664. M. Dittrich: Ueber Manganbestimmung in Gesteinen.

(Eingegangen am 14. November 1902.)

In Gesteinen finden sich, neben mehr oder minder grösseren Mengen von Eisen, auch meist geringe Quantitäten, gewöhnlich 0.1—0.2 pCt. Mangan. Zwar macht sich dasselbe bei dem Sodaauflschluss des Gesteins durch die intensiv grüne Farbe der Schmelze deutlich bemerkbar; seine Bestimmung aber verursacht verschiedene Schwierigkeiten. Fällt man nämlich in der üblichen Weise Eisen und Thonerde durch Ammoniak, so wird auch ein erheblicher Theil des Mangans von dem Niederschlage mitgerissen, ein anderer Theil geht in das Filtrat und muss später vom Kalk und von der Magnesia in recht mühsamer Weise getrennt werden¹⁾; man findet also das Mangan an drei Stellen. Diese Unannehmlichkeit lässt sich jedoch umgehen, wenn man das Mangan bereits bei der Ammoniakfällung vollständig zur Abscheidung bringt. Es lässt sich dies durch Zusatz von einigen cem reinen Wasserstoffsuperoxydes leicht erreichen; dadurch fällt das gesamte Mangan als Superoxydhydrat, zugleich mit Eisen, Thonerde und Titansäure, aus, und das Filtrat ist vollkommen manganfrei. Auch bei der darauf folgenden Trennung von Eisen und Thonerde durch die Nationschmelze oder durch starke Kalilauge giebt man zu der Auflösung der Schmelze resp. der alkalischen Flüssigkeit etwas Wasserstoffsuperoxyd; dadurch reducirt man ev. gebildetes Manganat oder Permanganat zu Mangansuperoxydhydrat und bekommt beim Filtriren alles Mangan, neben möglicherweise vorhandener Titansäure, zum Eisen auf das Filter, während das alkalische Filtrat frei von Mangan ist und nur Thonerde enthält. Schmilzt man den veraschten und fein gepulverten Niederschlag mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in Wasser und scheidet nach Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul mittelst Schwefelwasserstoff durch Kochen im Kohlensäurestrom die Titansäure ab, so enthält das Filtrat davon nur noch Eisen und Mangan. Die Trennung beider verursacht aber einige Schwierigkeiten, denn da das Eisen manchmal das Mangan um das 50- ja 100-fache überwiegt (z. B. 10 pCt. Fe_2O_3 und 0.1—0.2 pCt. MnO_2), versagen zuweilen die üblichen Trennungsmethoden vollständig. Benutzt man jedoch die Fällbarkeit des Mangans in saurer Lösung durch Persulfate²⁾, so lassen sich verhältnissmässig leicht genaue Zahlen für Mangan erhalten. Zu diesem Zweck setzt man zu dem noch heissen Filtrat von der Titansäure, welches mehrere hundert cem betragen

¹⁾ Vergl. hierzu: Jannasch, Pract. Leitfaden der Gewichtsanalyse, Seite 214—215 u. 217—218.

²⁾ Vergl. hierzu: M. Dittrich und C. Hassel, diese Berichte 35, 3266—3271 [1902].

kann, etwas verdünnte Schwefelsäure und 10—15 ccm 10-prozentige filtrirte Ammoniumpersulfatlösung und erwärmt unter mehrmaligem Umrühren einige Stunden auf dem siedenden Wasserbade. Dadurch scheidet sich alles Mangan vollständig ab; dasselbe ist jedoch, wie auch schon v. Knorre fand¹⁾, nicht völlig rein; vielmehr haften dem Manganniederschläge stets nicht unerhebliche Mengen Eisen hartnäckig an, welche aber, wie Bestimmungen zeigten, selbst weit weniger als das Mangan betragen. Auf diesen eisenhaltigen Manganniederschlag lassen sich nun die üblichen Trennungsmethoden und auch die neuerdings von Jannasch²⁾ besonders empfohlene Fällung durch Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin, welches das Mangan in Lösung hält, mit bestem Erfolg anwenden. Die hierbei erhaltenen geringen Mengen Eisen werden mit dem aus dem sauren Hauptfiltrat vom Mangan durch Ammoniak gefällten Eisenhydroxyd vereinigt und zusammen bestimmt.

Zur Controlle auf die Brauchbarkeit dieser Methode wurde bei derartig mit Gesteinen ausgeführten Manganbestimmungen stets das Filtrat von der Ammoniakfällung, bezw. die geglühten Eisenoxyd-Thonerde- und Titansäure-Niederschläge auf das Vorhandensein von Mangan geprüft; doch konnte dies nie, auch nur in Spuren, nachgewiesen werden, während andererseits das geglühte Mn_3O_4 sich als rein erwies.

Heidelberg, Laboratorium von Dr. Dittrich.

665. C. A. Bischoff und A. von Hedenström:

Ueber Bernsteinsäure-Phenyl- und -Benzyl-Ester.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. November 1902.)

Bernsteinsäurediphenylester,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$.

Hr. Ssokolow stellte den Ester dar nach F. Rasinski³⁾ mittels Phosphoroxychlorid. Man kann den Ester auch mittels Phosphor-pentoxyd in Xylollösung (Toluol: Bakunin⁴⁾) erhalten. Der reine Ester schmilzt bei 121° (Weselsky 118°⁵⁾, Rasinski 119°, Bakunin 120°). Sdp. 222.5° bei 15 mm Druck (Metallbad). Zur Nitri-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 1149—1162.

²⁾ Vergl. hierzu: F. Rühl, Quantitative Trennungen mit salzsaurem Hydroxylamin. Diss. Heidelberg 1901, Seite 10—11.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 63 [1882].

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 30, II, 358 [1900]. ⁵⁾ Diese Berichte 2, 519 [1869].