche, ein stark wasserhaltiges Mangansuperoxyd, welches vielleicht noch Spuren niederer Oxydationsstufen des Mangans enthält; denn er ist gegen die Einwirkung heisser, verdünnter Salpetersäure nicht vollkommen widerstandsfähig, während dies bei reinem MnO<sub>2</sub> der Fall ist.

Giebt man dagegen zu der kalten Flüssigkeit die Lösung des überschwefelsauren Ammoniums und erwärmt ganz allmählich auf dem Wasserbade, so entsteht meist ein feinkörniger, tief schwarzer Niederschlag. Im Aussehen gleicht er vollständig der nach Hannay<sup>2)</sup> durch Zugabe von Kaliumchlorat zu einer Lösung des Mangansalzes in starker Salpetersäure zu gewinnenden Fällung. Im Gegensatze zu den ersten beiden Niederschlägen ist der Hannay'sche wie auch unser zuletzt erhaltener Niederschlag wohl ein viel wasserärmeres Mangansuperoxydhydrat und vielleicht MnO<sub>2</sub> selbst, auch enthält er keine niederen Oxydationsstufen des Mangans mehr, denn warme, verdünnte Salpetersäure greift ihn nicht an; erst kochend heisse, 5-procentige Säure vermochte minimale Spuren Mangan zu lösen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 14, 1149—1162 [1901].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. London 1878, 269.

Diese letztere Fällungsart erwies sich für unsere Zwecke als die sicherste und brauchbarste; wir haben sie bei den im Folgenden beschriebenen Trennungen angewendet und auch z. B. bei Calcium das Auswaschen mit 2-procentiger, warmer Salpetersäure zur Entfernung von Spuren eventuell mitgerissener Metalle benutzt. Auf diese Weise genügte stets nur eine einmalige Fällung, um den Niederschlag völlig rein zu erhalten. — Die Fällung selbst machen wir jetzt am vortheilhaftesten in hohen Bechergläsern von Jenenser Glas; diese werden von den sauren Lösungen nicht im mindesten angegriffen!).

Bezüglich der event. Mitfällbarkeit anderer Metalle durch Mangansuperoxyd oder sein Hydrat sei noch eine Bemerkung gestattet. In Folge seines schwach sauren Charakters ist das Mangansuperoxyd, wie bekannt, befähigt, starke Basen hartnäckig festzuhalten und sich mit manchen, wie Kali, Kalk u. s. w., zu salzartigen Verbindungen, sogenannten Manganiten, zu vereinigen. Es dürfte sich daher das Mitreißen fremder Metalle, namentlich in alkalischen Lösungen, auf derartige Manganitbildungen zurückführen lassen. Bewirkt man dagegen die Manganfällung in saurer Lösung, so drückt man dadurch den schwach sauren Charakter des Mangandioxydes noch weiter hinab und verhindert gleichzeitig, besonders wenn etwas stärkere Verdünnung der Lösung angewendet wird, auf's Beste das Mitreißen; event. kann man durch anfängliches Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure die Manganitbildung auf dem Filter verhindern und die letzten Spuren fremder Metalle leicht entfernen.

#### Trennung von Mangan und Calcium.

Ganz besonders gut lässt sich die Brauchbarkeit und die Schärfe der Trennung an einem Gemisch von Mangan- und Calcium-Salzen zeigen; einmal bildet Mangan, zumal in neutraler oder alkalischer Lösung, äusserst leicht sehr feste Verbindungen, die Calciummanganite, und andererseits liefern beide Metalle vollkommen glühbeständige Oxyde, deren jedes sich nachher wieder auflösen und mit äusserster Schärfe auf die Gegenwart des anderen untersuchen lässt.

Zu den Trennungen wurden das in der ersten Mittheilung angegebene Manganammoniumsulfat und Spaltstückchen ausgesucht reinsten isländischen Doppelspathes verwendet. Die Fällung geschah in ca.

!) Diese etwas ausführliche Auseinandersetzung unserer Fällungsmethode erschien uns nöthig, weil vor kurzem ein Referat in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 15, 1096, erschienen ist, in welchem, von Anderem darin Enthaltene abgesehen, behauptet wird, dass unsere Methode zur Ausfällung des Mangans in allen wesentlichen Punkten mit der von v. Knorre angegebenen übereinstimmt. Ein Vergleich beider Fällungsmethoden dürfte wohl vom Gegenheil überzeugen.

400 ccm Wasser bei Gegenwart von 3 ccm concentrirter Salpetersäure (1.38) unter Zugabe von 20 ccm der 10-procentigen Ammoniumpersulfatlösung. Nach vollständigem Absetzen, ohne dass Permanganatbildung eingetreten war, wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, im Platintiegel verascht, geglüht und als  $Mn_3O_4$  gewogen. Das Calcium wurde in dem eingedampften Filtrat durch oxalsaures Ammonium und Ammoniak gefällt und als CaO gewogen.

$0.3172 \text{ g } Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 0.2612 \text{ g } CaCO_3 = 0.5784 \text{ g } \text{Sbst.}:$   
 $0.0624 \text{ g } Mn_3O_4 = 0.0580 \text{ g } MnO = 10.04 \text{ pCt. } MnO \text{ (ber. } 9.96 \text{ pCt.)}$  und  
 $0.1464 \text{ g } CaO = 24.45 \text{ pCt. } CaO \text{ (ber. } 24.43 \text{ pCt.)}$ .

Die erhaltenen Werthe liegen vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen; die geglühten Oxyde zeigten eine durchaus normale, d. h. rothbraune bzw. rein weisse, Farbe. Zur Prüfung des Manganniederschlags auf Calcium wurde das geglühte  $Mn_3O_4$  in verdünnter, warmer Salzsäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd gelöst, die Lösung nach Zugabe von ca. 20 ccm concentrirter Ammoniumoxalatlösung 10 Minuten gekocht, sodann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und hierauf durch Essigsäure schwach angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich ein äusserst schwacher, weisser Niederschlag von oxalsaurem Calcium gebildet; es war also bei der Fällung durch Persulfat nur eine ganz geringe Spur Calcium mitgerissen worden.

Der Kalkniederschlag wurde zur Prüfung auf Mangan nach Marshall<sup>1)</sup> in Salzsäure gelöst, und die Lösung nach Zusatz von 1–2 Tropfen Silbernitrat und 1–2 ccm Persulfatlösung längere Zeit gelinde erwärmt. Hierbei trat nur eine äusserst geringe Rosafärbung auf, ein Zeichen, dass Mangan dem Niederschlage nur in ganz geringen Mengen beigemischt war.

Um aber den Manganniederschlag vollkommen von Kalk zu befreien, wurde von seiner Unangreifbarkeit durch verdünnte warme 2-procentige Salpetersäure Gebrauch gemacht, und er anfangs damit, später mit reinem heissem Wasser, ausgewaschen, ohne dass Mangan mit in das Filtrat überging, während das Mangan sich jetzt bei der Prüfung als vollkommen kalkfrei erwies.

Die bei dem oben angeführten Versuch nur in ganz geringer Menge beim Mangan nachgewiesene Spur Kalk macht es nicht wahrscheinlich, dass hier ein Mitreissen desselben infolge einer bei der Fällung entstandenen Bildung eines Calciummanganites erfolgt. Vielmehr findet wohl erst auf dem Filter, wenn der grösste Theil der Säure durch das Waschwasser verdrängt, aber noch immer Calciumsalz vorhanden ist, und nun in der fast neutralen Lösung das Mangandioxyd

<sup>1)</sup> Chem. News. 83, 76.

seine sauren Eigenschaften geltend machen kann, eine Bildung des Manganites in äusserst geringem Masse statt. Wenn man deshalb anfangs mit warmer verdünnter Säure und dann erst, wenn auch die Calciumsalzlösung entfernt ist, mit heissem Wasser auswäscht, lässt sich diese Manganitbildung überhaupt verhindern oder auf ein Minimum beschränken.

$0.4736 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.0626 \text{ g CaCO}_3 = 0.5362 \text{ g Stbst.}$   
 $0.0923 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 0.0859 \text{ g MnO} = 16.01 \text{ pCt. MnO (ber. 16.04 pCt.)}$  und  
 $0.0351 \text{ g CaO} = 6.55 \text{ pCt. CaO (ber. 6.55 pCt.)}$ .

$0.1527 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.3098 \text{ g CaCO}_3 = 0.4625 \text{ g Stbst.}$   
 $0.0299 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 0.0278 \text{ g MnO} = 6.01 \text{ pCt. MnO (ber. 5.99 pCt.)}$  und  
 $0.1735 \text{ g CaO} = 37.51 \text{ pCt. CaO (ber. 37.51 pCt.)}$ .

$0.1887 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.1406 \text{ g CaCO}_3 = 0.3293 \text{ g Stbst.}$   
 $0.0367 \text{ g Mn}_2\text{O}_4 = 0.0341 \text{ g MnO} = 10.37 \text{ pCt. MnO (ber. 10.40 pCt.)}$  und  
 $0.0792 \text{ g CaO} = 24.05 \text{ pCt. CaO (ber. 23.91 pCt.)}$ .

#### Trennung von Mangan und Chrom.

Bei diesen Trennungen wurde, da Chromalaun nur schwer eisen- und thonerde-frei zu erhalten ist, als Chromsalz eine durch schweflige Säure reducirte und mit wenig Schwefelsäure angesäuerte Lösung von reinstem Kaliumdichromat benutzt, welche  $3.9299 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , also im ccm  $0.02032 \text{ g Cr}_2\text{O}_3$ , enthielt.

Chromoxydsalze werden durch Persulfate in ammoniakalischer Lösung nicht vollständig, in ätzalkalischer Lösung dagegen leicht in Chromate übergeführt; ebensogut gelingt auch die Oxydation in saurer Lösung. Durch die dabei erfolgende Bildung des leicht löslichen Chromates wird eine Trennung vom Mangan in vorteilhafter Weise begünstigt.

Die Fällung des Mangans wurde in der oben bezeichneten Weise vorgenommen; nur musste hier selbstverständlich mehr, etwa die doppelte Menge an Persulfat — gewöhnlich 30 ccm einer 10-proc. Ammoniumpersulfatlösung — zugegeben werden, um gleichzeitig auch das Chrom vollständig oxydiren zu können. Die anfangs durch das Chromoxydsalz dunkel gefärbte Lösung wird bald nach Zugabe des Persulfats goldgelb; alsdann beginnt die Fällung des Mangans; nach 2–2½-stündigen Erwärmen hat sich der Niederschlag gut abgesetzt und kann abfiltrirt werden.

Die Trennungen lassen sich, wenn nicht Chlorom in sehr grossem Ueberschuss vorhanden ist, in einer Verdünnung von 200 ccm bei Zugabe von 20 ccm 10-procentiger Salpetersäure und einfachem Auswaschen mit heissem Wasser glatt ausführen. Bei sehr grossen Chrommengen muss die Verdünnung, um sicher alles Chrom in Lösung zu halten, auf etwa 300 ccm gesteigert werden; auch empfiehlt es sich, den Nieder-

schlag, bevor er auf das Filter gebracht wird, mehrere Male mit heissem Wasser zu decantiren. Die Weiterbehandlung des Manganniederschlages bis zur Wägung geschah wie in der vorigen Mittheilung angegeben.

In dem eingedampften Filtrat vom Mangan wurde das Chromat durch Erwärmen mit einigen Cubikcentimetern reinen Wasserstoffsperoxydes in Chromoxydsalz verwandelt. Die dabei anfänglich entstehende blaue Ueberchromsäure zerfällt unter Sauerstoffentwicklung in grünes Oxydsalz; das Wasserstoffsperoxyd wirkt also hier, wie auch sonst öfters, erst oxydirend dann reducirend, eine Eigenschaft die den Persulfaten nicht zukommt. Die Ueberführung in Chromoxyd erfolgte durch Ammoniak in der gewöhnlichen Weise.

Die Manganniederschläge zeigten nach dem Glühen stets kirschrothe Farbe, während in einem Salpetersäureauszug aus dem geglühten Chromoxyd durch Erwärmen mit Persulfat und einem Tropfen Silbernitratlösung höchstens Spuren von Mangan nachgewiesen werden konnten.

$0.5318 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.0668 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (= 17.0 ccm der Lösung) = 0.5986 g Sbst.:  $0.1041 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0968 \text{ g MnO} = 16.18 \text{ pCt. MnO}$  (ber. 16.13 pCt.) und  $0.0348 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 = 5.81 \text{ pCt. Cr}_2\text{O}_3$  (ber. 5.78 pCt.).

$0.3789 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.0845 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (21.5 ccm Lösung), =  $0.4634 \text{ g Sbst.}: 0.0740 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0688 \text{ g MnO} = 14.85 \text{ pCt. MnO}$  (ber. 14.85 pCt.) und  $0.0437 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 = 9.43 \text{ pCt. Cr}_2\text{O}_3$  (ber. 9.43 pCt.).

$0.3525 \text{ g Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 0.1808 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (46.0 ccm Lösung), =  $0.5333 \text{ g Sbst.}: 0.0688 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 0.0640 \text{ g MnO} = 12.00 \text{ pCt. MnO}$  (ber. 12.00 pCt.) und  $0.0930 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 = 17.44 \text{ pCt. Cr}_2\text{O}_3$  (ber. 17.53 pCt.).

Ueber weitere Trennungen des Mangans von anderen Metallen werden wir in Kürze berichten.

Heidelberg, Laboratorium von Dr. Dittrich.

## 61. Max Slimmer: Ueber Phenoxyäthylen, Phenoxyacetylen und ihre Derivate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, The University of Chicago.]

(Eingegangen am 10. Januar 1903).

A. Sabanejeff und P. Dworkowitsch<sup>1)</sup> geben an, dass das unsymmetrische Dibromphenoxyäthylen, mit alkoholischem Kali behandelt, Bromwasserstoff verliert und Bromphenoxyacetylen bildet. Auf Veranlassung von Prof. Nef habe ich nun, in der Hoffnung, die Sabanejeff'sche Verbindung als Ausgangsmaterial für eine Untersuchung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 283 [1882].