XXXVII. Chemische Analyse eines in der Hochofenschlacke von Menyháza gebildeten Manganspinells.

Von

Josef Loczka in Budapest.

Herr Prof. Dr. Josef Krenner entdeckte diesen Spinell in der Hochofenschlacke von Menyháza im Arader Comitate. Die Kryställchen konnten von der Schlacke mechanisch nicht getrennt werden, jedoch gelang dieses sehr gut auf chemischem Wege. Die Schlacke behandelte ich nämlich einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Flußsäure, in welcher die Schlacke zerfiel und der Spinell bloßgelegt wurde; der Rückstand wurde behufs Zersetzung der Silicofluoride mit concentrirter Salzsäure eingedampft mit concentrirter Salzsäure erwärmt, filtrirt und gut ausgewaschen. Aus dem schlackenfreien Rückstande wurde mit der Lupe das aus sehr reinen glänzenden Kryställchen bestehende Analysenmaterial ausgesucht. Die Kryställchen bilden Oktaëder, sind sehr hart, nicht spaltbar und von gelblichbrauner, zimmtbrauner, zuweilen hyazintbrauner Farbe.

Qualitativ wurde in diesem Spinell Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd nachgewiesen.

Die quantitative Analyse wurde auf nachstehende Weise durchgeführt.

Der fein pulverisierte bei 100° C. getrocknete und abgewogene Spinell wurde nicht mit dem gebräuchlichen Kaliumbisulfat aufgeschlossen, sondern ich versuchte dieses mit Kalium-Natriumcarbonat zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit der sechsfachen Menge Carbonat vermischt und am Bunsenbrenner bis zur Rotglut erhitzt. Die Mischung schmolz aber trotz des starken Erhitzens nicht gänzlich, daher wurde noch einmal dieselbe Quantität Carbonat wie vorher hinzugegeben und zuerst am Bunsenbrenner längere Zeit — die Mischung schmolz schon bei dieser Temperatur gänzlich — und dann noch kurze Zeit mit der Gebläselampe

erhitzt. In der glühendflüssigen Schmelze konnten keine unzersetzten Partikelchen wahrgenommen werden. Zum Aufschließen dieses Spinells ist demnach eine zwölfwache Menge Kalium-Natriumcarbonat nötig.

Die Schmelze wurde mit Salzsäure zersetzt zwei Mal zur Trockne verdampft, und die Kieselsäure nach bekannter Weise abgeschieden und bestimmt.

In der von der Kieselsäure abfiltrierten Lösung wurde Thonerde und Eisenoxyd mittels Natriumacetat zwei Mal vom Mangan getrennt, der ausgewaschene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniumhydroxyd gefällt, filtriert und die beiden Bestandteile zusammen als Oxyde gewogen; das Eisen wurde dann mit Kaliumpermanganat bestimmt.

In der vom basischen Aluminium- und Eisenacetat abfiltrierten und entsprechend eingedampften Lösung wurde das Mangan mittels Chlor abgeschieden; der schwarzbraune Niederschlag wurde ausgewaschen, geglüht und hernach mit Wasser vermischt. Das Wasser zeigte alkalische Reaction, der Niederschlag riß also beim Ausfällen wenig Alkali mit sich nieder, welches durch Waschen nicht zu entfernen war. Da aber der Niederschlag nach dem Glühen in einen derartig fein verteilten Zustand überging, daß er selbst durch die besten Barytfilter reichlich durchdrang, so konnte das Alkali durch Aussüßen mit Wasser und Filtrieren daraus auch nicht entfernt werden; der Niederschlag wurde daher mit Schwefel gemischt und im Wasserstoffstrome in Mangansulfid verwandelt; diese Verbindung ging nicht durchs Filter, als ich aus derselben das Alkali mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszog und filtrierte. Der Niederschlag wurde nun nach dem Verbrennen des Filters neuerdings mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrome erhitzt und als Mangansulfid bestimmt.

In der von dem mittels Chlor gefällten Manganomanganit abfiltrierten und entsprechend eingeeengten Lösung wurde das Calcium nach Hinzufügung einer genügenden Menge Ammoniumchlorides durch Ammoniumoxalat gefällt und als Calciumoxyd bestimmt.

Die vom Calciumoxalat abfiltrierte Lösung wurde zur Trockne verdampft, die Ammoniumsalze verjagt, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, filtriert, das stark saure Filtrat mit einem entsprechenden Überschuße von Ammoniumhydroxyd übersättigt und das Magnesium als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. Die beträchtliche Menge Alkali hindert aber die völlige Abscheidung dieser Verbindung, um diese zu fördern mußte eine größere Quantität Alkohol hinzugefügt werden. Der abfiltrierte Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniumhydroxyd gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Daten der Analyse: 0,49765 g Substanz gab 0,0064 g SiO_2 , 0,0090859 g Fe_2O_3 , 0,2464444 g Al_2O_3 , 0,2575 g MnS , 0,0044 g CaO und 0,0630 g $Mg_2P_2O_7$.

In Procenten:	SiO_2	1,29
	Al_2O_3	49,52
	Fe_2O_3	1,83
	MnO	42,19
	MgO	4,63
	CaO	0,22
		<hr/> 99,68

Aus obiger Zusammensetzung ergibt sich aber nicht dasjenige Atomverhältnis, welches der Formel des Spinells: $\overset{III}{R}_2O_3 \cdot \overset{II}{RO}$ entspräche, da die Atomzahl der $\overset{III}{R}_2O_3$ -Oxyde hier viel kleiner ist als die der $\overset{II}{RO}$ -Oxyde, d. h. sie entsprechen nicht dem Verhältnisse $\overset{III}{R}_2O_3 : \overset{II}{RO} = 1 : 1$, woraus gefolgert werden kann, daß dieser Spinell einen Teil seines Mangangehaltes als Manganoxyd enthält; da aber in diesem Falle Manganoxyd und Manganoxydul neben einander für sich nicht bestimmt werden können, so muß von dem Manganoxydul eine solche Menge zu Manganoxyd berechnet werden, daß die Atomzahl der $\overset{III}{R}_2O_3$ -Oxyde gleich der Atomzahl der $\overset{II}{RO}$ -Oxyde wird.

Nach durchgeführter Berechnung ergab sich für diesen Spinell nachstehende Formel:

	Gefunden:	Berechnet:
SiO_2	1,29	—
Al_2O_3	49,52	51,35
Fe_2O_3	1,83	
Mn_2O_3	11,18	
MnO	32,14	44,18
MgO	4,63	32,28
CaO	0,22	4,85
	<hr/> 100,81	<hr/> 100,00

Spec. Gewicht dieses Spinells:

- I. bei 23,9° C. mit 1,5733 g Substanz bestimmt = 4,051,
 II. - 17,9°—18° C. - 1,0265 - - - = 4,050.

Der kleine Kieselsäuregehalt ist wahrscheinlich eine Verunreinigung, welche, da die Spinellkryställchen sehr hart sind, während des Pulverisierens aus dem Achatmörser in die Substanz gelangte.

Keiner der bisher bekannten natürlichen Spinelle enthält soviel Mangan wie dieses Kunstproduct, und ist dabei nicht nur deswegen, sondern überhaupt darum besonders interessant, daß an dem Aufbau dieses Spinells je ein Oxyd des Mangans als Säure und respective als Basis teilnimmt.

Das Analysenmaterial verdanke ich Herrn Prof. Josef Krenner, der die physikalischen Eigenschaften dieses Spinells in einer separaten Arbeit (im vor. Hefte S. 473) beschrieb.

Budapest, Chemisches Laboratorium des ungarischen National-
museums, 1907.