

krystallisiren aus Nitrobenzol sehr schöne, dunkelgrün glänzende Krystalle.

0.1141 g Sbst.: 0.2802 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.0351 g H₂O. — 0.1701 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 726 mm).

C₁₈H₁₃O₄N₂. Ber. C 67.50, H 3.75, N 8.75.

Gef. » 67.03, 66.88, » 3.83, 3.51, » 7.85.

Diaminodioxynaptacenchinon löst sich in Schwefelsäure mit carmoisinrother, in Kali mit dunkelblauer Farbe. In Nitrobenzol und Eisessig ist es ziemlich leicht löslich, schwer löslich dagegen in den anderen Lösungsmitteln.

Vorliegende Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Denguine ausgeführt.

402. M. Dittrich: Ueber eine neue Methode zur Trennung von Mangan und Eisen.

(Eingegangen am 2. Juli 1903.)

Die Trennung des Mangans vom Eisen auf gewichtsanalytischem Wege gehört nicht gerade zu den angenehmsten Aufgaben. Bei der Aehnlichkeit der beiden Metalle in manchen Punkten findet bei Fällungen äusserst leicht ein Mitreissen des zweiten Metalles statt, welches eine Wiederholung der manchmal recht mühsamen Operation nothwendig macht; dabei sind die nach den verschiedenen älteren Methoden (Kochen der verdünnten, mit Soda neutralisirten Lösung der Chloride bei Gegenwart von Natrium- oder Ammonium-Acetat oder der mit Chlorammonium versetzten und mit Ammoniumcarbonat genau neutralisirten Lösung u. s. w.) erhaltenen Niederschläge meist recht voluminös und schleimig und lassen sich nur schwer vollständig auswaschen.

In neuerer Zeit ist von P. Jannasch und Rühl¹⁾ eine Methode zur Trennung von Mangan und Eisen angegeben worden, welche darauf beruht, dass bei Gegenwart von Hydroxylamin durch Ammoniak nur das Eisen als Hydroxyd ausgefällt wird, während Mangan in Lösung bleibt; bei nur einigermaassen erheblichen Manganmengen muss jedoch auch hierbei der Niederschlag nochmals gelöst und die Fällung wiederholt werden, um vollkommen manganfreies Eisen zu erhalten.

Gemeinsam mit C. Hassel hatte ich vor Kurzem gezeigt²⁾, dass sich Mangan von einer ganzen Reihe von Metallen in schwach

¹⁾ F. Rühl, Dissertation, Heidelberg 1901.

²⁾ Diese Berichte 35, 3269 [1902]; 36, 285, 1423 [1903].

schwefel- oder salpetersaurer Lösung durch Salze der Ueberschwefelsäure quantitativ trennen lasse; für die Trennung des Mangans von Eisen ist aber diese Methode nicht verwendbar, da Persulfate selbst in ziemlich saurer Lösung stets sehr stark eisenhaltiges Mangan niederschlagen¹⁾.

Weit aussichtsvoller erschien dagegen die Verwendung der Cyanide zu sein. P. Jannasch²⁾ hatte dieselben schon vor ungefähr zwölf Jahren zur Trennung des Zinks, Kobalts und Nickels von Mangan benutzt. In alkalischer Cyankaliumlösung bleiben nämlich die drei ersteren Metalle als complexe Doppelcyanide in Lösung, während das anfänglich gebildete Mangancyanür durch Wasser hydrolytisch gespalten und durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd in das leicht filtrirbare Mangansuperoxydhydrat übergeführt werden kann.

In analoger Weise versuchte ich — im Einverständniss mit Hrn. Prof. Jannasch — diese Methode auf die Trennung des Eisens von Mangan anzuwenden. Es zeigte sich jedoch bald, dass die für die drei eben genannten Metalle angegebenen Vorschriften nicht ohne Weiteres auch für Eisen zu gebrauchen waren. Vor allen Dingen muss hierbei dafür gesorgt werden, dass Eisen, wenn es nicht schon in der Ferroform vorhanden ist, in dieselbe übergeführt und während der ganzen Operation in dieser Form erhalten wird, weil sonst eine Mitfällung gleichzeitig mit dem Mangan unvermeidlich ist; es geschieht dies dadurch, dass man stets für Anwesenheit genügender Mengen Reductionsmittel, am besten schweflige Säure oder deren Salze, sorgt. Auch in vielen anderen Punkten musste die Jannasch'sche Vorschrift umgestaltet werden, um sie zur Trennung von Mangan und Eisen benutzen zu können.

Als Mangansalz wurde mehrfach umkrystallisirtes Mangan-Ammoniumsulfat, $MnSO_4(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$, als Eisensalz reiner Eisenammoniumalaun, $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, verwendet.

Zur Trennung löst man abgewogene Mengen beider Salze, am besten in einer grossen Platinschale, in wenig Wasser auf, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und fügt unter Erwärmen so viel krystallisirtes Natriumsulfit oder eine concentrirte, wässrige Lösung schwefliger Säure hinzu, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, und ein weiterer Zusatz des Reductionsmittels keine Farbenänderung mehr hervorruft; erst jetzt kann man sicher sein, dass die Lösung nur Ferrosalz enthält. Zu der stark nach schwef-

¹⁾ Vergleiche hierzu: v. Knorre, Zeitschr. für angew. Chem. 14, 1156 [1901], und Ditttrich und Hassel, diese Berichte 36, 1426 [1903].

²⁾ Diese Berichte 24, 3204 [1891] und P. Jannasch, prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, S. 60.

liger Säure riechenden, warmen Flüssigkeit giebt man auf einmal unter einem gut ziehenden Abzuge eine Lösung von ca. 4 g reinem Cyankalium und 1 g Natriumsulfit in wenig Wasser und erwärmt kurze Zeit. Dadurch wird alles Ferrosalz in Ferrocyankalium verwandelt; während das Mangan zum Theil in eine analoge Verbindung (K_4MnCy_6) übergeführt, zum Theil aber weiter zerlegt wird. Ist der im ersten Augenblick etwas dunklere Niederschlag hell geworden, so fügt man eine wässrige Lösung von etwa 1–2 g reinem Natriumhydroxyd hinzu; dadurch wird das complexe Eisensalz nicht verändert, die Manganverbindung dagegen wird gespalten und in Manganhydroxyd verwandelt, welches sich bei weiterem Erwärmen in Folge der Oxydation durch die Luft dunkler färbt. — Die ganze, eben beschriebene Operation lässt sich bequem in ca. 10 Minuten ausführen. — Da der so erhaltene Manganniederschlag sehr schlecht filtrirt, führt man ihn durch Zugabe von 20–30 ccm 3-procentigen, reinen Wasserstoffsperoxydes in schwarzbraunes Mangansperoxydhydrat über, erwärmt einige Zeit, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, und verdünnt reichlich mit heissem Wasser. Nach etwa 15 Minuten filtrirt man das Mangansperoxydhydrat durch ein grösseres Filter ab, wäscht es gut aus und löst es gleich auf dem Filter noch einmal, am besten in einem warmen Gemisch von verdünnter Salpeter- oder Schwefel-Säure und etwas Wasserstoffsperoxyd. Aus der so erhaltenen Mangansalzlösung lässt sich das Mangan leicht durch Ammoniak bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd wieder abscheiden und nach dem Abfiltriren durch Glühen in Mn_3O_4 überführen.

Das zuerst erhaltene Filtrat, welches neben einem reichlichen Ueberschuss von Cyankalium und Aetznatron alles Eisen als Ferrocyankalium enthält, dampft man in einer Platinschale auf ein kleineres Volumen ein, filtrirt, wenn sich noch einige Flocken Mangansperoxydhydrat abgeschieden haben sollten, von diesen ab und vereinigt sie mit den vorher erhaltenen. Da eine directe Bestimmung des Eisens im Ferrocyankalium nicht möglich ist, muss dasselbe erst der Analyse zugänglich gemacht werden. Es geschieht dies durch Zerlegung der complexen Cyanverbindung am einfachsten durch Erwärmen mit Persulfaten in schwach schwefelsaurer Lösung¹⁾.

Man versetzt zu diesem Zweck das in ein grösseres Becherglas übergeführte Filtrat vom Mangan unter dem Abzuge mit ca. 40–50 ccm einer 10-procentigen, filtrirten Lösung von Ammoniumpersulfat und mit so viel verdünnter Schwefelsäure (Vorsicht! Blausäure!), bis die Flüssigkeit eben sauer ist, und erwärmt mit kleiner Flamme auf dem Asbestdrabtnetz. Die Flüssigkeit färbt sich dadurch erst dunkler¹⁾ und wird schliesslich wieder heller und

¹⁾ Vergl. hierzu: Dittrich und Hassel, Ueber eine neue Methode der Analyse von Eisencyaniden. Diese Berichte 36, 1929—1932 [1903].

gelblich. Sollte jedoch noch ein grünlicher oder bläulicher Schimmer, von Spuren anfänglich gebildeten Berlinerblau's herrührend, nicht vergehen, so macht man mit reiner Natronlauge alkalisch, erwärmt einige Minuten zur Zerlegung des Berlinerblau's, giebt wieder etwas Persulfatlösung hinzu, säuert von Neuem schwach an und erwärmt noch einige Zeit. Wenn die Lösung klar geworden ist, fügt man ca. 15 cem concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist, und fällt das Eisen durch Ammoniak aus. Das geglühte Eisenoxyd ist durch Lösen in Salzsäure auf einen Gehalt an Kieselsäure zu prüfen und Letztere event. zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

In dem Eisenoxyd konnte Mangan nicht nachgewiesen werden: die Auflösung des vorher erhaltenen Mn_3O_4 in Salzsäure gab mit Rhodankalium nur eine ganz schwache Rothfärbung, ein Zeichen, dass Eisen nur in sehr geringen Spuren dem Mangan beigemischt war. Wie die unten aufgeführten Analysen zeigen, gelingt es also, Mangan und Eisen nach der oben angegebenen Methode, die nicht die geringsten Schwierigkeiten bietet, scharf von einander zu trennen, ohne dass eine Wiederholung der Operation wie bei den früheren Methoden nöthig wäre.

I. 0.4960 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 0.5063$ g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. — 1.0023 g Sbst.: 0.0967 g $Mn_3O_4 = 0.0900$ MnO = 8.98 pCt. MnO (ber. 8.98 pCt.) und 0.0846 g $Fe_2O_3 = 8.44$ pCt. Fe_2O_3 (ber. 8.37 pCt.).

II. 0.5934 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 0.2975$ g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. — 0.8909 g Sbst.: 0.1160 g $Mn_3O_4 = 0.1079$ g MnO = 12.09 pCt. MnO (ber. 12.12 pCt.) und 0.0494 g $Fe_2O_3 = 5.55$ pCt. Fe_2O_3 (ber. 5.53 pCt.).

III. 0.2706 g $Mn(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O + 0.6340$ g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. — 0.9046 g Sbst.: 0.0524 g $Mn_3O_4 = 0.0487$ g MnO = 5.39 pCt. MnO (ber. 5.43 pCt.) und 0.1054 g $Fe_2O_3 = 11.65$ pCt. Fe_2O_3 (ber. 11.61 pCt.).

Hrn. Dr. C. Hassel, welcher mich bei der Ausarbeitung dieser Methode mit grossem Geschick unterstützte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

403. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ueber das Chromogen der Oxytriphenylmethanfarbstoffe, das Diphenyl-chinomethan.

(Eingegangen am 26. Juni 1903.)

Im vorigen Jahre haben wir bereits mitgetheilt¹⁾, dass wir mit Versuchen beschäftigt seien, dem von uns aufgefundenen²⁾ *p*-Oxytriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, intramolekular Wasser zu entziehen, um zu dem chinoiden Körper von der Formel $(C_6H_5)_2C:$

¹⁾ Diese Berichte 35, 3140 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3073 [1901].