Ueber eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Mangans.

Von

L. Blum.

Schon vor längerer Zeit theilte ich an dieser Stelle*) eine Reaction mit zur qualitativen Trennung des Eisens vom Mangan. Die ungeeignete Zusammensetzung der Ferrocyanverbindungen, sowie die schleimige Beschaffenheit des erhaltenen Manganferrocyanürs stellten sich der Anwendung desselben zu einer gewichtsanalytischen Bestimmung hindernd in den Weg. Auf Grundlage der in der vorhergehenden Mittheilung aufgestellten Reaction, lässt sich aber die vor einiger Zeit von Ed. Donath und G. Hattensaur**) empfohlene volumetrische Bestimmung des Zinkes auch auf die Bestimmung des Mangans anwenden, wobei, gleichfalls wie bei diesen, eine weinsauer-ammoniakalische Eisenoxysalzlösung als Indicator dient.

Die Methode gibt bei einiger Uebung sehr sichere Resultate; da jedoch die Endreaction nicht so empfindlich ist, wie bei der Titration mit Kaliumpermanganat, so sind die Fehlergrenzen, in denen sie sich bewegen, ein wenig grösser. Sie beruht also auf dem Principe, dass in einer Weinsteinsäure enthaltenden, ammoniakalisch gemachten Manganlösung, welche gleichzeitig Eisenoxyd und Chlorammonium enthält, durch eine Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalte alles Mangan als Manganammoniumferrocyanür ausgefällt wird. Da in dieser Lösung Eisenoxyd nicht ausgefällt wird, so wird die Endreaction durch eine Tüpfelprobe erkannt. Zu diesem Zwecke wird auf einer weissen Porzellanplatte ein Tropfen der Lösung mit Essigsäure angesäuert, wobei ein Ueberschuss der zugesetzten Titirflüssigkeit sich durch Auftreten einer Blaufärbung andeutet. Der Niederschlag von Manganammoniumferrocyanür setzt sich in essigsaurer Lösung, selbst nach längerer Zeit, mit einem Eisensalze nicht um. Der Vorgang beim Ansäuern mit Essigsäure besteht also in der Bildung eines sauren Mangansalzes der Ferrocyanwasserstoffsäure und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

*) Diese Zeitschrift **25**, 519.

) Chemiker-Zeitung 1890, **14, S. 323 u. f.

Nach dem Wirkungsverhältniss zwischen Mangan und Kaliumferrocyanür in ammoniakalisch-weinsteinsaurer Lösung zu schliessen, müsste sich der Titer der Blutlaugensalzlösung nach dem in derselben enthaltenen Quantum Kaliumferrocyanür berechnen lassen, da ein Atom Mangan durch ein Molecül des Ersteren ausgefällt wird. Eine Lösung, welche also im Liter 38,487 g krystallisirtes Ferrocyankalium enthält, würde gerade 0,005 g Mangan für ein Cubikcentimeter entsprechen. Ich fand indessen die von Donath und Hattensaur gemachten Angaben über die Reinheit des käuflichen gelben Blutlaugensalzes nicht bestätigt. Obgleich ich, wie diese, mein Ferrocyankalium frei von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat fand, so ergab mir der für ein Cubikcentimeter auf 0,005 g Mangan berechnete Titer dennoch 0,00555 g Mangan für ein Cubikcentimeter. Bei der weiteren Untersuchung des Salzes fand ich, dass dasselbe stark natriumhaltig war. Wegen des niedrigeren Moleculargewichtes des Natriumferrocyanürs musste also der wirkliche Wirkungsverwerth der Titrirflüssigkeit höher sein als der berechnete.

Die Prüfung des Ferrocyankaliums auf Natrium vollzog ich folgendermaassen: Die mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung desselben ward mit Eisenchlorid im Ueberschusse versetzt, in einem Theil des Filtrates mit Ammoniak das überschüssige Eisen ausgefällt, filtrirt und das Filtrat nach bekannter Weise für die Auffindung des Natriums mit metaantimon-saurem Kalium weiter behandelt.

Bei dem mir zur Verfügung stehenden krystallisirten gelben Blutlaugensalz war also eine Berechnung des Titors aus der zur Lösung angewandten Menge des Salzes nicht angemessen. Ich wandte deshalb zur Titerstellung chemisch reines, krystallisirtes Manganchlorür, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, an, welches nach der Berechnung 27,76 % Mangan enthält. Ausserdem controlirte ich den Titer mit einer Manganolösung von nach Volhard's Permanganatmethode genau ermitteltem Gehalte. Die beiden Titerstellungen fielen ziemlich übereinstimmend aus. In Folgendem sei noch die Durchführung derselben beschrieben:

10 g $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 500 cc Wasser gelöst und davon 50 cc in ein kleines Becherglas abpipettirt, mit einigen Tropfen Eisenchlorid, 20 cc kalt gesättigter Salmiaklösung, 30 cc Weinsteinsäurelösung (1:2) und dann mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit bis zum starken Ueberschuss versetzt, zum Sieden erhitzt und titirt. Die Endreaction erkennt man, wenn man auf einem Porzellanteller einen Tropfen der ammoniakalischen Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten blasseröth-

lichen Niederschlag mit einem Tropfen Essigsäure zusammen fliessen lässt. Ist schon überschüssiges Kaliumferrocyanür vorhanden, dann entsteht an den Berührungsstellen eine bläuliche Färbung. Macht man die erste Titration als Tastversuch, dann wird bei der zweiten die Beendigung der Manganausfällung sehr scharf zu erkennen sein.

Die Endreaction besteht also in der Bildung von Eisenferrocyanid welches sich beim Ansäuern mit Essigsäure bildet und durch das Auftreten der bekannten Blaufärbung zu erkennen gibt. In einer möglichst farblosen Lösung ist die Erkennung derselben am schärfsten, weniger scharf ist sie in einer gefärbten, namentlich einer gelben Lösung zu erkennen, da hierbei aus gelb und blau die Complementärfarbe grün entsteht. Aus dieser Ursache erhielt ich bei Anwendung der Methode zur Bestimmung des Mangans in Thomasroheisen keine hinreichend genauen Resultate, da die zur Titration fertige ammoniakalische Eisenlösung stets grünlich gelb bis tief gelb gefärbt war, wodurch ein zu grosser Ueberschuss der Titerflüssigkeit zugesetzt werden musste, um das Hervortreten der Blaufärbung bei der Tüpfelprobe beobachten zu können.

Bei der Bestimmung des Mangans in Manganerzen hingegen tritt dieser Uebelstand nicht auf, da die zur Titration fertige Lösung, wenn nicht allzugrosse Mengen Eisen vorhanden sind, meist farblos ist. Die Ausführung der Bestimmung wird folgendermaassen vorgenommen: 5 g des Erzes werden durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Auflösung gebracht, ohne die Gangart abzufiltriren auf 250 cc verdünnt, gemischt und 50 cc davon, entsprechend 1 g der angewandten Substanz, in ein Becherglas abpipettirt. Sollte kein, oder nicht genug Eisen vorhanden sein, dann gibt man einige Tropfen Eisenchlorid hinzu, versetzt mit 20 cc kalt gesättigter Salmiaklösung, 30 cc Weinsteinsäurelösung (1:2) und schliesslich mit Ammoniak bis zum starken Vorwalten, erhitzt zum Sieden und lässt aus der Bürette unter gutem Umrühren Kaliumferrocyanürlösung zufliessen, bis ein mit dem Glasstabe entnommener Tropfen auf einer weissen Porzellanplatte mit concentrirter Essigsäure zusammengebracht, das Auftreten der Blaufärbung erkennen lässt. Dieselbe tritt am deutlichsten an der Berührungsstelle der beiden Tropfen ein, wenn man dieselben langsam ineinander fliessen lässt.

Ein Zusatz von Eisenchlorid dürfte nur in Ausnahmefällen erforderlich sein, da die an Mangan reichhaltigsten Erze immer noch so viel Eisen enthalten, um bei der Tüpfelprobe als Indicator zu genügen. Sollte in einem Erze das Eisen nicht vollständig als Oxyd vorhanden sein, dann

ist es nach der Auflösung durch Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure in die Oxydstufe überzuführen, da sonst zu hohe Mangangehalte gefunden werden; denn Ferrocyankalium gibt in ammoniakalisch-weinsteinsaurer Lösung auch mit Eisenoxydsalzen einen Niederschlag. Aus demselben Grunde gäbe die Methode bei Zink enthaltenden Manganerzen zu hohe Resultate. In den meisten Fällen ist der Zinkgehalt jedoch so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Beifolgend seien einige Bestimmungen als Belege für die Brauchbarkeit der Methode zur Analyse der Manganerze mitgetheilt.

Der Wirkungswerth der Ferrocyankaliumlösung entsprach 0,005552 g Mangan für ein Cubikcentimeter.

I.		II.	
Nach Volhard's Permanganatmethode gefunden:		Nach der Kaliumferrocyanürmethode gefunden:	
8,24 % Mn	{	14,9 cc	= 8,27 % Mn
		15,0 cc	= 8,32 < <
		15,2 cc	= 8,43 < <
		15,1 cc	= 8,38 < <
10,92 % Mn	{	19,6 cc	= 10,88 < <
		19,5 cc	= 10,82 < <
		19,7 cc	= 10,93 < <
		19,6 cc	= 10,88 < <
27,48 % Mn	{	49,6 cc	= 27,53 < <
		24,9 cc*)	= 27,64 < <
		24,8 cc*)	= 27,52 < <

Zu den drei letzten Bestimmungen sei noch erwähnt, dass dieselben in chemisch reinem Manganchlorür $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, ausgeführt wurden, wodurch sie als Controlbestimmungen einen besonderen Werth beanspruchen dürften. Da der berechnete Mangangehalt in dem gedachten Salze 27,76 % beträgt, so nähert die nach der Kaliumferrocyanürmethode gefundene Zahl — Mittel 27,56 % — sich um 0,08 % mehr der Wirklichkeit als die nach Volhard's Permanganatmethode gefundene.

Da zum öftesten der Mangangehalt des zu untersuchenden Erzes annähernd bekannt ist, so kann in solchen Fällen nach der Auflösung der Substanz das Auffüllen zur Marke und Abpipettiren umgangen werden. Man wägt alsdann direct 1 g der Probe in das Becherglas, in welchem

*) Zur Titration der beiden letzten Versuche ward nur die Hälfte der Lösung wie bei der vorhergehenden Bestimmung angewandt.

die nachherige Titration vorgenommen wird. Die Gegenwart der aus-
geschiedenen Gangart wirkt gar nicht störend dabei. Dadurch gestaltet
sich bei dieser Methode, trotz einer gewissen Umständlichkeit der dabei
vorkommenden Tüpfelprobe, der Aufwand an Apparaten und Mühe so
gering, dass sie an schneller Ausführbarkeit und Einfachheit von keiner
der bis jetzt bekannten Manganbestimmungsmethoden erreicht wird.

Esch a. d. Elz, Februar 1891.

Qualitativer und quantitativer Nachweis von Jodsalzen in dem Harn.

Von

Dr. Adolf F. Jolles in Wien.

(Mittheilung aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium
von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.)

Nach innerlicher Darreichung von Jodoform oder Jodkalium, sowie
nach Application auf die Haut als Jodtinctur erscheint das Jod in dem
Harn und kann als solches nachgewiesen werden. Der gebräuchlichste
qualitative Jodnachweis geschieht in der Weise, dass man den Harn mit
Chlorwasser versetzt und das Gemenge mit Chloroform oder Schwefel-
kohlenstoff ausschüttelt. Falls Jodsalze vorhanden sind, wird Jod frei
und löst sich in Chloroform mit rother Farbe.

Diese allgemein übliche Methode besitzt nun einige Nachtheile.
Durch Behandlung der Harne mit Chlorwasser wird in der Regel Indigo-
farbstoff erzeugt, welcher durch Chloroform ebenfalls ausschüttelbar ist,
wodurch die eventuelle Jodreaction verdeckt wird. — Entsteht aber auf
Zusatz von Chlorwasser, wie dies häufig der Fall ist, neben Indigblau
noch Indigroth, dann erscheint das Chloroform auch bei Abwesenheit
von Jod röthlich gefärbt. Ein zweiter Uebelstand liegt in der Concen-
tration und der Menge des zugesetzten Chlorwassers.

Ein Ueberschuss von Chlorwasser bewirkt die Ueberführung des
frei gewordenen Jods in JCl und JCl_3 , zwei gelbbraun gefärbte Ver-
bindungen, welche durch Chloroform nicht ausschüttelbar sind. — Ent-
hält nun der Harn geringe Jodmengen, dann dürfen nur wenige Tropfen
einer verdünnten Chlorlösung verwendet werden, wobei man aber immer