

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 46.

Ueber eine neue Methode zur Manganbestimmung.

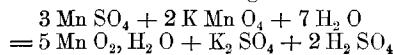
Von G. v. Knorre.

(Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.)

Zur Bestimmung des Mangangehaltes im Eisen und Stahl, im Ferromangan und in Eisenerzen wird in der Technik zumeist die Volhard'sche Permanganatmethode¹⁾ oder die Hampe'sche Chloratmethode²⁾ verwendet.

Bekanntlich hat sich auf Veranlassung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute die aus den Chemikern v. Reis, Ukena und Wolff bestehende Commission im Juni 1890 mit der Prüfung der beiden oben genannten, am meisten benutzten Verfahren beschäftigt und gelangte zu dem Ergebnisse, dass beide Titrirmethoden als gleichwerthige Normalproben zu bezeichnen seien³⁾.

Das Volhard'sche Verfahren gründet sich bekanntlich auf die Wechselwirkung zwischen Manganoxydulsalzen und Kaliumpermanganat; versetzt man die schwach saure, fast bis zum Sieden erhitzte Lösung eines Manganoxydulsalzes mit Kaliumpermanganat, so erfolgt Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat, entsprechend der Gleichung:



und die Permanganatlösung wird entfärbt, so lange noch Manganoxydulsalz in Lösung vorhanden ist.

Schon A. Guyard⁴⁾ hatte diese Umsetzung zur Grundlage eines Titrirverfahrens gemacht; Volhard fand indessen, dass die Reaction nur dann quantitativ und insbesondere ohne gleichzeitige Abscheidung niederer Oxydationsstufen des Mangans verläuft, wenn die Lösung gleichzeitig basische, nicht oxydirbare Metalloxyde bez. deren Salze enthält (Magnesium-, Zinksalze u. s. w.); Volhard versetzt dem entsprechend die das Mangansalz (am besten in Form von Sulfat) enthaltende Lösung vor der Titration mit Zinksulfat und einigen Tropfen Salpetersäure.

Enthält die zu titrirende Lösung grössere

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 198, 318 (1879).

²⁾ Chem.-Ztg. 7, 73 (1883) und 9, 1478 (1885).

³⁾ Stahl und Eisen 11, 373 (1891).

⁴⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris [2] 1, 88 (1863).

Ch. 1901.

Mengen von Eisen, so ist es erforderlich, dasselbe vor der Titration zu entfernen, und zwar gelingt dies in bequemer Weise auf dem von Volhard angegebenen Wege dadurch, dass man zu der das Eisen als Oxyd enthaltenden Flüssigkeit Zinkoxyd in geringem Überschuss fügt, wodurch das Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur als Oxydhydrat fällt, während das Mangan in Lösung bleibt.

Das Volhard'sche Verfahren ist von Wolff für die Bedürfnisse der Praxis in der Weise modifizirt worden, dass die oxydirte salzsäure Lösung der Substanz mit Zinkoxyd in möglichst geringem Überschuss versetzt und die Titration direct in der den Eisenhydroxydniederschlag enthaltenden Flüssigkeit ausgeführt wird.

Das Verfahren von Hampe beruht darauf, dass beim Kochen einer viel freie Salpetersäure enthaltenden Mangannitratlösung mit Kaliumchlorat das Mangan als Superoxyd ausfällt und die Menge des letzteren auf maassanalytischem Wege ermittelt wird.

Bei der von Hampe angewendeten Salpetersäureconcentration (spec. Gew. 1,4) treten indessen auf Zusatz von Kaliumchlorat sehr leicht Verpuffungen ein, und in Folge der stürmischen Reaction erleidet man häufig durch Herausschleudern bez. Verspritzen des Niederschlags Verluste.

Um die auf Zusatz des Chlorats eintretenden Verpuffungen zu vermeiden, verwendet Ukena Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und dampft nach Zusatz des Chlorats stark ein, bis alle Oxyde des Chlors verschwunden sind⁵⁾.

Der Verf. war in letzter Zeit vielfach vor die Aufgabe gestellt, den Mangangehalt in Nickelstahlproben zu ermitteln (es handelt sich um die Analyse von Nickelstahlproben, die auf Veranlassung des Vereins zur Förderung des Gewerbefleisses hergestellt waren und bei denen der Einfluss eines Manganzusatzes studirt werden sollte).

Das Verfahren von Volhard, bez. die Modification desselben von Wolff, ist nun

⁵⁾ Vergl. bezüglich aller Einzelheiten und der Modificationen der Verfahren von Volhard und Hampe das Werk von A. Classen „Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie“, Bd. I, 1901, S. 373 bis 381 und S. 472 bis 488.

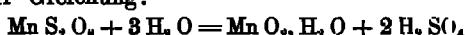
bei Anwesenheit grösserer Mengen von Nickel nicht ohne Weiteres zu gebrauchen, da in diesem Falle das Ergebniss für den Mangan-gehalt zu hoch ausfällt; die vorherige Entfernung des Nickels durch Abscheidung als Sulfid ist — zumal wenn es sich um die Ausführung einer grösseren Anzahl von Analysen handelt — keine gerade angenehme Arbeit; endlich ist noch zu bemerken, dass die Erkennung der Endreaction bei dem Verfahren von Volhard-Wolff, in Folge der in der Flüssigkeit enthaltenen grossen Mengen von Eisenhydroxyd, nicht immer ganz leicht ist.

Die Hampe'sche Methode ist zwar auch bei Anwesenheit von Nickel anwendbar, unangenehm bleibt bei derselben aber immer der stürmische Verlauf der Reaction, welcher eintritt, wenn man entsprechend dem Hampe'schen Vorschlage starke Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 verwendet; zwar wird bei der Ukena'schen Arbeitsweise das Eintreten von Verpuffungen vermieden, lästig bleibt aber auch hier noch das Entweichen der reichlichen Mengen von Oxyden des Chlors; in Folge dieses Umstandes kann die Abscheidung des Mangans nur unter einem gut zichenlen Abzuge ausgeführt werden.

Aus den angeführten Gründen erschien es mir nicht als überflüssig, nach einer neuen Methode der Manganbestimmung zu suchen und ich hoffe, dass die im Nachstehenden beschriebene Methode sich in manchen Fällen mit Vortheil verwenden lassen dürfte.

I. Das Verfahren beruht auf der folgenden Grundlage:

Fügt man in der Kälte zu der Lösung eines Manganoxydulsalzes Ammoniumpersulfat, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar; erhitzt man indessen die Flüssigkeit zum Sieden, so tritt Trübung ein und es scheidet sich ein Niederschlag von Mangan-superoxydhydrat aus; hat man einen reichlichen Überschuss von Persulfat zugesetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt, so fällt das Mangan quantitativ aus und das Filtrat vom entstandenen braunen bis braunschwarzen Niederschlage ist manganfrei. Diese Reaction beruht offenbar darauf, dass das Manganpersulfat nur in der Kälte beständig ist, dagegen bei Siedehitze sich entsprechend der Gleichung:



unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat und Bildung freier Schwefelsäure zersetzt.

Die Menge des ausgeschiedenen Mangansuperoxyhydrats lässt sich dann nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlags in bekannter Weise auf maassanalytischem

Wege ermitteln, z. B. durch Lösen des Superoxyds in einer gemessenen Menge von titrirter, überschüssiger, mit Schwefelsäure angesäuert Lösung von Ferrosulfat, Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsäure und Zurücktitiren des Überschusses mit Kaliumpermanganatlösung.

Zwar wird die leichte Zersetzungsfähigkeit des Manganpersulfats schon in der Litteratur⁶⁾ erwähnt, indessen liegen meines Wissens bisher noch keine Versuche darüber vor, ob die Zersetzung eine quantitative ist und ob etwa auf die Reaction eine Methode der quantitativen Manganbestimmung gegründet werden kann.

Nachdem durch eine Anzahl qualitativer Versuche nachgewiesen worden war, dass aus einer neutralen Manganammoniumsulfatlösung durch Kochen mit überschüssiger Ammoniumpersulfatlösung das Mangan quantitativ ausfällt (im Filtrat vom ausgeschiedenen Superoxyd liess sich durch Kochen mit Salpetersäure und Zusatz von Bleisuperoxyd keine Spur von Mangan mehr nachweisen), wurde zur Ausführung quantitativer Bestimmungen geschritten.

Um Wiederholungen zu vermeiden und nicht bei jedem Versuche die Concentration der verwandten Lösungen angeben zu müssen, seien zunächst die Angaben darüber vorausgeschickt.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Manganlösungen von bekanntem Gehalte diente chemisch reines Manganammoniumsulfat ($\text{Mn SO}_4 + \text{Am}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$); verwandt wurden vier Lösungen von den folgenden Concentrationen:

	Gramm $\text{Mn SO}_4 + \text{Am}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ im Liter	Mangan-gehalt in 50 ccm der Lösung
Lösung I	18,8240	0,0971
Lösung II	18,5485	0,1303
Lösung III	19,0475	0,1388
Lösung IV	14,8810	0,1045

Ferner gelangten vier Kaliumpermanganatlösungen zur Verwendung, deren Wirkungswert aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist; der Eisentiter wurde mit Hülfe von reinem Eisenammoniumsulfat ermittelt. Da 1 Mol. Manganpersulfat 2 Mol. Ferrosalz oxydirt, so ist der in der Tabelle enthaltene Mangantiter berechnet durch Multiplikation des Eisentiters mit $\frac{55}{2 \cdot 56}$. Die Titer geben die Milligramme Eisen bez. Mangan an, welche 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung entsprechen.

⁶⁾ H. Marshall (Journ. of the chem. soc. 1891, 59, S. 771—786) gibt an, dass sich aus Manganoxydulsalzlösungen bei Zusatz von Kaliumpersulfat Mangansuperoxyd ausscheidet.

Kaliumpermanganatlösung	Eisentiter	Mangantiter
Lösung 1	5,0127	2,4616
Lösung 2	5,3668	2,6355
Lösung 3	4,5652	2,2418
Lösung 4	5,3503	2,6274

Die Concentration der verwandten Ammoniumpersulfatlösung entsprach bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen einem Gehalte von ca. 60 g Ammoniumpersulfat im Liter; das käufliche Salz enthält in Folge der Anwendung von Bleielektroden bei der Darstellung stets Bleisulfat und Bleisuperoxyd in kleiner Menge beigemengt; aus diesem Grunde muss die Lösung vor der Verwendung filtrirt oder nach längerem Absitzen von dem aus Bleisulfat und Superoxyd bestehenden Bodensatze decantirt werden.

Eine Titration ergab den Gehalt des verwandten käuflichen Ammoniumpersulfats zu annähernd 83 Proc.

Auf 1 Mol. des Mangandoppelsalzes wäre bei Annahme vollständiger Umsetzung mindestens 1 Mol. Persulfat zu verwenden. Da das Mol.-Gew. des Manganammoniumsulfats 391,4, dasjenige des Ammoniumpersulfats $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 228,28 ist, so wären auf 1 Th. des Mangansalzes mindestens 0,583 Th. Persulfat zuzusetzen. Directe Versuche ergaben indessen, wie vorauszusehen war, dass diese Menge von Persulfat zur vollständigen Ausfällung des Mangans doch noch nicht ausreicht. Als z. B. 50 ccm der Lösung I mit 10 ccm Persulfatlösung fünf Minuten zum Sieden erhitzt wurden, trat keine vollständige Fällung des Mangans ein; das Filtrat trübte sich bei abermaligem Aufkochen und als das nunmehr ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltrirt war, liess sich im Filtrat noch immer Mangan nachweisen, obgleich in diesem Falle auf 0,6912 g Doppelsalz annähernd 0,6 \times 0,83 oder 0,498 g $\text{Am}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugesetzt worden waren.

Als nunmehr 50 ccm der Lösung I mit 50 ccm der Persulfatlösung fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt wurden (entsprechend 3,6 Th. $\text{Am}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf 1 Th. Mn-Salz), war die Fällung eine vollständige und im Filtrat des Manganniederschlags liess sich Mangan nicht mehr nachweisen.

Dasselbe war übrigens schon der Fall bei Verwendung von nur 25 ccm Persulfatlösung auf 50 ccm der Lösung I; es genügen demnach zur vollständigen Ausfällung bereits 1,80 Th. $\text{Am}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf 1 Th. des Mn-Salzes. Ob etwa bereits bei weniger als 25 ccm Persulfatlösung vollständige Fällung eintrat, wurde nicht weiter untersucht; auf jeden Fall ist aber ein reichlicher Überschuss an Persulfat erforderlich.

Häufig laufen zuerst Spuren des Superoxydunderschlags durch das Filter; bald indessen läuft die Flüssigkeit vollkommen klar ab; bringt man dann die zuerst durchgegangenen trüben Anteile noch einmal auf das Filter, so gelingt es leicht ein vollkommen klares Filtrat zu erhalten; im Übrigen geht das Filtriren und Auswaschen des Niederschlags schnell von statten⁷⁾.

Die Fällung ist zweckmässig im geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben vorzunehmen (nicht etwa in einer Porzellanschale); stets ist es erforderlich, das Sieden einige Minuten andauern zu lassen, und zwar erhitzt man bis zum lebhaften Aufwallen der Flüssigkeit; bei Ausfällung grösserer Mangamengen findet mitunter ein starkes Stossen der Flüssigkeit statt; daher ist es zweckmässig, das Erhitzen auf einem mehrfachen Drahtnetz oder unter Umständen besser noch auf Asbestpappe vorzunehmen.

Zur weiteren Controle der quantitativen Fällung des Mangans wurden 50 ccm der Lösung I (enthaltend 0,6912 g Doppelsalz, entsprechend 0,0971 g Mangan)⁸⁾ mit 50 ccm der Persulfatlösung wie beschrieben gefällt und der abfiltrirte und sorgfältig ausgewaschene Manganniederschlag durch starkes Glühen in Manganoxydoxydul (Mn_3O_4) übergeführt; wie schon in dem Handbuch der analytischen Chemie von Rose-Finkener, Bd. II, S. 75 angegeben wird, erfordern die höheren Oxyde des Mangans eine weit stärkere Hitze, um in Oxydoxydul übergeführt zu werden, als dies beim Mangancarbonat nothwendig ist; das Glühen auf dem Gebläse wurde dementsprechend fortgesetzt, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand; gefunden wurden 0,1354 g Mn_3O_4 , entsprechend 0,0975 g Mn (statt 0,0971 g).

Bei einem weiteren diesbezüglichen Versuche wurden 50 ccm der Manganlösung II, enthaltend 0,9274 g des Doppelsalzes, oder 0,1303 g Mangan mit 50 ccm der Persulfatlösung 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt; als der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag nach viermaligem Glühen auf dem Gebläse immer noch Gewichtsabnahme zeigte⁹⁾, wurde das Manganoxydoxydul durch Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure (unter Zusatz kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd) in Mangansulfat übergeführt. Erhalten

⁷⁾ Auch bei dem Hampe'schen Verfahren zeigt bekanntlich der Superoxydunderschlag die Neigung, zuerst durch das Filter zu gehen.

⁸⁾ Der Mangan gehalt des Salzes $\text{Mn SO}_4 + \text{Am}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ beträgt 14,05 Proc.

⁹⁾ Das Manganoxydoxydul wog nach dem letzten Glühen 0,1828 g entsprechend 0,1317 g Mangan.

wurden 0,3594 g wasserfreies Mangansulfat¹⁰⁾, entsprechend 0,1308 g Mangan, in befriedigender Übereinstimmung mit den in der Lösung enthaltenen 0,1303 g Mn.

(Bezüglich der Bestimmung des Mangans als Mangansulfat sei nebenbei erwähnt, dass das wasserfreie Sulfat sehr hygrokopisch ist, dementsprechend der Tiegel nach dem Glühen sofort in den Exsiccator zu stellen und nach dem Abkühlen im Exsiccator das Wägen bei bedecktem Tiegel möglichst schnell vorzunehmen ist. Während des Stehens der obigen 0,3594 g Mangansulfat im bedeckten Tiegel in der Waage nahm das Gewicht in 20 Minuten um 3 mg, in drei Stunden um 13 mg und nach einem Tage um 40 mg zu; nach dem Erhitzen auf höchstens Dunkelrothgluth wurde aber wieder das ursprüngliche Gewicht — 0,3594 g — gefunden.)

Aus dem bisher Angeführten ergiebt sich zur Genüge, dass es möglich ist, das Mangan aus seinen Lösungen durch Persulfat quantitativ zu fällen.

II. Nach Anstellung dieser Versuche wurde weiter geprüft, ob sich eine Manganbestimmung auf maassanalytischen Wege durchführen lässt.

Zunächst wurden eine Anzahl von Versuchen unter Anwendung von je 50 ccm der Manganlösung I und je etwa 50 ccm Persulfatlösung ausgeführt; der abfiltrirte und ausgewaschene Mangansuperoxyd niederschlag wurde mit dem Filter in den zur Fällung benutzten Kolben gebracht, darin mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, darauf in einer gemessenen, überschüssigen Menge von verdünnter titrirter Wasserstoffsuperoxydlösung gelöst und der Überschuss der letzteren durch die Kaliumpermanganatlösung 1 zurücktitriert¹¹⁾.

Da der Mangantiter der letzteren 2,4616 mg Mangan entspricht und 50 ccm der Lösung I 0,0971 g oder genauer 0,097125 g Mangan enthalten, so berechnet sich der theoretische Verbrauch an Permanganat zu $\frac{97,125}{2,4616}$ oder 39,45 ccm.

Wirklich verbraucht wurde bei den einzelnen Versuchen die folgende Anzahl von Cubikzentimetern Permanganatlösung 1:

¹⁰⁾ Der Mangangehalt des Sulfats $MnSO_4$ beträgt 36,41 Proc.

¹¹⁾ Zur Controle, ob nicht etwa durch die Papierfasern des Filters eine Beschleunigung der Zersetzung der Wasserstoffsuperoxydlösung eintritt, wurde der folgende Versuch angestellt: 25 ccm einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung, welche 16,0 ccm Permanganatlösung 1 entsprachen, wurden mit Filtrirpapierfasern und verdünnter Schwefelsäure versetzt; nach einviertelständigem Stehen wurden bei der Titration wiederum 16,0 ccm $KMnO_4$ verbraucht.

1. 38,7 ccm.
2. 38,7 ccm.
3. 38,8 ccm (unter Zusatz von 5 g $ZnSO_4 + 7H_2O$).
4. 39,1 ccm (in die auf etwa 100 ccm verdünnte, zum Sieden erhitzte Persulfatlösung wurde die Manganlösung in kleinen Mengen eingesetzt¹²⁾).
5. Ferner wurden bei 25 ccm der Lösung I und 25 ccm Persulfatlösung 19,4 ccm der Lösung I verbraucht, in guter Übereinstimmung mit den Versuchen 1—3.

Ehe das Ergebniss der bisher angeführten Versuche näher besprochen sei, möge noch eine Anzahl weiterer Versuche mit je 50 ccm der Lösung II angeführt werden, bei welchen die Permanganatlösungen 1 oder 2 angewendet werden; da 50 ccm Lösung II 0,1303 g (oder genauer 0,13033 g) Mangan enthalten und als Mangantiter die Zahlen 2,4616 und 2,6355 in Betracht kommen, so berechnet sich der Verbrauch an Permanganat bei:

$$\text{der Lösung 1 theoretisch zu } \frac{130,33}{2,4616} = 52,9 \text{ ccm,}$$

$$\text{--- --- 2 --- } \frac{130,33}{2,6355} = 49,45 \text{ ccm.}$$

Versuche unter Anwendung der Lösung 1:

6. Verbraucht 51,6 ccm (die Fällung erfolgte unter Zusatz von 10 ccm verd. Schwefelsäure vom sp. Gew. 1,17).
7. Verbraucht 52,0 ccm (50 ccm Persulfatlösung wurden mit 1 Tropfen verd. Schwefelsäure angesäuert, darauf zum Sieden erhitzt und die 50 ccm Manganlösung allmählich zugefügt).
8. Verbraucht 51,6 ccm (zur Abscheidung des Mangans dienten 5,0 g Kaliumpersulfat, gelöst in 70 ccm heißem Wasser).

Versuche unter Verwendung der Permanganatlösung 2:

9. Verbraucht 48,7 ccm.
10. Verbraucht 48,5 ccm (die Fällung erfolgte unter Zusatz von 1 ccm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,18).
11. Verbraucht 48,9 ccm (Zusatz von 5 g KNO_3).

Bei den weiteren Versuchen diente nicht mehr wie bisher Wasserstoffsuperoxyd, sondern eine angesäuerte, titrirt Ferrosulfatlösung als Lösungsmittel für das gefällte, abfiltrirte und ausgewaschene Mangansuperoxydhydrat.

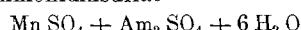
12. Verbraucht 49,1 ccm.
13. Verbraucht 48,8 ccm.
14. Verbraucht 49,4 ccm (Zusatz von 2 g $CuSO_4 + 5H_2O$).
15. Verbraucht 48,8 ccm (Zusatz von 2 g $NiSO_4 + Am_2SO_4 + 6H_2O$).
16. Verbraucht 48,8 ccm (Zusatz von 5 g Kalialaun).
17. Verbraucht 49,2 ccm (Zusatz von 3 g Kupfervitriol).

¹²⁾ Bei dieser Art der Ausführung tritt indessen leicht so heftiges Stossen ein, dass dieselbe im Allgemeinen nicht empfohlen werden kann.

Überblickt man die angeführten Zahlen, so zeigt sich, dass bei fast allen Versuchen die Menge der verbrauchten Permanganatlösung etwas geringer ist, als sich aus dem entsprechenden Eisen- bez. Mangantiter berechnet. Das liegt entweder daran, dass der Manganniederschlag nicht nur aus Superoxyd besteht, sondern demselben auch geringe Mengen niederer Oxyde des Mangans beigemengt sind, oder aber vielleicht auch daran, dass das Superoxyd nicht allen Sauerstoff an das Ferrosulfat bez. Wasserstoffsuperoxyd¹³⁾ abgibt. Im Übrigen ist es bekannt, dass man auch bei der Hampe'schen Methode zu wenig Mangan findet, wenn man den Titer der Permanganatlösung in bekannter Weise mit Eisen, Eisenammoniumsulfat oder Oxalsäure ermittelt und daraus den Mangantiter berechnet; gute Resultate werden bei dem Hampe'schen Verfahren nur erhalten, wenn man den Wirkungswert in genau gleicher Weise ermittelt, wie die Titrirung selbst ausgeführt wird; d. h. man geht von einer gewogenen Menge einer Manganverbindung von genau bekannter Zusammensetzung (z. B. von chemisch reinem Mangan sulfat, Kaliumpermanganat u. s. w.) aus, fällt das Mangan durch Kochen mit Salpetersäure unter Zusatz von Kaliumchlorat aus und verfährt zur Titerstellung genau wie bei der eigentlichen Manganbestimmung selbst. Auch bei der Volhard'schen Permanganatmethode gelten ähnliche Grundsätze, d. h. man geht bei der Titerstellung zweckmäßig von einer gewogenen Menge einer reinen Manganverbindung aus, oder man bringt bei dem mit Eisen oder Oxalsäure erhaltenen Titer eine Correctur an¹⁴⁾.

In ähnlicher Weise wurde auch bei dem beschriebenen Verfahren versucht, den wahren Wirkungswert der Chamäleonlösung in der Weise zu ermitteln, dass von gewogenen Mengen von Manganverbindungen genau bekannter Zusammensetzung ausgegangen wurde.

Versuch 18. 1,0583 g chemisch reines Manganammoniumsulfat



wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 70 ccm Persulfatlösung 3 Minuten lang zum Sieden erhitzt; das abfiltrirte und sorgfältig ausgewaschene Mangansuperoxydhydrat wurde mit titrirter Ferrosulfatlösung behandelt und der Überschuss des Eisenoxyduls mit der

¹³⁾ Finkener gibt in der That an, dass Mangansuperoxyd an Eisenoxydul und Oxalsäure zu wenig Sauerstoff abgibt.

¹⁴⁾ Vergl. bezüglich der Titerstellungen das bereits genannte Classen'sche Werk bei der Chloratmethode S. 482, 483; ferner bei der Permanganatmethode S. 476, 477.

Permanganatlösung 2 zurücktitriert. Verbraucht wurden 55,4 ccm Chamäleonlösung. In 1,0583 g des Mangandoppelsalzes sind 0,14868 g Mangan enthalten; der Mangantiter ergibt sich dementsprechend zu $\frac{148,68}{55,4} = 2,6841$, während der aus dem Eisentiter berechnete Mangantiter bei der Lösung 2 sich etwas niedriger und zwar zu 2,6355 ergeben hatte.

Versuch 19. Ferner wurden 0,5438 g Kaliumpermanganat in ca. 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung durch Zusatz von Natriumsulfit sowie von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure entfärbt und die überschüssige Schwefligsäure durch Wegkochen entfernt. Darauf wurde das in Lösung befindliche Mangan durch Hinzufügen von 70 ccm Persulfatlösung und 3 Minuten langes Aufkochen gefällt; im Übrigen wurde genau wie bei dem vorigen Versuche verfahren. Verbraucht wurden 70,9 ccm der Permanganatlösung No. 2. Da der Mangangehalt des Kaliumpermanganats 34,78 Proc. beträgt, so enthalten die verwandten 0,5438 g KMnO_4 0,18912 g Mangan und der Mangantiter berechnet sich zu $\frac{189,12}{70,9} = 2,6676$.

Als Mittelwerth aus den beiden Bestimmungen des Mangantiters in den Versuchen No. 18 und 19 ergiebt sich die Zahl 2,6758.

Ausgehend von diesem Titer berechnen sich für die Versuche 9 bis 17 durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Permanganat mit dem Factor 0,0026758 die folgenden Manganmengen (an Stelle der vorhandenen 0,1303 g):

ccm KMnO_4	g Mangan
9.	0,1303
10.	0,1298
11.	0,1308
12.	0,1314
13.	0,1306
14.	0,1322
15.	0,1306
16.	0,1306
17.	0,1316

Die Übereinstimmung ist demnach als eine befriedigende zu bezeichnen.

Erhöht man den aus dem Eisentiter berechneten Mangantiter der Permanganatlösung 1 (2,4616) nach der Proportion:

$$2,6355 : 2,6758 = 2,4616 : x$$

auf $x = 2,4992$ und rechnet mit dieser Zahl, so ergeben sich bei den mit der Lösung 1 ausgeführten Titrationen die folgenden Manganmengen:

No. des Versuchs	ccm KMnO_4 (Lösung 1)	Berechnete Manganmenge	Vorhandene Manganmenge
1	38,7	0,0967	0,0971
2	38,7	0,0967	0,0971
3	38,8	0,0970	0,0971
4	39,1	0,0977	0,0971
5	19,4	0,0485	0,0486
6	51,6	0,1290	0,1303
7	52,0	0,1300	0,1303
8	51,6	0,1290	0,1303

Aus den Versuchen 6, 7 und 10 ergiebt sich, dass die Anwesenheit kleinerer Mengen von freier Schwefelsäure und Salpetersäure keinen schädlichen Einfluss ausübt; die Gegenwart grösserer Mengen von freier Säure ist dagegen unbedingt zu vermeiden, weil dann der Manganniederschlag so fein zertheilt ausfällt, dass er in hohem Grade die Neigung besitzt, durch das Filter zu laufen, so dass es dann nur sehr schwer möglich ist, ein klares Filtrat zu erzielen; ausserdem ist auch die Fällung des Mangans bei erheblichem Säuregehalt der Flüssigkeit nicht mehr eine quantitative.

Aus Versuch 11 folgt, dass die Anwesenheit von Nitrat (zugefügt waren 5 g KNO_3) das Resultat nicht beeinflusst. Auch die Anwesenheit von Zink- (Versuch 3), Nickel- (Versuch 15) und Aluminiumsalzen (Versuch 16) übt einen merklichen Einfluss auf das Ergebniss der Titration nicht aus. Durch einen Vorversuch überzeugte ich mich davon, dass eine Nickelammoniumsulfatlösung auf Zusatz von Persulfat und Erhitzen bis zum Sieden klar bleibt und keinen Niederschlag von schwarzem Nickelsesquioxid liefert.

Bei Anwesenheit von Kobaltverbindungen ist aber die Manganbestimmung nicht ohne Weiteres durchführbar, weil aus Kobaltlösungen bei Siedehitze durch Einwirkung von Persulfat schwarzes Kobaltoxyhydrat ausgeschieden wird¹⁵⁾, welches auf Ferrosulfat bez. Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls oxydiren würde. In diesem Falle ist das Kobalt vor der Ausführung der Titration in der Weise zu entfernen, dass die mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Schwefelammonium versetzt, darauf mit Schwefelsäure eben wieder angesäuert und das ausgeschiedene Kobaltsulfid abfiltrirt wird; das Filtrat wird durch Erhitzen vom Wasserstoff befreit und darauf die Fällung des Mangans mit Persulfat in beschriebener Weise vorgenommen.

Nimmt man die Fällung des Mangans bei Gegenwart anderer Metalle (z. B. Kupfer,

¹⁵⁾ Vergl. darüber die Arbeiten von Mawrow, Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. XXIV (1900), S. 263 ff. und Erwin Hüttner, a. a. O., Bd. XXVII (1901), S. 92 bis 102.

Zink, Nickel u. s. w.) vor, so reisst der Manganniederschlag in Folge seines säureartigen Charakters stets nicht unerhebliche Mengen dieser Metalle mit nieder, worüber weiter unten im letzten Abschnitte VI noch nähere Angaben folgen sollen; auf das Ergebniss der Titration übt indessen der Gehalt des Niederschlags an fremden Metalloxyden, wie bereits erwähnt, keinen Einfluss aus (vergl. die Versuche 3 und 14 bis 17).

Die äussere Beschaffenheit des Manganniederschlags wird übrigens mitunter durch die Anwesenheit fremder Metalloxyde im Niederschlage verändert; bei dem unter Zusatz von 5 g Alauu ausgeführten Versuche No. 16 war z. B. der erhaltene Manganniederschlag sehr feinkörnig, liess sich aber noch gut filtriren¹⁶⁾. Bei Anwesenheit von Kupfer (Versuch 14 und 17) löst sich der Niederschlag in der angesäuerten Ferrosulfatlösung meistens etwas schwerer auf, als nicht kupferhaltige Niederschläge und giebt bei der Titration Werthe, die mit denen gut übereinstimmen, welche sich unter Verwendung des aus dem Eisentiter abgeleiteten Mangantitors berechnen.

50 ccm der Manganlösung II enthielten z. B. 0,1303 g Mangan; unter Verwendung des Mangantitors 2,6355 der Permanganatlösung 2 berechnen sich folgende Werthe:

Versuch 14. $0,0026355 \times 49,4 = 0,1302$ g Mn

Versuch 17. $0,0026355 \times 49,2 = 0,1298$ g Mn

III. Am bequemsten wäre es ja unzweifelhaft, den durch Kochen mit Persulfatlösung erzeugten Mangansuperoxydniederschlag nicht erst abzufiltriren und auszuwaschen, sondern denselben in der abgekühlten Flüssigkeit direct durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd¹⁷⁾ zu lösen und den Überschuss des letzteren durch Titration zu ermitteln.

Man erhält indessen bei dieser Art der Ausführung, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln innehält, in Folge des Eintretens von Nebenreactionen etwas zu hohe Ergebnisse, wie die folgenden mit je 50 ccm der Lösung I ausgeführten Versuche beweisen:

Versuch 20.

Verbraucht 41,1 ccm der KMnO_4 -Lösung 1

Versuch 21.

Verbraucht 41,6 ccm der KMnO_4 -Lösung 1 (statt der berechneten 39,45 ccm).

Bezüglich der Nebenreactionen ist in Betracht zu ziehen, dass Persulfatlösung und

¹⁶⁾ Bei Anwesenheit von Eisen ist der Superoxydniederschlag stets rothbraun gefärbt und nicht wie gewöhnlich braunschwarz (vergl. den Abschnitt IV).

¹⁷⁾ Die Verwendung von Ferrosulfat kommt dabei nicht in Betracht, weil dasselbe durch das überschüssige Persulfat sofort eine Oxydation erleidet würde.

Wasserstoffsuperoxyd nicht ganz ohne Einwirkung aufeinander sind; titrirt man ein bestimmtes Volumen angesäuerter Wasserstoffsuperoxydlösung mit Permanganat und darauf das gleiche Volumen noch einmal unter Zusatz von Persulfat, so verbraucht man im letzteren Falle etwas weniger Permanganat, wenn dabei der Unterschied auch nicht allzugegen ist.

Indessen gelingt es durch ein etwa fünf Minuten lang fortgesetztes Kochen bei Gegenwart freier Schwefelsäure, das Persulfat fast vollständig zu zerstören¹⁸⁾.

Versuch 22. 50 ccm der Manganlösung II, enthaltend 0,1303 g Mangan, wurden mit 50 ccm Persulfatlösung versetzt und das Mangan durch 3 Minuten langes Sieden ausgefällt; darauf wurden zur Zerstörung des überschüssigen Persulfats 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,17) zugefügt und das Sieden etwa noch 5 Minuten lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurden 100 ccm verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung (entsprechend 76,4 ccm Permanganatlösung 2) zugesetzt; nach dem schnell erfolgenden Lösen des Manganniederschlages wurde sofort zurücktitrirt, wobei 28,0 ccm KMnO_4 verbraucht wurden; aus

guter Übereinstimmung mit der berechneten Menge von $\frac{133,8}{2,2418} = 59,7$ ccm.

Darauf wurde bei zwei weiteren Versuchen der Niederschlag des Superoxyds nach Zerstörung des Persulfatüberschusses direct in der Flüssigkeit durch Wasserstoffsuperoxyd gelöst (genau wie in Versuch 22 beschrieben).

Verbraucht wurden von der Permanganatlösung 3:

- a) 59,6 ccm,
- b) 59,8 ccm.

Befindet sich demnach nur Mangan in Lösung, so können auch ohne vorheriges Abfiltriren des Manganniederschlages brauchbare Ergebnisse erhalten werden. Zu beachten ist aber dabei stets der Umstand, dass nach erfolgter Fällung des Mangans der Überschuss an Persulfat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure möglichst zu entfernen ist.

Zu ungenauen Ergebnissen führt indessen die Anwendung der eben beschriebenen Ausführungsart, wenn ausser Mangan auch noch andere Metalle in der Lösung vorhanden sind, wie aus der folgenden Zusammenstellung der Versuche No. 24 bis 31 ersichtlich ist.

No. des Versuchs	Angewandte 50 ccm der Manganlösung	Zusatz	Angewandte Permanganatlösung	Verbrauchte ccm Permanganat	Berechneter Verbrauch	Mangan zu viel gefunden Proc.
24	II	3 g Kupfervitriol	2	68,85	49,45	39 (1)
25	III	5 g -	3	67,95	59,7	18,8
26	III	5 g Zinkvitriol	3	60,7	59,7	1,7
27	III	5 g Cadmiumsulfat (3 $\text{CdSO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$)	3	61,1	59,7	2,3
28	III	5 g Nickelammoniumsulfat	3	64,4	59,7	7,9
29	III	5 g Eisenalaun	3	60,8	59,7	ca. 1,9
30	III	desgl.	3	60,9	59,7	
31	II	5 g Eisenalaun und 3 g Kupfervitriol	2	53,8	49,45	8,8

der Differenz $76,4 - 28,0 = 48,4$ ccm berechnet sich der Mangangehalt unter Verwendung des Titers 2,6758 (Mittelwerth der beiden Titerstellungen durch Versuch No. 18 und 19) zu 0,1295 g, in annähernder Übereinstimmung mit dem wahren Mangangehalte von 0,1303 g.

Versuchsreihe No. 23. Aus 50 ccm der Manganlösung III wurde durch 50 ccm der Persulfatlösung das Mangan gefällt und der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag in Ferrosulfatlösung gelöst. Die Menge des durch das Superoxyd oxydierten Eisens entsprach 59,6 ccm Permanganatlösung 3, in

Der Zusatz an Persulfatlösung betrug bei allen Versuchen No. 24 bis 31 je 50 ccm; der Überschuss an Persulfat wurde ferner bei all den Versuchen No. 25 bis 31 nach Ausfällung des Mangans durch etwa fünf Minuten langes Kochen mit je 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,17) möglichst entfernt; beim Versuch No. 24 dauerte das Kochen indessen nur 2 Minuten.

In keinem Falle gelang es also bei Anwesenheit fremder Metalle genaue Ergebnisse durch directes Lösen des Manganniederschlages zu erzielen; stets wurde der Mangangehalt zu hoch gefunden; bei Anwesenheit von Ferri- (Versuch 29 und 30), Zink- (Versuch 26) und Cadmiumsalzen (Versuch 27) sind die Ergebnisse indessen noch als annähernde zu bezeichnen (das Plus im Mangan-

¹⁸⁾ Vergl. darüber die frühere Arbeit des Verf. „Über die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden“, diese Zeitschr. 1897, S. 720.

befunde lag innerhalb der Grenzen 1,7 bis 2,3 Proc.); dabei ist zu berücksichtigen, dass die Menge der zugesetzten Metalle die Menge des Mangans um das Mehrfache überstieg. Die Gegenwart von Nickel (Versuch 28) und insbesondere von Kupfer (Versuche 24, 25 und 31) veranlasst indessen viel zu hohe Manganbefunde; dagegen üben diese Metalle keinen schädlichen Einfluss aus, wenn die Titration mit dem abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlage vorgenommen wird (vergl. die Versuche 14, 15 und 17).

Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, welchen Vorgängen der Umstand zuzuschreiben ist, dass bei den letztbeschriebenen Versuchen No. 24 bis 31 der Mangangehalt zum Theil erheblich zu hoch gefunden wurde, erfolgte die Ausführung des folgenden

Versuches No. 32. 25 ccm einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung, entsprechend 29,6 ccm Permanganatlösung 2, wurden einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 3 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser zugefügt; nach halbstündigem Stehen entsprach die noch vorhandene Menge von Wasserstoffsuperoxyd 29,4 ccm Chamäleonlösung 2; eine irgend erhebliche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds war demzufolge innerhalb einer halben Stunde nicht erfolgt.

Darauf wurden 25 ccm derselben Wasserstoffsuperoxydlösung zu dem klaren, Kupfer und Persulfat enthaltenden Filtrate vom Manganniederschlage des Versuchs No. 17 zugefügt; nach halbstündigem Stehen entsprach die dann noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydmenge nur noch 15,2 ccm Permanganat; die Menge des zersetzen Wasserstoffsuperoxyds war demnach recht erheblich und entsprach $29,6 - 15,2 = 14,4$ ccm Permanganat oder rund 50 Proc.

Wasserstoffsuperoxyd erleidet demnach bei gleichzeitiger Anwesenheit von Persulfat und Kupfersalzen eine schnelle Zersetzung, und darauf beruhen die zu hohen Manganbefunde in den Versuchen No. 24, 25 und 31, denn kleine Mengen von Überschwefelsäure sind auch noch stets nach dem 5 Minuten lang fortgesetzten Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in der Flüssigkeit vorhanden¹⁹⁾.

¹⁹⁾ Um zu prüfen, ob etwa die Anwesenheit von Kupfersalzen auf die Zersetzung der Überschwefelsäure bei Siedehitze einen verzögernnden Einfluss ausübt, wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Je 20 ccm Persulfatlösung wurden mit überschüssiger titrirter Ferrosulfatlösung versetzt und nach dem Erwärmen auf etwa 70° der Überschuss an Ferrosulfat mit Permanganat zurücktitriert; die Persulfatlösung entsprach bei zwei Titrationen 106,8 ccm Permanganatlösung 3. 50 ccm derselben Persulfatlösung (entsprechend 267,0 ccm KMnO_4)

IV. Manganbestimmung bei Anwesenheit von Eisen. Ein Verfahren zur Bestimmung des Mangans kann für die Technik nur dann von Werth sein, wenn es sich auch bei Anwesenheit von Eisen durchführen lässt, da Manganbestimmungen in der Technik wesentlich bei der Analyse des Eisens und Stahls, des Ferromangans, bei der Untersuchung von Eisenerzen u. s. w. in Betracht kommen, also bei Stoffen, welche stets Eisen enthalten.

Dass sich das Mangan nach der vorstehend beschriebenen Methode auch bei Gegenwart von Eisen bestimmen lässt, ergiebt sich aus den folgenden Versuchen No. 33 und 34.

Versuch No. 33. 50 ccm der Lösung II wurden auf Zusatz von 5 g Eisenalaun ($\text{FeNH}_4\text{S}_2\text{O}_8 + 12 \text{aq}$) mit 50 ccm Persulfatlösung zum Sieden erhitzt. Bei der Titration des abfiltrirten und ausgewaschenen, rothbraunen Manganniederschlages wurden 49,7 ccm Permanganatlösung No. 2 verbraucht; unter Verwendung des berechneten Mangantiters entspricht das $49,7 \times 0,0026355 = 0,1309$ g Mangan, in guter Übereinstimmung mit der wirklich vorhandenen Mangangehöre von 0,1303 g.

Versuch No. 34. 50 ccm der Lösung III wurden mit 5 g Eisenalaun versetzt und im Übrigen verfahren wie in Versuch No. 35. Verbraucht wurden 59,1 ccm Permanganatlösung 3, entsprechend $59,1 \times 0,0022418$ oder 0,1325 g Mangan (an Stelle der vorhandenen 0,1338 g).

Fällt man das Mangan bei Anwesenheit von Ferrisalzen aus, so zeigt der Superoxydniederschlag stets eine rothbraune Färbung, wahrscheinlich in Folge des Mitfallens von basischen Eisensalzen bez. von Ferrimanganiten, während bei Abwesenheit von Eisensalzen der Niederschlag eine mehr braunschwarze Farbe aufweist.

Von wesentlicher Bedeutung bei der Anwesenheit grösserer Mengen von Eisen ist es, die Versuchsbedingungen derart zu wählen, dass nicht gleichzeitig mit dem Mangan

wurden alsdann mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,17) versetzt und 5 Minuten zum Sieden erhitzt; die hierauf noch vorhandene Menge von Persulfat entsprach 3,4 ccm Permanganatlösung 3. Derselbe Versuch mit 50 ccm Persulfatlösung und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure wurde nun unter Zusatz von 4 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ wiederholt; das Sieden dauerte $5\frac{1}{2}$ Minuten; der verbliebene Rest an Persulfat entsprach 3,9 ccm Chamäleon. Ein erheblicher Unterschied war also jedenfalls nicht zu constatiren; im ersten Falle waren 1,27 Proc., bei Anwesenheit von Kupfersulfat dagegen 1,46 Proc. der ursprünglich vorhandenen Persulfatmenge unzersetzt geblieben.

allzu grosse Mengen von basischen Eisenoxydsalzen ausfallen; ist dies der Fall, so filtrirt der Niederschlag oft so langsam und läuft auch häufig zuerst so stark durch, dass dann das Abfiltriren und Auswaschen desselben für technische Zwecke zuviel Zeit in Anspruch nehmen würde. Aus diesem Grunde ist es z. B. nicht angebracht, die Ferrisalz enthaltenden Lösungen behufs Neutralisation der freien Säure vor der Abscheidung des Mangans mit so viel Natrium- oder Ammoniumcarbonat zu versetzen, dass eine blutrothe Färbung der Flüssigkeit auftritt; dann fallen stets erhebliche Mengen basischer Eisensalze aus, die das Filtriren wesentlich erschweren. Andererseits können grössere Mengen freier Säuren (für den vorliegenden Fall kommt insbesondere freie Schwefelsäure in Betracht) die quantitative Fällung des Mangans verhindern; in derartigen Fällen stumpfe man die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge ab, bis eben ein geringer, bei längerem Umschütteln nicht mehr verschwindender Niederschlag entsteht, und fügt dann vor der Fällung mit Persulfat etwa 10 bis 20 cem verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,17) hinzu; durch den Zusatz dieser Menge von freier Säure wird die quantitative Fällung des Mangans noch nicht behindert, andererseits aber das Ausfallen zu grosser Mengen basischer Eisensalze vermieden. Man spare bei der Fällung nicht an Persulfat, da ein Theil desselben durch die Einwirkung der freien Säure zersetzt wird und daher nicht zur Fällung des Mangans zur Wirksamkeit gelangt. Bei Innehaltung der genannten Versuchsbedingungen geht das Filtriren und Auswaschen des Manganniederschlages glatt von Statten; sind die ersten

Verhältniss zu derjenigen des Mangans nicht allzugross, so filtrirt der Niederschlag auch ohne Säurezusatz gut. Als z. B. im Versuch No. 33 auf 0,1303 g Mangan 5 g Eisenalaun (entsprechend 0,5810 g Eisen oder einem Verhältniss von Mangan zu Eisen wie 1:4,46) zur Anwendung gelangten, verursachte das Filtriren des Niederschlages (auch ohne Zusatz verdünnter Schwefelsäure) nicht die geringste Schwierigkeit, dasselbe gilt für den Versuch No. 34.

Als aber auf 0,1338 g Mangan 20 g Eisenalaun und keine freie Säure zugefügt wurden (Verhältniss von Mangan zu Eisen wie 1:17,3), lief der Niederschlag zuerst stark durch, und wenn es auch schliesslich gelang, ein klares Filtrat zu erzielen, so dauerte das Filtriren und Auswaschen des Niederschlages doch schon zu lange, um etwa bei einer Betriebsanalyse ausgeführt werden zu können. Durch Ansäuern mit der oben angegebenen Menge von freier Schwefelsäure lässt sich diesem Übelstande aber, wie gesagt, abhelfen.

Als z. B. auf 100 ccm der Manganlösung IV, enthaltend 0,2091 g Mangan, ein Zusatz von 30 g Eisenalaun erfolgte (Verhältniss von Mangan zu Eisen wie 1:16,7) und die Flüssigkeit mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, filtrirte der Mangan-niederschlag ausgezeichnet und das Filtrat war von vornherein klar; der Niederschlag filtrirte sogar schneller als der viel voluminösere, aus der gleichen Menge reiner Manganlösung erhaltene. — Hervorzuheben ist der Umstand, dass man bei Abwesenheit freier Säure in den meisten Fällen zu hohe Werthe für den Gehalt an Mangan findet, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist²⁰⁾.

No. des Versuchs	Angewandte Lösung	Zusatz	Vorhandene Manganmenge	Gefundene Manganmenge	An Mangan zu viel gefundene Procante
35	50 ccm Lös. I	0,6934 g Mohr'sches Salz	0,0971	0,0996	2,57
36	Desgl.	2,0 g	0,0971	0,0989	1,85
37	50 ccm Lös. III	5 g Eisenalaun	0,1338	0,1363	1,87
38	Desgl.	20 g	0,1338	0,1363	1,87
39	Desgl.	5 g Mohr'sches Salz	0,1338	0,1357	1,42
40	Desgl.	10 g	0,1338	0,1357	1,42
41	50 ccm Lös. IV	5 g Eisenalaun	0,1045	0,1054	0,86

Antheile des Filtrats mitunter auch getrübt, so tritt doch alsbald ein klares Ablaufen der Flüssigkeit ein, worauf man die trüben Antheile noch einmal auf das Filter bringt.

Der rothbraune Superoxydniederschlag löst sich im Übrigen in der angesäuerten Ferrosulfatlösung stets leicht und schnell auf, und zwar schneller als eisenfreie Manganniederschläge. Ist die Menge des Eisens im

Der Grund für die zu hohen Manganbefunde kann entweder daran liegen, dass der bei Anwesenheit von Eisenverbindungen ausfallende Manganniederschlag mehr Sauerstoff enthält, als dem Superoxyd entspricht, oder aber auch daran, dass das mit dem

²⁰⁾ Zur Berechnung der Menge des Mangans diente der aus dem Eisentiter abgeleitete Mangan-titer.

Mangan gleichzeitig ausfallende basische Eisen-
salz kleine Mengen von Überschwefelsäure mit
niederreisst, die sich selbst durch sorg-
fältiges Auswaschen mit kochendem Wasser
nicht entfernen lassen; die letztere Annahme
dürfte nach m. E. vielleicht die wahrschein-
lichere sein.

Erst nach Ausführung längerer Versuchs-
reihen gelang es, die Arbeitsweise so zu ge-
stalten, dass richtige, bez. nicht zu hohe
Mangangehalte erhalten wurden; an dieser
Stelle sei nur erwähnt, dass sich die zu
hohen Manganbefunde vermeiden lassen, wenn
die zu fällende Lösung von vornherein kleine
Mengen freier Säure enthält, oder wenn man
nach der Fällung des Mangans zu der den
Niederschlag enthaltenden Flüssigkeit eine
geringe Menge Schwefelsäure giebt und weiter
4—5 Minuten zum Sieden erhitzt.

Bei den folgenden Versuchen No. 42—44
wurden je 50 ccm Manganlösung IV (ent-
haltend 0,1045 g Mangan) unter Zusatz von
5 g Eisenalaun mit 50 ccm Persulfatlösung
zum Sieden erhitzt; nach der Fällung des
Mangans wurden je 10 ccm verdünnte Schwefel-
säure (spec. Gew. 1,17) zugefügt und das Sieden
4—5 Minuten fortgesetzt; dabei sind die
gefundenen Manganmengen unter Verwendung
des Mangantiters 2,6274 für die Perman-
ganatlösung 4 berechnet.

No. des Versuchs	Vorhandene Manganmenge	Verbrauchte ccm der Lösung 4	Daraus berechnete Manganmenge
42	0,1045	39,5	0,1038
43	0,1045	39,3	0,1033
44	0,1045	39,3	0,1033

Versuch No. 45. Ein zum Vergleich
angestellter Versuch mit 50 ccm der reinen
Manganlösung IV (ohne Zusatz von Eisen-
alaun und ohne nachheriges Kochen mit
Säure) ergab einen Verbrauch von 39,3 ccm
Permanganatlösung 4, entsprechend 0,1033 g
Mangan.

Aus den bisher (im Abschnitt IV) an-
geführten Versuchen ergiebt sich, dass man
bei der Bestimmung des Mangans in Eisen-
enthaltenden Substanzen in den meisten
Fällen ohne weitere Correctur den aus dem
Eisentiter abgeleiteten Mangantiter zur Be-
rechnung des Mangangehaltes verwenden darf.

In einzelnen Fällen dürfte es aber viel-
leicht doch vorzuziehen sein, den Titer der
Permanganatlösung unter Verwendung einer
Manganverbindung von genau bekannter Zu-
sammensetzung und unter Zusatz der im
speziellen Falle in Betracht kommenden
Menge von Eisensalz zu ermitteln; event.
könnte man den Titer auch in der Weise
stellen, dass man von einer manganreichen

Eisensorte oder von einem Ferromangan von
genau bekanntem Mangangehalte ausgeinge.

Am vortheilhaftesten ist es, bei Verwen-
dung der beschriebenen Methode Lösungen
zu verwenden, in denen das Mangan sowohl
als auch das Eisen als Sulfat vorliegt.

Eine vorherige Oxydation des Eisens zu
Ferrisulfat ist dabei keineswegs unbedingt
erforderlich; liegt in der ursprünglichen
Lösung Ferrosulfat vor, so wird bei Zusatz
genügender Mengen von Persulfatlösung das
Ferrosalz noch vor der Abscheidung des
Mangans durch das Persulfat zu Ferrisalz
oxydiert; zur Oxydation von 2×56 Theilen
Eisen (vorhanden als Ferrosalz) sind theo-
retisch 228,3 Theile Ammoniumpersulfat er-
forderlich; da das käufliche Persulfat niemals
100 proc. ist und die anwesende freie Säure
stets ein Theil des Persulfats unter Sauer-
stoffentwicklung zersetzt, ohne dass dieser
Anteil zur Oxydation des Ferrosalzes zur
Wirksamkeit gelangt, so rechne man auf
1 Theil Eisen (vorhanden als Ferrosalz) etwa
3—4 Theile Persulfat.

Die Anwesenheit kleinerer Mengen von
Chloriden ist ohne erheblichen Einfluss auf
das Ergebniss der Manganbestimmung, zumal
wenn verdünnte Lösungen vorliegen.

Versuch No. 46 und 47. Bei zwei
manganhaltigen Nickelstahlproben A und B
wurden die Procentgehalte an Mangan nach
der Persulfatmethode ermittelt zu:

A. 1,88 Proc. Mangan,

B. 1,32 - -

und zwar unter Verwendung von Lösungen,
welche das Eisen als Ferrichlorid, das Mangan
als Chlorür enthielten; diese Ergebnisse sind
allerdings etwas niedriger, als dem wirklich
vorhandenen Mangangehalte entspricht; nach
dem Hampe'schen Verfahren ergab sich
derselbe bei der Probe A zu 2,08 Proc., bei
B zu 1,58 Proc. (vergl. den folgenden Ab-
schnitt V); immerhin dürfte aus den mit
reinen Chloridlösungen ausgeführten Ver-
suchen No. 46 und 47 zu schliessen sein,
dass kleinere Mengen von Chloriden (unter
Voraussetzung nicht zu concentrirter Lösun-
gen) keinen wesentlichen Nachtheil ausüben.

Sicherer ist es aber in jedem Falle, die
Anwesenheit von Chloriden ganz, oder doch
so weit als irgend thunlich, auszuschliessen,
denn in concentrirteren Lösungen können
doch durch die Anwesenheit grösserer Mengen
von Chloriden recht erhebliche Fehler ver-
ursacht werden.

Versuch 48. Als z. B. 50 ccm der
Manganlösung III unter Zusatz von 5 g kry-
stallisiertem Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_6 + 12 H_2 O$)
mit 50 ccm Persulfatlösung (ohne weitere
Verdünnung) zum Sieden erhitzt wurden,

ergab die Titration des ausgeschiedenen Niederschlages, dass etwa nur ein Drittel der überhaupt vorhandenen Mangannenge als Superoxydhydrat ausgefallen war²¹⁾.

Während der Fällung konnte ein Chlorgeruch bei den Versuchen 46 und 47 nicht wahrgenommen werden, während im Versuch No. 48 ein schwacher Chlorgeruch deutlich zu bemerken war.

V. Anwendung des Verfahrens. Im Anschluss an die vorstehenden Angaben über die neue Methode zur Bestimmung des Mangans seien noch einige Beispiele angeführt, die insbesondere die Anwendungsfähigkeit des neuen Verfahrens zur Manganbestimmung in eisenhaltigen Substanzen erweisen sollen. (Bezüglich der dabei innezuhaltenen Versuchsbedingungen sei auf das im Abschnitt IV Gesagte verwiesen.)

1. Bestimmung des Mangangehaltes im Spatheisenstein.

In einer Probe von Spatheisenstein mit einem annähernden Eisengehalte von 35,4 Proc. wurde der Mangangehalt nach dem Verfahren von Volhard zu 8,15 Proc. ermittelt.

5,5419 g der zerkleinerten Substanz wurden in verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze gelöst und die Lösung im Messkolben auf 500 ccm verdünnt.

a) 100 ccm der etwas freie Säure enthaltenden Lösung (entsprechend 1,1084 g Substanz) wurden mit 100 ccm Persulfatlösung 4 Minuten lang zum Sieden erhitzt; der schön rothbraun gefärbte Superoxydniederschlag filtrirt ausgezeichnet und das Filtrat erwies sich als mangansfrei; in überschüssiger titrirter Ferrosulfatlösung gelöst, wurden 40,1 ccm Permanganatlösung No. 3 verbraucht, entsprechend 0,0899 g oder 8,11 Proc. Mangan.

b) Verfahren wie unter a). Verbraucht wurden 40,2 ccm Permanganatlösung No. 3, entsprechend 0,0901 g oder 8,13 Proc. Mangan.

c) Verfahren zunächst wie unter a); nach Fällung des Mangans wurden aber 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,17) zugefügt und 5 Minuten weiter zum Sieden erhitzt.

Verbraucht 34,2 ccm Permanganatlösung No. 4, entsprechend 0,0898 g oder 8,11 Proc. Mangan.

Die einzelnen Bestimmungen stimmen demnach unter sich und mit dem nach dem

²¹⁾ Die Fällung des Mangans in den Nickelstahlproben A und B erfolgte in wesentlich verdünnteren Chloridlösungen; bei Anwendung von 1,5836 g (A) bez. 1,3580 g (B) Substanz betrug das Volumen der Fällungsflüssigkeit mehr als 200 ccm.

Volhard'schen Verfahren gefundenen Prozentgehalte gut überein.

2. Manganbestimmungen in Nickelstahlproben.

Untersucht wurden zwei Proben von manganhaltigem Nickelstahl, die im Folgenden mit A und B bezeichnet seien.

Nickelstahlprobe A.

Der Mangangehalt wurde zur Controle zunächst nach dem Verfahren von Hampe-Ukena bestimmt und zu 2,077 Proc. ermittelt.

a) 8,1900 g der Probe wurden in einem Gemisch von 150 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung zunächst in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft und darauf der Rückstand vorsichtig unter Umrühren mit einem Glasstäbe auf Asbestpappe über freier Flamme bis zum Auftreten dicker weisser Schwefelsäuredämpfe erhitzt²²⁾.

(Der Schwefelsäurezusatz ist so zu bemessen, dass die Menge der Säure genügt, um die vorliegenden Metalle in die Sulfate überzuführen; in allen Fällen — auch bei der Untersuchung von Spiegeleisen, Ferromangan u. s. w. — genügt ein Zusatz von 2 ccm concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 auf 1 g Substanz.)

Der aus den wasserfreien, noch etwas freie Schwefelsäure enthaltenden Sulfaten bestehende Rückstand wurde unter Umrühren mit Wasser erwärmt bis vollständige Lösung eingetreten war; ohne die abgeschiedene Kieselsäure vorher abzufiltriren, wurde die Lösung darauf im Messkolben auf 250 ccm verdünnt.

a) 100 ccm der nur wenig freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung, entsprechend 3,2760 g Substanz, wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach Zusatz von 70 ccm Persulfatlösung 7 Minuten zum Sieden erhitzt²³⁾; bei der Titration des Manganniederschlages wurden 29,1 ccm Permanganatlösung 3, verbraucht, entsprechend 1,99 Proc. Mangan.

β) 100 ccm der Lösung, wie unter α behandelt, führten ferner zu einem Verbrauch von 29,4 ccm Permanganatlösung 3 entsprechend 2,01 Proc.

²²⁾ Bei einiger Übung lassen sich die schweren, undurchsichtigen, weissen Schwefelsäuredämpfe von den zuerst entweichenden weissen Salpetersäuredämpfen ganz gut unterscheiden.

²³⁾ Liegt gelegentlich viel freie Schwefelsäure vor, so ist dieselbe natürlich vor der Fällung abzustampfen, wobei nach den im Abschnitt IV enthalten Angaben zu verfahren ist.

b) Da die unter a) beschriebene Art der Auflösung und Vorbereitung der Probe immerhin einige Zeit in Anspruch nimmt und bei nicht genügender Vorsicht während des Auflösens in Salpetersäure, sowie während des Erhitzens bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen immerhin leicht Verluste eintreten können, so wurden zu einer weiteren Versuchsreihe 20,7194 g der Probe A in 160 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,17) unter Erwärmen gelöst; das Lösen lässt sich in einem Rundkolben bei schräg gestelltem Hals leicht ohne jeden Verlust bewirken.

Als sich eine weitere Einwirkung der Säure nicht mehr wahrnehmen liess, wurde der ungelöste, aus Eisenkarbid, Kieselsäure, Kohlenstoff u. s. w. bestehende Rückstand abfiltrirt und nach sorgfältigem Auswaschen das Filtrat auf 500 ccm verdünnt²⁴⁾.

Mit je 100 ccm der Lösung, entsprechend 4,1439 g Substanz, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

a) Als Oxydationsmittel für das Ferrosulfat sowie zur Fällung des Mangans dienten 12 g Persulfat, gelöst in etwa 50 ccm Wasser. Verbraucht wurden 37,5 ccm Permanganatlösung 3, entsprechend 0,084067 g oder 2,03 Proc. Mangan.

β) Auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erfolgte die Oxydation durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, die Fällung darauf durch einen solchen von 80 ccm der gewöhnlichen Persulfatlösung.

Verbraucht wurden 37,4 ccm Lösung 3, entsprechend 0,08384 g oder 2,02 Proc. Mangan.

γ) Die Fällung erfolgte unter Zusatz von 10 g Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7 H_2O$) und Oxydation der mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd; zur Fällung des Mangans dienten 100 ccm Persulfatlösung.

Verbraucht wurden 36,8 ccm Permanganatlösung No. 3, entsprechend 2,00 Proc. Mangan.

Auch in diesem Falle sind die erhaltenen Manganbefunde (1,99 und 2,01 Proc.; ferner 2,03, 2,02 und 2,00 Proc.) als unter sich und mit der Controlbestimmung (2,08 Proc.) gut übereinstimmend zu bezeichnen.

Nickelstahlprobe B.

Eine Controlbestimmung nach dem Verfahren von Hampe-Ukena ergab den Mangan gehalt der Probe B zu 1,58 Proc.

a) 12,9683 g der Probe B wurden in

²⁴⁾ Der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand erwies sich bei der qualitativen Prüfung mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd als vollkommen manganfrei.

einer Mischung von Salpetersäure (200 ccm) und Schwefelsäure (26 ccm) gelöst und dabei verfahren, genau wie dies bei der Probe A unter a) beschrieben.

Die Lösung wurde ebenfalls im Messkolben auf 250 ccm verdünnt.

α) Auf 100 ccm der Flüssigkeit, entsprechend 5,1873 g Substanz, wurden 35,8 ccm Permanganatlösung No. 3 verbraucht; demnach gefunden: 1,55 Proc. Mangan.

β) Aus 100 ccm der Lösung wurde das Eisen in einem Messkolben durch Zusatz von in Wasser suspendirtem, überschüssigem Zinkoxyd als Hydroxyd gefällt und in einem aliquoten Theile des klaren, eisenfreien Filtrats die Fällung des Mangans durch Persulfat vorgenommen. Gefunden wurden 1,58 Proc. Mangan²⁵⁾.

β) 34,5532 g der Probe B wurden in etwa 260 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,17) unter Erwärmen im Rundkolben gelöst.

Der abfiltrirte und ausgewaschene, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Rückstand, dessen Menge nicht unbeträchtlich war, erwies sich wiederum (wie auch bei der Probe A) bei der qualitativen Prüfung als manganfrei.

Das Filtrat wurde auf 500 ccm verdünnt und die einzelnen Bestimmungen mit je 100 ccm der Lösung (entsprechend 6,91064 g Substanz) ausgeführt.

α) Die Oxydation des Ferrosulfats erfolgte in der mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung durch überschüssiges Persulfat; zugesetzt wurden 350 ccm der gewöhnlichen Lösung.

Verbraucht 47,2 ccm Permanganatlösung 3, entsprechend 0,1058 g oder 1,53 Proc. Mangan²⁶⁾.

β) Auf Zusatz von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure erfolgte die Oxydation des Ferrosulfats durch Wasserstoffsuperoxyd, darauf die Abscheidung des Mangans durch Zusatz von 100 ccm Persulfatlösung.

Verbraucht wurden bei der Titration 46,6 ccm Permanganatlösung No. 3, entsprechend 1,51 Proc. Mangan. —

[Wie bereits Eingangs erwähnt, liefert die Volhard'sche Methode bei Anwesenheit grösserer Nickelmengen zu hohe Ergebnisse; dementsprechend wurden nach dem Verfahren von Volhard-Wolff bei der Probe A 2,15 Proc. und der Probe B 1,69 Proc. Mangan gefunden.]

²⁵⁾ Dieser Versuch wurde nur angestellt, um zu ermitteln, ob bei Abwesenheit von Eisen dasselbe Resultat erhalten wird.

²⁶⁾ Die Bestimmung erfolgt unter Zusatz von 12 g Kupfervitriol.

Sehr gut eignet sich ferner das neue Verfahren zur Bestimmung des Mangans im Ferromangan, Spiegelisen u. s. w.; je höher der Mangangehalt, um so leichter gelingt es, gut filtrirende Manganniederschläge zu erzielen. Bei Innehaltung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln lassen sich aber auch noch verhältnismässig kleine Mangangehalte im Rohrisen, Stahl und dergl. bestimmen.

Liegen indessen nur ganz minimale Mangangehalte vor, so dürfte es sich vielleicht empfehlen, das Eisen zunächst durch Zinkoxyd abzuscheiden; die Fällung des Mangans in einem aliquoten Theile des klaren Filtrats vom Eisenhydroxyd verursacht dann keine Schwierigkeiten.

VI. Zum Schluss seien noch einige Versuche angeführt, die ein Bild davon geben sollen, wie gross die Menge der Metalloxyde ist, die bei Anwesenheit anderer Metalle vom Manganperoxydhydrat-Niederschlag mit niedergerissen werden.

a) Aus 50 ccm der Manganlösung II wurde auf Zusatz von 2 g Kupfervitriol das Mangan durch Persulfat ausgefällt; der Manganniederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen, bis sich im Filtrat mit Ferrocyankalium keine Spur von Kupfer mehr nachweisen liess.

Nach dem Veraschen und starkem Glühen bei Luftzutritt im Platintiegel ergab sich das Gewicht des Niederschlags zu 0,2137 g. Den 0,13033 g Mangan, welche in 50 ccm der Lösung II enthalten sind, entspricht eine Menge von 0,1809 g Manganoxydoxydul ($Mn_2 O_4$); macht man die allerdings nicht ganz richtige Annahme²⁷⁾, dass der geglühte Niederschlag aus Manganoxydoxydul und Kupferoxyd besteht, so ergiebt sich die annähernde Menge des Kupferoxyds zu $0,2137 - 0,1809 = 0,0328$ g. Qualitativ liess sich in der Lösung der Substanz Kupfer in reichlicher Menge nachweisen.

b) 50 ccm der Manganlösung III, enthaltend 0,1338 g Mangan, wurden mit 2 g Zinksulfat ($Zn SO_4 + 7 H_2 O$) versetzt und das Mangan durch 60 ccm Persulfatlösung ausgefällt.

Das Gewicht des sorgfältig angeswaschenen Niederschlags ergab sich nach dem Veraschen und Glühen zu 0,2072 g, während 0,1338 g Mangan 0,1855 g $Mn_2 O_4$ entsprechen; daraus berechnet sich der annähernde Gehalt an Zink-

²⁷⁾ Enthalten Oxydo des Mangans Basen von der Zusammensetzung $R O$ beigemengt, so entstehen bekanntlich beim Glühen Verbindungen von der Zusammensetzung $R O_2$, $Mn_2 O_3$, welche mehr Sauerstoff enthalten als dem Manganoxydoxydul entspricht und auch bei starkem Glühen keinen Sauerstoff weiter abgeben.

oxyd zu $0,2072 - 0,1855 = 0,0217$ g (vergl. die Anmerkung unter a).

c) 50 ccm Lösung II, mit 2 g Nickelammoniumsulfat versetzt, lieferten einen Manganniederschlag von 0,1978 g; die annähernde Menge des mit niedergerissenen Nickeloxyduls ist demnach $0,1978 - 0,1809 = 0,0169$ g.

d) Ferner wurden 50 ccm Lösung III mit 2 g Nickelammoniumsulfat versetzt, der bei der ersten Fällung erhaltene Manganniederschlag in einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd gelöst und die Fällung wiederholt.

Das Gewicht des Niederschlags ergab sich nach der zweimaligen Fällung zu 0,2030 g; die Menge des darin enthaltenen Nickeloxyduls ist demnach annähernd $0,2030 - 0,1855 = 0,0175$ g.

Also selbst bei zweimaliger Fällung gelang es nicht, einennickelfreien Manganniederschlag zu erzielen. —

Auf Grund der soeben beschriebenen Versuche kommt die Abscheidung des Mangans durch Persulfat als Trennungsmethode nicht in Betracht, weil der Manganniederschlag bei Anwesenheit fremder Metalloxyde stets Antheile derselben mit niederreisst.

Sehr wohl kann aber unter Umständen bei gewichtsanalytischen Bestimmungen die Abscheidung des Mangans durch Kochen mit Persulfatlösung insofern doch in Betracht kommen, als es dadurch jedenfalls ermöglicht wird, das Mangan von der Hauptmenge der übrigen gleichzeitig anwesenden Metalle zu trennen; in einigen Fällen dürfte sich dann in der Lösung des abgeschiedenen Manganniederschlags die weitere Trennung unter Verwendung der bekannten Trennungsmethoden leichter gestalten, als wenn das Mangan in der ursprünglichen Lösung noch mit sehr grossen Mengen anderer Metalle gemischt ist.

Nachschrift.

Erst nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit erhielt ich von der Notiz H. Marshall's betr. „Nachweis und Bestimmung ganz kleiner Mengen von Mangan“ (Chem. News, Bd. 83, 1901, S. 76; Referat diese Zeitschr. 1901, S. 549) Kenntniss. Marshall findet, dass Manganoxydulsalze bei Gegenwart geringer Mengen von Silbernitrat durch Erwärmen mit angesäuerter Persulfatlösung — in Folge intermediärer Bildung von Silberperoxyd — eine Umwandlung in Permanaganat erleiden und benutzt dieses Verhalten zum Nachweis sowie zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Mangan.

Marshall's Arbeit hat also — wie aus Vorstehendem ersichtlich — nichts mit der vorstehenden gemein; nur im Beginne seiner

Notiz erwähnt er nebenbei, dass das Mangan aus seinen Salzen durch Erhitzen mit Persulfat unter geeigneten Versuchsbedingungen vollständig als Superoxyd abgeschieden werden kann; die innezuhaltenen Versuchsbedingungen nennt Marshall aber nicht weiter.

Zur Heizwerthbestimmung der Brennmaterialien.

Von Walther Hempel.

In Heft 32 dieser Zeitschrift hat G. Lunge eine Arbeit über eine von Parr und ihm ausgearbeitete Methode der Heizwerthbestimmung der Brennmaterialien veröffentlicht.

Parr und Lunge haben den Weg angegeben, wie es möglich ist, mittels Natriumsuperoxyd in einem sehr einfachen Apparate mit Hülfe von Zusätzen von Weinsäure und Persulfat genaue Bestimmungen zu machen.

Ich habe mich seit Jahren mit dem fraglichen Gegenstand beschäftigt und bin der Überzeugung, dass die neue Methode nicht so wesentliche Vortheile bietet, dass man von der Verbrennung in der Bombe nach dem Vorgang von Berthelot abgehen sollte. Zu ganz gleicher Zeit mit Mahler habe ich s. Z. einen Weg angegeben, wie man die nach Berthelot mit einem Platinfutter versehene Bombe durch eine billige Einrichtung ersetzen könnte. Im Laufe der Zeit hat die ursprüngliche Construction eine Reihe kleiner Verbesserungen erfahren, durch die die wesentlichsten Übelstände, welche das Arbeiten mit dem Apparat im Anfang beseessen hat, vollständig beseitigt worden sind.

Der von mir construirte Apparat wird heute von Aug. Kühnschaf & Söhne in Dresden mit allem Zubehör, mit Ausnahme des Thermometers, zu den nebenstehenden Preisen geliefert.

Mit diesem Apparat ist es möglich, in ganz kurzer Zeit genaue Heizwerthbestimmungen auszuführen. Eine Flasche mit verdichtetem Sauerstoff bedarf man nicht, da die directe Entwicklung aus chlorsaurem Kali und Braunstein keinerlei Anstand hat. Da jedoch in sehr vielen Laboratorien ohnehin verdichteter Sauerstoff zu den verschiedensten Verwendungen zur Hand ist, wird zu dem Apparat auf Wunsch eine Flanchetverbindung zum Ventilkopf der Elkan'schen Sauerstoffcylinder im Preis von 5 Mark geliefert.

Obgleich mir niemals bei der directen Entwicklung des Sauerstoffs die geringste Schwierigkeit entgegengetreten ist, so lasse ich, um auch bei schlechtester Ausführung

des Versuches jede Gefahr auszuschliessen, vor das Sauerstoffentwicklungsgefäß einige Ziegelsteine stellen. Das Einstellen der Bombe in Wasser führen wir nicht mehr aus, da unter Anwendung von Vulcanfiber als Dichtungsmaterial Undichtheiten nur äusserst selten auftreten. Die Bombe selbst hält mit Sicherheit mehrere Hundert Atmosphärendruck aus.

1 Autoclave (Bombe) mit Verschlusskopf, Platindraht, 1 Thonschälchen, Messingkappe, Kupferröhren, 1 Spannstift und 3 Mutterschlüsseln aus bestem weichen Flusseisen, aus einem Stück gedreht und mit säurefester Emaille im Innern ausgeschleidet	80,00 M.
3 Reservethonschälchen	0,50 -
1 Manometer mit Verbindungsrohr und Flanchets	20,00 -
1 massive Pressform mit dreitheiligem Stahlstempel	21,00 -
1 kleine eiserne Presse	25,00 -
1 Retorte mit Verbindungsrohr und Flanchet	20,00 -
1 Eichenholzgefäß mit Rührwerk von Messing	26,00 -
1 vernickelter Messingcylinder mit zweitheiligem Deckel	18,00 -
1 gusseiserner Fusscylinder mit vier Holzschrauben	4,50 -
Kiste und Verpackung	5,00 -
Summa	220,00 M.

Wenn daher in dem fraglichen Aufsatz die Unkosten eines Bombenapparates zu 1200 M. angegeben werden, so ist das wesentlich zu hoch gegriffen. Hingegen kostet das Parr'sche Calorimeter nach einer Zuschrift von Kaehler & Martini 260 M., wozu noch 25 M. Fracht und Zoll von Amerika kommen, so dass der ganze Preis 285 M. beträgt.

Was die Bestimmung selbst anlangt, so ist es ein unzweifelhafter Vorzug der Arbeit in der Bombe, dass man den zu verbrennenden Kohlen keinerlei Zumischung zu machen braucht.

Lunge giebt an, dass die Kohlen direct mit Natriumsuperoxyd verbrannt werden können, wenn sie nicht mehr als 2 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Wasser haben, das ist aber so wenig, dass man in den meisten Fällen zum Trocknen der Kohlen bei $100-105^{\circ}$ schreiten muss. Das Arbeiten mit bei $100-105^{\circ}$ getrockneter Kohle ist aber nach meinen Erfahrungen nicht praktisch, da ein getrockneter Körper beim Hantiren in der Luft, besonders wenn ihm ein genau gleiches Gewicht Weinsäure zugefügt werden muss, ganz uncontrolirbare Mengen von Wasser aus der Luft anziehen kann.

In dem fraglichen Aufsatz ist angegeben, dass das Parr'sche Calorimeter zur Aufnahme von 2 l Wasser eingerichtet ist, so dass die Temperaturerhöhungen nach der Verbrennung etwa $2\frac{1}{2}^{\circ}$ betragen. Um die nothwendige