

Ein Vergleich mit den gefundenen Zahlen zeigt, dass die allergrösste Menge der bei der Oxydation entstandenen Säuren Propionsäure war; daneben waren kleine Mengen Buttersäure und Essigsäure entstanden. Nach den Untersuchungen von Hercz (Ann. d. Chem. 186, 270) verläuft die Oxydation von Ketonen stets so, dass die Kohlenoxydgruppe bei dem kohlenstoffärmeren Reste verbleibt, während das andere Alkyl theils in eine Säure mit gleich viel Kohlenstoffatomen übergeht, theils in solche mit niederem Kohlenstoffgehalte gespalten wird. Darnach musste unserem Keton die Constitutionformel $C_2H_5.CO.C_3H_7$ zuertheilt werden.

467. J. Köster: Zur elektrolytischen Trennung von Eisen und Mangan.

[XV. Mittheilung über Elektroanalyse aus dem elektrochemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Es ist bekannt, dass die elektrolytische Trennung des Eisens von Mangan dadurch erschwert wird, dass bei der gleichzeitigen anodischen Abscheidung des Mangans als wasserhaltiges Superoxyd stets, je nach der vorhandenen Manganmenge, grössere oder geringere Quantitäten Eisen mitgerissen werden, welche für die quantitative Bestimmung des Eisens verloren gehen. Classen¹⁾ beseitigt diesen Uebelstand bei der Trennung des Eisens von geringen Mengen Mangan dadurch, dass er der Lösung, in welcher die beiden Metalle als oxalsaure Ammoniumdoppelsalze vorhanden sind, einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat (8—10 g) zusetzt, bis auf 80—90° erhitzt und dann bei einer Stromdichte von $ND_{1,0} = 0.5$ Amp. elektrolysiert. Die starke Erwärmung bewirkt eine Dissociation des Ammoniumoxalates in der Art, dass Ammoniak entweicht und freie Oxalsäure in der Lösung enthalten ist, welche reducierend auf das Mangansuperoxyd einwirkt, sodass eine Manganabscheidung erst dann erfolgt, wenn bereits der grösste Theil des vorhandenen Eisens abgeschieden ist. Versuche,

¹⁾ Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 207, Ausgew. Methoden der analyt. Chemie, Bd. I, S. 469 [1901].

welche ich nach dieser Methode anstellte, ergaben, dass man, selbst wenn bis zu 0.14 g Mangan in ca. 120 ccm Lösung vorhanden sind, noch brauchbare Resultate erzielt.

Da bei Gegenwart grösserer Mengen Mangan nach diesem Verfahren eine hinlängliche Verzögerung der Manganabscheidung nicht erreicht werden kann, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geh. Regierungsraths Classen eine Reihe von Versuchen angestellt, welche darauf hinzielten, die Manganabscheidung durch Zusatz geeigneter Reductionsmittel noch mehr, oder womöglich ganz zu verhindern.

Die Anwendung von salpetrigsaurem Kalium sowie von Glycerin erwies sich als unzulänglich. Nachhaltiger wirkte schwefelsaures Hydroxylamin, aber auch dieses reichte, selbst in grösseren Mengen zugesetzt, nicht aus, die Manganabscheidung genügend zu verzögern. Von energischer und nachhaltiger Wirkung zeigte sich indessen die schweflige Säure. Das Eisen schied sich bei deren Anwendung vollständig, jedoch in Form eines schwarzen, aus Eisen und Schwefeleisen bestehenden Niederschlages ab, der für eine directe Wägung unbrauchbar war. Nur bei Anwendung einer ganz geringen Menge schwefliger Säure war es möglich, die Bildung von Schwefeleisen zu vermindern, doch war beim Auflösen des Niederschlages in Säure stets ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar.

Hollard und Bertiaux¹⁾ haben neuerdings eine Methode der elektrolytischen Trennung des Eisens von Mangan veröffentlicht. Sie fällen aus einer citronensauren Lösung der beiden Metalle das Eisen, während das Mangan durch einen Zusatz schwefliger Säure in Lösung gehalten wird. Dann lösen sie den erhaltenen Eisenniederschlag in Schwefelsäure auf und bestimmen das Eisen (des Kohlenstoff- und Schwefel-Gehaltes halber) durch Titration mit Kaliumpermanganat. Diese Methode erscheint mir, abgesehen davon, dass man bei elektrolytischen Metallbestimmungen einer directen Wägung der Niederschläge im Allgemeinen den Vorzug giebt, deswegen nicht unbedenklich, weil die auf diese Art erhaltenen Niederschläge aus Eisen und Schwefeleisen, von deren Entstehen in der Arbeit von Hollard und Bertiaux nichts erwähnt wird, nach meinen Erfahrungen schwer vollständig in Lösung gebracht werden können.

Gute Resultate erlangt man nun, wenn zur Reduction des Mangansuperoxydes phosphorige Säure angewendet wird. Ich bediente mich zu diesen sowie zu den oben erwähnten Versuchen der Classenschen mattirten Platinschalen von ca. 150 ccm Inhalt.

¹⁾ Compt. rend. de l'Acad. d. Sciences 136, 1266 [1903].

Die Methode wird in der Weise ausgeführt, dass man zunächst eine Lösung der oxalsauren Ammoniumdoppelsalze des Eisens und Mangans unter Anwendung von ca. 10 g Ammoniumoxalat herstellt und ohne Wärmezuführung elektrolysiert. Sobald an der Anode eine Abscheidung von Mangansuperoxyd sichtbar wird, setzt man einige Cubikcentimeter einer 10-procentigen Lösung phosphoriger Säure zu, wodurch der Mangansuperoxydniederschlag unter Rothfärbung verschwindet. Dieser Zusatz ist, je nach dem Mangangehalte der Lösung, öfter zu wiederholen, jedoch ist die Anwendung der phosphorigen Säure nach Möglichkeit einzuschränken, weil sonst die Reduction des Eisens verzögert wird. Jedenfalls vermeide man den weiteren Zusatz phosphoriger Säure, nachdem das Mangan zwei Stunden lang in Lösung gehalten wurde. Das Eisen hat sich dann bereits grösstentheils niedergeschlagen, und die Abscheidung des Mangans, welche nur langsam und in Form eines feinen, braunen, zumeist aus Manganihydroxyd bestehenden Pulvers erfolgt, ist für die quantitative Bestimmung des Eisens nicht mehr von Nachtheil. Wenn man den Mangangehalt der Lösung annähernd kennt, so kann man auch gleich zu Beginn der Elektrolyse eine gewisse Menge phosphoriger Säure dem Elektrolyten hinzufügen. 5 ccm der 10 procentigen Lösung genügen meistens, um die Manganabscheidung hinreichend zu verzögern. Es gelingt auch, durch Zusatz einer grösseren Menge phosphoriger Säure das Mangan bis zur Beendigung der Elektrolyse vollständig in Lösung zu halten, jedoch dauert dann die Abscheidung des Eisens 7—8 Stunden, gegen 5—6 Stunden, unter Befolgung der erwähnten Bedingungen. Bei Lösungen, welche 0.6—0.7 g Mangan enthielten, schied sich durch Zusatz von 15 ccm phosphoriger Säure überhaupt kein Mangansuperoxyd bezw. Manganihydroxyd ab. Die Lösung wurde bei der Elektrolyse erst blassgrün, dann durch Bildung von Mangansalz dunkelkirschroth und schliesslich braunroth. Aus solchen braunrothen, zuweilen bereits etwas getrübten Flüssigkeiten scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser Manganihydroxyd ab.

Nach Vollendung der Eisenabscheidung wird die Platinschale ohne Unterbrechung des Stromes ausgewaschen und mit sehr reinem Alkohol nachgespült. Etwa anhaftende Theilchen des Manganniederschlages können mittels eines weichen Haarpinsels entfernt werden.

Von meinen Analysen seien folgende mitgetheilt:

Stromdichte: $ND_{100} = 1.5-2$ Amp.

Spannung: 3—4 Volt.

Temperatur: Zimmertemperatur.

Dauer: je nach der angew. Menge von phosphoriger Säure 5—8 Stunden.

| Angewandt | | | | Gefunden Fe |
|--|------------|--|------------|-------------|
| Mn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6aq | entspr. Mn | Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6aq | entspr. Fe | |
| 2.1180 | 0.2977 | 1.8062 | 0.2573 | 0.2564 |
| 2.1641 | 0.3041 | 1.8355 | 0.2615 | 0.2610 |
| 1.4653 | 0.2081 | 0.7613 | 0.1084 | 0.1076 |
| 1.0653 | 0.1497 | 2.2206 | 0.3163 | 0.3168 |
| 1.1730 | 0.1648 | 1.5920 | 0.2268 | 0.2267 |
| 1.3157 | 0.1849 | 4.0230 | 0.5731 | 0.5719 |
| Mn SO₄ + 4 H₂O | | | | |
| 2.5675 | 0.6329 | 0.1498 | 0.0214 | 0.0214 |
| 2.3018 | 0.5674 | 0.1006 | 0.0143 | 0.0135 |
| 2.6763 | 0.6597 | 0.0707 | 0.0101 | 0.0107 |

468. G. Baborovský: Ueber das Magnesiumsuboxyd.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juli 1903.)

Zur Mittheilung des Hrn. A. C. Christomanos aus Athen über die Verbrennung des Magnesiums, welche im 10. Heft dieser Berichte (36, 2076 [1903]) veröffentlicht wurde, erlaube ich mir folgende Bemerkungen zu machen:

Hr. Christomanos findet, dass beim plötzlichen Abkühlen einer Magnesiumflamme, also unter Bedingungen, welche für die Conservirung labiler Zwischenproducte günstig sind, ein grauer Beschlag entsteht, welcher die Zusammensetzung: 69.05 pCt. Mg und 30.95 pCt. O besitzt, also der Formel Mg₃O₅ (oder Mg₃O₂) entspricht. Hr. Christomanos spricht den Beschlag für ein Gemenge von MgO und Mg an. Es ist interessant, dass die scheinbare Werthigkeit, mit der eine Magnesiumanode in die Lösung geht, einem Oxyde von derselben Zusammensetzung entspricht. Seit längerer Zeit bin ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. R. Luther mit der Prüfung und Erweiterung der Beetz'schen¹⁾ Versuche beschäftigt. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass in weiten Grenzen unabhängig von Temperatur, Stromdichte und Zusammensetzung der Lösung Magnesium ca. 1.30-werthig

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. 127, 45; siehe auch Elsässer, diese Berichte 9, 1818 [1876] und 11, 587 [1878].