BEITRÄGE ZUM ELEKTROCHEMISCHEN VERHALTEN DES MANGANS.

Von C. Nicolescu Otin.

Als ich den Mangangehalt im Mangansulfat — $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ — nach der viel verwandten, von Engels angegebenen und von Classen in seinem Buche „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ (5. Aufl., S. 190 ff.) empfohlenen Methode bestimmen wollte, nahm ich wahr, daß die spiralförmige Kathode sich gleichzeitig mit einer Schicht von metallischem Mangan überzog und auf der Anode sich ein Verlust von etwa 7 % ergab.

Da bei wiederholtem Versuche die Erscheinung dieselbe blieb, habe ich die Sache eingehend untersucht.

Nach der obengenannten Methode von Engels¹⁾ soll das Mangan aus einer Lösung, die mit 1,5 bis 2 g Chromalaun und 10 g Natriumacetat versetzt wird, und die nicht mehr als 0,2 bis 0,25 g Mangan enthalten darf, bei Anwendung einer Stromdichte $ND_{100} = 0,6$ bis 1 Amp. und einer Badspannung von 2,8 bis 4 Volt als ein Gemisch von verschiedenen Oxyden niederschlagen und nach dem Glühen als Mn_2O_4 zur Wägung gebracht werden. Von einer eventuellen Abscheidung des Mangans auf der Kathode erwähnt er nichts. Da aber diese kathodische Abscheidung des Mangans auffallend war, habe ich die Arbeit von Engels wiederholt unter Anwendung des von ihm bei seinen Beleganalysen benutzten Salzes:

das ich für diesen Zweck durch sorgfältiges Umkristallisieren gereinigt habe.

Betreffs des Wassergehaltes ergaben die Analysen 27,62 und 27,64 %, was mit dem theoretischen Werte (27,62 %) übereinstimmt und der Konstitutionsformel mit $6H_2O$ entspricht.

Zunächst will ich bemerken, daß ich die folgenden Versuche unter Anwendung einer spiralförmigen Kathode mit einer Fläche von 17,4560 bzw. 18,5880 qcm und einer Stromstärke von 0,6 bis 1,2 Amp. ausgeführt habe, was für die kathodische Stromdichte pro Quadratcentimeter einen recht hohen Wert bedeutet.

Wenn sich auch bei Anwendung von

nur ein geringer Ueberzug auf der Kathode wahrnehmen ließ, war doch ein solcher anwesend, wie aus der Tabelle 1 deutlich zu sehen ist.

Da aber einerseits bei der Elektrolyse des einfachen Mangansulfats der auf der Kathode erzeugte Ueberzug bedeutend stärker war, andererseits bei der Anwendung einer Netzelektrode — also geringerer Stromdichte — keine kathodische Abscheidung sich wahrnehmen ließ (siehe Tabelle 1), so bin ich auf die Idee gekommen, daß die Ursache dieser Verschiedenheit des elektrochemischen Verhaltens des Mangans vielleicht im Zusammenhange mit der Anwesenheit von Ammoniumsulfat steht, und daß, wenn dies richtig wäre, beim Hinzufügen einer bestimmten Menge $(NH_4)_2SO_4$ die Abscheidung von Mangan beseitigt werden könne, was tatsächlich der Fall war. Bei den ausgeführten Versuchen habe ich das angewandte Mangansulfat selber hergestellt und zwei Analysen gaben 32,27 und 32,28 % an Wassergehalt, was der Formel $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ entspricht (berechnet 32,27 % H_2O).

Die Versuche wurden, soweit dies möglich war, bei derselben Stromdichte und mit derselben Menge von Zusätzen — Natriumacetat und Chromalaun — ausgeführt; die Mengen der zu elektrolysierenden Salze waren nahezu gleich; aber während ich einem von den beiden Bädern, die hintereinander eingeschaltet waren, einen Zusatz von etwa 2 g $(NH_4)_2SO_4$ gab, war dies bei dem zweiten nicht der Fall.

Die Elektrolyse vollzog sich in $1\frac{1}{4}$ Stunde und lieferte die folgenden Ergebnisse. Während die Kathode bei der ohne Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ vorgenommenen Elektrolyse mit einem starken Ueberzuge von metallischem Mangan — das in Säure unter H -Entwicklung sich auflöste — bekleidet war, ließ sich an der anderen Kathode keine Spur einer Abscheidung wahrnehmen.

Die Versuche sind mehrere Male wiederholt worden, und sie zeigten immer dieselben Erscheinungen.

Wenn Engels in seiner Arbeit keine kathodische Abscheidung des Mangans beobachtet hat, so erklärt sich dies dadurch, daß er einerseits bei niedriger Stromdichte gearbeitet hat, andererseits, daß das angewandte Mangandoppelsalz infolge seines Gehaltes an $(NH_4)_2SO_4$ wenig geeignet war, diese Abscheidung zu begünstigen.

Mangannitrat verhält sich bei der Elektrolyse ebenso wie das Mn -ammoniumdoppelsalz — nach der Elektrolyse konnten in der Lösung reichliche Mengen von Ammoniak nachgewiesen werden —; durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ wurde

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

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 Volhard'schen 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).