

weniger lösliche Substanz stellt hellgelbe Nadeln dar, die bei 207° unter Zersetzung schmelzen.

0.330 g Sbst.: 0.1477 g AgBr. — 0.2158 g Sbst.: 0.2421 g AgBr.

Gef. Br 47.25, 47.73.

Der leichter lösliche Stoff krystallisiert in weißen, rhombischen Prismen; er schmilzt unter Entwicklung von Bromwasserstoff bei ungefähr 121° und hinterläßt hierbei einen weißen, krystallinischen Rückstand, der sich bis 250° noch nicht verflüssigt. Die Substanz vom Schmp. 121° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3717 g Sbst.: 0.5483 g AgBr. — 0.2680 g Sbst.: 0.3950 g AgBr.

Gef. Br 62.76, 62.72.

Irgendwelche Spekulationen über die Konstitution der drei letztgenannten Verbindungen oder über deren Beziehungen zu einander müssen wir uns versagen, bis weiteres experimentelles Material vorliegt; mit der Sammlung desselben sind wir zurzeit noch beschäftigt, und wir hoffen, bei dieser Gelegenheit auch die Natur der grünen Substanz aufklären zu können, die das erste Produkt der Reaktion zwischen Tetrabrom-*o*-benzochinon und Natronlauge darstellt. Diese Reaktion soll nach allen Richtungen hin noch eingehender durchgearbeitet werden, doch erschien es uns angebracht, die voranstehend mitgeteilten vorläufigen Ergebnisse schon jetzt zu publizieren, damit uns die ungestörte Fortführung der Arbeit gesichert bleibt.

Harvard-University, 20. Mai 1909.

390. A. Bacovescu und E. Vlahuta:

Indirekte titrimetrische Bestimmungsmethode für Chrom, Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink und Blei¹⁾.

[Aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Bukarester Universität.]

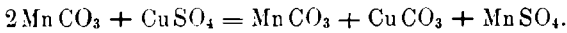
(Eingegangen am 26. Juni 1909.)

Wenn man ein lösliches Mangansalz mit Kaliumcarbonat fällt, so entsteht bekanntlich das Mangancarbonat von der Zusammensetzung $MnCO_3 + H_2O$; es ist dies ein weißes, feines, in Wasser unlösliches Pulver.

Behandelt man die Lösung löslicher Salze von Cr, Cu, Ni, Co, Zn oder Pb mit einem geringen Überschuß von frisch gefälltem Man-

¹⁾ Vorgetragen am 11. Mai 1909 im Verein Societatea de Stiinte in Bukarest.

gancarbonat, so fällt Cr als Hydroxyd aus, die übrigen Metalle als Carbonate, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Mangan als lösliches Salz frei wird im Sinne der Gleichung:



Durch Abfiltrieren von dem überschüssigen Mangancarbonat und entstandenen Kupfercarbonat und gehöriges Auswaschen kann man leicht das Mangansulfat trennen.

Bestimmt man letzteres titrimetrisch, so läßt sich auf Grund des Ansatzes $\text{MnSO}_4 = \text{CuSO}_4 = \frac{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3}{3} = \text{PbSO}_4$ leicht die ersetzte Substanzmenge berechnen.

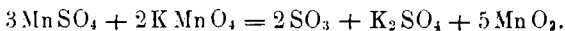
Hauptbedingung für das Gelingen und richtige Resultat ist, daß man mit löslichen Metallsalzen arbeitet und daß diese von normaler Beschaffenheit sind, d. h. nur eine der Formel entsprechende Menge Säure enthalten.

Sollte die Lösung zu sauer sein, so neutralisiert man sehr behutsam mit verdünnter Natronlauge, bis ein schwacher Niederschlag sich bildet, den man hierauf unter Erwärmen in der nötigen Menge sehr verdünnter Salzsäure löst.

Unter solchen Bedingungen geht die Titration leicht vonstatten, und die Genauigkeit der Resultate ist nur abhängig von der Zuverlässigkeit der zur Bestimmung des Mangans gebrauchten Methode.

Wir bedienen uns des titrimetrischen Verfahrens von Guyard¹⁾, modifiziert von Volhard²⁾: »Fällung von Mangansalzen mittels Kaliumpermanganat«, welches mit Recht als das genaueste bezeichnet wird.

Die Modifikation von Volhard besteht darin, daß man der Mangansaizlösung Zinksulfat hinzufügt und in der Wärme bei Gegenwart von Salpetersäure bis zur bestehenden Rosafärbung titriert, nach der Gleichung:



Um uns von der Zuverlässigkeit der Resultate im Verlaufe unserer Untersuchungen zu überzeugen, haben wir uns Normallösungen von $\frac{\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}}{2}$, $\frac{\text{K}_2\text{CrO}_4}{2}$, $\frac{\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}}{2}$, usw. und eine annähernd

¹⁾/_{10-n}. Lösung von KMnO_4 bereitet.

In diesem Falle entsprechen 10 ccm Kaliumcarbonat genau 10 ccm Mangansulfat. Das Mangan wird vollständig gefällt, und es hinterbleibt eine farblose neutrale Flüssigkeit. Fügt man dieser 10 ccm n.-Kupfersulfatlösung hinzu, so findet besonders in der Wärme binnen

¹⁾ Bull. soc. chim. I, 88 [1863]. ²⁾ Ann. d. Chem. 198, 318 [1879].

2—3 Minuten doppelte Umsetzung statt, das Kupfer scheidet sich quantitativ als Carbonat ab und das Mangan geht als Sulfat in Lösung und kann titriert werden.

5 ccm *n.*-Mangansulfatlösung erfordern, nachdem man vorher ca. 50 ccm destilliertes Wasser, 10 ccm 10-prozentige neutrale Zinksulfatlösung und 1 ccm verdünnte Salpetersäure zugesetzt hat, 15.6 ccm Kaliumpermanganat. Genau die gleiche Anzahl Kubikzentimeter haben wir auch verbraucht für Mangansulfat, das wir erhalten haben beim Behandeln von 10 ccm *n.*-Kaliumcarbonat und 5 ccm *n.*-Kupfersulfat. Es folgert hieraus, daß die Normallösungen von Mangan und Kupfer einander äquivalent sind. Auf dem Filter hinterbleibt Kupfercarbonat und der Überschuß von Mangancarbonat; in die Lösung geht nur die dem Kupfer äquivalente Menge Mangansulfat.

Die Fällung von Kupfer ist bei diesem Verfahren eine vollständige und dauert nur einige Minuten.

Bei Chromsalzen muß man, um eine vollständige Fällung zu erzielen, $\frac{1}{2}$ Stunde kochen; Nickelsalze erfordern ein 3 Stunden dauerndes Erhitzen, man fügt zu deren Lösung zweckmäßig 1 g Zinkoxyd hinzu, um die Fällung zu erleichtern.

Bei Bleisalzen ist es angezeigt, die *n.*-Mangansulfatlösung durch eine ebensolche Lösung von Manganchlorür zu ersetzen, weil sich das Bleisulfat schwieriger mit dem Mangancarbonat umsetzt als das Bleichlorid.

Man kann aber auch derart arbeiten, daß man den entstandenen Niederschlag von Mangancarbonat abdekantiert, auf einem Filter sammelt und hier mit kaltem, destilliertem Wasser so lange auswäscht, bis das ablaufende Wasser keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Dieses Auswaschen geht sehr rasch.

Kobaltsalze endlich werden nur teilweise bei Gegenwart von Mangancarbonat gefällt. Selbst nach stundenlangem Kochen bleibt die Flüssigkeit noch schwach rosa gefärbt.

Wie man hieraus ersieht, läßt sich diese Methode mit Mangancarbonat praktisch nur zur Bestimmung von Cu, Cr und Pb verwenden.

Um die Methode einer allgemeinen Verwendbarkeit zugänglich zu machen, haben wir weitere Versuche angestellt und endlich gefunden, daß dies möglich ist, wenn man an Stelle von Mangancarbonat das entsprechende Hydroxyd verwendet.

Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$, erhält man leicht, wenn man ein lösliches Mangansalz mit Kaliumhydroxyd versetzt. Es ist ein gallertartiger, gelblicher Niederschlag, welcher sich bald bräunt. Diese teilweise Veränderung des Manganhydroxyduls hat jedoch, wie wir uns

zu überzeugen Gelegenheit gehabt haben, gar keinen nachteiligen oder sonstigen Einfluß auf das Resultat der titrimetrischen Bestimmung.

Wir haben folgenden Arbeitsgang eingeschlagen: Man versetzt 10 ccm *n.*-Mangansulfat-Lösung, mit Wasser entsprechend verdünnt, mit 10 ccm *n.*-Kalilauge und schüttelt gut um. Nach dem Absetzen des Niederschlages muß die überstehende Flüssigkeit neutral reagieren. Man dekantiert ab und versetzt den Niederschlag mit 5 ccm *n.*-Kupfersulfat und kocht einige Minuten. Man filtriert, wäscht das Filter einigemal gut aus, vereinigt Filtrat und Waschwässer und titriert endlich mit Kaliumpermanganat in der früher oben beschriebenen Weise. Auch hier war der Verbrauch an Kaliumpermanganat 15.6 ccm.

Gleiche Resultate, selten nur mit kaum merklichen Unterschieden, haben wir auch erzielt bei Anwendung der übrigen Normallösungen von Cr, Co, Ni, Zn.

Mit jeder von den Normallösungen von Cu, Ni, Co, Zn und Cr haben wir je 5 Bestimmungen ausgeführt; die Anzahl Kubikzentimeter Kaliumpermanganat hat nur zwischen 15.5 und 15.7 geschwankt.

Folglich können wir sagen, daß die Bestimmung der Salze von Cu, Cr und Pb unter Zuhilfenahme von Mangancarbonat und derjenigen von Cu, Zn, Cr, Co, Ni mittels Manganhydroxydul eine sehr leichte und handliche ist und die Resultate nichts zu wünschen übrig lassen.

Bleisalze kann man deshalb nicht mit $Mn(OH)_2$ bestimmen, weil sie mit dem $Mn(OH)_2$ teilweise in Wasser lösliche Doppelsalze bilden, welche die analytischen Resultate beeinflussen.

Bei praktischer Anwendung der beschriebenen Methode bedarf man nur einer titrierten Lösung von Kaliumpermanganat. Die Lösungen von Mangansulfat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd brauchen nur annähernd titriert zu sein, nachdem unabhängig von der zugesetzten Reagenslösung, so lange sich diese im Überschuß befindet, die Basen der zu untersuchenden Salze nur das Äquivalent des Mangancarbonats oder Hydroxyds zersetzen.

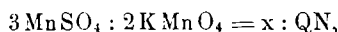
In der Praxis kann man die Methode wie folgt ausführen:

Zu einem Gemisch gleicher Volumina approximativer *n.*-Lösungen von Mangansulfat und Kaliumhydroxyd oder Carbonat fügt man hinzu 1—2 Tropfen verdünnter Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion und schüttelt um. Nach dem Absitzen dekantiert man die überstehende Flüssigkeit und bringt den quasi gallertartigen Niederschlag auf ein Filter, wo man ihn mehrmals mit Wasser gründlich auswäscht. Man spritzt ihn nun in einen Erlenmeyer-Kolben und setzt die Lösung des Salzes hinzu, das man bestimmen will. Man kocht einige Minuten, filtriert, wäscht das Filter mit Wasser, vereinigt Filtrat und

Waschwässer und verfährt weiter wie beschrieben, indem man mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rosafärbung zu Ende titriert.

Es ist notwendig, bei dieser Methode einen Überschuß von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ anzuwenden, damit nicht unzersetztes Salz in Lösung bleibt, was zu Fehlern Anlaß geben würde. Wir nehmen stets 2 Teile Mangancarbonat oder -hydroxydul für 1 Teil von dem zu bestimmenden Salz. Übrigens haben Versuche mit Mangan, die im Verhältnis von 3:1, 5:1, 1:1 angestellt wurden, sehr konstante Resultate ergeben.

Man berechnet das Analysenergebnis mittels der Formel:



worin

Q = Menge KMnO_4 für 1 ccm

N = Anzahl verbrauchter ccm KMnO_4 .

Da andererseits $\text{MnSO}_4 = \text{CuSO}_4 = \text{CoSO}_4$ usw., so läßt sich leicht die Menge der zu untersuchenden Substanz berechnen.

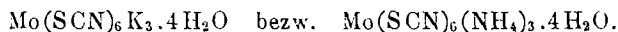
Statt mit Kaliumpermanganat direkt zu titrieren, kann man auch einen Überschuß davon hinzufügen und nach bekannten Methoden zurückeritrieren.

391. Johanna Maas und J. Sand: Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns.

(Eingegangen am 30. Juni 1909.)

Hr. A. Rosenheim hat in einer eben erschienenen Notiz¹⁾ die Ergebnisse einer kristallographischen Untersuchung der Hexarhodanatosalze des Molybdäns veröffentlicht und gefunden, daß eine Isomorphie zwischen dem hydratischen Kalium- und dem hydratischen Ammoniumsalz der Reihe nicht besteht, trotzdem beide Salze ebenso wie die entsprechenden Chromverbindungen »volle Analogie in der Zusammensetzung« zeigen sollen.

Nach A. Rosenheim besitzen beide Salze die Formeln



Wir selbst haben zuerst auf das Ausbleiben der Isomorphie bei diesem Salzpaare hingewiesen, gerade weil diese Nichtisomorphie sehr für unsere Angabe spricht, wonach das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz verschiedene Zusammensetzung, nämlich

$\text{Mo}(\text{SCN})_6 \text{K}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Mo}(\text{SCN})_6 (\text{NH}_4)_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ besitzen.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2295 [1909].