

Man sieht aus obigen Versuchen, dass ein Ueberschuss an freier Ameisensäure (specifisches Gewicht 1,2) von 10 cc nicht ausgereicht hat, eine Mitfällung von Eisen gänzlich zu verhindern, wohl aber ein Ueberschuss von 15 cc und mehr.

Die Ursache des Verlustes von etwa 0,2 % zu ergründen, behält sich Hampe vor.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen, Ferromanganen und Erzen. W. Dittmar*) hat bekanntlich empfohlen, den Chromeisenstein mit einem geschmolzenen Gemenge aus 2 Theilen Boraxglas und 3 Theilen kohlensaurem Natronkali im Platintiegel aufzuschliessen und so unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs das Chrom in chromsaures Alkali überzuführen.

Wilhelm Kalmann und Alois Smolka**) versuchten nun in ganz derselben Weise das Mangan zu Mangansäure zu oxydiren, die Schmelze in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalte aufzulösen und aus der Menge des von dem Manganate oxydirten Eisenvitriols den ursprünglichen Mangangehalt zu berechnen. Als die Verfasser jedoch ein Spiegeleisen von bekanntem Mangangehalt der eben angedeuteten Behandlung unterzogen, zeigte es sich, dass obige Erwartungen nicht zutrafen. Schon die dunkellauchgrüne Schmelze hatte nicht die charakteristische Farbe eines Manganates; von der Eisenvitriollösung wurde sie zwar gelöst, aber die Titrirung mit Chamäleonlösung ergab kaum die Hälfte des thatsächlichen Mangangehaltes. Bei Wiederholung der Versuche unter verschiedener Schmelzdauer fanden die Verfasser — die Bildung eines Manganates voraussetzend — immer zu niedrige Resultate, doch waren sie unter einander gut übereinstimmend.

Letzteres Factum bewog die Verfasser zu einem weiteren Studium der Reaction und zwar unter Anwendung von Manganoxyduloxyd.***) Dasselbe wurde mit Gemengen aus verschiedenen Theilen Boraxglas und

*) Dingler's polyt. Journ. **221**, 450. — Diese Zeitschrift **18**, 126.

) Sitzb. der K. Akad. der Wissenschaften zu Wien **91, II. Abth., Jahrg. 1885, Januar-Heft; von den Verfassern eingesandt.

***) Dasselbe wurde in bekannter Weise aus Manganchlorür durch Füllen mit kohlensaurem Natron, Waschen und Glühen des Niederschlags dargestellt. Da ein Gehalt desselben an kohlensaurem Natron ohne Einfluss war, so wurde das Auswaschen nur bis zum Verschwinden der Chlorreaction fortgesetzt und in dem Präparate dann der Mangangehalt gewichtsanalytisch zu 70,83% bestimmt.

kohlensaurem Natronkali, mit Borax allein und mit kohlensaurem Natronkali allein geschmolzen; das Schmelzen wurde im bedeckten, dann im offenen Platintiegel, ohne und unter Umrühren durchgeführt. Die erkaltete Schmelze wurde immer in einer gemessenen Menge einer Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalt gelöst und hierauf mit Chamäleonlösung zurücktitrirt; daraus liess sich die Menge des Sauerstoffs berechnen, welche von der beim Schmelzen entstandenen Manganverbindung an den Eisenvitriol abgegeben wurde. Bei so wesentlich modificirten Bedingungen fanden die Verfasser in den einzelnen Schmelzen verschiedene Mengen disponiblen Sauerstoffs und differirten in Folge dessen die verschiedenen Resultate nicht unerheblich. Dagegen oxydirte sich bei Einhaltung bestimmter Bedingungen beim Schmelzen das Mangan gleichmässig.

Diese Bedingungen sind nun folgende:

1. Ein sehr fein gepulvertes Manganoxyduloxyd.
2. Die zwanzigfache Menge eines aus 2 Theilen Boraxglas und 3 Theilen kohlensaurem Natronkali bestehenden Flussmittels.
3. Ein Schmelzen während 15—30 Minuten im bedeckten Tiegel, hierauf während 5 Minuten fortgesetztes Schmelzen unter Umrühren.

Bei Nichteinhaltung dieser Bedingungen ging die Oxydation theils weiter, theils weniger weit.

Im Folgenden ist eine Zusammenstellung der Resultate gegeben, die unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen bei Manganoxyduloxyd gefunden wurden, dessen Mangangehalt nach der gewichtsanalytischen Bestimmung 70,83 % betrug.

1 cc Chamäleonlösung = 0,002732 g Fe = 0,0035125 g Fe O.

Gewogene Substanz	Darin enthaltenes Mn	Dem oxydirten Fe O entsprechende cc Chamäleonlösung.	Oxydirtes Fe O in Grammen.	Oxydirender Sauerstoff	
				in Grammen.	auf 100 Theile Mn. berechnet.
in Grammen.					
0,1460	0,103412	64,5	0,226556	0,025173	24,34
0,1545	0,109432	68,5	0,240606	0,026734	24,43
0,2546	0,180333	112,1	0,393751	0,043750	24,26
0,2424	0,171692	107,2	0,376540	0,041838	24,37
0,2357	0,166946	103,4	0,363193	0,040355	24,17
0,1910	0,135285	84,2	0,295753	0,032861	24,29
				Mittel	24,32

Die Schmelze enthielt somit im Mittel aus sechs Bestimmungen auf 100 Theile Mangan 24,32 Theile disponiblen Sauerstoff; daraus geht hervor, dass während des Schmelzens eine chemische Verbindung entstanden sein muss, welche auf 6 Aequivalente Mn 5 Aequivalente disponiblen Sauerstoff enthält, denn diesem Verhältniss entsprechen auf 100 Theile Mangan 24,24 Theile Sauerstoff, während die Versuche 24,32 Theile ergeben haben.

Auf diese Thatsache nun, dass bei der angegebenen Aufschliessung des Manganoxyduloxys sich stets ein Oxydationsproduct bildet, welches auf 6 Aequivalente Mangan 5 Aequivalente disponiblen Sauerstoff enthält, gründen die Verfasser ihre Methode der Manganbestimmung.

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

1. Ein Flussmittel aus Borax und kohlensaurem Natronkali. Zur Bereitung desselben werden 2 Theile Boraxglas und 3 Theile kohlensaures Natronkali in einer Platinschale zusammengeschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst. Die erstarrte, sehr hygroskopische Schmelze wird noch warm in einem eisernen Mörser pulverisirt und dann in einem gut schliessenden Pulverglase zum Gebrauche aufbewahrt.

2. Eine Eisenvitriollösung. Etwa 100 g Eisenvitriol werden in 1000 cc Wasser gelöst, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und filtrirt; die filtrirte Lösung wird mit circa 100 cc reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt.

3. Eine Chamäleonlösung, die in gewöhnlicher Weise auf Eisen gestellt wird. Am besten entspricht 1 cc Chamäleonlösung ungefähr 0,0025 g Eisen. Den Manganiter der Chamäleonlösung findet man durch folgende Ueberlegung:

Je 6 Aequivalente Mn entsprechen 5 Aequivalenten disponiblen Sauerstoff; diese 5 O können aber 10 FeO, SO₃ oxydiren und entsprechen 10 Fe daher 6 Mn.

Der Manganiter der Chamäleonlösung berechnet sich aus dem Eisentiter nach folgendem Ansatz:

$$\text{Eisentiter: } x = (10 \times 28) : (6 \times 27,5).$$

Zur Ausführung der Methode pulvert man die Substanz auf das Feinste und wägt 0,15—0,30 g in einem Platintiegel ab. *) Um das

*) Die Menge bemisst man nach dem Mangangehalt der Substanz. Die Probe soll an Genauigkeit verlieren, wenn mehr als 0,15 g Mn in der angewandten Substanz vorhanden ist.

Mangan grössten Theils in Oxyduloxyd überzuführen, breitet man die Substanz gleichmässig am Boden des Tiegels aus, glüht mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde den offenen Tiegel in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners und beendet schliesslich das Glühen im Gebläse. Nachdem der Platintiegel bedeckt wieder erkaltet ist, wiegt man ungefähr die zwanzigfache Menge von dem gepulverten, oben beschriebenen Flussmittel ein. Man erhitzt nun allmählich, bis der Inhalt des Tiegels in Fluss geräth, wobei namentlich darauf zu achten ist, dass nicht viel an den Deckel spritzt, da sich diese Partien grösstentheils zu Manganat oxydiren und hierdurch ein zu hohes Resultat gefunden werden kann. Ist der Inhalt des Tiegels geschmolzen, so wird der Tiegel weitere 15—20 Minuten über dem voll geöffneten Bunsen'schen Brenner belassen, sodann der Deckel entfernt, der Tiegel schief gelegt und das Schmelzen unter Umrühren mit einem etwa 1 mm starken Platindraht noch 5 Minuten fortgesetzt. Hierbei ist besonders Rücksicht darauf zu nehmen, dass kein fester, unaufgeschlossener Rückstand am Boden des Tiegels bleibt.

Inzwischen misst man in 2 Bechergläser genau gleiche Mengen von Eisenvitriollösung ab. Für gewöhnlich reichen 10 cc obiger Lösung hin, für sehr manganreiche Substanzen sind dagegen etwa 15 cc erforderlich. Man verdünnt nun so weit, dass der nachher in eines der Bechergläser gebrachte Tiegel vollständig von der Flüssigkeit bedeckt wird.

Nachdem der Tiegel erkaltet ist, bringt man ihn sammt Deckel und Rührdraht in eines der Bechergläser, bedeckt dieses sodann mit einer Uhrschale und fügt noch etwas concentrirte Schwefelsäure zu, damit die Lösung der Schmelze rascher von statten geht. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Schmelze gelöst; man titrirt dann sowohl die unveränderte Eisenvitriollösung, als auch jene, in welcher man die Schmelze aufgelöst hat, mit Chamäleonlösung. Die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung, multiplicirt mit dem Mangantiter derselben, gibt den Mangangehalt der Probe.

Die Verfasser theilen mehrere Reihen von Manganbestimmungen mit, welche dieselben unter Anwendung von Spiegeleisen, Ferromanganen, Spatheisenstein und Braunstein ausführten.

Die Methode ist nicht anwendbar zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Mangan, desgleichen nicht in solchen Fällen, in welchen das Mangan als Mangansilicat vorliegt. Sie eignet sich dann, wenn durch einfaches Glühen der Probe das Mangan in Manganoxyduloxyd übergeht, der Gehalt an Mangan mindestens 1—2 % beträgt und ferner

in dem Untersuchungsobject ausser Mangan kein anderer Körper enthalten ist, der, wie z. B. Chrom, bei der Aufschliessung in eine an Eisen-vitriollösung Sauerstoff abgebende Verbindung verwandelt wird.

Ueber die Löslichkeit des Manganferridcyanürs in Salzsäure. L. M. Deane*) macht darauf aufmerksam, dass sich in R. Fresenius' qualitativer Analyse, 15. Aufl., p. 150, die Angabe finde, dass Manganferridcyanür in Salzsäure und Ammon unlöslich sei, während es sich nach seinen Erfahrungen beim gelinden Erwärmen in Salzsäure löse; der Verfasser glaubt daher, dass die betreffende Stelle zu berichtigen sei in: »Ferridcyankalium erzeugt in Manganoxydulsalzlösungen einen braunen Niederschlag, welcher in Salzsäure löslich, in Ammon unlöslich ist.«

Zur Klarstellung der Thatsachen führte ich einige Versuche aus, welche nachstehende Resultate lieferten:

1. Fügt man zu der Lösung, in welcher der betreffende Niederschlag gefällt worden ist, einen Ueberschuss an concentrirter kalter Salzsäure, so löst sich der Niederschlag auch bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses nicht auf.

2. Erhitzt man die den Niederschlag suspendirt enthaltende Flüssigkeit nach Zusatz von 1—2 Raumtheilen concentrirter Salzsäure, so lässt sich eine Einwirkung nicht beobachten, jedenfalls tritt keine vollständige Lösung ein. Steigert man den Salzsäurezusatz sehr erheblich und erhitzt längere Zeit zum Kochen, so erhält man unter Zersetzung des Niederschlags eine völlig klare Lösung.

3. Der ausgewaschene Niederschlag verhält sich ebenso.

Die Angaben von R. Fresenius sind somit vollkommen richtig, sofern sie sich auf die übliche Behandlung derartiger Niederschläge beziehen, indem man zu dem gefällten Niederschlage direct Salzsäure zuzusetzen pflegt und beobachtet, ob in der Kälte Lösung eintritt.

Wenn man an den Angaben von R. Fresenius eine Aenderung anbringen wollte, könnte dieselbe höchstens lauten: »Ferridcyankalium erzeugt in Manganoxydulsalzlösungen einen braunen Niederschlag, welcher in kalter Salzsäure und Ammon unlöslich ist. Beim Kochen mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure löst sich der Niederschlag unter Zersetzung.«

H_z.

*) Chem. News 51, 164.