Christensen: Beitr. z. Chem. d. Mangans u. d. Fluors. 541

von Phenylhydrazin auf Cyananilin, als von Cyan auf die alkoholische Lösung von Phenylhydrazin entsteht. Es ist eine zweisäurige Base, die mit verdünnter Salzsäure unter gewöhnlichem Drucke die Verbindung:

im Rohre die Zersetzungsprodukte des Oxalyldiphenylhydrazins liefert.

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors;

von

O. T. Christensen.

II. Das Atomgewicht des Fluors und die Anwendung der Manganiddoppelfluoride zur Bestimmung desselben.

A. Historisches.

Die ältesten Untersuchungen, welche der Berechnung des Atomgewichts des Fluors zu Grunde gelegt werden können, rühren von Humphrey Davy¹⁾ her. Ueber die Sättigungscapacität der Flusssäure liegen wohl frühere Untersuchungen vor; diese hatten aber so verschiedene Resultate geliefert, dass sie beinahe keine Bedeutung haben. Sowohl Wenzel²⁾ als Richter³⁾, Klaproth⁴⁾, Dalton⁵⁾ und Thomson hatten die Zusammensetzung des Flussspaths untersucht; das Verfahren dieser Chemiker war gewöhnlich

¹⁾ Phil. Transact. 1814, S. 64.

²⁾ Chem. Unters. des Flussspaths, Dresden 1783.

³⁾ Gegenstände der Chemie 2, 16.

⁴⁾ Beiträge 4, 360–365.

⁵⁾ A new system of chem. philosophy, 2, 2. Abth. (1810.) S. 281.

dasselbe; sie behandelten den gepulverten Flussspath mit Schwefelsäure und das dabei gebildete Calciumsulfat wurde gewogen. Klaproth behandelte das Calciumsulfat mit Natriumcarbonat; das dabei gebildete Calciumcarbonat wurde geglüht, und das Calciumoxyd zuletzt gewogen.

Die Resultate der verschiedenen Forscher stimmten, trotz des gleichartigen Verfahrens, nicht überein; dies rührt sicher daher, dass es mit grosser Schwierigkeit verknüpft ist, grössere Mengen von Flussspath in Calciumsulfat überzuführen, ein Umstand, welcher der Aufmerksamkeit der genannten Forscher nicht entgangen war, daher sie auch gewöhnlich das gebildete Calciumsulfat pulverisirten und die Behandlung mit Schwefelsäure wiederholten. Dessenungeachtet wurde die Ausbeute von Calciumsulfat zu gering.

Scheele hatte bei seinen Untersuchungen gefunden, dass der Flussspath 57% CaO enthielt; Wenzel hatte 56,7% CaO und 10,8% Eisen- und Aluminiumoxyd gefunden; Richter fand 65% CaO; Klaproth 67,75%; Dalton 61,7%, während die Rechnung 71,79% CaO fordert ($F = 19$).

Diese Versuche lieferten demnach kein richtiges Resultat; ein solches wurde dagegen beinahe von Davy erlangt. Er behandelte einen sehr reinen und weissen Flussspath aus Derbyshire mit reiner Schwefelsäure und erhitzte das dabei gebildete Calciumsulfat bei jeder Operation zum Glühen.

100 Grains Flusssp. liefert bei der 1. Operation 159,4 Grains Calciumsulfat,					
diese wurden bei der	2.	„	um	6,9	„ vermehrt,
„ „ „ „ „	3.	„	„	4,2	„ „
„ „ „ „ „	4.	„	„	1,9	„ „
„ „ „ „ „	5.	„	„	1,6	„ „
„ „ „ „ „	6.	„	„	0,9	„ „
„ „ „ „ „	7.	„	„	0,3	„ „
„ „ „ „ „	8.	„	„	0,0	„ „
Zusammen 175,2 Grains CaSO_4 .					

Aus diesem Resultat ergibt sich, dass der Flussspath 72,14% CaO liefert; wird das Atomgewicht des Fluors nach dem Versuche Davy's berechnet, indem man mit $O = 16$ und übrigens mit den von Meyer und Seubert angegebenen

Zahlen rechnet, findet man $F = 18,82$; für $H = 1$ wird $F = 18,78$.

In Meyer's und Seubert's bekannter Arbeit: „Die Atomgewichte der Elemente“ ist zur Berechnung von Davy's Analyse das Resultat angewandt, welches in der deutschen und französischen Uebersetzung seiner „Elements of the chem. philosophy“ angegeben worden ist, und welches auch in Louyet's Abhandlung über das Atomgewicht des Fluors sich findet, infolge dessen Davy aus 100 Thln. Flussspath 174,2 Thln. Calciumsulfat erhalten haben sollte; daraus berechnet sich, wie Meyer und Seubert angeben, $F = 19,04$ ($O = 16$) oder 19,00 ($H = 1$).

Die Originalausgabe des genannten Davy'schen Werkes habe ich nicht zur Verfügung gehabt und vermag daher nicht zu constatiren, ob das letztgenannte Resultat sich darin findet; die Originalabhandlung Davy's in Philosophical Transactions 1814, S. 64 enthält aber die von mir oben referirte Analyse, aus welcher hervorgeht, dass Davy aus 100 Thln. Flussspath 175,2 Thle. $CaSO_4$ erhalten hat, so wie auch Berzelius immer diese Zahl citirt, sowohl in der schwedischen als in der deutschen Ausgabe seiner Abhandlung über die Sättigungscapacität der Flusssäure. Wahrscheinlich rührt die Zahl 174,2 von einem Schreib- oder Druckfehler her, obwohl sie für das Atomgewicht des Fluors ein richtiges Resultat liefert.¹⁾

Auch auf andere Weise hat Davy die Bestimmung der Sättigungscapacität der Flusssäure versucht, jedoch mit weniger Erfolg; so z. B. durch Untersuchung der Zusammensetzung des Fluorkaliums, entweder synthetisch oder durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure und Wägung des gebildeten Kaliumsulfats, ferner durch Umwandlung von Natriumhydroxyd in Fluornatrium vermittelt Flusssäure oder durch Neutralisation einer Ammoniaklösung von bestimmter Concentration mit Flusssäure.

Von Berzelius²⁾ liegen mehrere Versuche zur Be-

¹⁾ Später habe ich gefunden, dass Davy's Analyse in George F. Becher's: Atomie Weight determinations richtig wiedergegeben ist.

²⁾ Afh. i Fys. Kemi og Min. 4, 243.

stimmung der Sättigungscapacität der Flusssäure vor. Im Jahre 1815 hatte er aus 100 Thln. Flussspath von Norbergs Eisengruben 173 Thle. Calciumsulfat erhalten, welches eine röthliche Farbe hatte, indem es eine Spur von Eisenoxyd enthielt; dies Resultat lieferte für Fluor das Atomgewicht 19,32; es ist aber des Eisengehalts des Flussspaths wegen ohne Bedeutung. Da es indessen Berzelius daran gelegen war, die Sättigungscapacität der Flusssäure sicher festzustellen, um die Untersuchung der Kieselsäure auf festen Boden zu stellen, nahm er neue Bestimmungen vor, und da er befürchtete, dass der Flussspath immer eine geringe Menge Kieselsäure enthalten sollte, machte er seine ersten Versuche mit Fluorsilber und Fluorbarium.¹⁾ Das Fluorsilber, aus Silbercarbonat und Flusssäure dargestellt, wurde, bis es bei Glühhitze geschmolzen war, erhitzt; dabei trat partielle Zersetzung ein, indem sich wasserhaltige Flusssäure und Sauerstoff entwickelte und metallisches Silber sich abschied.

Eine gewogene Menge der so gebildeten Mischung von Silber und Fluorsilber wurde mit Wasser behandelt und das ungelöste Silber gewogen; darauf wurde die Lösung mit Chlorammonium gefällt und das Chlorsilber gewogen; aus diesen Daten wurde die Sättigungscapacität der Flusssäure berechnet:

4,751 Grm. AgF lieferten 5,349 Grm. geschmolzenes AgCl.

9,546 „ AgF „ 10,7465 „ „ AgCl.

Die zwei Resultate stimmen sehr gut überein und geben (für Ag = 107,93 und O = 16) F = 19,44.

Der Versuch mit Bariumfluorid lieferte folgendes Resultat:

6 Grm. geglühtes Bariumfluorid wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und gaben 7,968 Grm. BaSO₄, woraus F = 19,22 abgeleitet wird. Dies Resultat ist demnach etwas niedriger als das aus dem Versuche mit Fluorsilber abgeleitete.

Berzelius stellte die folgenden Versuche mit Fluorcalcium an. Ein ausgezeichnet reiner und durchsichtiger Krystall von Flussspath wurde fein zerrieben und geschlemmt:

¹⁾ Ath. i Fys. Kemi og Min. 5, 447 u. f. 1818.

10 Grm. wurden beinahe bis zum Glühen erhitzt, wodurch kein Verlust erlitten wurde, ebenso wenig wie beim Erhitzen mit Kohlen; nach Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen des Calciumsulfats gewann Berzelius 17,363 Grm. CaSO_4 , welches bei weiterer Behandlung mit Schwefelsäure sein Gewicht nicht änderte.

Aus diesem Versuche berechnet sich $F = 19,168$. In einem anderen Versuch lieferten 10 Grm. desselben Flusspaths 17,368 Grm. CaSO_4 oder $F = 19,165$.

Bei Gelegenheit dieser Versuche bemerkt Berzelius, dass sämmtliche Fehler in der Operationsmethode sowie fremde Beimischungen des Flusspaths eine geringere Ausbeute von Calciumsulfat und demnach ein höheres Atomgewicht des Fluors liefern würden, und dass kein anderer Umstand als die Anwendung einer unreinen Säure das Gewicht des Calciumsulfats vergrössern konnte. Das bei diesen Versuchen gewonnene Resultat würde daher wahrscheinlich zuverlässiger als die vorhergehenden sein, zumal da der angewandte Flusspath scheinbar kieselfrei war, indem er nicht von kalter concentrirter Schwefelsäure zersetzt wurde.

Da Berzelius jedoch später fand¹⁾, dass bei den Analysen einiger Doppelfluoride immer mehr Flusssäure als berechnet gefunden wurde, nahm er wieder die Untersuchungen auf. Derselbe Flusspath wurde wieder angewandt, lieferte aber dasselbe Resultat; doch zeigte es sich bei genauerer Untersuchung, dass er 0,15% Calciumphosphat enthielt, welches mit etwas Manganphosphat vermischt war. Der Flusspath enthielt demnach nur 99,5% CaF_2 und das gebildete Calciumsulfat nur 17,313 Grm. CaSO_4 .

Berzelius bereitete daher eine sehr reine Flusssäure aus diesem Flusspath, und behandelte sie mit reinem Calciumcarbonat, so dass die Säure nicht gesättigt wurde; das dabei gebildete Fluorcalcium wurde ausgewaschen, mit concentrirter Salzsäure behandelt und wieder gewaschen, bis die letzte Spur löslicher Stoffe entfernt war.

100 Thle. von diesem Fluorcalcium lieferten nach Behandeln mit Schwefelsäure und Glühen des Calciumsulfats 174,9, 175 und 175,12 Thle. CaSO_4 . Aus der Zahl 175 berechnet sich $F = 18,87$.

¹⁾ Ann. Phys. 1, 37 (1824).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 35.

Bei Gelegenheit dieses Versuchsergebnisses bemerkt Berzelius, dass man vielleicht einwenden könnte, dass die für die Flusssäure gefundene Zahl (267,59) kein Multiplum der Atomzahl des Wasserstoffs (6,25) sei; man müsse jedoch nicht, weil das Atomgewicht des Sauerstoffs ein Multiplum des Atomgewichts des Wasserstoffs war, schliessen, dass dies auch für die Atomgewichte der übrigen Grundstoffe bewiesen war. Das Atomgewicht des Wasserstoffs war so gering, dass ein Beobachtungsfehler grösser als diese Zahl werden könnte, und eine genauere Prüfung, als früher angewandt worden war, würde nöthig sein, um die genannte Vermuthung zu bestätigen. Bisher waren keine physischen Verhältnisse bekannt, welche ein solches Multiplumverhältniss zu einem Naturbedürfniss machten, und wenn dies nicht der Fall war, musste es wohl gestattet sein, das Ganze als eine blose Vermuthung zu betrachten.

Während Berzelius, wie diese von ihm herrührenden Bemerkungen zeigen, sich nicht von Prout's Hypothese beeinflussen liess, ist dies mit dem nächsten Forscher, welcher das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen suchte, nicht ganz der Fall. Louyet¹⁾ hat zu seinen Versuchen Flussspath aus Derbyshire angewandt.

1 Grm. von diesem lieferte ihm 1,735, 1,736 und 1,735 Grm. CaSO_4 ; die Mittelzahl 1,7353 giebt $F = 19,20$.

Versuche mit künstlich dargestelltem Fluorcalcium (aus Doppelspath und reiner Flusssäure) lieferten dasselbe Resultat:

1 Grm. CaF_2 lieferte 1,737, 1,734 und 1,735 Grm. CaSO_4 : $F = 19,20$.

Dieser Uebereinstimmung wegen betrachtete Louyet die gefundene Atomzahl als richtig. Er fand indessen, dass es mit Schwierigkeit verbunden war, eine völlige Zersetzung des Flussspaths durch Schwefelsäure zu erzielen; zugleich wurde die gefundene Zahl ihm zweifelhaft, weil es kein Multiplum der Atomzahl des Wasserstoffs nach ganzen Zahlen war; gewiss waren auch die Atomzahlen des Chlors, Broms und Jods auch nicht Multipla der Atomzahl des

¹⁾ Ann. Chim. [3] 25, 291 (1849).

Wasserstoffs, aber das Fluor schien Louyet dem Sauerstoff so nahe zu stehen, dass seine Atomzahl wahrscheinlich wie die des Sauerstoffs ein Multiplum der Atomzahl des Wasserstoffs sein müsste. Er nahm daher wieder die Untersuchungen auf.

Die ersten Versuche wurden mit Fluornatrium ausgeführt, weil dieses Salz sich leicht rein darstellen lässt, wenig hygroskopisch ist und vollständig von Schwefelsäure zersetzt wird; die Versuche zeigten, dass die Ausbeute von Natriumsulfat höher war, als es sein sollte, wenn die früher gefundenen Atomgewichte richtig wären, obschon unvermeidliche Verluste erlitten worden waren.

1 Grm. Fluornatrium lieferte 1,686, 1,683 und 1,685 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend $F = 19,136$.

Louyet wiederholte daher seine Versuche mit Fluorcalcium; er bezweifelte nicht, dass das früher angewandte Präparat rein war, wahrscheinlich war aber die Zersetzung durch Schwefelsäure nicht vollständig gewesen. Um vollständige Zersetzung zu erlangen, entfernte Louyet das gewogene Calciumsulfat aus dem Tiegel, pulverisirte es sorgfältig, wog einen Theil des Pulvers ab und behandelte diesen mit Schwefelsäure; aus der dabei erzielten Gewichtszunahme berechnete er die Zunahme auf die ganze Menge Calciumsulfat und dachte dabei ein genaues Resultat zu erlangen. Gewöhnlich arbeitete er nur mit 1 Grm. Fluorcalcium; übrigens bemerkt er, dass man auch direct ein gutes Resultat erzielen kann, wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln berücksichtigt; man muss dann das Fluorid langsam und bei niederer Temperatur mit Schwefelsäure mittelst eines Platinspatels umrühren, bis das Salz völlig gelöst worden ist. Die dabei gebildete klare Flüssigkeit wird nach und nach erhitzt, im Anfang sehr schwach, später zum Rothglühen; man erhält dabei einen Rest, welcher bei weiterem Behandeln mit Schwefelsäure sein Gewicht nicht ändert.

1 Grm. Flussspath lieferte 1,742, 1,744, 1,745, 1,744, 1,7435 und 1,7435 Grm. CaSO_4 , welches durchschnittlich $F = 19,028$ giebt.

Nach der Angabe Louyet's arbeitet man nicht so leicht mit künstlich dargestelltem Fluorcalcium, da dies sich nicht

klar in Schwefelsäure löst, und da die Fluorwasserstoffentwicklung heftiger ist, und man dabei Verlusten nicht entgehen kann.

1 Grm. künstlich dargestelltes Fluorcalcium lieferte 1,741, 1,741 und 1,743 Grm. CaSO_4 , woraus sich $F = 19,056$ berechnet.

Auch mit anderen Fluoriden hat Louyet gearbeitet. Fluorbarium lies sich nicht direct in Baryumsulfat umwandeln, da die Zersetzung mangelhaft war.

Louyet löste daher reines Fluorbaryum in kochender, verdünnter Salpetersäure auf und fällte die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure; das gebildete Baryumsulfat wurde geglüht und dem geglühten Niederschlag wurde der Eindampfungsrest des Filtrats hinzugefügt.

1 Grm. Fluorbaryum lieferte 1,332, 1,331 und 1,330 Grm. BaSO_4 , während Louyet bei directer Zersetzung mit Schwefelsäure nur 1,289 und 1,288 Grm. BaSO_4 erhalten hatte. Aus dem richtigen Resultate berechnet sich $F = 19,024$.

Obleich diese Zahl völlig mit dem übereinstimmt, welche Louyet mit reinem, natürlichem Flussspath erzielt hatte, wagte Louyet doch nicht das Atomgewicht des Fluors auf diesen Versuch zu stellen, da das Fluorbaryum gewisse Aenderungen in seiner Zusammensetzung darbieten kann, indem ein saures Salz gebildet wird, dessen Fluorwasserstoff zuerst bei 200^0 — 300^0 ausgetrieben wird.

Auch Fluorblei wurde zu ähnlichen Versuchen angewandt: Louyet löste 5 Grm. Fluorblei in Salpetersäure; die Lösung wurde mit Schwefelsäure getällt und übrigens wie das Barytsalz behandelt; er erhielt dabei 6,179, 6,178 und 6,178 Grm. PbSO_4 , welches $F = 19,136$ entspricht.

Die meisten Versuche Louyet's haben demnach dargethan, dass das Atomgewicht des Fluors ziemlich nahe 19,0 ist.

In seiner bekannten Abhandlung: „Mémoires sur les equivalents des corps simples“ erwähnt Dumas¹⁾ auch das Atomgewicht des Fluors und findet bei eignem Versuche $F = 19,0$.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 55, 169—171.

Auch Dumas geht anfänglich vom Fluorcalcium aus und zersetzt dies durch Schwefelsäure, erkennt aber die damit verbundenen Schwierigkeiten; man muss das Salz sehr fein pulverisiren, mit Flusssäure waschen, trocknen, und danach mit halbverdünnter Schwefelsäure unter Erhitzen 15—20 Stunden behandeln; man dampft bis zur Trockne ein und glüht; diese Behandlung wird 4—5 Mal wiederholt, bis man constantes Gewicht erzielt hat.

0,495 Grm. CaF_2 lieferten 0,864 Grm. CaSO_4 , entspr. $F=18,976$.

Versuche mit Kalium- und Natriumfluorid boten besondere Schwierigkeiten dar, indem die bei der Zersetzung gebildeten Sulfate sich über den Rand der Schale hinauf zogen, es gelang jedoch Dumas, diese Schwierigkeit zu beseitigen, indem er zwei Diaphragmen von Platindrahtnetz in dem Tiegel anbrachte.

0,777 Grm. geschmolzenes NaF lieferten 1,312 Grm. Na_2SO_4 , $F=19,04$.

1,737 Grm. geschmolzenes NaF lieferten 2,930 Grm. Na_2SO_4 , $F=19,09$.

1,483 Grm. geschmolzenes KF lieferten 2,225 Grm. K_2SO_4 , $F=18,96$.

1,309 Grm. geschmolzenes KF lieferten 1,961 Grm. K_2SO_4 , $F=19,05$.

Endlich hat auch de Luca¹⁾ das Atomgewicht des Fluors bestimmt, indem er, ebenso wie die früheren Forscher auf diesem Gebiete, einen sehr reinen Flussspath aus Toscana in Calciumsulfat überführte; das Calciumsulfat wurde immer fein zerrieben und wiederholt mit Schwefelsäure behandelt. Die Einwirkung dauerte einen Monat und Louyet musste für den Eindampfungsrest der Schwefelsäure eine Correction anbringen, welche nicht ganz unbedeutend war, indem sie 1 Milligramm. per Cubikcentimeter betrug.

0,9305 Grm. CaF_2 lieferten 1,630 Grm. CaSO_4 , woraus sich $F=18,83$ berechnet.

0,8360 Grm. CaF_2 lieferten 1,459 Grm. CaSO_4 , woraus sich $F=18,98$ berechnet.

0,5020 Grm. CaF_2 lieferten 0,8755 Grm. CaSO_4 , woraus sich $F=19,00$ berechnet.

0,3985 Grm. CaF_2 lieferten 0,6945 Grm. CaSO_4 , woraus sich $F=19,04$ berechnet.

¹⁾ Compt. rend. 51, 299 (1862).

Ausserdem hat Fremy das Atomgewicht des Fluors aus einigen Versuchen berechnet, welche jedoch nicht ausschliesslich in dieser Absicht ausgeführt worden waren. Die Resultate waren ziemlich variabel.

B. Eigene Versuche.

Die oben berichteten Versuchsergebnisse früherer Experimentatoren zeigen, dass das Atomgewicht des Fluors nicht zu den mit besonderer Genauigkeit bestimmten gehört, namentlich wenn man die Bestimmungen mit denen anderer Atomgewichte vergleicht; während ein grosser Theil der älteren Versuche Resultate lieferte, welche höher als 19 waren, besonders weil die angewandten Verbindungen nicht völlig rein waren, sehen wir merkwürdiger Weise, dass der älteste Versuch Humphrey Davy's so gut wie vollständig mit dem Versuche von Berzelius übereinstimmt, welchen der letztgenannte schliesslich als den entscheidenden betrachtete, und welcher das Resultat $F=18,82$ und $F=18,87$ lieferte. Die übrigen Versuche von Berzelius hatten immer Resultate geliefert, welche höher als 19 waren. Alle späteren Untersuchungen, von Louyet's letzten bis de Luca's, deuten darauf, dass das Atomgewicht des Fluors sehr nahe 19,0 ist.

Indessen sind die Versuche immer mit ziemlich geringen Substanzmengen ausgeführt worden, indem gewöhnlich nur 1 Grm. und bisweilen weniger angewandt worden ist; dabei sind sämmtliche spätere Untersuchungen nach einem einzigen Princip ausgeführt worden: die Zersetzung der Fluoride durch Schwefelsäure.

Es schien mir daher wünschenswerth, das Atomgewicht des Fluors auf anderem Wege zu bestimmen, da ja auch das Resultat, welches Berzelius seiner Zeit durch Umbildung von Fluorsilber in Chlorsilber erhalten hatte, ziemlich bedeutend von allen späteren Versuchen differirte, indem das Atomgewicht 19,4 gefunden worden war.

Die von mir untersuchten und dargestellten Manganid-doppelfluoride mussten zu einer solchen Bestimmung ver-

wendbar sein, indem man durch Bestimmung des der wirksamen Fluormenge entsprechenden Jods eine zuverlässige Grundlage für die Bestimmung des genannten Atomgewichts haben konnte, vorausgesetzt, dass die Atomgewichte der übrigen in der Verbindung enthaltenen Elemente mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt worden waren.

Von den erwähnten Doppelfluoriden erhält man am leichtesten das Manganidfluorammonium in reinem Zustand; diese Verbindung bietet auch den Vortheil dar, dass die einzelnen Substanzen, aus welchen sie dargestellt wird, am leichtesten in reinem Zustand zu Wege gebracht werden können, und dass sie wasserfrei ist.

Das Atomgewicht des Stickstoffs ist mit Genauigkeit bestimmt worden, und das Atomgewicht des Mangans ist auch jetzt nach den Untersuchungen von Dewar und Scott¹⁾ genau bestimmt, welche Silberpermanganat als Grundlage für die Bestimmung angewandt haben, sowie auch nach Marignac's²⁾ Untersuchungen, welche die Resultate Dewar's und Scott's bestätigt haben.

Das Princip der Methode, welche zur Bestimmung des Atomgewichts des Fluors mit Hülfe von Manganidfluorammonium angewandt werden sollte, musste folgendes sein: Bestimmung des wirksamen Fluors durch das dabei freigemachte Jod, welches wieder durch Wägungstitriren mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt wird.

Das zur Darstellung des Manganidfluorammoniums angewandte Manganoxyd wurde aus reinem schwefelsaurem Manganoxydul dargestellt; dieses Salz wurde zur weiteren Reinigung zum Theil mit kohlensaurem Natron gefällt; der Rest der Lösung wurde dann mit dem ausgewaschenen Mangancarbonat digerirt, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt; nachdem dieser durch Kochen entfernt worden war, wurde klar filtrirte reine Lösung von Mangansulfat mit einer Lösung von Oxalsäure gefällt. Das gefällte Oxalat wurde sorgfältig ausgewaschen, bis es völlig schwefel-

¹⁾ Chem. news (2 march). 1883.

²⁾ Z. anal. Ch. 23, 123, (1884).

säurefrei war, und nach Auswaschen mit Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das trockne Salz wurde nach und nach in kleinen Portionen geglüht, und das dabei gebildete Manganoxyduloxyd danach beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zersetzt; die dabei gebildete Lösung von Manganonitrat, nach Eindampfen bis 200° — 210° erhitzt, lieferte Mangansuperoxyd, welches beim Glühen im Sauerstoffstrome eines Manganoxyd lieferte, welches völlig von anderen Metallen befreit worden war.

Die zur Darstellung des Manganidfluorammoniums angewandte Flusssäure wurde bei den ersten Versuchen, welche ich angestellt habe, aus der reinsten käuflichen Flusssäure dargestellt, indem diese, um fluorsiliciumfrei zu werden, umdestillirt wurde; das erste Viertel des Destillats wurde als fluorsiliciumhaltig nicht angewandt; auf diese Weise giebt Berzelius an, hinlänglich reine Flusssäure erhalten zu haben. Wie ich später zeigen werde, bemerkte ich jedoch, dass die auf solche Weise dargestellte, vermeintlich reine Flusssäure dessen ungeachtet eine geringe Menge Fluorsilicium enthielt, welche das daraus dargestellte Manganidfluorammonium verunreinigt, indem dieses Salz Fluorsiliciumammonium enthält; dabei wird die Atomgewichtsbestimmung zu hoch ausfallen.

Um eine völlig reine Flusssäure zu bereiten, wurde daher die reinste Flusssäure (von Kahlbaum) theilweise mit Fluorkalium gefällt, indem ein wenig Kaliumcarbonat hinzugefügt wurde; wenn das gebildete Fluorsiliciumkalium sich zu Boden gesetzt hatte, wurde die klare Flüssigkeit durch ein Filter decantirt; zum Filtrat fügte ich eine Lösung von Kaliumpermanganat, bis diese nicht mehr entfärbt wurde; hierauf wurde die Flusssäure im Platinapparat umdestillirt und dabei die Temperatur ziemlich niedrig gehalten.

Auf diese Weise dargestellt, wird die Flusssäure ganz rein und giebt keine Reaction beim Stehen mit einer Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid, welches von Jörgensen als sehr empfindliches Reagens auf Fluorsilicium in Flusssäure empfohlen wird.

Das reine Manganoxyd wurde dann in der so bereiteten reinen Flusssäure gelöst, und die gebildete Lösung mit einer

concentrirten Lösung von völlig reinem Fluorammonium vermischt.

Hier tritt aber wieder ein Umstand ein, welcher, trotz der Reinheit der angewandten Substanzen, dazu beitragen kann, dass das Manganidfluorammonium nicht völlig rein wird. Wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung von Manganidfluorid in eine gesättigte Lösung von Fluorammonium giesst, so bildet sich nämlich ein Produkt, welches bei der Atomgewichtsbestimmung ein abweichendes Resultat liefert; dies rührt davon her, dass der Niederschlag ein wenig Fluorammonium mit sich reisst, oder vielleicht macht sich unter diesen Umständen ein Streben danach geltend, ein Salz mit $6\text{NH}_4\text{F}$ zu bilden. Wenn man dagegen umgekehrt verfährt, indem man eine halbgesättigte Lösung von Fluorammonium in die etwas verdünnte Lösung von Manganoxyd in Flusssäure fliessen lässt, bildet sich bei fortgesetztem Umrühren ein deutlich krystallinischer Niederschlag von Manganidfluorammonium, welches am reinsten wird, wenn man nicht mehr Fluorammonium, als zur Fällung nöthig, anwendet, dergestalt, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch eine dunkelbraune Farbe besitzt.

Man lässt den Niederschlag völlig absetzen, decantirt die obenstehende Flüssigkeit und bringt das Manganidfluorammonium in ein Filter von feinem Platindrahtnetz, welches in einem Guttaperchatrichter angebracht ist; der Niederschlag wird wiederholt mit einer Mischung von verdünnter, fluorsiliciumfreier Flusssäure und Wasser gewaschen; dadurch erleidet man einen unvermeidlichen Verlust, da das Salz in der Waschflüssigkeit löslich ist, doch desto weniger, je mehr grosskrystallinisch es ist. Nach dem Anwaschen wird das Manganidfluorammonium auf Platinblech ausgebreitet und an der Luft getrocknet, indem man es gegen das Licht zum Theil schützt; von Zeit zu Zeit wird es über der Platinunterlage zerstreut und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet dann ein unter dem Mikroskope völlig gleichartiges, krystallinisches Pulver von schöner rother Farbe.

Zur Bestimmung des dem wirksamen Fluor entsprechenden Jods bereitet man eine Lösung von unterschwefligsaurem

Natron, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, welche ca. 25 Grm. dieses Salz pro Liter enthält; die Stärke der Lösung wird jedesmal, wenn sie benutzt wird, gegenüber einer gegebenen Menge reinen doppeltumsublimirten Jods bestimmt. Um jedem Fehler beim Messen der Flüssigkeiten zu entgehen wurden die Lösungen gewogen.

Indem ich jetzt die Resultate der Atomgewichtsbestimmungen nach dieser Methode mittheile, werde ich zuerst mehrere Bestimmungen erwähnen, welche wegen der früher erwähnten Mängel der Darstellungsmethode des Salzes ein ungenaues Resultat lieferten. Dabei zeigt sich, dass die Methode selbst genau ist und gleichartige Resultate liefert, wenn dasselbe Präparat angewandt wird; zugleich geht daraus hervor, dass der Fehler von den von mir angegebenen Ursachen herrührt.

1. Versuche, welche wegen verschiedener Ursachen ein unrichtiges Resultat geliefert haben.

Versuch I. Das zu diesem Versuche angewandte Manganidfluorammonium wurde mit Anwendung einer nicht völlig fluorsiliciumfreien Flusssäure dargestellt, indem die flusssaure Lösung des Manganoxys in eine concentrirte Lösung von Fluorammonium abfiltrirt wurde.

2,467 Grm. wurden in eine Mischung von jodsäurefreiem Jodkalium und Salzsäure gebracht; nachdem das Ganze gewogen war, wurde eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung hinzugefügt; darauf wurden die gesammten Lösungen gewogen. Die Differenz zwischen den Wägungen zeigte, dass 122,09 Grm. der erwähnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron verbraucht waren. Diese 122,09 Grm. entsprachen nach einer gleichzeitig vorgenommenen Bestimmung 1.666772 Grm. Jod.

Rechnet man mit den von L. Meyer und Seubert berechneten Atomzahlen: N=14,01 und J=126,54 (für H=1) sammt mit Mn=55, so hat man:

$$\begin{aligned} \frac{4\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{Mn}_2\text{F}_6}{\text{J}_2} &= \frac{182,04 + 10x}{253,08} = \frac{2,467}{1.666772} ; \\ x &= \frac{253,08 \cdot 2,467}{16,66772} \div 18,204 \\ &= 19,254 = \text{F}. \end{aligned}$$

Versuch II. Das Manganidfluorammonium war mit Anwendung von fast reiner, aber doch nicht ganz fluorsiliciumfreier Flusssäure dargestellt; die flusssäure Lösung des Manganoxyds wurde auch hier in eine concentrirte Fluorammoniumlösung abfiltrirt, und die Behandlung war ganz wie früher angegeben. Das Salz lag jedoch längere Zeit an der Luft zum Trocknen, welcher Umstand auch die Zusammensetzung beeinträchtigen kann, wenn das Licht nicht völlig ausgeschlossen ist.

6,9668 Grm. Manganidfluorammonium wurden, wie früher angegeben, behandelt und brauchten 360,80 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 4,712137 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich wie oben: $x = 19,213 = F$.

Dass die gefundene Zahl etwas niedriger als die in Versuch I gefundene ist, rührt sicher davon her, dass das Manganidfluorammonium weniger Fluorsiliciumammonium enthielt.

Versuch III. Dasselbe Präparat wie in Versuch II wurde angewandt.

5,754 Grm., wie früher behandelt, brauchten 275,80 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 3,88932 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $x = 19,238 = F$.

Mit demselben Präparat giebt demnach die Methode gute Resultate.

Versuch IV. Das Manganidfluorammonium wurde hier mit einer Flusssäure dargestellt, welche fluorsiliciumreich war.

6,3487 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 306,07 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 4,2822 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich wie früher angegeben $x = 19,317$.

Versuch V. Dasselbe Präparat wie in Versuch IV wurde angewandt; nur wurde es längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

5,4510 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 262,10 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 3,67118 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $x = 19,373$.

Die zwei zuletzt erwähnten Versuche zeigen deutlich, dass man mit Anwendung von fluorsiliciumreicher Flusssäure ein höheres Resultat der Atomgewichtsbestimmung erlangt. Der folgende Versuch zeigt indessen, dass man auch höhere Resultate bekommt, wenn man fluorsiliciumfreie Flusssäure anwendet und das Salz mit einer sehr concentrirten Fluor-ammoniumlösung fällt.

Versuch VI. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Manganoxyd in fluorsiliciumfreier Flusssäure wurde beim Zusatz von einer concentrirten Fluorammoniumlösung gefällt. Das Manganidfluorammonium wurde wie gewöhnlich ausgewaschen und getrocknet.

5,3112 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 253,68 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 3,56785 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $x = 19,469$.

Das Resultat ist hier selbst höher als in den früheren Versuchen geworden. Um zu probiren, ob es möglich wäre, das Präparat zu reinigen und dabei ein besseres Resultat zu erlangen, wurde der unverwandte Theil des Salzes in Flusssäure gelöst, und die Lösung mit einer mehr verdünnten Fluorammoniumlösung unter Umrühren gefällt. Der Niederschlag wurde wie gewöhnlich behandelt und hatte nach dem Trocknen ein mehr krystallinisches Aussehen als das ursprüngliche Präparat. Mit diesem gereinigten Salz wurde der folgende Versuch gemacht.

Versuch VII.

2,5340 Grm. des gereinigten Salzes brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 121,72 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 1,71212 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $x = 19,252$.

Man sieht daraus, dass die Reinigung des Salzes ein bedeutend niedrigeres Resultat der Atomgewichtsbestimmung herbeigeführt hat.

In allen den früher erwähnten Versuchen sind indessen deutliche Fehlerquellen verschiedener Natur im Spiele, welche alle die Atomgewichtsbestimmung zu hoch ausfallen lassen, indem die Verunreinigungen des Salzes bewirken, dass weniger

Jod freigemacht wird, als wenn das Salz rein wäre. Der Nenner des gefundenen Verhältnisses wird dadurch zu klein, und das Resultat demnach zu hoch.

Die drei folgenden Versuche sind mit einem viel reinerem Präparat ausgeführt; bei dessen Darstellungen sind umfassende Vorsichtsmassregeln getroffen worden, übereinstimmend mit den früher angeführten. Doch enthielt das Präparat noch eine Spur von Fluorsiliciumammonium.

Versuch VIII. Das zu diesem Versuche angewandte Manganidfluorammonium wurde mit Anwendung von fluor-siliciumfreier Flusssäure, welche reducirende Stoffe nicht enthielt, dargestellt, indem die reine Manganidfluoridlösung mit einer halbgesättigten Lösung von Fluorammonium gefällt wurde; das Salz wurde ohne Zutritt des Lichts erst an der Luft, später über Schwefelsäure getrocknet, und unmittelbar nach dem Trocknen angewandt. Das Salz war schöner krystallinisch als die früheren Produkte, doch enthielt es noch eine geringe Spur von Silicium.

3,6010 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 174,11 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,4434 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $F = 19,094$.

Versuch IX. Dasselbe Produkt wie in Versuch VIII wurde angewandt.

3,9020 Grm. brauchten nach derselben Behandlung 188,70 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entspr. 2,64814 Grm. Jod
 $F = 19,087$.

Versuch X.

4,7770 Grm. Manganidfluorammonium brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 231,35 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welches so schnell wie möglich hinzugefügt wurde, entsprechend 3,24666 Grm. Jod.

$F = 19,033$.

Die drei letztgenannten Versuche zeigen deutlich den Einfluss, welchen die in den früher angewandten Präparaten vorkommenden Verunreinigungen ausgeübt haben. Das in den letzten Versuchen angewandte Präparat enthielt dennoch eine unbedeutende Menge Fluorsilicium; dies wurde in den

558 Christensen: Beiträge zur Chemie des Mangans

folgenden Versuchen völlig vermieden, indem das Manganidfluorammonium mit reiner, verdünnter Flusssäure längere Zeit ausgewaschen wurde; dadurch erleidet man selbstverständlich einen Verlust, indem eine ziemlich grosse Menge des Salzes in Lösung geht; dies kann aber wieder aus dem Filtrate durch Fluorammonium gefällt werden.

Das so bereitete Manganidfluorammonium war ein ausgezeichnet einheitliches, krystallinisches Produkt; die mikroskopische Untersuchung constatirte seine Reinheit.

2. Versuche, welche völlig zuverlässige Resultate geliefert haben.

Versuch XI.

3,1199 Grm. des letztgenannten reinsten Manganidfluorammoniums brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 158,90 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,12748 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $F = 18,91$.

Versuch XII. Dieser Versuch wurde mit einem neuen Präparat ausgeführt.

3,9190 Grm. brauchten nach gewöhnlicher Behandlung 189,63 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,6702 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $F = 18,94$.

Versuch XIII.

3,5005 Grm. desselben Präparats wie im Versuch XII brauchten 169,084 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend 2,38429 Grm. Jod.

Hieraus berechnet sich $F = 18,95$.

Um zu constatiren, dass das in den letzten Versuchen angewandte Präparat so rein als möglich war, wurde ein Theil davon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Flusssäure gelöst, und die Lösung durch Zusatz von halbgesättigter Fluorammoniumlösung gefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Wenn dieses Produkt bei der Atomgewichtsbestimmung dasselbe Resultat wie vor der Reinigung lieferte, so musste das ursprüngliche Salz als rein betrachtet werden.

Versuch XIV.

1,2727 Grm. dieses gereinigten Salzes brauchten 61,54 Grm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entspr. 0,86779 Grm. Jod. Hieraus berechnet sich $F = 18,91$.

Die letzten Produkte müssen demnach als rein betrachtet werden.

Das gesammte Resultat der vier letzten Versuche wird das folgende:

$3,1199 + 3,9190 + 3,5005 + 1,2727 = 11,8121$ Grm. Manganidfluor-
ammonium enthielten eine wirksame Menge Fluor, welche $2,12748 +$
 $2,67020 + 2,38429 + 0,86779$ Grm. $= 8,04976$ Grm. Jod entsprach.

Hieraus berechnet sich:

$$x = \frac{253,08 \cdot 11,8121}{80,4976} \div 18,204 = 37,145 \div 18,204 \\ = 18,941.$$

Für $H = 1$ wird demnach das Atomgewicht des Fluors $F = 18,94$.

Für $O = 16$ findet man $F = 18,99$.

Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass das Atomgewicht des Fluors 19,0 ist, wenn $O = 16$.

In einem folgenden Abschnitt werde ich über das Verhältniss der Manganiddoppelfluoride gegenüber Wärme und Electricität berichten.

In meiner Abhandlung in diesem Journal Bd. 35, S. 57 bis 82 hat sich S. 71 ein Druckfehler eingeschlichen, indem Zeile 11 von unten Manganhyperoxyd anstatt Manganoxyd steht. Da Manganhyperoxyd sich nur sehr wenig in Flusssäure löst, ist dieser Fehler störend und ich berichtige ihn daher hier.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechn. Lehranst.
April 1887.