Gewiss sprechen aber für die Annahme eines Verwandtschaftsverhältnisses zwischen den Platin- und Eisenmetallen mehr Thatsachen, als für eine Verwandtschaft der ersteren mit der Stickstoffgruppe, welche Mallet *) in neuester Zeit hervorhob.

Laboratorium in Göttingen, August 1860.

Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen im Braunstein; von Dr. *Mohr*.

Die verschiedenen Braunsteinsorten sind Gemenge von
Manganoxyd $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 79,14$
und Manganhyperoxyd $\text{MnO}_2 = 43,57$.

In der gewöhnlichen Braunsteinanalyse nach Fresenius und Will, oder durch Eisenoxydulsalze wird die ganze Menge des freien Sauerstoffs als Manganhyperoxyd berechnet. Aus obigen Zahlen ist einleuchtend, dafs 79,14 Theile Manganoxyd genau eben so viel Chlor entwickeln, als 43,57 Theile Manganhyperoxyd, dagegen bleiben im Rückstand bei Manganoxyd 2 Atome Chlor zu Manganchlorür verbunden, und bei Manganhyperoxyd nur 1 Atom, und nennen wir dieses Chlor die verlorene Salzsäure, so ist wieder einleuchtend, dafs man bei Mn_2O_3 doppelt so viel Salzsäure verliert, als bei MnO_2 , auf eine gleiche Menge entwickelten und benutzten Chlors. Aus diesem Grunde ist es von Interesse, die Natur des Braunsteins genauer zu kennen.

*) Sill. Am. Journ. XXIX, 49.

Man wird die relativen Mengen beider Oxydationsstufen bestimmen können, wenn man einmal den freien Sauerstoff, und ein andermal das in dem Braunstein enthaltene Manganoxydul bestimmt. Allein diese Bestimmung ist auf dem gewöhnlichen Wege, wegen der Scheidung von Eisenoxyd, Kalk und der verschiedenen Fällungs-, Auswaschungs- und Glühungsoperationen eine sehr weitläufige. Wir gelangen auf einem leichten Wege zu diesem Ziele, wenn wir zu beiden Bestimmungen dieselbe Methode anwenden können. Wir wählen beispielsweise die gewöhnlich übliche von Fresenius und Will, nach welcher der Verlust an Kohlensäure direct auf der Wage bestimmt wird. Man wäge gleiche Theile desselben Braunsteins ab und bestimme den Kohlensäureverlust bei Hinzufügen von Kleesäure einmal direct an dem unveränderten Braunstein, und einmal, nachdem die zweite Portion durch lebhaftes Weifsglühen in die Oxydationsstufe Mn_3O_4 übergeführt worden ist.

Die aus dem unveränderten Braunsteine entwichene

Kohlensäure heiße A,

und die aus dem weifsgeglühten B.

Die hieraus abzuleitenden Gröfsen sind :

1) der freie Sauerstoff p,

2) der Manganoxydulgehalt m.

Wenn aus der Wechselwirkung von Kleesäure und Manganoxyden Kohlensäure entweicht, so beträgt der freie

Sauerstoff $\frac{8}{44}$ oder $\frac{2}{11}$ des Gewichtes der Kohlen-

säure. Denn in der Kleesäure sind bereits 3 At. Sauerstoff vorhanden und das vierte Atom Sauerstoff (8) auf 2 At. Kohlensäure (44) rührt vom Manganoxyd her.

Es ist demnach der freie Sauerstoff $p = \frac{2}{11}$ A. (1)

Glüht man jedes höhere Manganoxyd allein oder mit Eisenoxyd, so bleibt die Verbindung Mn_3O_4 übrig. Hier kommen 3 At. Manganoxydul Mn_3O_3 (106,71) auf 2 At. Kohlensäure (44), die aus dem 4. Atom Sauerstoff des Oxyduls entstehen. Es ist also

$$44 : 106,71 = B : \text{Manganoxydul},$$

woraus

$$\text{Manganoxydul} = B \frac{106,71}{44} \text{ oder } m = 2,4272 B. \quad (2)$$

Enthalte nun der zu untersuchende Braunstein x Theile MnO_2 und y Mn_2O_3 , so ist die erste Gleichung

$$x + y = m + p. \quad (I)$$

Das Manganhypoxyd enthält $\frac{8}{43,57} = 0,1836$ freien Sauerstoff, also x Hypoxyd enthalten $0,1836 \cdot x$ freien Sauerstoff.

Das Oxyd Mn_2O_3 enthält $\frac{8}{79,14} = 0,101$ freien Sauerstoff, also y Mn_2O_3 $0,101 \cdot y$ freien Sauerstoff. Die ganze Menge des freien Sauerstoffs ist aber schon oben unter (I) als p bestimmt worden, und es wird die zweite Gleichung

$$0,1836 x + 0,101 y = p \quad (II).$$

Stellt man y aus I und II einander gleich, so ist

$$m + p - x = \frac{p - 0,1832 x}{0,101},$$

$$0,101 (m + p) - 0,101 x = p - 0,1832 x,$$

$$0,0822 x = p - 0,101 (m + p),$$

$$\text{endlich } x = \frac{p - 0,101 (m + p)}{0,0822}$$

und sobald x bestimmt ist, findet sich y aus $I = m + p - x$.

Wir lassen hier eine wirklich ausgeführte Analyse folgen :

Von einem ordinären Braunstein von der Lahn wurden jedesmal 2 Grm. genau abgewogen und die eine Portion

weißgeglüht. Aus der ersten Portion entwichen in dem bekannten Apparate von Fresenius und Will

1,135 Grm. CO_2 , also $A = 1,135$ Grm.

und aus dem weißgeglühten $B = 0,430$ Grm.

Daraus ist nun $p = \frac{2}{11} \cdot 1,135$; $p = 0,2068$

und $m = 0,430 \cdot 2,4272$ oder $m = 1,0437$

also $m + p = 1,2505$.

Substituiren wir die Werthe von m und p in die Gleichung für x , so ist

$$\begin{aligned} x &= \frac{0,2068 - 0,101 (1,2505)}{0,0822} \\ &= \frac{0,2068 - 0,1263}{0,0822} \\ &= \frac{0,0805}{0,0822} = 0,9793 \text{ Grm. MnO}_2 \end{aligned}$$

und $y = 1,2505 - 0,9793 = 0,2712$ Grm. Mn_2O_3 ,
und da beide Mengen in 2 Grm. Braunstein enthalten waren,
so berechnet sich der Procentgehalt zu

48,96 pC. MnO_2 ,

13,56 pC. Mn_2O_3 .

Wir hätten nun noch die Uebereinstimmung dieser Resultate mit der gewöhnlichen Analyse nachzuweisen.

Die Kohlensäurebestimmung aus 2 Grm. unveränderten Braunsteins ergab oben 1,135 Grm. CO_2 . Nach dem Ansätze $44 : 43,57 = 1,135 : x$ stellen die 1,135 Grm. CO_2 1,126 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2 Grm. Substanz enthalten waren, so würden sie 56,3 pC. Manganhyperoxyd ergeben, und diese Zahl wäre das gewöhnliche, im Braunsteinhandel abgegebene Attest.

Wir fanden aber 48,96 pC. MnO_2

und 13,56 pC. Mn_2O_3 .

Nun ist aber der relative Werth des Oxydes Mn_2O_3 und des Hyperoxydes MnO_2 wie deren Atomgewichte 79,14 : 43,57, und darnach werden die gefundenen 13,56 pC. Mn_2O_3

$$= \frac{43,57 \cdot 13,56}{79,14} = 7,465 \text{ pC. MnO}_2 \text{ sein.}$$

Fügen wir diese 7,465 pC. zu den gefundenen .
48,960 pC., so erhalten wir

im Ganzen 56,425 pC. MnO_2 , für welche wir
direct 56,300 pC. MnO_2 gefunden hatten,

also mit sehr befriedigender Uebereinstimmung.

Statt der Kohlensäurebestimmungsmethode kann man auch jede gute titrimetrische Methode anwenden : z. B. den Braunstein mit starker Salzsäure kochen und das entwickelte Chlorgas mit Jodkaliumlösung auffangen und mit Zehent-unterschwefligsaurem Natron bestimmen. Unter Anwendung dieser Methoden wäre

$$\begin{aligned} 1 \text{ CC. Zehentlösung} &= 0,0008 \text{ Grm. freier Sauerstoff} \\ &= 0,010671 \text{ Grm. Manganoxydul.} \end{aligned}$$

Auflösung der mafsanalytischen Aufgabe von Band CXVI, S. 128 dieser Annalen ;

von *Demselden*.

Die Aufgabe war :

Analytische Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung von Gewichten, mit Mafsflüssigkeiten von unbekanntem Titer, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen.