

entstehen würden. Von diesem Standpunkte aus halte ich die Bildung der Cholecamphersäure bei der Oxydation der Cholsäure für einen sehr bemerkenswerthen und zu Gunsten der von mir geäußerten Ansichten sprechenden Umstand. Ebenso hat auch die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Oxydation des Cholesterins (diese Berichte X, 83 u. XI, 1941) bejahende Resultate ergeben; so ist z. B. das von mir erhaltene Trioxycholesterin augenscheinlich ein ächtes Camphohomolog des Betulins, und giebt es eben so leicht ein Biacetat wie die letztere Verbindung:

Trioxycholesterin  $(C_5 H_8)_5 O_2, H_2 O$

Betulin  $(C_5 H_8)_7 O_2, H_2 O$

Biacetat des Trioxycholesterins  $(C_5 H_8)_5 O_2, H_2 O + 2 C_2 H_4 O_2 - 2 H_2 O$

Biacetat des Betulins  $(C_5 H_8)_7 O_2, H_2 O + 2 C_2 H_4 O_2 - 2 H_2 O$ .

Auch die Säuren, welche bei der Oxydation des Betulins entstehen, sind den von mir aus Cholesterin erhaltenen Cholestensäuren ähnlich.

St. Petersburg, Forstwirthschaftliches Institut, 8./20. Juli 1879.

### 381. F. Beilstein und L. Jawein: Ueber die directe Trennung des Mangans vom Eisen.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Bestimmung des Mangans im Stahl, Roheisen u. s. w. war man bisher genöthigt, zunächst das Eisen abzuscheiden und dadurch die Manganbestimmungen in sehr unliebsamer Weise zu verzögern. Um eine vorherige Eisenfällung zu umgehen, hat Classen<sup>1)</sup> vor Kurzem vorgeschlagen, das Mangan aus essigsaurer Lösung als Manganoxalat zu fällen. Wir haben uns längere Zeit mit dem gleichen Gegenstande beschäftigt und zwei Trennungsmethoden aufgefunden, von denen die eine sich durch grosse Einfachheit auszeichnet.

I. Erstes Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, dass aus einer Lösung von Mangankaliumcyanür durch Jod schon in der Kälte alles Mangan als braunes Oxyd gefällt wird, während Eisencyankaliumlösungen von Jod nicht gefällt werden.

Um nach diesem Verfahren Mangan von Eisen zu trennen, giesst man die Lösung der beiden Metalle in eine concentrirte, wässrige Cyankaliumlösung. Von letzterer wendet man einen Ueberschuss an. Nach einer halben oder ganzen Stunde hat sich der anfangs entstandene Niederschlag fast ganz gelöst und es bleibt — wenn es nicht an Cyankalium gekehrt hat — nur eine geringe Trübung übrig. In den

<sup>1)</sup> Classen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 175.

zahlreichen von uns unternommenen Versuchen ist es uns nie gelungen, eine völlig klare Lösung zu erhalten. Stets blieb ein geringer Niederschlag zurück, der selbst auf Zusatz grosser Mengen Cyankalium nicht in Lösung ging. (Wir benutzten zu unseren Bestimmungen Lösungen von sublimirtem Eisenchlorid und von Mangansulfat.) Das Ungelöste verhielt sich wie Eisenoxydhydrat; es war frei von Mangan. Man filtrirt, löst den Rückstand in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, versetzt die Lösung mit überschüssigem Cyankalium und fügt die klare Lösung zu der Hauptmenge des Eisens und Mangans. Alle aufgeführten Manipulationen sind in der Kälte vorzunehmen, da man aus den Versuchen von Fittig und Eaton <sup>1)</sup> weiss, dass die Lösung des Doppelsalzes von Mangancyanür und Cyankalium in der Hitze einen Niederschlag ausscheidet. Man trägt nun in die Lösung der Cyanüre so lange festes Jod ein, bis die Lösung braun gefärbt erscheint; durch einige Tropfen Alkali entfernt man schliesslich die geringe Menge des freien Jods. Man überzeugt sich von der völligen Ausscheidung des Mangans dadurch, dass man in eine Probe der abgegossenen oder filtrirten Flüssigkeit Jod einträgt, sehr gelinde erwärmt und dann Kali- oder Natronlauge zusetzt. Die Flüssigkeit muss völlig klar bleiben.

Das gefällte Manganoxyd filtrirt man ab, löst es nach dem Waschen in Salzsäure, fällt kochend heiss (nach Finkener) mit Schwefelammonium und wägt es als Schwefelmangan. Der Versuch, das gefällte Manganoxyd durch Titriren mit Jodlösung zu bestimmen, misslang. In zwei Versuchen mit je 0.1090 g Mangan (als Sulfat) wurde das gefällte Oxyd mit Salzsäure im Bunsen'schen Apparate gekocht und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen. Verbraucht wurden an Natriumhyposulfatlösung Quantitäten, die das eine Mal 96.0 ccm, das andere Mal 55.75 ccm der Normaljodlösung entsprachen oder, auf Manganoxyd berechnet, = 0.0910 Mangan und = 0.0623 Mangan. Augenscheinlich werden durch das Jod aus Mangankaliumcyanür Manganoxye von wechselnder Zusammensetzung gefällt.

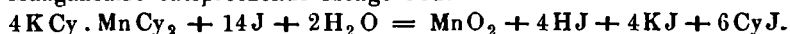
Belege. 1) Wir überzeugten uns zunächst, dass nach obigem Verfahren die Fällung selbst kleiner Mengen Mangan eine vollständige ist. Angewandt 0.0823 g  $Mn_3O_4$  = 0.0593 Mangan, gefunden Schwefelmangan = 0.0597 Mangan.

2) Angewandt 0.1090 Mangan (als Manganchlorid) durch Lösen einer abgewogenen Menge  $Mn_3O_4$  bereitet) und 0.1700 Eisen (als Eisenchlorid), erhalten 0.1738 g Schwefelmangan = 0.1098 g Mangan.

Das einzig Unangenehme an obigem Verfahren ist die grosse Menge Cyankalium, deren man zur Lösung des Niederschlages bedarf. Dadurch wird nämlich auch die zum Fällen des Mangans nöthige Jod-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 145, 157.

menge sehr vergrössert. Theoretisch braucht man nur eine dem Mangansalze entsprechende Menge Jod:



Ausserdem ist aber natürlich alles überschüssige Cyankalium zu zerstören. Wir haben daher verschiedene Versuche angestellt, um die erforderliche Jodmenge möglichst zu verringern, indessen ohne Erfolg. Mineralsäuren sind auszuschliessen, weil sonst das Mangan durch Jod nicht gefällt wird. Durch Essigsäure konnte das freie Cyankalium zerlegt und nachher alles Mangan durch Jod gefällt werden. Dem Niederschlage mischten sich aber Spuren Eisen bei. Dasselbe erfolgte, als wir die Fällung der Cyanüre mit Bromwasser anstatt Jod vornahmen. Wir sind daher schliesslich doch beim Jod stehen geblieben, zumal als wir uns überzeugten, dass man aus den Filtraten durch einfachen Zusatz von roher Salpetersäure fast alles Jod wiedergewinnen kann. Bei einem Versuche, zu dem 37 g Jod verwendet worden waren, erhielten wir 33 g Jod zurück.

Wir bemerken schliesslich, dass man mit einer Eisenoxydlösung und Cyankalium viel schneller eine klare Lösung erhält, als wenn das Eisen als Oxydul in Lösung ist.

II. Zweites Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die von uns entdeckte Thatsache, dass Mangansalze beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und Kaliumchlorat alles Mangan als Mangansuperoxyd ausscheiden.

Die Ausführung des Versuches ist sehr einfach. Man löst das Mangan- und Eisensalz in gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. = 1.35), erhitzt zum Kochen und trägt unter fortwährendem Sieden allmählig Kaliumchlorat in kleinen Antheilen ein. In kurzer Zeit ist alles Mangan gefällt; in einer Probe der abgegossenen Flüssigkeit darf durch Kochen mit Salpetersäure und Zusatz von Kaliumchlorat kein Niederschlag mehr entstehen. Der Niederschlag wird nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und mit Wasser gewaschen; er enthält stets Eisen beigemengt. In keinem einzigen Versuche ist es uns geglückt, selbst bei Gegenwart von sehr viel concentrirter Salpetersäure, einen eisenfreien Niederschlag zu erhalten. Man kann das gefällte Mangansuperoxyd in Salzsäure lösen, die Lösung verdampfen, den Rückstand in concentrirter Salpetersäure lösen und nun abermals mit Kaliumchlorat kochen. Es fällt jetzt ein Superoxyd aus, dem nur sehr geringe Spuren Eisen beigemengt sind. Für die Bestimmung des Mangans durch Titiren mit Jodlösung sind diese Beimengungen ohne Belang.

Wir stellten zunächst Versuche mit reiner Mangansulfatlösung an. Angewandt wurden je 5 ccm einer Lösung, in welcher der Mangan-gehalt durch Fällen mit Natriumacetat und Bromwasser und Titiren des Mangansuperoxyds mit Natriumhyposulfatlösung im Mittel von vier

Versuchen zu 0.1058 g Mangan bestimmt war. Verbraucht wurden in zwei Versuchen an Natriumhyposulfidlösung Mengen, welche 93.8 ccm und 96.4 ccm einer Normaljodlösung (= 0.005171 g Jod in 1 ccm) entsprachen.

	Angewandt	Gefunden
Mn	0.1058	0.1047 0.1075 (Mittel 0.1061).

Wir nahmen nun die Manganbestimmung in einer Stahlsorte vor. Angewandt: 3.0068 g Stahl. Die Substanz wurde in bekannter Weise in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, Graphit und Kieselerde abfiltrirt und nun die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt. In der einen Portion wurde das Eisen zweimal durch Natriumacetat gefällt und dann das Mangan als Schwefelmangan gewogen. In der andern Portion fällten wir ebenso zweimal das Mangan mit Salpetersäure und Kaliumchlorat und bestimmten dann, nachdem die geringe Spur des gelösten Eisens durch Natriumacetat weggeschafft worden war, das Mangan ebenfalls als Schwefelmangan.

	Gefunden bei der Trennung durch	
	Na. C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> u. KClO <sub>3</sub>
Mangan	1.930	1.963.

Das zweite Verfahren empfiehlt sich durch seine grosse Einfachheit und die Kürze der Zeit, in welcher dasselbe ausführbar ist. Die Fällung des Mangans ist in wenig Minuten beendet und der Niederschlag lässt sich sehr rasch filtriren und auswaschen. Man hat nun alles Mangan und eine kleine Menge Eisen vor sich. Wir haben den Niederschlag einer weiteren Reinigung unterworfen, d. h. ihn in Salzsäure gelöst und aufs Neue mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gefällt. Es ist aber anzunehmen, dass schon die Titration des ersten Niederschlages durch Kochen mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium u. s. w., zu übereinstimmenden Zahlen führen wird. Jedenfalls bietet die directe Fällung des Mangans so grosse Vortheile dar, dass wir unser Verfahren den Analytikern zur Prüfung empfehlen.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

### 382. Hugo Schiff: Acetylbestimmung mittelst Magnesia.

(Eingegangen am 28. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Methode der direkten Bestimmung von in alkoholische Hydroxyle eingeführten Acetylgruppen hat Klobukowski bei Rufgallussäure und Barth und Goldschmiedt bei Ellagsäure keine genügend übereinstimmenden Resultate geliefert, während ich im Laufe von zwölf Jahren eine grosse Anzahl solcher Bestimmungen mit gutem Erfolg ausgeführt habe. Die Magnesiamethode wurde übrigens in einzelnen Fällen durch Bestimmungen mittelst Baryt und in sehr