

fälische Steinkohle 0,88 und für englische Steinkohle 0,89 zu setzen sein.

Bei Gegenwart von größeren Mengen von Carbonaten müßte selbstverständlich auch die Kohlensäure bestimmt und bei der Berechnung der Kohle berücksichtigt werden. Dabei ist zu erwähnen, daß mit steigendem Calciumgehalt auch die Menge des zurückgehaltenen Schwefels steigt, was unter Umständen das Resultat recht zweifelhaft, wenn nicht ganz unbrauchbar machen könnte. Bei der Mehrzahl der Pyrite aber ist der Kalkgehalt klein, sodaß man diese Methode recht wohl zu rohen Bestimmungen verwenden kann.

Da man aber den Kohlenstoff leicht und sicher nach der bequemen Methode von Corleis bestimmen kann, so wird man in allen Fällen gut tun sich derselben bei Pyriten zu bedienen. Um den Gehalt der wasser- und aschenfreien Kohle zu ermitteln, müßte man den so gefundenen Wert für Kohlenstoff⁴⁾ durch 0,74, beziehungsweise 0,88, oder 0,89 dividieren, je nachdem es sich um die Bestimmung von Braun- oder Steinkohle handelt.

Borsaures Manganoxydul.

Von H. Endemann und John W. Paisley.

Borsaures Manganoxydul ist ein Handelsartikel, welcher in ziemlich ausgedehntem Maße als Siccativ für Öle Verwendung findet, und zwar in den Vereinigten Staaten wohl mehr als sonstwo, infolge der ausgedehnten Verwendung des Holzes für die Verschalung der Häuser, was ein häufiges Anstreichen mit Ölfarben erheischt.

Man sollte unter diesen Umständen erwarten, daß die als borsaures Manganoxydul verkauften Waren eine gewisse Gleichförmigkeit in der Zusammensetzung aufweisen würden. Wie wenig dieses wirklich der Fall ist, wollen wir später erläutern.

Die Reaktion, auf der die Herstellung des Produktes beruht, wird gewöhnlich wie folgt ausgedrückt:



Es ist jedoch bekannt, daß dieses Salz außerordentlich unbeständig ist (Dammers Handbuch 3, 285), da es sich durch Waschen mit Wasser in seine Bestandteile zersetzt. Wie wir fanden, erfolgt diese Dissoziation auch in weingeistiger Lösung. Die Herstellung dieses Salzes bietet daher große Schwierigkeiten.

⁴⁾ Bei Anwesenheit von Carbonaten muß von dem bei der Verbrennung gefundenen Kohlendioxyd das des Carbonates in Abzug gebracht werden.

Es ist allerdings nur das Mangan, welches wir ausnützen, wenn das Material zur Verwendung kommt. Das Mangan soll aber in diesem Falle in dem Zustande des Oxyduls vorhanden sein. Wenn wir versuchen, einen derartigen Niederschlag auszuwaschen, so zeigt es sich, daß das Produkt nicht nur während des Auswaschens, sondern ganz sicher beim späteren Trocknen braun wird, herbeigeführt durch die Oxydation des Oxyduls, wenn die Borsäure verschwindet. Derartige Produkte sind in Amerika unverkäuflich.

Die Fabrikanten haben sich daher meist damit beholfen, daß sie die betreffenden Substanzen einfach mischen, und zwar, ohne auszuwaschen; höchstens lassen sie etwas abtropfen. Auch wird meistenteils in diesen Fällen ein großer Überschuß von Borax verwendet (vgl. unter 1 und 2).

Es wurde ein gewaschenes Präparat untersucht, dem die weiße Farbe durch Zusatz von schwefligsaurem Natron wieder verliehen war (3). Ein weiteres Präparat enthielt Harz (4). Wieviel diese Präparate von der Zusammensetzung $\text{MnO} : 2\text{B}_2\text{O}_3 = 71 : 139,7$ abweichen, ist aus den folgenden Zahlen ersichtlich:

| | Borsäure B_2O_3 | Manganoxydul MnO |
|---|---------------------------------|---------------------------|
| 1 | 39,36 | 12,00 |
| 2 | 40,88 | 16,19 |
| 3 | 37,38 | 31,06 |
| 4 | 11,09 | 6,43 |

Obgleich No. 3 das manganreichste Material ist, so wird es im allgemeinen den anderen nicht vorgezogen, da die Gegenwart der Schwefelverbindungen wahrscheinlich zur Bildung von Schwefelwasserstoff führt.

Es ist aus diesen Zahlen ersichtlich, daß wir wohl kaum einen zweiten Fall finden können, wo unter derselben Benennung Substanzen von so verschiedener Zusammensetzung verkauft werden.

Unsere Versuche, ein gleichmäßiges Präparat herzustellen, zeigten zunächst, daß das Chlormangan dem schwefelsauren Manganoxydul vorzuziehen ist, da die schwefelsauren Salze, welche bei der Umsetzung erzielt werden, zu gute Lösungsmittel für das gebildete borsaure Manganoxydul sind. Die klar ablaufende Mutterlauge enthält immer neben der Borsäure bedeutende Mengen von Mangan und färbt rotes Lackmuspapier blau, selbst bei längstem Waschen. Während bei Benutzung von schwefelsaurem Mangan nur etwa 54 Proz. Ausbeute erhalten wurden, steigerte dieselbe sich bei Benutzung von Chlormangan auf 68 Proz. Die Zusammensetzung der Niederschläge nach dem Waschen ist in beiden Fällen dieselbe. Die Produkte enthalten immer mehr Mangan, als der vor-

handenen Borsäure entsprechen würde, wenn wir die Proportion 71:139,7 zu Grunde legen.

Die folgenden Analysenresultate wurden erzielt:

1. Äquivalente Quantitäten von schwefelsaurem Mangan und Borax;
2. Schwefelsaures Mangan im kleinen Überschuß.

Der Glühverlust ist Wasser nebst einer Spur Borsäure.

| | ¹ | ² |
|---------------------------------------|--------------|--------------|
| Glühverlust . . . | 30,90 | 31,57 |
| Manganoxydul . . . | 26,78 | 28,82 |
| Borsäure B_2O_3 . . . | 42,36 | 39,69 |

Die Formel $\text{MnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ hätte, berechnet auf das Mangan, im ersten Falle $52,8\text{ B}_2\text{O}_3$ verlangt und im zweiten Falle $56,8\text{ B}_2\text{O}_3$.

Die Niederschläge fingen an, sich braun zu färben, schon während des Waschens und mehr beim Trocknen. Zugleich zeigt die Analyse dieser unreinen Produkte, daß wir in der Zusammensetzung auch das gebundene Wasser berücksichtigen müssen, und daß ein höherer Prozentsatz an Borsäure nötig ist, um das Produkt luftbeständig zu machen. Versuche, dies dadurch zu erreichen, daß die Salze in einer gesättigten Borsäurelösung gelöst wurden und zum Waschen gesättigte Borsäurelösung benutzt wurde, hatten nicht zur Folge, daß ein borsäurerreicheres Produkt erzielt wurde, sondern beeinflußten die Ergebzigkeit wesentlich ungünstig. Borsäure und Mangan treten in den meisten Fällen in Lösung so auf, daß auf $\text{MnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ kommen.

Wir haben weiter festgestellt, daß der zuerst entstehende Niederschlag schon dissoziiert ist, sodaß es vollends ausgeschlossen ist, ein der Reaktion entsprechendes Salz auf diese Weise herzustellen.

Werden jedoch solche an Borsäure arme Verbindungen mit Borsäure und wenig Wasser zusammengerieben und eingetrocknet, so erhalten wir luftbeständige Salze, wenn die Menge der Borsäure nicht geringer ist, als der angegebenen Formel entspricht.

Es ist auf diese Weise auch möglich, das reine Salz herzustellen. Dasselbe stellt ein weißes, leicht rötliches Pulver dar und besitzt je nach der Herstellung verschiedene Zusammensetzung, bedingt durch die Gegenwart von mehr oder weniger Wasser. Als Rückstand bei der Eintrocknung bei gewöhnlicher Temperatur hat es die Zusammensetzung $\text{MnOB}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$. Getrocknet bei einer Temperatur, die 120°C nicht überschreitet: $\text{MnOB}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Dieses letztere Salz bindet Wasser und erhärtet damit wie gebrannter Gips.

Zum Rotglühen erhitzt, verliert das Salz alles Wasser und färbt sich durch Borsäureverlust an der Oberfläche braun. In diesem Zustand ist es äußerst dicht und als Siccativ kaum zu gebrauchen. Die Salze sind amorph und zeigen unter dem Mikroskop keinerlei Krystalle, ein Zeichen, daß dieselben keine freie Borsäure enthalten. Während jedes basische Borat auf diese Weise in die dem Borax entsprechende Verbindung übergeführt werden kann, verfahren wir aus ökonomischen Gründen in der Weise, daß wir zunächst 2 MnCl_2 mit der Verbindung $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ fällen. Diese letztere wird aus Borax erhalten, indem man denselben soviel Natron zusetzt, als es schon enthält. Der Niederschlag wird schnell abgeschleudert und zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Hierauf wird das in Lösung gegangene Mangan und die Borsäure in der Lösung bestimmt und dann die durch Rechnung sich ergebende Menge freie Borsäure mit dem nahezu trocknen basischen Mangansalz gemengt unter Zusatz von wenig Wasser. Die Masse wird dann zur Trockne gebracht und entweder als $\text{MnOB}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{MnOB}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ an den Markt gebracht. Versuche, dasselbe als Siccativ zu benutzen, gaben völlig zufriedenstellende Resultate.

Das erstere Salz enthält 23,6 Proz. Manganoxydul, während das zweite 27,2 Proz. erreicht.

Die Anwendung von Flüssäure in Eisenhüttenlaboratorien.

Von Rudolf Fried.

Dem Eisenhütten-Chemiker macht es häufig nicht geringe Schwierigkeiten, die Produkte, die ihm zur Analyse übergeben werden, rasch in Lösung zu bringen. In dieser Beziehung treten die Spezialeisensorten besonders unangenehm hervor, weshalb ich annehmen kann, daß von den folgenden Mitteilungen hauptsächlich die über Untersuchung von Ferrosilicium denjenigen Kollegen willkommen sein werden, welche damit zu tun haben. Ich habe mich erst dann entschlossen, meine diesbezüglichen Untersuchungen zu veröffentlichen, nachdem ich mich im praktischen Betriebe von deren Brauchbarkeit und dem Nutzen, den sie gewähren, überzeugt hatte.

Die Analyse von Ferrosilicium. Die vollständige Analyse des Ferrosiliciums gehört in erster Linie durch dessen schwierige Aufschließbarkeit zu den oben erwähnten Aufgaben. In welcher Art und in welchem Maße meine Beobachtungen geeignet erscheinen, den Gang der Untersuchung zu vereinfachen