Tabelle 1.

Angewandte Substanz in Gramm	Stromdichte auf kathodischen 100 qcm	Badspannung	Temperatur in Grad	Zeit in Stunden	Mn_3O_4 an der Anode		Mn an der Kathode		Gesamt Mn_3O_4 in Prozent gefunden	Mn_3O_4 in Prozent berechnet	Bemerkungen
					ge-funden	in Prozent	ge-funden	Mn_3O_4 um-gerechnet in Prozent			
$Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$											
1,2770		2,9—3,1	80	1 1/4	0,2490	19,49	nichts	—	19,49	19,52	Netzelektrode.
(1,2717	3,496—3,228	2,5—2,9	"	"	0,2479	19,50	"	—	19,50	"	"
1,2687	3,723—3,436	3,2—3,6	"	"	0,2357	18,58	0,0076	0,83	19,41	"	Spiralelektrode ohne Ammoniumsulfat.
1,2707	3,389—3,228	2,9—3,1	"	"	0,2411	18,97	0,0042	0,46	19,43	"	
1,2587	4,869—4,755	3,2—3,4	"	"	0,2371	18,83	0,0054	0,58	19,41	"	
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$											
0,4594	4,578—4,465	3,1—3,4	"	"	0,1200	26,12	0,0263	7,94	34,06	34,22	Spiralelektrode ohne Ammoniumsulfat.
0,4487	4,297—4,182	2,9—3,2	"	"	0,1129	25,18	0,0289	8,97	34,15	"	
(0,4708	6,875—6,301	2,9—3,2	"	"	0,1236	26,26	0,0265	7,81	34,07	"	{ Zusatz von 1,5 g $(NH_4)_2SO_4$, Desgl., ohne Ammoniumsulfat.
0,4626	6,455—5,918	2,9—3,2	"	"	0,1576	34,08	nichts	—	34,08	"	
0,6026	4,578—4,465	3,1—3,4	"	"	0,1756	29,14	0,0214	4,94	34,08	"	
0,6092	4,869—4,755	3,2—3,4	"	"	0,2078	34,12	nichts	—	34,12	"	
$MnSO_4$											
(0,4452	4,578—4,465	2,9—3,3	"	"	0,1828	42,01	0,0262	8,35	50,36	50,52	" ohne Ammoniumsulfat.
0,4606	4,869—4,755	2,8—3,3	"	"	0,2322	50,40	nichts	—	50,40	"	" 2 g "
(0,4418	4,680—4,578	2,9—3,5	"	"	0,1880	42,56	0,0251	7,88	50,44	"	" ohne "
0,4686	4,984—4,869	2,9—3,4	"	"	0,2368	50,54	nichts	—	50,54	"	" 2 g "
$MnN_2O_8 \cdot 6H_2O$											
(0,8063	4,465—4,438	1,7—2,7	"	"	0,2056	25,50	0,0057	0,98	26,48	26,59	" ohne "
0,8024	4,755—4,726	1,8—2,9	"	"	0,2122	26,44	nichts	—	26,44	"	" 2 g "
(0,8047	3,766—3,743	1,6—2,4	"	"	0,2063	25,64	0,0051	0,88	26,52	"	" ohne "
0,8038	4,010—3,895	1,6—2,5	"	"	0,2126	26,45	nichts	—	26,45	"	" 2 g "

die Manganabscheidung an der Kathode total beseitigt.

Die Resultate habe ich in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus diesen Versuchen geht also unzweifelhaft hervor, daß sich bei hohen Stromdichten häufig wägbare Mengen von metallischem Mangan an der Kathode abscheiden. Dabei verhalten sich nicht alle Mangansalze gleichartig; z. B. treten beim Manganammoniumsulfat und Mangannitrat geringere Mengen von Mangan auf, als bei neutralem Mangansulfat. In allen

Fällen läßt sich durch einen Zusatz von Ammoniumsulfat diese Abscheidung metallischen Mangans verhindern.

Das kathodische Mangan habe ich nicht ohne weiteres gewogen, sondern gelöst und nach der Volhardschen Methode mit $KMnO_4$ -Lösung titriert.

Auch an dieser Stelle möchte ich dem Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. G. von Knorre meinen besten Dank aussprechen für seine wertvollen Ratschläge, ferner dem Herrn Prof. Dr. K. Arndt für seine Anregung.

(Eingegangen: 5. Mai.)

ZUR ELEKTROLYTISCHEN BESTIMMUNG DES MANGANS.

Von C. Nicolescu Otin.

Im Anschluß an die in meiner ersten Mitteilung wiedergegebenen Resultate stellte ich mir die Aufgabe, zu ermitteln, ob es nicht möglich wäre, Mangan als MnO_2 zur Wägung zu bringen. Wie bekannt, sind zur elektrolytischen Manganbestimmung eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, aber bis jetzt kommen in Betracht — als praktisch gut brauchbare Resultate liefernd — nur die von

Engels¹⁾ und die in neuerer Zeit (1903) von Scholl²⁾ angegebene Methode.

Im folgenden sei kurz über die verschiedenen Arbeiten berichtet.

Becquerel³⁾ beobachtete zuerst, daß bei der Elektrolyse einer Mn -Acetatlösung die Anode sich mit einer braunen, bald schwarz

1) Z. f. Elektroch. 2, 413 (1895); 3, 286, 305 (1896).

2) Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 1045 (1903).

3) Ann. chim. phys. 43, 380 (1830).

werdenden Schicht überzog, und er spricht die Ueberzeugung aus, daß es möglich wäre, Mn als MnO_2 elektrolytisch zu bestimmen, ohne indessen die Sache näher zu verfolgen.

Seit den Schuchtschen¹⁾ Versuchen kann man von einer elektrolytischen Bestimmung des Mangans als MnO_2 reden. Er elektrolysierte mit sehr schwachem Strome eine Mn -haltige Lösung, die nicht mehr als 3 % Säure enthielt, und gelang es ihm, kleinere Mengen von Mn als MnO_2 niederzuschlagen. Den Niederschlag hat er mit konzentrierter HCl behandelt und das aus JK -Lösung abgeschiedene Jod mit 0,1 n. $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert. Nach seiner Analyse findet er, daß der Niederschlag die Zusammensetzung $MnO_2 \cdot H_2O$ hat, und daß er erst bei 200° das Wasser verliert.

Luckow²⁾ hat den Einfluß der verschiedenen Zusätze auf die Abscheidung des Mangans studiert und zeigte, daß Weinsäure, Oxalsäure, Milchzucker und leicht oxydierbare anorganische Verbindungen, wie Eisenoxydul, die Bildung des MnO_2 verzögern; doch macht er keine endgültigen Vorschläge über die Bestimmung des Mangans. Ähnliche Ergebnisse wie Schucht hat Rüdorff³⁾ erhalten. Er hat sich mit der Bestimmung des Mn beschäftigt unter Anwendung verschiedener Zusätze, die bis dahin in Vorschlag gebracht worden waren, wie z. B. H_2SO_4 , HNO_3 , Oxalate, Natriumpyrophosphat, Ammoniak; er fand, daß zwar Mn als MnO_2 sich vollständig abscheiden läßt, aber sehr schlecht oder gar nicht an der Schale zu haften vermag, und daß man daher die Lösung abfiltrieren und das Abgelöste mit dem in der Schale Hängengebliebenen durch Glühen in Mn_3O_4 überführen muß.

Befriedigende Resultate aber bekam Rüdorff wie folgt: Eine Lösung, die nicht mehr als 0,040 g Mn in Form von Sulfat enthalten darf, versetzte er mit drei Tropfen H_2SO_4 und elektrolysierte über Nacht. Die mit dem Niederschlag bekleidete Schale trocknete er im Exsikkator über H_2SO_4 und dann im Luftbade bei 60°. Nach 40 Minuten war das Gewicht konstant, welches, mit dem Faktor 0,523 multipliziert, das in dem Niederschlag enthaltene Mangan ergibt. Zusammensetzung $MnO_2 \cdot H_2O$.

Eine Ueberführung des Niederschlages in Mn_3O_4 durch Glühen ist gänzlich ausgeschlossen, weil der feine Niederschlag zerstäubt und dadurch Verluste eintreten, was später Gröger⁴⁾ bestätigte.

Bei einer Wiederholung der Arbeiten von Rüdorff elektrolysierte Gröger bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung von 0,01

bis 0,02 Amp. Stromdichte eine Mn -Ammoniumsulfatlösung, die etwa 0,040 g Mn enthielt und mit H_2SO_4 angesäuert war. Nachher hat er Platinschale + Niederschlag in ein tiefes Becherglas gestellt und, soweit der Niederschlag reichte, mit JK -Lösung gefüllt, dann mit konzentrierter HCl angesäuert und das abgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert. Er fand, daß dem Sauerstoffgehalte des Niederschlages nur ein Gehalt von 94,2 bis 96,3 MnO_2 entspricht, und gibt als Formel $MnO \cdot O_{0,94} \cdot H_2O$ bis $MnO \cdot O_{0,96} \cdot H_2O$ an.

Kaepfel¹⁾ hat sich auch eingehend mit der Sache beschäftigt und bestimmte Mn als MnO_2 unter Zusatz von Aceton, wodurch nach seinen Angaben gute Resultate erhalten werden.

Er weist nach, daß das Aceton durch Oxydation in Essigsäure übergeht, und ist der Ansicht, daß dieser Vorgang eine feine Verteilung des MnO_2 begünstigt.

Von allen diesen Methoden, bei denen ein Glühen des Niederschlages vermieden werden sollte, hat aber bis heute keine einzige eine praktische Anwendung gefunden. Man zieht vor, den Niederschlag durch Glühen in Mn_3O_4 überzuführen und als solches zur Wägung zu bringen.

Der erste, der eine Bestimmung des Mn als Mn_3O_4 ausführte, war Classen²⁾. Er löste etwa 0,5 g $Mn(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in etwa 75 ccm Wasser auf und elektrolysierte auf Zusatz von 25 ccm CH_3CO_2H — spezifisches Gewicht 1,069 bei 30° — mit einer Stromdichte von 0,3 Amp. und 4,4 bis 4,9 Volt Badspannung bei 50 bis 65°. In 3 Stunden war der Versuch beendet. Der Niederschlag wurde in Mn_3O_4 übergeführt und gewogen. Er hat die Mn -Bestimmung näher studiert und zeigte, daß starke Mineralsäuren, wie H_2SO_4 und HNO_3 , die vollständige Abscheidung verzögern bzw. unmöglich machen. Auch zeigte er, daß eine Abscheidung bzw. Bestimmung des Mn in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Fe unmöglich ist.

Später veröffentlichte Engels (a. a. O.) seine Methode, die zurzeit häufig angewandt wird, mit der er aber auch nur bis 0,25 g Mn als Mn_3O_4 zu bestimmen vermag. Eine eingehende Beschreibung der Methode habe ich in der vorstehenden Arbeit schon gegeben, so daß ich hier nicht mehr darauf zurückzukommen brauche.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Mn als Mn_3O_4 hat Köster³⁾ ausgearbeitet, und endlich gelang es Scholl⁴⁾, unter Anwendung

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 493.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie **8**, 24 (1865); **19**, 1 (1880).

3) Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 6 (1892).

4) Zeitschr. f. angew. Chemie, Heft 9, 253 (1895).

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 268 (1898).

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **14**, 1626; **27**, 2060, 2075 (1894). Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie **1**, 280 (1894).

3) Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 553 (1904).

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1045 (1903).

von Ameisensäure bis 0,288 g Mn_3O_4 zur Wägung zu bringen, was bei der Engelschen Methode nicht möglich ist.

Während der Ausführung der vorstehenden Arbeit kam ich auf den Gedanken, ob nicht ein Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ ein geeignetes Mittel abgibt, um das Mangan eventuell als MnO_2 bestimmen zu können, da einerseits bei verschiedenen Versuchen, die von mir gemacht worden waren, eine mit H_2SO_4 schwach angesäuerte Lösung bei der Elektrolyse Mangandioxydhydrat — entsprechend den früheren Angaben von Rüdorff — lieferte (allerdings nur bei sehr kleiner Menge, bis höchstens 0,040 g, gut haftend), andererseits meine früheren Versuche ergeben hatten, daß die quantitative Abscheidung des Mangans als Superoxyd im Elektrolyten begünstigt wird.

Zunächst sei bemerkt, daß ich für die folgenden Versuche als Anode eine nach Classen mattierte Platinschale benutzt habe und als Kathode eine Pt-Spirale, deren Fläche 17,4560 qcm bzw. 18,5880 qcm war — wie bei den früheren Versuchen.

Als Stromquelle wurden zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren verwendet. Die Salze, Mangansulfat und Manganammoniumsulfat, habe ich durch sorgfältiges Umkristallisieren gereinigt und den Wassergehalt ermittelt. So ergaben die Analysen für Mn -Ammoniumsulfat 27,63 und 27,64%, was mit dem theoretischen Werte — 27,62% — übereinstimmt und der Konstitutionsformel mit $6 H_2O$ entspricht; für Mangansulfat ergaben zwei Analysen in Uebereinstimmung mit der berechneten Menge für die Formel $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$ je 32,27%.

Die so gereinigten Salze habe ich — ebenso wie bei der vorigen Arbeit — zur Elektrolyse verwendet.

Meistens wurden die Elektrolysen über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt unter Anwendung einer Stromdichte von 0,1 bis 0,8 Amp. auf 100 qcm Anodenoberfläche. In einigen Fällen habe ich auch unter Erwärmung auf 60 bis 65° elektrolysiert, wobei ich die Temperatur mittels eines Mikrobrenners annähernd konstant hielt. Unter die Schale waren Asbestplatten gestellt.

Zunächst habe ich $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$ unter Zusatz von etwa 1,5 g $(NH_4)_2SO_4$ über Nacht elektrolysiert; dabei bildete sich zwar auf der Anode ein scharf abgegrenzter Ueberzug von eisenschwarzer Farbe, der aber, besonders auf dem Boden der Schale, nicht fest haftete.

Die Lösung wurde mit größter Vorsicht abgegossen, der Niederschlag mit Wasser abgespült und nach zweistündigem Trocknen bei 200 bis 220° gewogen. Die Resultate stimmten mit den für MnO_2 berechneten überein. Die Versuche wurden mehreremal wiederholt und

ergaben immer zufriedenstellende Resultate: Man kann also Mengen bis 0,3 g MnO_2 mit befriedigender Genauigkeit bestimmen, auch wenn der Elektrolyt nur $(NH_4)_2SO_4$ enthält.

Die vielfachen Untersuchungen des Niederschlages zeigten, daß er nach dem Trocknen bei 200 bis 220° der Formel MnO_2 entspricht — ohne Wasser.

Ich suchte nun ein Mittel zu finden, um ein besseres Haften an der Schale, namentlich bei größeren Mn -Mengen zu erreichen. Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich ein ausgezeichnetes Mittel im Zusatz von Alkohol gefunden¹⁾, und ist es mir gelungen, in 2 bis 6 Stunden, wenn ich auf 60 bis 65° erhitzte, oder bei gewöhnlicher Temperatur — was ich vorziehe — über Nacht elektrolysiere, 0,2 bis 1,1 g MnO_2 zu bestimmen.

Unter dem Einfluß des Alkohols ist der aus einer mit etwa 2 g $(NH_4)_2SO_4$ versetzten Lösung erhaltene Niederschlag von einer tief-schwarzen Farbe, zeigt schönen Metallglanz, haftet an der Schalenwand gut, läßt sich sehr gut mit Wasser auswaschen und zeigt nach 1½ bis vierstündigem Trocknen auf 200° bis 220° — je nach der Menge des Niederschlages — konstantes Gewicht, so daß er zur Wägung gebracht werden kann.

Der Alkohol erleidet dabei eine Oxydation zu Aldehyd, was durch den Geruch deutlich wahrzunehmen ist.

Aus den Versuchen ergibt sich mit aller Sicherheit, daß Mangan unter Anwendung des Ammoniumsulfats und Alkohols sich vollständig als MnO_2 abscheiden läßt und die Bestimmung fast theoretische Resultate gibt, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist.

Dieser so erhaltene Niederschlag ist vielfach von mir auf seine Zusammensetzung, betreffend den Gehalt an wirksamem Sauerstoff, untersucht worden.

Zu diesem Zwecke habe ich den Niederschlag — nach dem Trocknen auf 200 bis 220° im Luftbad — auf mechanischem Wege von der Schale soweit wie möglich abgelöst, nach dem Abwägen mit konzentrierter HCl (1,19 spezifisches Gewicht) gekocht und nach der bekannten Methode das aus einer JK -Lösung abgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert; andererseits habe ich den Niederschlag auch in Sulfat über-

1) Engels hat zwar in seinen Versuchen zu der mit Natriumacetat versetzten Manganlösung einen Zusatz von Chromalaun bzw. Alkohol empfohlen, erhielt aber nicht MnO_2 , sondern ein Gemisch von verschiedenen Oxyden. Versetzt man aber die Mn -Lösung an Stelle von Natriumacetat mit $(NH_4)_2SO_4$ — wie dies in meinen Versuchen geschah —, so erhält man sowohl bei Zusatz von Alkohol wie von Chromalaun nur MnO_2 .

Tabelle 2.

Angewandte Substanz in Gramm	Stromdichte auf kathodischen 100 qcm	Badspannung	Alkohol-zusatz im Kubikzentimeter	Trocken-temperatur in Grad	Trockenzeit in Stunden	Mn O ₂			Bemerkungen
						ge-funden	Prozent	be-rechnet in Prozent	
<i>Mn(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6 H₂O</i>									
1,2702	0,592	2,7 — 3,0	3	200 — 220	1 1/2	0,2820	22,20	22,25	1 g (NH ₄) ₂ SO ₄ -Zusatz.
1,2591	0,645 — 0,63	2,7 — 3,3	3	"	"	0,2789	22,15		{ auf 60 bis 65° erwärmt, 3 Std. 1 g (NH ₄) ₂ SO ₄ -Zusatz.
1,2614	3,389 — 3,228	2,7 — 3,2	3	"	"	0,2791	22,12		
2,1970	3,389 — 3,228	2,7 — 3,2	4	"	2 1/4	0,4866	22,15		
3,4162	0,802 — 0,744	2,8 — 3,2	6	"	3	0,7644	22,18		1,5 g "
4,4226	3,338 — 3,22	2,9 — 3,6	8	"	4	0,9814	22,19		{ auf 60 bis 65° erwärmt, 6 Std. 2 g (NH ₄) ₂ SO ₄ -Zusatz.
5,0518	3,766 — 3,743	2,8 — 3,6	8	"	4	1,1215	22,20		
1,2552	0,645 — 0,632	2,8 — 3,5	—	"	1 1/2	0,2791	22,24		
<i>Mn SO₄ · 4 H₂O</i>									
0,6284	0,699 — 0,645	2,4 — 2,9	—	200 — 220	1 1/2	0,2449	38,98	39,00	1 g (NH ₄) ₂ SO ₄ -Zusatz.
0,6259	0,744 — 0,687	2,5 — 3,0	—	"	"	0,2436	38,92		1 " "
0,6154	4,571	2,3 — 2,6	—	"	"	0,2396	38,94		1 " "
2,5180	4,571 — 4,65	2,4 — 3,2	8	"	4	0,9795	38,90		2 " "
2,0806	0,807 — 0,645	2,4 — 3,3	6	"	4	0,8099	38,93		2 " "
2,1502	0,859 — 0,687	2,3 — 2,9	6	"	4	0,8373	38,94		2 " "
1,2216	0,753 — 0,699	2,4 — 3,1	4	"	2 1/3	0,4754	38,92		{ auf 60 bis 65° erwärmt, 3 Std. 2 g (NH ₄) ₂ SO ₄ -Zusatz.
1,3420	0,753 — 0,699	2,4 — 3,2	4	"	"	0,5220	38,90		
0,6118	0,699 — 0,645	2,4 — 3,3	3	"	"	0,2380	38,90		
<i>Mn N₂ O₈ · 6 H₂O</i>									
0,8732	0,645 — 0,591	2,3 — 2,5	—	200 — 220	1 1/2	0,2644	30,28	30,31	1 " "
0,9644	0,687 — 0,630	2,3 — 2,6	—	"	"	0,2722	30,30		1 " "
1,9588	0,807 — 0,645	2,3 — 2,6	4	"	2 1/3	0,5933	30,29		1,5 g "
1,9544	0,859 — 0,687	2,4 — 2,6	4	"	"	0,5956	30,32		1,5 " "

geführt und nach der Volhardschen Methode *Mn* mit *KMnO₄*-Lösung titriert.

Nach meinen so ausgeführten Untersuchungen fand ich, daß zwar der bei Anwesenheit von Alkohol erhaltene Niederschlag um eine Spur ärmer an *O* ist, als der bei nur unter Zusatz von *(NH₄)₂SO₄* erhaltene, und daß auf 40 bis 83 Mol *MnO₂* je 1 Mol *MnO* vorliegt.

Aber diese Unterschiede sind verschwindend klein und liegen innerhalb der Fehlergrenzen — wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist —, so daß sie auf die praktischen Analysenresultate gar keinen Einfluß ausüben.

Aus all den angeführten Tatsachen darf ich schließen, daß es möglich ist, *Mn* auch in größeren Mengen aus einer mit *(NH₄)₂SO₄* versetzten Lösung unter Anwendung von Alkohol festhaltend zu fällen und als *MnO₂* zu bestimmen, und daß diese Methode praktisch gut brauchbare Resultate

liefert, wie aus den Angaben in der Tabelle hervorgeht.

Tabelle 3.

Angewandte Substanz	$\left\{ \begin{array}{c} 39 \text{ } MnO_2 \\ MnO \end{array} \right.$ Prozent	$\left\{ \begin{array}{c} 82 \text{ } MnO_2 \\ MnO \end{array} \right.$ Prozent	MnO_3 Prozent
$Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	22,15	22,20	22,25
$MnSO_4 \cdot 4 H_2O$	38,83	38,91	39,00
$MnN_2O_8 \cdot 6 H_2O$	30,17	30,25	30,31

Ich beabsichtige, später Versuche über die Trennung des Mangans von den übrigen Metallen anzustellen.

Ich kann nicht unterlassen, an dieser Stelle dem Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. G. von Knorre meinen besten Dank auszusprechen für seine Anregung und das warme Interesse, welches er dieser, in seinem Laboratorium angefertigten Arbeit entgegengebracht hat, ebenso Herrn Prof. Dr. Peters für seine Ratschläge und Bemühungen.

EINE NEUE SCHÄTZUNG DER ATOMGRÖSSE.

Von H. Stafford Hatfield.

Man betrachte eine Zelle, die einem Lippmannschen Elektrometer ähnlich ist; der Elektrolyt sei eine Merkursalzlösung. Die Kapillaroberfläche des Quecksilbers bilde die eine Elektrode, die andere bestehe aus einer Quecksilbermasse auf dem gleichen Niveau. Die Kapillarahöhe

des Quecksilbers sei *h*. Leitet man nun 96540 Coulomb durch die Zelle, mit dem Kapillarquecksilber als Kathode, so werden 200 g Quecksilber um *h* cm gehoben; dadurch wird Arbeit gleich 200 · *h* · *g* · Erg, oder 200 · *h* · *g* · 10⁻⁷ Joule verbraucht. Bei Durchgang derselben