A. Holt und J. E. Myers finden, dass aus einer Mischung von freier Ortho-, Pyro- und Metasäure bei Zusatz von BaCl_2 zuerst Baryummetaphosphat niederfällt. Aber aus der Arbeit beider Autoren ist nicht klar zu ersehen, auf welche Form der Metasäure sich diese Beobachtung bezieht.

Sofia, Chemisches Institut der Universität.

Eine Reaktion des Mangans, Eisens und Kobalts.

Von

D. Balarew.

Schon Rose hat die Zusammensetzung der schwarzen und braunen Verbindungen, die bei Einwirkung von Ag_2O oder von einer ammoniakalischen Silbersalzlösung auf Mangan-, Kobalt- oder Ferrosalzlösungen entstehen, festgestellt. Die Bildung dieser Salze kann zur Entdeckung kleiner Mengen von Mangan neben Eisen, von Ferro- neben Ferriion und von Kobalt neben Nickel benutzt werden.

Fügt man zu einer Lösung von Mangansalz zuerst einen Tropfen Alkalilauge, dann AgNO_3 und zuletzt einen Überschuss von NH_3 oder von verdünnter Essigsäure hinzu, so bleibt ein in den letztgenannten Lösungsmitteln unlöslicher schwarzer, bezw. gelbbrauner Niederschlag zurück. Eine stark verdünnte Lösung von MnCl_2 (0,2 mg Mn im Liter), die mit AgNO_3 fast gar keine Reaktion auf Cl-Ionen gibt, färbt sich unter den erwähnten Bedingungen noch schwach braun. Dieselbe Reaktion geben auch die Kobalto- und Ferroionen. Schon Fischer (1829) macht auf die grosse Empfindlichkeit der Reaktion für Ferrosalze aufmerksam.

Da die Ferriionen, sowie die Ionen des Ni, Al, Zn, Ti, U und der anderen seltenen Metalle der III. analytischen Gruppe diese Reaktion nicht geben, so kann letztere zur Entdeckung des Mn und Co beim systematischen Gang der qualitativen Analyse der III. Gruppe, wie auch zum Nachweis des Ferroions bei gleichzeitiger Anwesenheit des Ferriions benutzt werden.

Bei Anwendung der Methode zu oben erwähntem Zwecke habe ich festgestellt, dass bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen die Reaktion versagt. Darum empfiehlt sich zum Nachweis des Mangans folgende Arbeitsweise: Einen Teil des gut ausgewaschenen Niederschlags ($\text{Mn}[\text{OH}]_2$, $\text{Fe}[\text{OH}]_2$, $\text{Fe}[\text{OH}]_3$) löst man in HNO_3 , kocht einige Zeit zur vollständigen

Überführung des Fe^{++} in Fe^{+++} , neutralisiert mit NaOH ¹⁾ (nicht mit NH_3), gibt AgNO_3 -Lösung dazu und dann NH_3 oder Essigsäure. Beim Auflösen des zuerst gebildeten Ag_2O in NH_3 ist der noch verbleibende Niederschlag schwarz, bei der Auflösung in Essigsäure hat derselbe Niederschlag gelbe, bezw. hellbraune Farbe.

Falls der zu untersuchende Niederschlag von Mn- und Fe-Hydroxyd zu klein ist, tropft man zu der salpetersauren Lösung desselben ein wenig Alkalilauge, teilt die Flüssigkeit in zwei Reagensgläsern und fügt nun zu einer der Proben einen Tropfen AgNO_3 und dann NH_3 hinzu. Bei der Anwesenheit von Mangan erscheint die Flüssigkeit in dem zweiten Reagensgläsern dunkler als in dem ersten (ohne AgNO_3).

Sofia, Chemisches Institut der Universität.

Jodometrische Studien²⁾.

Von

J. M. Kolthoff.

7. Reaktion zwischen Arsentrioxyd und Jod.

Bekanntlich wird As_2O_3 in Bikarbonatlösung durch Jod quantitativ zu As_2O_5 oxydiert nach der Gleichung:

Die Gleichgewichtskonstante K:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]_4 \cdot [\text{H}^+]^2 [\text{J}']^3}{[\text{H}_3\text{AsO}_3] \cdot [\text{J}_3']^2} = 5.5 \times 10^{-2}.$$

(Washburn 1908; 1913³⁾; auch Roebuck 1902; 1905⁴⁾).

Aus dieser Konstante berechnete Washburn, dass bei einer Titration von As_2O_3 mit Jod, welche auf 1⁰/₁₀₀ genau ist, der Wasserstoffexponent p_{H} zwischen 4 und 9 liegen soll. Thiel und Meyer⁵⁾ (1916) haben dies praktisch untersucht. Sie fanden, dass p_{H} am Ende der Titration zwischen 5,8 und 7 wechseln darf. Wenn p_{H} am Ende der Titration kleiner ist als 5,8, erhält man zwar noch gute Resultate, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit dann so gering, dass es lange dauert, bevor man den Endpunkt erreicht hat. Wenn p_{H} kleiner als 4 ist, verläuft die Reaktion nicht mehr quantitativ. Auch die

¹⁾ Das für die Neutralisation gebrauchte NaOH darf nicht in zu grossem Überschuss zugesetzt werden, weil sonst die ammoniakalische Silbernitratlösung selbst eine dunkelbraune Fällung gibt.

²⁾ Auszug aus einer Reihe von Untersuchungen, welche 1919–1920 im Pharm. Weekbl. publiziert sind. Fortsetzung von Seite 353.

³⁾ Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 31 (1908); **35**, 681 (1913); vergl. diese Ztschrft. **55**, 178 (1916).

⁴⁾ Roebuck, Journ. Physic. Chem. **6**, 365 (1902), **9**, 727 (1905).

⁵⁾ Thiel und Meyer, diese Ztschrft. **55**, 177 (1916).