

166. Wilhelm Böttger: Ueber die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

(Eingegangen am 31. März.)

Der Mangel näherer Angaben über die Brauchbarkeit der von W. Gibbs¹⁾ angegebenen Methode, sowie die theilweise sich widersprechenden Urtheile²⁾ über gewisse Einzelheiten und endlich das Misslingen der Analyse in ungeübten Händen haben mich veranlasst, an die Prüfung der Methode heranzutreten. Obwohl nun in dem vor mehreren Monaten erschienenen Leitfaden der quantitativen Analyse von Authenrieth³⁾ die Bedingungen für das Gelingen der Bestimmungen angegeben sind, stehe ich doch nicht an, die Ergebnisse meiner Versuche, deren Veröffentlichung sich aus äusseren Gründen verzögert hat, mitzuthellen. Ich halte dies für angebracht, da in dem erwähnten Werke die Gründe für das einzuschlagende Verfahren nicht angegeben sind.

In dem Lehrbuche der analytischen Chemie von v. Miller und Kiliani⁴⁾ und in der Anleitung von Cl. Zimmermann⁵⁾ sind die entsprechenden »Recepte« so formulirt, dass eine neutrale Lösung eines Mangansalzes mit Ueberschuss einer Lösung von Dinatriumphosphat versetzt und der entstandene Niederschlag von $Mn_3(PO_4)_2$ in einigen Tropfen Salzsäure gelöst werden soll. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt und auf dem Wasserbad erwärmt bis zur Umwandlung des amorph ausfallenden Manganammoniumphosphates in blättrige Krystalle. Die Vorschrift von Autenrieth unterscheidet sich von der Ersteren durch Zugabe eines Ammoniumsalzes und durch Ausgehen von saurer Lösung.

Im Sinne der Gleichgewichtslehre tritt in einem Systeme, abgesehen von Uebersättigungserscheinungen, die Bildung der festen Phase eines Stoffes dann ein, wenn die Concentration des gelösten Stoffes die Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur überschreitet. Erfährt der gelöste Stoff irgend eine Veränderung (Hydratation, Polymerisation, Ionisation u. s. w.), so bezieht sich die Löslichkeit im engeren Sinne auf den unveränderten Antheil. Die »scheinbare« Löslichkeit umfasst daneben noch die Menge des veränderten Stoffes. Bei einer unter den fraglichen Bedingungen umkehrbaren Veränderung ist nun immer die Concentration des betreffenden Stoffes durch das Massenwirkungsgesetz mit denen der Producte der Veränderung durch eine bestimmte Beziehung verknüpft. Man kann daher durch Ver-

¹⁾ Ref.: Zeitschr. für analyt. Chem. 7, 101.

²⁾ Fresenius, Quantitat. Analyse S. 259; Kessler, Zeitschr. für analyt. Chem. 18, 8.

³⁾ Ebenda S. 50. ⁴⁾ S. 115. ⁵⁾ S. 17.

einigung der beiden Beziehungen — der eben erwähnten einerseits und derjenigen zwischen dem unveränderten Antheil und dem festen Stoffe (der wahren Löslichkeit) andererseits — die Definition der Löslichkeit auf diejenige der Concentrationen der Veränderungsproducte zurückführen. Thut man dies speciell für den Fall des elektrolytischen Zerfalles in Ionen, der für analytische Arbeiten fast ausschliesslich, jedenfalls in jedem einzelnen Falle mit in Betracht kommt, so gelangt man zu dem Begriff des Löslichkeitsproductes, welcher besagt, dass das Product der Concentrationen der in Betracht kommenden Ionen eines Stoffes unter gegebenen Bedingungen bei Gegenwart der festen Phase einen bestimmten Werth hat. Der analytische Ausdruck¹⁾ dafür ist:

$$A^m \times B^n = \text{const.},$$

wo A und B die Concentrationen der Ionen, m und n die resp. Anzahl der Verbindungsgewichte der an der Veränderung beteiligten Ionen sind.

Für den vorliegenden Fall, in welchem die Fällung des Mangans als $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ bezweckt wird, kommt es in erster Linie darauf an, Bedingungen herzustellen, dass die Concentrationen der als Fällungsmittel dienenden Ionen (hier PO''' und NH_4') möglichst gross sind, um die Fällung vollständig zu machen.

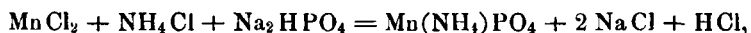
Die Vermehrung der Concentration des NH_4 -Ions vor der Zugabe des Phosphats wird erreicht durch Bildung resp. Zugabe eines Ammoniumsalzes, welches bekanntlich, wie andere normale Salze, weitgehend dissociirt ist. In Folge des Umstandes, dass Lösungen von Ammoniak wenig NH_4 -Ion enthalten, empfiehlt es sich nicht, zur Erreichung des Zweckes eine grössere Menge hinzuzufügen. Dies verbietet sich schon dadurch, dass es dann leicht zur Bildung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ kommt, welches, wenn es etwas leichter löslich als das Phosphat ist, sich in dieses umwandeln müsste. Als nachtheiliger Umstand kommt jedoch die Eigenschaft hinzu, dass $\text{Mn}(\text{OH})_2$ durch Aufnahme von Sauerstoff in $\text{Mn}(\text{OH})_3$ übergeht, welches zu vollständigem Misslingen der Analyse Anlass giebt.

Das sicherste Mittel zur Vermeidung dieses Uebelstandes besteht darin, von vornherein in der neutralen Lösung die 5—10-fache molekulare Menge eines Ammoniumsalzes zu lösen²⁾, die Lösung zum Sieden

¹⁾ Ostwald, Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie, II. Aufl., S. 70; Grundriss der allgemeinen Chemie, III. Aufl., S. 427.

²⁾ Der Vortheil der Anwendung eines Ammoniumsalzes besteht, ausser in der Vermehrung der Concentration des NH_4 -Ions, in der Zurückdrängung der Dissociation des Ammoniaks und damit der Einschränkung der OH' -Ionenconcentration.]

zu erwärmen und einen Ueberschuss von Dinatriumphosphatlösung zuzugeben. Die nach dem Schema:



entstehende Säure, welche die Fällung unvollständig macht, wird durch Ammoniak abgestumpft. Die Erwärmung wird bis zur Umwandlung des amorphen Niederschlags in Krystalle fortgesetzt.

Aus der folgenden Zusammenstellung mehrerer Analysen, die mit Manganammoniumsulfat ausgeführt wurden, ergibt sich, dass die Methode für die gewöhnlichen Zwecke wohl brauchbar ist. Eine Fehlerquelle besteht darin, dass der Niederschlag in Wasser immerhin soweit löslich ist, dass Phosphorsäure im Waschwasser durch Silbernitrat nachgewiesen werden kann. Wie die Analysen 11 und 12 zeigen, macht

No.	Angewandte Mengen in g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Gefundene Menge	pCt.	Bemerkungen
1	0.4449	0.4452	100.1	5 g Ammoniumsulfat, 25 ccm Dinatriumphosphat- lösung ¹⁾ . 10 ccm concentr. Ammoniak wie (1—5), nur 5 ccm ver- dünntes (doppelt normales) Ammoniak.
2	0.4410	0.4401	99.8	
3	0.4355	0.4371	100.3	
4	0.4423	0.4417	99.9	
5	0.4369	0.4383	100.3	
6	0.4394	0.4412	100.4	3.2 g Ammoniumsulfat, 25 ccm Na_2HPO_4 -Lösung, 10 ccm verdünntes Ammoniak.
7	0.4428	0.4432	100.1	
8	0.4358	0.4351	99.8	
9	0.4370	0.4363	99.8	wie (9): 1.6 g Ammoniumsulfat.
10	0.4397	0.4388	99.7	5 g Ammoniumsulfat; (11) mit 10 ccm concentrirtes; (12) 10 ccm verdünntes Am- moniak. Mit heissem Wasser ausge- waschen.
11	0.4362	0.4327	99.2	
12	0.4362	0.4327	99.2	

sich der Fehler beim Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser noch mehr geltend, deshalb ist kaltes und zweckmässig schwach ammoniakalisches Wasser zu diesem Zwecke zu verwenden. Begnügt man sich, um die Menge des Waschwassers einzuschränken, das Auswaschen so lange fortzusetzen, bis kein glühbeständiger Verdampfungsrückstand bleibt, so ist zur vollständigen Entfernung des Ammoniumsalzes das Glühen des Niederschlags zweckmässig in einer Gebläseflamme oder im Hempel'schen Ofen vorzunehmen.

¹⁾ Die Na_2HPO_4 -Lösung war ca. 12-procentig.

Im Verdampfungsrückstande der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung habe ich Mangan durch Schmelzen mit Soda und Salpeter nicht nachweisen können.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass sich die Methode bei zahlreichen Prüfungen in ungeübten Händen längere Zeit hindurch bewährt hat.

Nachschrift.

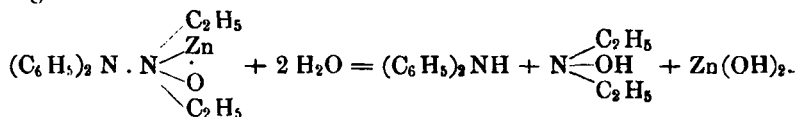
Soeben, nach Absendung der obigen Mittheilung an die Redaction der Berichte, ist mir die Arbeit von J. A. Gooch und Martha Austin (Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 339) zu Gesicht gekommen. Obwohl sich die experimentellen Ergebnisse beider Untersuchungen vollkommen decken und die Bedingungen für die zweckmässigste Gestaltung der Methode ermittelt und dargelegt sind, habe ich dennoch nicht von der Veröffentlichung abgesehen, da mir die Deutung der Verhältnisse in der obigen Weise viel eher den vielfach erprobten Auffassungen der Gegenwart zu entsprechen scheint.

Leipzig, März 1900.

167. Arthur Lachman: Ueber das Diäthylhydroxylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
(Eingeg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich dargethan, dass zwischen Diphenylnitrosamin und Zinkäthyl sich eine äusserst merkwürdige Reaction vollzieht, wenn die genannten Körper unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht werden. Unter colossaler Wärmeentwicklung bildet sich nämlich ein wohldefinirtes Additionsproduct, welches aus gleichen Molekülen der Ausgangsmaterialien zusammengesetzt ist. Dieser neue Körper wird von Wasser ohne Gasentwicklung zersetzt und unterscheidet sich also gleich im Anfang von den Additionsproducten, welche sonst gewöhnlich mit Zinkäthyl gebildet werden. Die Zersetzungsproducte sind auch an sich merkwürdig; es entstehen Zinkhydroxyd, Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin, wodurch sich die Constitution des ursprünglichen Körpers leicht ergibt:



¹⁾ Am. Chem. J. 21, 433 (1899).