

Zur Bestimmung des Mangan im Eisen.

Von

Dr. M. A. von Reis.

[Schluss von S. 604.]

Da durch den Zusatz von Zinkoxyd, Wasser u. s. w. der Zustand der Flüssigkeit in der Praxis gewissen Schwankungen unterworfen wird, so war es angezeigt, zu untersuchen, welchen Einfluss auf die Ergebnisse diese Schwankungen auszuüben vermögen.

1. Einfluss des wiederholten Zusatzes von Permanganat.

| Anfangs- zusatz cc | Weitere Zusätze cc | Zurück- titriert cc | Proc. Mn |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------|
| 12 | — | 0,4 | 1,16 |
| 11 | 1 | 0,5 | 1,15 |
| 10 | 2 × 1 | 0,7 | 1,13 |
| 9 | 3 × 1 | 0,8 | 1,12 |
| 8 | 4 × 1 | 1,0 | 1,10 |
| 7 | 5 × 1 | 1,2 | 1,08 |
| 6 | 6 × 1 | 1,2 | 1,08 |
| 5 | 7 × 1 | 1,2 | 1,08 |
| 4 | 8 × 1 | 1,2 | 1,08 |
| 3 | 9 × 1 | 1,2 | 1,08 |
| 7 | — | 0,3 | 0,67 |
| 6 | 1 | 0,3 | 0,67 |
| 5 | 2 × 1 | 0,4 | 0,66 |
| 3 | 4 × 1 | 0,6 | 0,64 |
| 2 | 5 × 1 | 0,6 | 0,64 |

Wie ersichtlich, tritt nach 5 bis 6 maligem Zusatz Beharrungszustand ein, sodass eine vergrösserte Anzahl Zusätze keinen weiteren Einfluss ausübt. Auf diese Versuchsreihe gründet sich die Vorschrift, bei mehr als zweimaligem Zusatz für jeden weiteren 0,1 cc zuzurechnen. Da in der Praxis wohl kaum bis zu 5 Zusätze vorkommen, so braucht man bei dieser Vorschrift keine Einschränkung zu machen; denn bei einer grösseren Anzahl von Zusätzen wird man jedenfalls zu einer zweiten Probe greifen müssen.

2. Einfluss der Temperatur.

| Tem- peratur Grad | Zusatz cc | Zurück- titriert cc | Ergebniss Proc. Mn |
|-------------------------|--------------|---------------------------|-----------------------|
| 100 | 7 | 0,4 | 0,66 |
| 90 | 7 | 0,4 | 0,66 |
| 80 | 7 | 0,2 | 0,68 |
| 70 | 7 | 0,2 | 0,68 |
| 60 | 7 | 0,2 | 0,68 |
| 50 | 7 | 0,2 | 0,68 |
| 40 | 7 | 0,2 | 0,68 |
| 30 | 7 | 0,2 | 0,68 |
| | | | 1,14 |
| 100 | 12 | 0,6 | |
| 90 | 12 | 0,5 | 1,15 |
| 85 | 12 | 0,4 | 1,16 |
| 80 | 12 | 0,4 | 1,16 |
| 70 | 12 | 0,4 | 1,16 |

Die Temperatur der mit siedendem Wasser verdünnten und mit Zinkoxyd versetzten Eisenlösung beträgt etwa 80°, und diese Temperatur ist die geeignetste; denn bei höherer Temperatur tritt eine kleine Abweichung ein. Bei niedriger Temperatur tritt zwar keine Veränderung in dem Ergebniss ein, aber je kälter die Flüssigkeit ist, desto langsamer setzt sich der Niederschlag ab.

3. Einfluss des Zinkoxydzusatzes.

| Zink- oxyd- zusatz cc | Perman- ganat- zusatz cc | Zurück- titriert cc | Proc. Mn | Bemerkungen |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------|------------------------------------|
| 25 | 12 | — | — | Zinkoxydzusatz un- genügend. |
| 50 | 12 | 0,5 | 1,15 | Schlechtes Absetzen. |
| 75 | 12 | 0,5 | 1,15 | Besseres Absetzen. |
| 100 | 12 | 0,5 | 1,15 | Gutes Absetzen. |
| 150 | 12 | 0,4 | 1,16 | Gutes, aber langsames Absetzen. |
| 200 | 12 | 0,1 | 1,19 | Sehr langsames Ab- setzen. |

Die benutzte Zinkoxydmilch wurde durch Aufschlännen von 1 Th. Zinkoxyd in 5 Th. Wasser erhalten. Um gutes Absetzen einer gewöhnlichen Probe von 1 g Eisen zu erzielen, sind somit etwa 20 g Zinkoxyd notwendig. Ein grösserer Zusatz verlangsamt das Absetzen, übt aber in mässiger Form kaum einen Einfluss auf das Ergebniss. Man braucht somit beim Zufügen von Zinkoxyd beim Titriren nicht allzu ängstlich zu sein, sondern hat hauptsächlich sein Augenmerk darauf zu richten, dass man einen sich schnell absetzenden Niederschlag erhält.

4. Einfluss des Zusatzes von Salpetersäure.

| Salpeter- säure- zusatz cc | Per- manganat- zusatz cc | Zurück- titriert cc | Proc. Mn |
|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------|
| 0 | 16,5 | 0,7 | 1,58 |
| 5 | 16,5 | 0,7 | 1,58 |
| 10 | 16,5 | 0,6 | 1,59 |
| 15 | 16,5 | 0,5 | 1,60 |
| 20 | 16,5 | 0,3 | 1,62 |
| 30 | 16,5 | 0,1 | 1,64 |
| 40 | 16,5 | 0,2 | 1,63 |
| 50 | 16,5 | 0,1 | 1,64 |

Bei sonst gleich bleibendem Zustand der Flüssigkeit bedingt ein erhöhter Zusatz an Säure einen vermehrten Verbrauch an Permanganat. Da aber erst eine verhältnissmässig grosse Vermehrung des Säurezusatzes einen merklichen Einfluss auf das Ergebniss ausübt, so braucht man bei dem praktischen Arbeiten keine besondere Vorsicht zu verwenden. Ähnlich wie die Säure wirken grössere Zusätze von Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid.

Um die Zuverlässigkeit dieses Titirverfahrens festzustellen, ist in verschiedenen Eisensorten der Mangangehalt nach dieser Methode, nach einigen anderen Abarten der Permanganatmethode und gewichtsanalytisch bestimmt worden. Da diese Untersuchungen einige unvermuthete Ergebnisse hatten, so will ich, um die Beurtheilung den Fachgenossen zu erleichtern, die Art der Ausführung näher beschreiben.

Zur Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmungen des Mangan in Flusseisen, Roheisen und Spiegeleisen ist die Chloratmethode als Hilfsmittel benutzt worden. Bei Ferromangan mit seiner geringen Ein- und seinem geringen Eisengehalt war dieses Hilfsmittel überflüssig. Die Bestimmung geschah in den drei ersten Eisensorten auf folgende Weise: 7,203 g Flusseisen bez. 3,602 g Roheisen, bez. 1,406 g Spiegel (Factorengewichte zur bequemen Berechnung der Analysen) werden in 150 bez. 70 cc Salpetersäure (1,2) gelöst und die Lösung einige Minuten gekocht. Nachdem die Lösung von der Flamme genommen und etwas abgekühlt ist, werden 10 bis 12 g Kaliumchlorat zugefügt und die Flüssigkeit auf mässiger Flamme etwa 20 Minuten lang eingekocht. Hierauf werden die Kolben von der Flamme genommen und auf der Dampfplatte bei etwas über 100° 2 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit werden 200 bis 300 cc kaltes Wasser zugefügt und der Niederschlag auf Asbestfilter abfiltrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag wird sammt dem Asbest in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure erwärmt, die Lösung abfiltrirt und das Filtrat nach der gewöhnlichen Methode mit Ammoniumcarbonat neutralisirt und mit Ammoniumacetat gefällt. Das Filtrat der Acetatfällung wird mit Bromluft gefällt, filtrirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht. Das Glühen wurde im Muffelofen so ausgeführt, dass die Proben wenigstens eine Stunde lang heller Rothglut ausgesetzt waren. Das durch die Chloratbehandlung erhaltene Filtrat, zusammen mit der salpetersauren Auflösung des Acetatniederschlags, wurde unter Zusatz von 50 cc Salpetersäure (1,4) auf 500 cc verdünnt. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde mit Wismuthsuperoxyd geschüttelt und nach erfolgter Oxydation durch Asbest filtrirt, worauf die Flüssigkeit in ein zur colorimetrischen Bestimmung dienendes Glas gebracht wurde. In einem zweiten Glas wurde ein anderer Theil der Flüssigkeit so lange mit einer sehr verdünnten Lösung von Permanganat von genau bekanntem Gehalt versetzt, bis die Farben in beiden Gläsern

gleich waren. Die so ermittelten Manganmengen wurden den durch Gewicht gefundenen zugezählt.

Die Reinigung des oben erhaltenen Rohmanganoxxydoxyduls wurde in folgender Weise ausgeführt:

Der gewogene Niederschlag wurde mit 2 cc conc. Salzsäure und 2 cc Wasser gelöst, gekocht, mit 10 cc Wasser verdünnt, mit Ammoniumcarbonat übersättigt und tropfenweise sehr verdünnte Salzsäure bis zum Verschwinden der Trübung zugesetzt. Nach Zufügen von 10 Tropfen Ammoniumacetat wird aufgeköcht und abfiltrirt. Das Filtrat erhält einen Zusatz von 5 Tropfen Schwefelammonium und 5 Tropfen Eisessig. Nach sechsständigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und zusammen mit dem Acetatniederschlag geglüht und gewogen. Das Gewicht der so erhaltenen Oxyde wird von dem Gewicht der Rohmanganoxxyde in Abzug gebracht. Um etwa vorhandenen Kalk zu bestimmen, musste das Mangan als Schwefelmangan ausgefällt und im Filtrat der Kalk bestimmt werden.

Nach Untersuchungen von C. F. Müller kommt Kalk in zu berücksichtigender Menge nur bei Spiegeleisen vor. Diese Menge ist ziemlich constant; sie beträgt als Calcium 0,1 Proc. des Spiegeleisens. Als vergleichende titrimetrische Methoden wurden benutzt:

1. die Wolff'sche Permanganatmethode, wie sie von der Commission für einheitliche Untersuchungsmethoden veröffentlicht worden ist;

2. die Permanganatmethode, wie sie bei den Hochöfen der Minettegegend in Luxemburg, Lothringen und Frankreich benutzt wird. Die Ausführung dieser Methode geschieht in folgender Weise: 2 g Eisen werden in 500 cc-Kolben mit 30 cc eines Säuregemisches, bestehend aus 1 Th. conc. Schwefelsäure, 3 Th. Salpetersäure und 6 Th. Wasser, gelöst, erhitzt, mit 10 Tropfen Chromsäurelösung (1:1) versetzt und bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung weiter erhitzt. Hierauf werden 50 cc gesättigte Chlorbaryumlösung zugefügt, Eisen- und Chromoxyd mit Zinkoxydmilch gefällt, der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter gegossen. Hiervon werden 250 cc in einem Erlenmeyerkolben zum Sieden erhitzt und mit Permanganat titirt;

3. wurde das Eisen nach Volhard in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung unter Zusatz von Ammoniumnitrat zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, mit Salzsäure aufgenommen, bis zur Ver-

treibung des Chlor erwärmt, verdünnt und in einen Maasskolben gespült. Weiter wird

tenen Zahlen angibt, haben die übrigen Reihen dieselbe Bedeutung wie oben.

| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| Flusseisen | 1 | 0,080 | 0,09 | 0,08 | 0,11 | 0,10 | 0,10 | 0,13 | 0,08 |
| | 2 | 0,224 | 0,22 | 0,20 | 0,29 | 0,30 | 0,27 | 0,29 | 0,22 |
| | 3 | 0,283 | 0,29 | 0,27 | 0,37 | 0,36 | 0,33 | 0,36 | 0,28 |
| | 4 | 0,339 | 0,52 | 0,50 | 0,58 | 0,56 | 0,55 | 0,56 | 0,52 |
| | 5 | 0,968 | 0,96 | 0,94 | 1,04 | 1,02 | 0,94 | 0,98 | 0,95 |
| | 6 | 1,356 | 1,34 | 1,32 | 1,44 | 1,40 | 1,33 | 1,40 | 1,34 |
| | 7 | 1,604 | 1,61 | 1,58 | 1,68 | 1,69 | 1,62 | 1,66 | 1,59 |
| Roheisen | 1 | 0,668 | 0,68 | 0,67 | 0,69 | — | — | — | — |
| | 2 | 1,048 | 1,05 | 1,02 | 1,10 | — | 1,01 | 1,17 | 1,04 |
| | 3 | 3,416 | 3,34 | 3,33 | 3,45 | — | 3,34 | 3,43 | 3,37 |
| Spiegel | | 18,30 | 18,35 | 18,20 | 18,50 | — | 18,58 | 18,25 | 18,23 |
| Ferromangan | | 74,55 | 74,25 | 74,00 | 74,45 | — | 74,00 | 74,40 | 74,10 |

wie bei Wolff verfahren. Ausserdem wurden durch Eindampfen der mit dem Säuregemisch erhaltenen Lösung in Schalen (s. oben) Parallelversuche angestellt. Bei mehreren Proben ist zum Schluss das bei der Gewichtsanalyse erhaltene Reinmanganoxidoxydul in Salzsäure gelöst worden und die Lösung nach Verdünnen mit siedendem Wasser und Zusatz von Zinkoxydmilch direct mit Permanganat titirt. Es sind somit im Ganzen neben der Gewichtsanalyse sechs mehr oder weniger verschiedene Titirverfahren in Anwendung gebracht worden.

Flusseisen. Zur Untersuchung gelangten 7 Flusseisenproben mit steigendem Mangangehalt. Herr N. Wolff, Dortmund, hatte die Güte, diese Proben nach seiner Methode zu analysiren. Das Ergebniss der Gewichtsanalyse ist das Mittel aus drei miteinander genau übereinstimmenden Untersuchungen. Bei der Titrirung nach Wolff wurde als Oxydationsmittel statt chloresurem Kali Baryumsuperoxyd verwandt. Reihe I der unten folgenden Tabelle bezeichnet die gewichtsanalytischen Ergebnisse, Reihe II die durch Auflösen der Proben im Säuregemisch und 15 Minuten langes Erwärmen auf etwa 100°, Reihe III die durch Auflösen im Säuregemisch und Eindampfen zur Trockne, Reihe IV die durch die Permanganatmethode nach Wolff unter Benutzung von Baryumsuperoxyd, Reihe V die von Wolff selbst ausgeführten, Reihe VI die durch die in der Minettegend gebräuchliche Methode, Reihe VII die durch Lösen in Salpetersäure, Eindampfen und Glühen, Reihe VIII die durch Auflösen in Salzsäure und Titiren des bei der Gewichtsanalyse bleibenden Reinmanganoxidoxyduls erhaltenen Zahlen.

Roheisen. Untersucht wurden drei verschiedene Thomasroheisen, sowie ein Spiegel und ein Ferromangan. Mit Ausnahme der Reihe II, welche die bei der Auflösung von 5 g in einem Halbliterkolben u. s. w. erhal-

Die nach der Permanganatmethode nach Wolff sowohl von ihm selbst als von mir ausgeführten Titrirungen zeigen eine so gute Übereinstimmung wie nur möglich. Die Zahlen fallen aber merklich höher aus als die der Gewichtsanalyse, mit welchen die Ergebnisse der in Rothe-Erde benutzten Methode sehr gut stimmen. Die Eindampfmethode Reihe III liefert ein wenig zu niedrige Zahlen. Der Ausfall ist aber so gering, dass dieselbe bei Roheisen (bei Flusseisen führt das einfache Auflösen schneller zum Ziel), wenn es sich darum handelt, schnell eine technisch genügend genaue Bestimmung auszuführen, unbedenklich benutzt werden kann. Die Ergebnisse der Chromsäuremethode Reihe VI sind etwas schwankend, jedenfalls leiden sie darunter, dass auf das Volumen des Niederschlages keine Rücksicht genommen wird. Die Glühmethode Reihe VII gibt bei Eisensorten mit niedrigem Mangangehalt zu hohe Zahlen, wahrscheinlich weil diese bei der Aufnahme in Salzsäure zu wenig Chlor zu entwickeln vermögen. Spiegel und Ferromangan, bei welchen die Chlorentwicklung stark ist, stimmen dagegen gut.

Fassen wir das Ergebniss der Untersuchung zusammen, so zeigt sich, dass die Rothe-Erde-Methode in allen Fällen verwendbar und zwar in voller Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse ist. Der Grund, weshalb die Permanganatmethode nach Wolff bei Flusseisen zu hohe Zahlen liefert, ist nicht klargestellt, soll aber der Gegenstand späterer Studien werden.