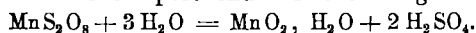


Über die Bestimmung des Mangans bei Anwesenheit von Eisen.

Von G. v. Knorre.

Vor zwei Jahren habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ eine neue Methode zur Manganbestimmung beschrieben, welche darauf beruht, daß sich das Mangan aus seinen Lösungen durch überschüssiges Persulfat bei Siedhitze, als Superoxyhydrat quantitativ ausfällen läßt; Manganpersulfat ist nämlich nur in der Kälte beständig, zersetzt sich aber bei Siedehitze entsprechend der Gleichung:



Da bei Anwesenheit fremder Metalle der Manganniederschlag stets Oxyde dieser Metalle beigemengt enthält und insbesondere bei Gegenwart von Eisen dem Niederschlage immer reichliche Mengen von Eisen anhaften, so ist es nicht etwa statthaft, den Niederschlag durch Glühen in Manganoxydoxydul überführen und das Mangan gewichtsanalytisch bestimmen zu wollen²⁾; vielmehr erfolgt die Bestimmung zweckmäßig in bekannter Weise auf maßanalytischem Wege, z. B. durch Lösen des abfiltrierten und ausgewaschenen Mangansuperoxydniederschlages in einer gemessenen Menge von titrierter, überschüssiger, mit Schwefelsäure angesauerter Lösung von Ferrosulfat, Wasserstoffsuperoxyd oder Oxalsäure und Zurücktitrieren des Überschusses mit Kaliumpermanganat. Auf das Ergebnis der Titration übt ein etwaiger Gehalt des Superoxydniederschlages an fremden Metalloxyden keinen Einfluß aus.

Über die Anwendung des vorstehenden Verfahrens zur Manganbestimmung in eisenhaltigen Substanzen hatte der Verf. bereits im Jahre 1901 (a. a. O. S. 1156—1161) Angaben gemacht.

Im März 1903 wandte sich nun der Geh. Bergrat Professor A. Ledebur in der Absicht, das Verfahren in seinem Laboratorium an der Freiburger Bergakademie einzuführen und in der neuen Auflage seines Leitfadens für Eisenhüttenlaboratorien zu be-

schreiben, an den Verfasser mit einigen Anfragen betreffend die Ausführung des Verfahrens.

Auf Grund dieser Veranlassung stellte der Verfasser noch weitere Versuchsreihen über die Verwendung des Verfahrens zur Manganbestimmung in eisenhaltigen Substanzen an, über welche im folgenden berichtet werden soll.

I.

Zunächst seien einige neuere Versuche betreffend die quantitative Fällung des Mangans durch Persulfat beschrieben³⁾.

Aus je 50 ccm einer Lösung von Mangammoniumsulfat wurde das Mangan durch 6 Minuten langes Kochen mit überschüssigem Ammoniumpersulfat gefällt. (Je 50 ccm einer Lösung von etwa 60 g käuflichem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ im Liter dienten zur Fällung.)

Das Filtrat vom Manganniederschlage erwies sich als manganfrei. Die im Platintiegel auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglühten Niederschläge lieferten

- a) 0,1685 g Mn_3O_4 ,
- b) 0,1682 - - - ,

also im Mittel 0,16835 g Mn_3O_4 , entsprechend 0,1213 g Mn.

Aus weiteren 50 ccm derselben Lösung wurde das Mangan in gleicher Weise gefällt und darauf maßanalytisch bestimmt. Angewendet wurde eine Permanganatlösung, von welcher 1 ccm 4,117 mg Fe entsprach; der daraus berechnete Manganititer ergibt sich zu

$$\frac{4,117 \times 55}{112} = 2,0217 \text{ mg.}$$

Der abfiltrierte und ausgewaschene Manganniederschlag wurde in 100 ccm angesauerter Eisenvitriollösung gelöst und der Überschuß von Ferrosalz zurücktitriert.

100 ccm FeSO_4 -Lösung entsprechen = 157,6 ccm KMnO_4 ,
Der Überschuß an FeSO_4 entspricht = 97,35 - - -

Dem aktiven O_2 des Mn -Niederschlages entsprechen = 60,25 ccm KMnO_4 .

Daraus berechnen sich $60,25 \times 0,0020217 = 0,1218 \text{ g Mn}$, an Stelle der gewichts-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1149—1162.

²⁾ Über die von Dittrich und Hassel (Ber. chem. Ges. 1902, S. 3266, 4072; 1903, S. 284, 1423) beschriebenen Trennungsmethoden des Mangans von anderen Metallen wird der Verf. demnächst in einer weiteren Arbeit berichten.

³⁾ Vergl. darüber auch die Angaben von H. Baubigny, Compt. rend. 135, S. 965, 1110; 136, S. 449, 1325, 1662.

analytisch gefundenen 0,1213 g Mn. Aus diesen und den früheren bereits 1901 beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß der in neutraler oder saurer Lösung durch Persulfat erhaltene Manganniederschlag auf 1 Atom Mangan genau, oder doch wenigstens sehr annähernd 2 Atome Sauerstoff enthält⁴⁾. Auch K. Hassel⁵⁾ fand bei jodometrischer Untersuchung des aus saurer Lösung durch Persulfat erhaltenen Niederschlags das Verhältnis von 1 Atom Mn zu genau 2 Atomen O.

Führt man dagegen die Fällung des Mangans durch Persulfat in ammoniakalischer Lösung aus, so fällt zwar das Mangan auch quantitativ aus, aber ebenso wie bei der Fällung durch Brom oder Wasserstoffsuperoxyd enthält der Niederschlag wechselnde Mengen von Sauerstoff und zwar regelmäßig etwas weniger, als dem Superoxyde MnO_2 entspricht⁶⁾. Das gleiche ist bei Gegenwart von Alkalilaugen der Fall⁷⁾.

II.

Bei der Fällung des Mangans aus eisenhaltigen Lösungen sind die folgenden Versuchsbedingungen zu beachten.

Wenn angängig, dient zur Ausführung der Bestimmung eine schwefelsaure Lösung. Die Anwesenheit kleinerer Mengen von Chloriden ist ohne erheblichen Einfluß auf das Ergebnis der Manganbestimmungen, zumal wenn verdünnte Lösungen vorliegen. Sicherer ist es aber in jedem Falle doch, die Anwesenheit von Chloriden ganz oder wenigstens so weit als irgend tunlich auszuschließen, denn in konzentrierten Lösungen können durch die Gegenwart größerer Mengen von Chloriden immerhin recht erhebliche Fehler entstehen⁸⁾.

Dagegen ist die Anwesenheit selbst erheblicher Mengen von Nitraten ohne Einfluß auf das Ergebnis der Manganbestimmung. Es ist daher bei Gegenwart von Nitraten nicht etwa erforderlich einzudampfen und aus dem Rückstande die Salpetersäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auszutreiben. Vielmehr ist es zulässig, die zu untersuchenden Proben in Schwefelsäure unter

Zusatz von Salpetersäure oder auch nur in Salpetersäure zu lösen, wenn hierdurch eine schnellere Lösung zu bewirken ist. Liegen in der eisenhaltigen Substanz erheblichere Mengen von Mangan vor, so bereitet die Ausführung des Verfahrens keine Schwierigkeiten; der rotbraune, stark eisenhaltige Manganniederschlag läßt sich gut filtrieren und löst sich in der angesäuerten, titrierten Ferrosulfatlösung leicht und schnell auf. So führt z. B. die Manganbestimmung im Ferromangan, Spiegeleisen, Spateisenstein u. s. w. glatt zum Ziele⁹⁾.

Eine vorherige Oxydation des Eisens ist dabei keineswegs erforderlich; liegt in der Lösung Ferrosulfat vor, so wird dasselbe noch vor der Abscheidung des Mangans durch das Persulfat zu Ferrisulfat oxydiert.

Sind nur verhältnismäßig kleine Mengen von Mangan neben großen Mengen von Eisen in Lösung (enthält die zu untersuchende Probe z. B. weniger als 0,5 bis 1 Proz. Mangan), so ist zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse vor allen Dingen darauf zu achten, daß eine richtig bemessene Menge freier Säure vorliegt; sonst können unter Umständen so große Mengen von basischen, schlecht filtrierenden Ferrisalzen ausfallen, daß das Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags für technische Zwecke viel zu viel Zeit in Anspruch nehmen würde.

Auf ein Flüssigkeitsvolumen von 250 bis 350 ccm sind zweckmäßig etwa 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,17 bis 1,18, etwa 25 Proz. H_2SO_4 enthaltend) hinzuzusetzen.

Allzugroße Mengen freier Säure dürfen andererseits auch nicht vorhanden sein, da sonst die quantitative Fällung des Mangans verhindert werden könnte. Um daher von der zur Lösung der Eisenprobe bez. des Erzes verwandten Säuremenge unabhängig zu sein, erscheint es zweckmäßig, wie folgt zu operieren: die das Eisen als $FeSO_4$ enthaltende Lösung wird mit Methylorange als Indikator versetzt und zunächst die freie Säure mit KOH oder NH_3 möglichst abge-

⁴⁾ Vergl. die früheren Versuche, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 1151—1156.

⁵⁾ Dissertation, Heidelberg 1903: „Quantitative Trennungen durch Persulfat in saurer Lösung“, S. 18, 19.

⁶⁾ Vergl. darüber H. D. Dakin: „Über die Anwendung der Persulfate in der Analyse“ (Journ. of the Soc. of chem. Ind., 1902, 21, S. 848; Referat diese Zeitschr. 1902, S. 1096).

⁷⁾ K. Hassel, Dissertation, S. 19.

⁸⁾ Vergl. darüber die früheren Angaben a. a. O., S. 1158, 1159.

⁹⁾ Bei der Untersuchung einer Probe von Ferromangan mit rund 75 Proz. Mangan konnte beobachtet werden, daß selbst durch längere Behandlung mit heißer verdünnter Schwefelsäure (die Flüssigkeit wurde ab und zu zum Sieden erhitzt) ein vollständiges Lösen des Ferromangans nicht zu erzielen war. Nach 40-stündiger Behandlung betrug der ungelöste, noch Mangan enthaltende Rückstand ca. 3 Proz. vom Gewicht der angewandten Substanz. In derartigen Fällen ist der Rückstand im Platintiegel mit verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure einzudampfen, bis zum Entstehen weißer SO_3 -Dämpfe zu erhitzen, der Sulfatrückstand durch Erwärmen mit Wasser zu lösen und die Lösung zur Hauptlösung zu bringen.

stumpft; darauf wird Persulfat im Überschuß (für 1 g Fe etwa 3—4 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) zugefügt, die Lösung auf ungefähr 300 ccm verdünnt und nach Zusatz von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,17) zum Sieden erhitzt.

Läßt es sich durchführen, so ist es noch einfacher, zum Lösen der Probe gleich soviel Säure zu verwenden, daß nach erfolgter Lösung schon die richtige Menge freier Säure vorliegt.

Das Kochen ist bei kleineren Mengen von Mangan mindestens etwa 15—20 Minuten fortzusetzen und das Abfiltrieren des Niederschlags zweckmäßig erst nach vollständigem Erkalten vorzunehmen¹⁰⁾.

Das Filtrat vom Manganniederschlag muß eine hellgelbe Farbe zeigen. Erscheint dasselbe bei nicht genügendem Säurezusatz intensiv rotbraun gefärbt, so ist fast regelmäßig auch noch Mangan in Lösung.

Während sich größere Mengen des Mangansuperoxydniederschlags stets leicht vollkommen klar abfiltrieren lassen, ist dies bei Manganmengen von 0,5 Proz. und darunter nicht immer ganz leicht zu erzielen, da dann der Niederschlag mitunter in sehr fein zerteilter Form ausfällt und leicht durch die Poren des Filters hindurchgeht. Es ist daher zweckmäßig, bei kleinen Manganmengen möglichst dichte, feinporige Filter (z. B. sog. Barytfilter) zu verwenden und — wenn erforderlich — die ersten trüben Anteile des Filtrats wieder auf das Filter zurückzubringen¹¹⁾.

Zum Beleg dafür, daß das Persulfatverfahren auch bei kleineren Mengen von Mangan unter Innehaltung der vorstehend beschriebenen Vorsichtsmaßregeln zum Ziele führt, seien die folgenden Bestimmungen angeführt:

1. In einer Nickelstahlprobe (mit 3,5 Proz. Nickel) war der Mangangehalt — nach Ab-

¹⁰⁾ Herr Geh. Bergrat Prof. A. Ledebur, der die Liebenswürdigkeit hatte die Arbeit noch vor der Drucklegung durchzusehen, bemerkt hierzu das folgende:

„Ein vollständiges Erkaltenlassen der Flüssigkeit halte ich für mißlich, weil dadurch das Verfahren nicht unerheblich verzögert werden würde. Ich habe mit und ohne Erkalten gleiche Ergebnisse erhalten.“

¹¹⁾ Zu dieser Stelle macht A. Ledebur die folgende Bemerkung:

„Bei Benutzung von Doppelfiltern aus rasch filtrierendem Schleicher & Schüll-Papier habe ich nie Anstand gehabt. Das Filtrieren ging rasch von statten, die Flüssigkeit war stets klar. Nur darf man ebensowenig wie beim Chloratverfahren den Niederschlag auf dem Filter mit der Spritzflasche aufrühren, auch das am Kolben Haftende nicht etwa mit einem Kautschukstabe abreiben, sondern muß es ruhig darin belassen und später lösen.“

scheidung des Eisens durch Zinkoxyd — durch Fällung mit Persulfat zu 0,45 Proz. ermittelt worden¹²⁾.

50 g der Probe wurden in der Wärme in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrierte Lösung auf 1 l verdünnt.

Zu den einzelnen Bestimmungen dienten je 100 ccm, entsprechend 5 g Substanz; die Oxydation erfolgte durch Zusatz von je 15 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, gelöst in etwa 150 bis 200 ccm Wasser. Im übrigen wurde operiert, wie vorstehend beschrieben.

Gefunden: a) 0,47 Proz. Mn
b) 0,44 - -
c) 0,46 - -
d) 0,44 - -
e) 0,47 - -

2. Zur Manganbestimmung im käuflichen Eisenvitriol wurden 250 g des Präparates unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Wasser gelöst und die Lösung zum Liter verdünnt. 100 ccm (entsprechend 25 g $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) dienten zu jeder Bestimmung.

Gefunden: a) 0,018 Proz. Mn
b) 0,014 - -
c) 0,015 - -

Als ferner zu 100 ccm der Vitriollösung 5 ccm bez. 10 ccm der unter I genannten Lösung von Manganammoniumsulfat gefügt wurden, ergaben sich für das Mangan richtige Werte (d. h. die zugesetzte Menge plus der im Vitriol enthaltenen).

Bei den bisher unter II. mitgeteilten Bestimmungen hatte zur Berechnung des Mangangehaltes der aus dem Eisentiter abgeleitete Mangantiter

$$(\text{Fe-Titer} \times \frac{55}{112} = \text{Fe-Titer} \times 0,491)$$

gedient. In vielen Fällen und insbesondere bei kleineren Mengen von Mangan ist das sicherlich auch ohne weiteres zulässig. Wie aber bereits in meiner früheren Veröffentlichung hervorgehoben, wird es unter Umständen vorzuziehen sein, den Mangantiter etwa in der Weise zu stellen, daß man dazu Eisen und Mangan enthaltende Proben verwendet, in denen der Mangangehalt genau bekannt ist und welche in ihrer Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe möglichst entsprechen¹³⁾.

Auf Grund seiner Versuche gelangt A. Ledebur¹⁴⁾ zu dem Schlusse:

¹²⁾ Befindet sich kein Eisen in der Lösung, so fallen auch Spuren von Mangan durch Kochen mit Persulfat glatt aus.

¹³⁾ Vergl. darüber die frühere Veröffentlichung a. a. O., S. 1153, 1154, 1158.

¹⁴⁾ Privatmitteilung vom 8. Mai 1903.

„daß man zu niedrige Werte erhält, wenn man, wie beim Chloratverfahren, den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit dem theoretischen Koeffizienten $0,491 = \frac{55}{112}$ multipliziert; man muß den Koeffizienten $0,5008 = \frac{55 \times 1,002}{112}$ verwenden.“

Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse, welche von A. Ledebur

1. nach dem Chloratverfahren,
2. nach dem Persulfatverfahren mit demselben Titer wie bei 1. und
3. nach dem Persulfatverfahren mit dem Titer $\text{Fe} \times 0,5008$ erhalten wurden.

	Chlorat- verfahren Titer = $0,491 \times \text{Fe}$	Persulfat- verfahren Titer = $0,491 \times \text{Fe}$	Persulfat- verfahren Titer = $0,5008 \times \text{Fe}$
Eisenmangan	75,60	74,41	75,89
-	46,50	45,52	46,43
Spiegeleisen	22,40	21,93	22,36
-	9,90	9,67	9,86
Flußeisen	0,50	0,49 Mittel 0,45 } 0,47	0,48

III.

Ich habe bereits in meiner früheren Veröffentlichung Angaben über die direkte Titration des Manganniederschlags mit Wasserstoffsperoxyd gemacht¹⁵⁾. Am bequemsten wäre es ja unzweifelhaft, den durch Kochen mit Persulfatlösung erzeugten Mangansperoxydniederschlag nicht erst abzufiltrieren und auszuwaschen, sondern direkt in der abgekühlten Flüssigkeit durch Wasserstoffsperoxyd zu lösen und den Überschuß des letzteren durch Titration zu ermitteln. Auf Grund der früheren Versuche war ich aber zu dem Schlusse gelangt, daß die Ergebnisse bei Anwesenheit fremder Metalle (insbesondere Kupfer und Nickel) ungenau ausfielen, und zwar wurde der Mangangehalt stets zu hoch gefunden. Bei Anwesenheit von Ferri-, Zink- und Kadmiumsalzen betrug das Plus im Mangangehalte 1,7 bis 2,3 Proz. vom Gewicht des wirklich vorhandenen Mangans; diese Ergebnisse konnten also immerhin noch als annähernde bezeichnet werden. Dagegen veranlaßte die Gegenwart von Nickel und insbesondere von Kupfer bei der direkten Titration mit Wasserstoffsperoxyd um viele Prozente zu hohe Manganbefunde. — Wie ich mich jetzt überzeugt habe, lassen sich aber doch auch bei Anwesenheit von Kupfer und Nickel genaue Ergebnisse bei der direkten Titration erhalten, wenn man nur den Überschuß an Überschwefelsäure vor der Titration möglichst vollständig durch län-

geres Kochen der angesäuerten Lösung zerstört.

1. 50 ccm der unter I. genannten Manganolösung (enthaltend 0,1213 g Mn) wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt und darin 5 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst; nach Zusatz von 50 ccm Persulfatlösung (60 g im Liter) und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,17) wurde 20 Minuten¹⁶⁾ zum Sieden erhitzt. Zum Schluß trat zwar starkes Stoßen ein, aber durch mehrmaliges Umschütteln während des Kochens ließen sich etwaige Verluste durch Verspritzen leicht vermeiden. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag nicht erst abfiltriert, sondern direkt in Wasserstoffsperoxyd gelöst und der Überschuß des letzteren zurücktitriert. Unter Verwendung des theoretischen Mangantiters wurde der Mangangehalt zu 0,1218 (statt 0,1213) ermittelt¹⁷⁾.

2. Bei einem zweiten, in genau gleicher Weise, ebenfalls unter Zusatz von 5 g Kupfervitriol ausgeführten Versuche wurden 0,1215 g Mangan gefunden.

3. Operiert wie bei 1., nur wurden an Stelle des Kupfervitriols 5 g Nickelammoniumsulfat zugefügt; gefunden 0,1215 g Mn.

4. Bei einem letzten Parallelversuche zu 3. wurden 0,1210 g Mn gefunden.

Aus den Versuchen 1 bis 4 ergibt sich also, daß man nach vorheriger Zerstörung des Persulfats durch genügend langes Kochen auch die Manganbestimmung bei Gegenwart fremder Metalle durch direkte Titration vornehmen und dadurch das Abfiltrieren sowie Auswaschen des Niederschlags sparen kann. —

Nach diesen Vorversuchen wurde endlich eine Anzahl von Versuchen betreffend die Manganbestimmung durch direkte Titration mit manganhaltigen Eisenproben vorgenommen.

5. Von einer Nickelstahlprobe (mit 0,12 Proz. Ni) wurden 30 g in der Wärme in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die filtrierte Lösung wurde auf 500 ccm verdünnt und zu jeder einzelnen Bestimmung 50 ccm der Lösung, entsprechend 3 g Substanz, verwandt.

Die Oxydation erfolgte durch je 150 ccm der Persulfatlösung (60 g im Liter). Stets erfolgte ein Zusatz von je 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,17 spez. Gew.). Zwei Bestimmungen, bei denen der Manganniederschlag abfiltriert¹⁸⁾, ausgewaschen und in

¹⁵⁾ Bei den 1901 ausgeführten Versuchen dauerte das Kochen nur 5–10 Minuten.

¹⁷⁾ Auch alle die im weiteren Verlauf der Arbeit noch angeführten Zahlen sind mit dem theoretischen Mangantiter berechnet.

¹⁸⁾ In diesem Falle, d. h. bei etwas höherem Mangangehalte, filtrierte die Niederschläge ausgezeichnet.

¹⁵⁾ a. a. O., S. 1154 bis 1156, Abschnitt III.

titrierter Ferrosulfatlösung gelöst wurde, ergaben

- a) 1,70 Proz. Mn,
- b) 1,68 - - .

Bei den weiteren Bestimmungen wurde zur Zerstörung der Überschwefelsäure 15 bis 20 Minuten gekocht, darauf die Flüssigkeit durch Einstellen des Erlenmeyer-Kolbens in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und der Manganniederschlag nicht erst abfiltriert, sondern durch Zusatz einer gemessenen Menge von titrierter Wasserstoffsperoxydlösung in Lösung gebracht und darauf der Überschuß an Wasserstoffsperoxyd durch Titration mit KMnO_4 ermittelt. In guter Übereinstimmung mit den unter a) und b) genannten Zahlen wurde so gefunden:

- c) 1,69 Proz. Mn,
- d) 1,66 - - .
- e) 1,68 - - .
- f) 1,70 - - .

6. Nunmehr wurde die direkte Manganbestimmung auch in einer Nickelstahlprobe mit 12,21 Proz. Nickel ausgeführt.

4,2940 g der Probe wurden in ca. 45 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,18 spez. Gew.) unter Zusatz von 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst. Ohne zur Trockne zu dampfen, wurde filtriert und das Filtrat auf 250 ccm verdünnt.

a) 100 ccm der Lösung (entsprechend 1,7176 g Substanz) wurden mit KOH neutralisiert, 50 ccm Persulfatlösung und 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1,17) hinzugefügt, auf etwa 300 ccm verdünnt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt.

Der Niederschlag filtrierte ausgezeichnet. Das Filtrat war vollkommen manganfrei. Durch Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in titrierter FeSO_4 -Lösung wurden gefunden

4,83 Proz. Mn.

b) Verfahren wie unter a), aber 15 Minuten gekocht und direkt mit H_2O_2 titriert.

Gefunden 4,89 Proz. Mn.

Die in Lösung befindliche Salpetersäure zeigte keinen störenden Einfluß.

Zur Erzielung genauer Ergebnisse bei der direkten Titration mit Wasserstoffsperoxyd sind die folgenden Punkte zu beobachten.

a) Der Überschuß an Persulfat ist durch längeres, 15 bis 20 Minuten währendes Kochen der angesäuerten Lösung zu beseitigen. Dabei ist zu beachten, daß infolge des Eintretens der Zersetzung der Überschwefelsäure schon von etwa 84° an eine lebhaft Gasentwicklung (O_2)

beginnt; der Eintritt dieser Gasentwicklung ist nicht mit dem Beginn des Siedens zu verwechseln; erst vom Beginn des wirklichen Siedens an rechnend, erhitzt man noch 15 bis 20 Minuten weiter zum Kochen. Dabei tritt gegen Schluß — nach annähernd vollständiger Zersetzung der Überschwefelsäure — mitunter ein mehr oder weniger starkes Stoßen der Flüssigkeit auf; durch mehrmaliges Umschütteln lassen sich indessen bei einiger Aufmerksamkeit Verluste durch Herauspritzen der Flüssigkeit stets vermeiden. Die Fällung ist in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben vorzunehmen und die Flüssigkeit vor dem Erwärmen genügend, d. h. auf 350 bis 400 ccm zu verdünnen.

b) Vor Zusatz von Wasserstoffsperoxyd ist die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abzukühlen.

Um möglichst schnell arbeiten zu können, kühlt man zweckmäßig das Fällungsgefäß durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Da die Erlenmeyer-Kolben aus gewöhnlichem Glase bei der plötzlichen Abkühlung nicht selten springen, ist es zweckmäßig, geräumige Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas zu verwenden, die eine plötzliche Abkühlung vorzüglich aushalten.

c) Der Überschuß an titrierter Wasserstoffsperoxydlösung ist nicht allzu groß zu bemessen.

Am bequemsten ist es, eine titrierte Wasserstoffsperoxydlösung zu verwenden, welche annähernd der Permanganatlösung gleichwertig ist, d. h. ihr ungefähr Volumen für Volumen entspricht.

d) Sobald die vollständige Lösung des Manganniederschlags erfolgt ist, nehme man möglichst ohne Verzug die Titration des Überschusses an Wasserstoffsperoxyd mit Permanganat vor.

Hat man die Menge der überschüssigen Schwefelsäure richtig bemessen, so löst sich der Manganniederschlag in Wasserstoffsperoxyd unter Sauerstoffentwicklung vollkommen klar und innerhalb kurzer Zeit auf. Ist bei nicht genügendem Säurezusatz mehr oder weniger basisches Ferrisulfat gleichzeitig mit dem Manganniederschlag ausgefallen, so bleibt ersteres zum Teil als zitronengelbes, krystallinisches Pulver ungelöst zurück; wenn auch die Endreaktion dann nicht immer ganz so deutlich wahrzunehmen ist, wie bei vollkommen klarer Lösung, so werden doch im übrigen die Manganbefunde dadurch nicht beeinflusst. Daß alles Mangansperoxyd in Lösung gegangen, läßt sich bei der Mitäusscheidung von basischem Ferrisulfat daran erkennen, daß letzteres schließlich eine rein zitronengelbe Färbung annimmt. Nach dem Zu-

satz der Wasserstoffsuperoxydlösung schwenke man die Flüssigkeit ab und zu um.

Die direkte Titration mit Wasserstoffsuperoxyd ist insbesondere dann am Platze, wenn infolge sehr geringer Mangangehalte das Filtrieren des Manganniederschlags Schwierigkeiten bereitet; in dem schon oben erwähnten Eisenvitriolpräparat wurde der Mangangehalt z. B. zu 0,02 Proz. ermittelt.

Zum Schluß seien noch drei Manganbestimmungen durch direkte Titration mit Wasserstoffsuperoxyd in Nickelstahlproben angeführt, bei denen zur Kontrolle die Manganbestimmung auch auf gewichtsanalytischem Wege erfolgte. Ausgeführt wurden diese Versuche von Herrn Dr. A. Wiesler, dem ich dafür meinen besten Dank ausspreche. Bei der Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren diente zur Lösung der Proben entweder ein Gemisch verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, oder auch reine Salpetersäure. Ein schädlicher Einfluß der Salpetersäure machte sich auch hier nicht geltend.

Bei der Gewichtsanalyse erfolgte die Trennung des Eisens von den anderen Metallen nach dem Rothescen Verfahren und die Wägung des Mangans als MnS .

No.	Nickelgehalt	Mn (Titration mit H_2O_2)	Mn (Gewichts- analytisch)
1	16,35	1,95	2,10
2	16,77	5,69	5,79
3	16,13	2,14	2,10

Endlich ergab eine Probe von Ferro-mangan beim Lösen des abfiltrierten und ausgewaschenen Manganniederschlags in Ferrosulfat den Prozentgehalt an Mangan zu 74,87 und 75,07 Proz., bei direkter Titration mit Wasserstoffsuperoxyd ohne Abfiltrieren des Niederschlags zu 75,15 Proz. Mn.

IV. Versuche betreffend den Einfluß von Phosphorsäure auf die Fällung von Mangan durch Persulfat.

Da die verschiedenen Eisensorten und Eisenerze zumeist Phosphor in bestimmbarer Menge enthalten, so wurde durch einige Versuche ermittelt, ob ein etwaiger Phosphorgehalt auf die Manganbestimmung durch Persulfat von Einfluß sein kann; im Thomasroheisen kann z. B. der Phosphorgehalt 2 Proz. und mehr betragen. — Es ist bekannt, daß beim Lösen phosphor- und kohlenstoffhaltigen Eisens in Salpetersäure ein Teil des Phosphors zu phosphoriger Säure statt zu Phosphorsäure oxydiert wird und man bei der Phosphorbestimmung erst besondere

Oxydationsmittel anwenden muß, um nicht zu niedrige Ergebnisse zu erhalten. Löst man in Schwefelsäure, so wird die Oxydation des Phosphors noch unvollständiger bleiben und es erschien deswegen die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen, daß infolge der Anwesenheit sauerstoffärmerer Phosphorverbindungen auch die Entstehung eines sauerstoffärmeren Manganniederschlags veranlaßt werden könnte. Durch Vorversuche überzeugte ich mich indessen davon, daß phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Unterphosphorsäure u. s. w. durch Erwärmen mit Persulfat glatt und leicht in Phosphorsäure übergeführt werden. Danach war auch anzunehmen, daß etwa in der Lösung der Eisenprobe zunächst befindliche, sauerstoffärmere Phosphorverbindungen durch das überschüssige Persulfat sofort zu Phosphorsäure oxydiert werden, und es erschien daher als ausreichend, durch Versuche zu ermitteln, ob etwa die Anwesenheit von Phosphorsäure einen Einfluß auf die Manganbestimmung durch Persulfat ausübt.

1. In 50 ccm der im Abschnitt I genannten Lösung von Manganammoniumsulfat, enthaltend 0,1213 g Mangan, wurden 5 g Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$) gelöst, der entstandene Niederschlag von Manganphosphat in der eben ausreichenden Menge von verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von 50 ccm Persulfatlösung sowie ca. 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Der Superoxydniederschlag war rotbraun gefärbt und zwar heller, als der mehr dunkelbraune, bei Abwesenheit von Phosphorsäure ausfallende. Durch Titration mit Ferrosulfatlösung wurden 0,1184 g Mn gefunden (Defizit an Mn 2,9 mg).

2. Zusatz von 10 g $Na_2HPO_4 + 12H_2O$; der Manganphosphatniederschlag wurde in der eben zureichenden Säuremenge gelöst, außerdem noch 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1,17) zugefügt und dann auf etwa 300 ccm verdünnt; sonst verfahren wie in 1.

Gefunden 0,1187 g Mn (Defizit 2,6 mg).

3. Zusatz von 3 g Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7 + 10H_2O$). Mit 50 ccm Persulfatlösung gekocht, ohne anzusäuern; der ursprünglich in der Flüssigkeit suspendierte hellgefärbte Niederschlag von Manganpyrophosphat ging beim Kochen in braunes Superoxydhydrat über.

Gefunden 0,1198 g Mn (Defizit 1,6 mg).

Aus den Versuchen 1 bis 3 folgt, daß die Phosphorsäure insofern einen gewissen Einfluß ausübt, als bei allen drei Versuchen ein kleines Manko (1,6 bis 2,9 mg) an Mangan zu konstatieren war; wahrscheinlich ist dies

darauf zurückzuführen, daß bei Anwesenheit von Phosphorsäure der Manganniederschlag etwas weniger Sauerstoff enthält, als dem Superoxyde entspricht.

Bedenkt man aber, daß bei den Versuchen 1 bis 3 ganz beträchtliche Mengen von Phosphorsäure vorlagen und die Defizite an Mangan immerhin nur geringfügige waren, so läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß die im Eisen bez. in den Eisenerzen überhaupt nur in Betracht kommenden relativ kleinen Mengen von Phosphorsäure die Ergebnisse der Manganbestimmung in nicht merklicher Weise beeinträchtigen können.

Zur Kontrolle über den Einfluß der Phosphorsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen wurden indessen noch die folgenden Versuche angestellt.

Als Ausgangsmaterial diente bei denselben die bereits früher untersuchte Nickelstahlprobe A (a. a. O., S. 1159, 1160), in welcher der Mangangehalt im Jahre 1901 nach Hampe-Ukena zu 2,08, nach dem Persulfatverfahren zu 1,99, 2,01, 2,03, 2,02 und 2,00 Proz. ermittelt worden war.

10,8439 g Substanz wurden in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und das Filtrat auf 500 ccm verdünnt.

a) In 150 ccm der Lösung (entsprechend 3,2532 g Substanz) wurden 0,06607 g Mn gefunden, entsprechend 2,03 Proz. Mn.

Dabei wurde der abfiltrierte und ausgewaschene Manganniederschlag in titrierter Ferrosulfatlösung gelöst und der theoretische Mangantiter verwandt.

b) Es erfolgte vor der Fällung ein Zusatz von 5 g Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$); im übrigen wurde genau wie unter a) verfahren.

Gefunden 1,98 Proz. Mn.

Die Fällung ging glatt von statten, der Niederschlag filtrierte ausgezeichnet und löste sich in der Ferrosulfatlösung leicht auf.

In 5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ sind rund 0,44 g Phosphor vorhanden; wäre diese Menge von Phosphor in dem Nickelstahl enthalten gewesen, so würde das einem Phosphorgehalte von rund 12 Proz. entsprechen, demnach einer viel größeren Menge, als in Wirklichkeit in den Eisensorten und in Eisenerzen vorkommt.

Die Ergebnisse der Manganbestimmung werden also durch die Anwesenheit von Phosphor im Eisen bez. in den Eisenerzen in praktisch nicht merklicher Weise beeinflusst.

Zur Kenntnis des Parrschen Verfahrens zur Bestimmung der Verbrennungswärme.

Von Corn. Offerhaus.¹⁾

Die bisherigen Veröffentlichungen über das Parrsche Verfahren zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Brennstoffen²⁾ haben dieses Verfahren zwar in weiteren Kreisen bekannt gemacht und an verschiedenen Orten seine Einführung veranlaßt, haben aber doch eine Anzahl von Lücken gelassen, die den Verfassern jener Mitteilungen am wenigsten unbekannt waren und die auch durch verschiedene Privatmitteilungen hervorgetreten sind.

Zum besseren Verständnis sei folgendes vorausgeschickt. Parr hatte aus Versuchen mit Verbrennung von reiner Zuckerkohle (ohne Zusätze) bei einem Wasserwerte des (mit 2000 g Wasser beschickten) Apparates von 2123,5 einen empirischen Koeffizienten 3100 für 0,5 g Kohle abgeleitet und hatte gefunden, daß dieser Koeffizient auch für die von ihm damals untersuchten Kohlen brauchbar war. Es handelte sich darum, diese Sache auf eine mehr wissenschaftliche Basis zu stellen. Zu diesem Zwecke mußten die Wirkungen der als erforderlich gefundenen Zusätze genau wärmemessend verfolgt werden, um die erforderlichen Korrekturen anzubringen. Die im Parrschen Apparate beobachteten Temperatursteigerungen setzen sich zusammen: 1. aus der Verbrennungswärme der Substanz und 2. der Verbindungswärme der gebildeten Produkte mit dem angewendeten Reagens. Bei Zuckerkohle und ihr analogen Steinkohlen hatte Parr den obigen Koeffizienten empirisch ermittelt, der bedeutet, daß rund 73 Proz. der beobachteten Temperatursteigerung auf No. 1 und 23 Proz. auf No. 2 kommen, bei einem Wasserwerte des Apparates von 2123,5. Genau genommen, wird aber das Verhältnis bei jeder verschiedenen Zusammensetzung der organischen Substanz ein anderes sein müssen und daher jede Substanz einen anderen Koeffizienten erfordern und es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob diese Verschiedenheiten überhaupt zu vernachlässigen seien, oder, wenn nicht, ob sich der Koeffizient nach der Beschaffenheit des Brennstoffes, wenn man dasselbe im wasser- und aschefreien Zustande betrachtet, stetig ändert.

¹⁾ Vorliegende Arbeit ist in meinem Laboratorium ausgeführt worden; sie ist ein Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Herrn Dr. Offerhaus.
G. Lunge.

²⁾ Parr, Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, S. 646 und 1902, S. 167; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 793 und 1270.