

grösserer Spannung darin sich finden werden, als ein Trimethylen und folglich etwas neues im Gang der Additionsprocesse hier zu erwarten ist. Im anderen Falle, wenn man annehmen wollte, dass die einfachen Bindungen im neuen Allylen mit denen im Trimethylen identisch sind, würde die doppelte Bindung im ersteren noch in viel grösserer Spannung sich befinden als im Aethylen. Obgleich die ersten Versuche zur Darstellung des besprochenen Allylens misslungen sind, habe ich die Hoffnung nicht aufgegeben, dieses Gas zu erhalten und neue Versuche darüber sind jetzt im Gange.

Einige Versuche, welche die Bestimmung der Reactionsfähigkeit des Monochlortrimethylens gegen Wasser bezweckten, haben gezeigt, dass diese Verbindung etwas leichter vom Wasser zersetzt wird als Dichlortrimethylen. Zur Zeit bin ich mit der Auffindung der Bedingungen beschäftigt, unter

welchen die Verbindung $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ isolirt werden kann.

St. Petersburg, den 6. März.

Ueber eine neue quantitative Trennung von Mangan und Zink;

von

Paul Jannasch und J. F. Mac Gregory.

Die im Nachfolgenden beschriebene neue Trennungsmethode von Mangan und Zink beruht auf der leichten und vollständigen Ueberführung des ersteren in unlösliches Manganhypoxxyhydrat durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Flüssigkeit, während dadurch die Zinkverbindungen keinerlei Veränderungen erfahren. Carnot¹⁾ war der erste, welcher die Mangansalze allein durch obiges Reagens fällte und so den Mangangehalt derselben quantitativ bestimmte.

Da der eine von uns schon vor mehr als zwei Jahren zahlreiche Vorversuche hinsichtlich der oxydirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds angestellt und dasselbe erst kürzlich

¹⁾ Fresenius: Z. anal. Ch. (1890) 29, 337.

bei seiner neuen Methode der Bestimmung des Schwefels in anorganischen Sulfiden¹⁾ wiederum als ein ausgezeichnet wirkendes Oxydationsmittel kennen gelernt hatte, so glaubte derselbe nicht länger zögern zu dürfen, eine Reihe von quantitativen Trennungen unter Zuhilfenahme des Wasserstoffsuperoxyds in Angriff zunehmen, als deren erste die gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. Mac Gregory aus Hamilton ausgeführte Trennung von Zink und Mangan hier bereits mitgetheilt werden kann.

Bei unseren ersten Versuchen gingen wir von mit verdünnter Salzsäure (5—10 Ccm.) angesäuerten Lösungen der gemischten Sulfate aus, worauf wir einen mässigen Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak hinzufügten und alsdann die Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmten. Hier waren regelmässig beträchtliche Mengen von Zinkoxyd dem Manganniederschlage beigemischt. In einem besonderen Falle, wo die Manganfällung über vier Stunden auf dem Wasserbade bedeckt gestanden hatte, enthielt das abgeschiedene Mangan 0,0822 Grm. ZnO (angewandt wurden 0,5380 Grm. MnSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}$ und 0,5602 Grm. ZnSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$). Dass mit dem Verjagen von überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade Zinkfällungen verbunden waren, lehrten die von dem Manganniederschlage abfiltrirten Lösungen, welche sich bei dem Eindampfen sehr bald durch Ausscheidung weisser Flocken trübten, die indessen späterhin wieder in Lösung gingen.

Als wir darauf unter den gleichen Fällungsbedingungen nachträglich nur ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzen, fielen die erzielten Resultate bedeutend besser aus, so dass der Manganoxydulgehalt im Mittel um 2,5 % zu hoch gefunden wurde, welche Zahl sich noch durch Auswaschen des Manganniederschlages mit verdünntem Ammoniak um 0,5 % erniedrigen liess. Vollständig zufriedenstellende Werthe erhielten wir aber erst, als wir den Salmiak- und den Ammoniakgehalt der mit Wasserstoffsuperoxyd zu fällenden Flüssigkeit um ein Beträchtliches vermehrten und schliesslich genau nach der fol-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 237 u. 41, 574, sowie eine demnächst in diesem Journ. erscheinende Fortsetzung darüber.

genden Vorschrift arbeiteten. Darnach wird ein Gemenge von ca. 0,5 Grm. Mangansulfat und 0,5 Grm. Zinkvitriol in einer bequemen 600 Ccm. fassenden Berliner Porzellanschale in 75 bis 100 Ccm. Wasser gelöst und diese Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuert, hierauf eine reichliche Menge einer 15—20 procentigen Salmiaklösung (wenigstens 100 Ccm.) hinzugefügt und schliesslich die Flüssigkeit durch Zusatz von 60 bis 100 Ccm. concentrirtem Ammoniak stark alkalisch gemacht, wobei keine bräunliche Färbung von Manganoxhydroxyd erfolgen darf. Die so vorbereitete und mit einer Glasschale bedeckte Lösung wird ohne Verzug mit reinem Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss (50—60 Ccm.)¹⁾ versetzt und dadurch alles Mangan sofort vollständig gefällt. Man beachte hierbei gleichzeitig, dass am Ende der Fällung ein plötzliches Aufschäumen und Spritzen der Flüssigkeit durch freierwerdendes Sauerstoffgas eintritt. Die so erhaltene Fällung erhitzt man hierauf 10—15 Minuten auf einem kochenden Wasserbade, bis sich nach dem Umrühren der Niederschlag gut abgesetzt hat, und sammelt nun denselben auf einem geräumigen Filter. Der dem Porzellan anhaftende Manganoxhydroxydrest wird mittelst einer passend zugestutzten Gänsefeder und unter Anwendung von heissem Wasser und etwas Ammoniak aus der Schale entfernt und endlich der Niederschlag selbst mit kochendem, ammoniakhaltigem Wasser, zum Schluss nur mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein auf dem Platinblech verdampfter Tropfen des Filtrates keine Spur von Rückstand mehr hinterlässt. Der Manganniederschlag kann noch feucht im Platin-, oder im Porzellantiegel verascht und vor der Gebläseflamme bis zur Gewichtsconstanz geglüht werden. Eine Wiederholung der Fällung ist vollkommen überflüssig, auch hat man nicht nöthig eine Lösung des Niederschlages in Salzsäure vorzunehmen, um nachher das Mangan in der Form des Carbonats fällen zu können.²⁾

Für die Bestimmung des Zinks in dem manganfreien Filtrate hat man die Auswahl zwischen zwei Methoden. Nach der einen fällt man die kochend heisse, ammoniakalische Lösung mit Schwefelammonium und filtrirt das ausgeschiedene Zinksulfid nach stundenlanger Erwärmung auf dem Wasserbade ab. Da das Auswaschen des gefällten Zinksulfids nicht ohne grosse Unannehmlichkeiten, wie Trübedurchlaufen und zu langsames Filtriren, ausführbar ist, so hilft man sich besser damit, dass man nur die in dem Becherglase befindliche Flüssigkeit

¹⁾ Hydrogenium peroxydatum puriss. von H. Trommsdorff in Erfurt. Dasselbe muss auch frei von Baryumchlorid sein, weil sich sonst der Fällung Baryumsulfat beimischt.

²⁾ Ob es gleichgültig ist, MnO_2 , oder MnO in Mn_3O_4 durch Glühen überzuführen, oder ob damit kleinere Differenzen wirklich bedingt sind, wollen wir durch einige besondere Versuche klar legen.

durch das Filter giesst und darnach das letztere mit dem ausgewaschenen Niederschlage in das noch geringe Mengen von Zinksulfid enthaltende Becherglas zurückgiebt, um den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen zu lösen, so dass man jetzt die Fällung des Zinks durch Natriumcarbonat bei Gegenwart einer nur geringen Menge von Ammonsalz zu bewerkstelligen im Stande ist. Man beachte, dass ein so gefälltes Zinkcarbonat durch etwas Kieselsäure verunreinigt sein kann. Ein zweiter Weg für die Zinkbestimmung führt ebenso sicher und dabei ungleich rascher zum Ziele. Zu diesem Zwecke verdampft man die Zinklösung in einer grösseren Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne (ein Umrühren ist am Schluss nicht erforderlich), erhitzt die rückständige Salzmasse ungefähr eine Stunde im Luftbade auf 125° — 150° und verjagt dann die Ammonsalze durch stärkeres Erhitzen auf einer Asbestschale über der Gasflamme. Die an den Seitenwänden haftenbleibenden Salzmassen müssen zeitweilig vermittelt eines starken Platindrahtes auf den Boden der Schale herabgestossen werden. Eine Verjagung der Ammonsalze unmittelbar über der Flamme ist aber nicht zulässig, da hierbei Verluste an Zink nicht ausgeschlossen sind. Der nichtflüchtige Rückstand wird nun in heissem Wasser und ein paar Tropfen Salzsäure gelöst, diese Lösung filtrirt und in einer echten Porzellanschale kochend mit Natriumcarbonat gefällt.

Das zu unseren Versuchen verwandte, schön krystallisirte Mangansulfat, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, enthielt nach einigen besonderen Bestimmungen, für sich in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt, durchschnittlich 30,35 % MnO .

Der angewandte Zinkvitriol, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, war chemisch rein, was durch mehrere vollständige Analysen desselben festgestellt worden war.

Resultate der Analysen.

1. 0,5964 Grm. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 0,5798 Grm. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gaben = 0,1955 Grm. Mn_3O_4 = 0,1818 Grm. MnO = 30,48 % und 0,1630 Grm. ZnO = 28,11 %.

2. 0,6314 Grm. Mangansulfat und 0,6248 Grm. Zinkvitriol gaben = 0,2065 Grm. Mn_3O_4 = 0,1921 Grm. MnO = 30,42 % und 0,1771 Grm. ZnO = 28,34 %.

I. Analyse.

	Gefunden:	Berechnet:
MnO	30,48	30,35 %
ZnO	28,11	28,22 „

II. Analyse.

	Gefunden:	Berechnet:
MnO	30,42	30,35 %
ZnO	28,34	28,22 „

Die im Vorhergehenden beschriebene Trennung von Zink und Mangan besitzt mancherlei Vorzüge. Das in kürzester

Zeit gefällte Mangan filtrirt sich so leicht ab und ist so schnell auswaschbar, dass sich nach unserer Methode eine Manganbestimmung neben Zink bequem und genau, ohne Wiederauflösungen u. s. f. in dem Zeitraum von zwei Stunden ausführen lässt. Auch die Wägung des Zinks ist nachträglich mit keinerlei Umständlichkeiten verknüpft. Diese ausgezeichneten Eigenschaften des mit Wasserstoffsuperoxyd gefällten Mangans haben uns bereits zur Vornahme weiterer Trennungen in der mit günstigem Erfolge eingeschlagenen Richtung veranlasst. So sind wir schon jetzt in der Lage anzugeben, dass Mangan und Nickel und wahrscheinlich auch Kobalt in ähnlicher Weise quantitativ trennbar sind, wie Zink und Mangan. Da wir ferner gegenwärtig das Verhalten alkalischer Kaliumcyanurlösungen von Kobalt, Nickel und Mangan gegen Wasserstoffsuperoxyd näher untersuchen, so wollen wir über alle diese möglichen Trennungen von Mangan, Zink, Cobalt und Nickel später im Zusammenhange ausführliche Mittheilungen machen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Zur Kenntniss des dimolekularen Cyanäthyls;

von

P. S. Burns.¹⁾

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Nachdem die Constitution der „dimolekularen Nitrile“ durch E. v. Meyer's Untersuchungen²⁾ festgestellt war, erschien es wichtig, die Kenntniss von dem chemischen Verhalten dieser Körper mehr, als bisher, zu erweitern. Ich habe das leicht zu gewinnende Di-cyanäthyl³⁾, d. i. Imidopropylcyanäthyl: $C_2H_5 \cdot C(NH) \cdot C_2H_4CN$ der Einwirkung von Säurechloriden, resp. von Hydroxylamin unterworfen.

Benzoylchlorid und das Di-cyanäthyl (äquimolekulare Mengen) löst man in absolutem Aether; nach Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Aether verdunstet, der weisse Rückstand mit Wasser behandelt und dann mit Ammoniak neutralisirt. Durch Umkrystallisiren des gefällten Körpers aus

¹⁾ Diese Mittheilung enthält das Ergebniss von Versuchen, welche im Wesentlichen schon vor 2 Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, aber in Folge der veränderten Stellung des Verfassers noch nicht abgeschlossen werden konnten. Derselbe hofft die Arbeit bald weiter zu führen. E. v. M.

²⁾ Dies. Journ. [2] 38, 340; 39, 192.

³⁾ Der Kürze wegen sei diese Bezeichnung gebraucht.