

### Über das Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Silberperoxyd.

(Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

Von O. Kühling.

Die oxydierenden Eigenschaften der Superoxyde sind ungleich stark. Ein Maß für die Stärke der Oxydationswirkung kann das Verhalten der Superoxyde gegen salpetersaure Lösungen von Manganoxydulsalzen abgeben, welche bekanntlich von einer Reihe von Superoxyden, wie Kalium-, Natrium- und Baryumsuperoxyd nicht verändert werden, während andere ihnen gegenüber als kräftige Oxydationsmittel wirken und je nach Natur und Menge das Mangan entweder in Superoxyd oder in Übermangansäure verwandeln. So werden Manganoxydulsalze bekanntlich durch Kochen mit Persulfaten in schwach saurer Lösung in Mangansuperoxyd verwandelt, von den Metallsuperoxyden, deren Verhalten auch insofern interessant ist, als die Verschiedenheit der Oxydationswirkung bei äquivalentem Sauerstoffgehalt auf die verschiedene chemische Energie der zu Grunde liegenden Metalle zurückgeführt werden muß, oxydiert Wismutsuperoxyd und Bleisuperoxyd (in ausreichender Menge) die salpetersauren Lösungen der Manganoxydulsalze zu Übermangansäure. Andere Superoxyde, welche im gleichen Sinne wirken, sind zunächst nicht bekannt, es ist nur durch eine Beobachtung von Marshall<sup>1)</sup> bekannt geworden, daß Persulfate bei Gegenwart von Silbersalzen Manganoxydulsalze schon in der Kälte zu Übermangansäure oxydieren, eine Beobachtung, auf welche Marshall eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Manganmengen<sup>2)</sup> und Stehmann<sup>3)</sup> eine maßanalytische Manganbestimmung gegründet hat. Diese Beobachtungen legen den Gedanken nahe, daß auch das Silber zu denjenigen Metallen gehört, deren Superoxyde salpetersaure Lösungen von Manganoxydulsalzen zu Übermangansäure zu oxydieren vermögen. Die zur Prüfung dieser Verhältnisse angestellten Versuche haben in der Tat gezeigt, daß Silberperoxyd derartige kräftige Oxydationswirkungen ausüben kann, zeigten aber

zugleich, daß der Reaktionsverlauf außerordentlich stark von den Manganverhältnissen abhängig ist insofern, als zwar geringe Mengen von Manganoxydul durch größere Überschüsse von Silberperoxyd in Übermangansäure, wie es scheint quantitativ, verwandelt werden, während größere Mengen von Mangansalzen nur vorübergehend Übermangansäure bilden, welche indeß selbst bei Anwesenheit nicht unbeträchtlicher Mengen intakten Silberperoxyds zu Mangansuperoxyd reduziert wird. Das Silberperoxyd verhält sich demnach ganz ähnlich wie das Bleisuperoxyd, von dem Volhard<sup>4)</sup> nachgewiesen hat, daß es (bei Gegenwart größerer Mengen von Salpetersäure) erheblichere Quantitäten von Manganoxydul unter vorübergehender Bildung von Übermangansäure in Mangansuperoxyd verwandelt, während bei geringeren Mengen von Mangan die Reaktion bei der Bildung von Übermangansäure stehen bleibt, ohne daß es zunächst zur Abscheidung von Mangansuperoxyd kommt, welches nach Volhard<sup>4)</sup> bei diesen Reaktionen durch sekundäre Einwirkung noch unveränderten Manganoxydulsalzes auf die zunächst entstandene Übermangansäure gebildet wird. Ein Unterschied besteht nur darin, daß die Umsetzungen mit Bleisuperoxyd (und Salpetersäure) erst bei höherer Temperatur eintreten, während das Silberperoxyd bereits in der Kälte reagiert. Es muß zunächst dahingestellt bleiben, ob die etwas verschiedene Oxydationswirkung dieser beiden Superoxyde auf spezifische Verschiedenheit der Metalle, also etwa darauf zurückzuführen ist, daß das Silber als edleres Metall leichter Sauerstoff abgibt als Blei, oder ob die Verschiedenheit lediglich dadurch bedingt ist, daß das Silberperoxyd in Salpetersäure wesentlich leichter löslich ist als Bleisuperoxyd.

Deutliche Verschiedenheit von dem Verhalten des Blei- und Silbersuperoxyds zeigt die Reaktion zwischen Wismutsuperoxyd und salpetersauren Manganoxydulsalzlösungen. Die Untersuchungen, welche Schneider<sup>5)</sup> diesem Thema gewidmet hat, geben kaum Antwort auf die Frage, wie sich die Reaktion verhalten würde, wenn relativ sehr große

<sup>1)</sup> Chem. News 83, 76.

<sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 24, 1204.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 198, 356.

<sup>4)</sup> ibid. S. 357.

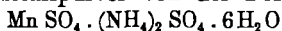
<sup>5)</sup> Dinglers polytechnisches Journal 269, 224.

Mengen von Manganoxydulsalz in Anwendung gebracht werden, beweisen aber, daß Quantitäten von Manganoxydulsalz, welche bei der Einwirkung von Blei- bez. Silberperoxyd auf ihre mit Salpetersäure versetzte Lösung unter nur vorübergehender Bildung von Übermangansäure in Mangansuperoxyd verwandelt werden, also Mengen, welche ca. 0,16 g metallischem Mangan entsprechen, vom Wismutsuperoxyd schon in der Kälte quantitativ in Übermangansäure übergeführt werden, ohne daß sekundäre Reduktion eintritt. Berücksichtigt man dieses Verhalten einerseits und andererseits die von Volhard gegebene Erklärung der Mangansuperoxydbildung (s. oben), so wird man annehmen müssen, daß bei der Einwirkung von Wismutsuperoxyd (und Salpetersäure) die Oxydation des Manganoxyduls (auch bei relativ großen Mengen von Manganoxydulsalz) mit so großer Geschwindigkeit verläuft, daß sämtliches vorhandenes Manganoxydulsalz bereits oxydiert ist, ehe die beim Blei- und Silbersuperoxyd beobachtete sekundäre Reduktion der Übermangansäure in Wirksamkeit treten kann.

Daraus könnte man natürlich auf eine erheblich stärkere Tendenz des Wismut schließen, seinen höheren Oxyden kräftige Oxydationswirkungen zu verleihen; doch ist dieser Schluß etwas verfrüht, da die chemische Zusammensetzung des Wismutsuperoxyds noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt, es also auch nicht festgestellt ist, ob im Blei-, Wismut- und Silbersuperoxyd Oxyde gleichen Grades vorliegen.

#### Experimentelles.

Die oben kurz skizzierten Untersuchungen wurden quantitativ verfolgt und zu diesem Zweck mit Lösungen von Manganammoniumsulfat von bekanntem Gehalt ausgeführt. Das hierzu erforderliche reine Salz wurde aus käuflichem gewonnen, indem ziemlich konzentrierte wäßrige Lösungen desselben bis zur reichlichen Kristallbildung mit starkem Alkohol versetzt wurden. Das Produkt wurde dann über gehärtetem Filtrierpapier scharf abgesaugt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, nochmals gelöst und gefällt und nach gründlichem Auswaschen mit zunächst etwa 50-prozentigem, dann absolutem Alkohol (nicht mit Äther, der aus derartigen Präparaten schwer zu entfernen ist) über Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Es bildet dann ein nur wenig rötlich schimmerndes weißes Kristallpulver von der Formel



entsprechender Zusammensetzung.

Das zur Oxydation erforderliche Silberperoxyd wurde in Form von Silberperoxydnitrat,

nach Tanatar<sup>6)</sup>  $2\text{Ag}_3\text{O}_4 \cdot \text{AgNO}_3$ , angewendet, das bekanntlich bei der Elektrolyse neutraler Silbernitratlösungen an der Anode gebildet wird. Bei der Darstellung dieser Verbindung bin ich in etwas anderer Weise verfahren als Tanatar, weil mir daran lag, die Bildung langer Nadeln, welche bei der Gewinnung größerer Mengen Unbequemlichkeiten verursachen, nach Möglichkeit zu vermeiden. Ich nahm zu diesem Zweck die Elektrolyse (mit etwa 0,2 Amp. auf 120 cm Kathodenfläche) in einer flachen Elektrolysierschale vor, auf deren Boden ich eine Kristallisierschale mit senkrechten Wänden von ca. 6 cm Durchmesser und etwa 2 cm Höhe stellte. Die Elektrolysierschale diente als Kathode, als Anode verwendete ich eine Scheibenelektrode aus Platin, von ca. 4,5 cm Durchmesser, welche mit dem Zuleitungsdraht am Elektrolysestativ so befestigt war, daß die Scheibe sich im Innern der Kristallisierschale dicht über dem Boden derselben befand. Die Menge des Elektrolyten (konzentrierte Silbernitratlösung) war so gewählt, daß das Niveau desselben sich 1—2 mm über dem oberen Rand der Kristallisierschale befand. Bei dieser Anordnung schied sich, wohl infolge der großen Oberfläche der Anode, das Silberperoxyd fast stets in Form kleiner kompakter Kristalle ab, welche nur locker an der Elektrode haften und deshalb leicht auf den Boden der Kristallisierschale herabfielen. — Die Elektrolyse wurde fortgesetzt, bis an der Anode eine ziemlich lebhaft Sauerstoffentwicklung einsetzte. Das Superoxyd wurde dann von der Anode abgestoßen, auf ein Filter gebracht, hier so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Salpetersäure reagierte, und an der Luft getrocknet.

Die Oxydation der Manganlösungen durch Silberperoxyd und Salpetersäure beginnt stets schon in der Kälte, verläuft dann jedoch meist ziemlich langsam; rascher vollzieht sie sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Fast unmittelbar nach dem Eintragen des Peroxyds in die mit Salpetersäure versetzte Lösung nimmt dieselbe die Farbe der Übermangansäure an, welche aber bei denjenigen Versuchen, bei denen verhältnismäßig geringe Mengen Silberperoxyd verwendet wurden, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd sehr rasch verschwindet. Steigert man die Silberperoxydmengen, so tritt zunächst ebenfalls schon in der Kälte Abscheidung von Mangansuperoxyd und allmähliches Verschwinden der Rotfärbung ein, bei weiterer Steigerung der Silberperoxydmenge entsteht zwar ebenfalls ein Niederschlag von Mangansuperoxyd, aber die Lösung

<sup>6)</sup> Zeitschrift für anorganische Chemie 28, 331.

entfärbt sich nicht mehr in der Kälte, sondern erst beim Erwärmen. Geht man mit der Quantität des zugesetzten Silberperoxyds noch höher hinauf, so verschwindet die Rotfärbung, solange noch Silberperoxyd vorhanden ist, trotz der Abscheidung von Mangansuperoxyd auch beim Erwärmen nicht mehr, ja selbst nachdem die Entwicklung ozonhaltigen Sauerstoffes, von dem die Auflösung des Peroxyds begleitet ist, aufgehört hat, kann die rote Lösung noch längere Zeit erwärmt werden, ohne Entfärbung zu erleiden. Endlich erhält man bei noch weiter vermehrten Mengen von Silberperoxyd klare Lösungen von Übermangansäure, welche frei von Mangansuperoxyd sind und erst nach völliger Auflösung des Silberperoxyds langsam reduziert werden.

Ich habe festzustellen versucht, ob und unter welchen Bedingungen die Oxydation des Manganoxyduls quantitativ verläuft. Dazu verfuhr ich bei denjenigen Versuchen,

Es geschah das, um die Niederschläge, die zunächst stets eine nicht unbedeutende Menge Silber enthielten, von letzterem möglichst zu befreien. Geringe Silbermengen werden allerdings auch unter diesen Bedingungen hartnäckig zurückgehalten. Die Aufarbeitung der Niederschläge<sup>7)</sup> geschah mit Rücksicht auf den nie ganz fehlenden Silbergehalt in der Weise, daß das abfiltrierte und ausgewaschene Mangansuperoxyd in schweflicher Säure gelöst, die Lösung mit Salzsäure bis zur Klärung digeriert, vom Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak und Hydroperoxyd gefällt wurde. Das dabei ausfallende Gemisch höherer Manganoxyside wurde in üblicher Weise als Manganoxyduloxyd gewogen.

Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben, die gefundenen Mengen  $Mn_2O_4$  sind in derselben auf Manganammoniumsulfat umgerechnet.

Tabelle I.

| No. | Manganammoniumsulfat, angewendet<br>g | Wassergehalt der Lösung<br>ccm | Salpetersäuregehalt (1,2 spez. Gew.) der Lösung<br>ccm | Silberperoxydnitrat<br>g | Manganammoniumsulfat, berechnet aus dem gefundenen $Mn_2O_4$<br>g | Differenz<br>g | Differenz<br>Proz. | Bemerkungen   |
|-----|---------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------|---|----------------|--------------------|---|
| 1   | 1,3975                                | 80                             | 20   | 1,0                      | 1,064   | — 0,3335       | 23,86              | Unmittelbar nach dem Mischen 40 Minuten erhitzt. Entfärbung nach 20 Min.  |
| 2   | 1,3901                                | 70                             | 20   | 1,5                      | 1,2735  | — 0,1166       | 8,34               | Unmittelbar nach dem Mischen 1 Stunde erhitzt. Entfärbung nach 30—40 Minuten.   |
| 3   | 1,3901                                | 50                             | 50   | 1,5                      | 1,3766  | — 0,0135       | 0,965              | Wie in 2. Entfärbung nach 40 Min.   |
| 4   | 1,3901                                | 50                             | 50   | 1,5                      | 1,3864  | — 0,0037       | 0,26               | dito  |
| 5   | 1,3901                                | 50                             | 50   | 1,5                      | 1,3630  | — 0,0271       | 1,94               | dito  |
| 6   | 1,3901                                | 50                             | 25   | 1,5                      | 1,3464  | — 0,0437       | 3,14               | Unmittelbar nach dem Mischen 1 Stunde erhitzt, dann noch 50 ccm $HNO_3$ zugefügt und $\frac{1}{2}$ Stunde weiter erhitzt. |
| 7   | 2,78                                  | 50                             | 50   | 1,5                      | 1,9636  | — 0,8164       | 29,37              | Wie in 2—5.   |
| 8   | 2,78                                  | 50                             | 50   | 3                        | 2,7204  | — 0,0596       | 2,14               | $1\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt.  |
| 9   | 2,78                                  | 50                             | 50   | 3                        | 2,6968  | — 0,0832       | 2,99               | dito  |
| 10  | 1,3901                                | 50                             | 50   | 1,5                      | 0,7480  | — 0,6421       | 45,9               | Die Mischung blieb 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt.             |
| 11  | 1,3901                                | 50                             | 50   | 1,5                      | 1,2659  | — 0,1242       | 8,89               | Die Mischung blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt.             |
| 12  | 1,3901                                | 50                             | 50   | 1,5                      | 1,1899  | — 0,2002       | 14,32              | Das Silberperoxyd wurde in die auf $80^\circ$ erhitzte Mischung von Manganlösung und Salpetersäure eingetragen.           |

bei welchen direkt Mangansuperoxyd abgeschieden wurde, in der Weise, daß ich das Gemisch von Manganlösung mit Salpetersäure und Silberperoxyd bis zur völligen Zersetzung des letzteren ca. 1 Stunde lang unter zeitweiligem Rühren auf dem Wasserbade erhitzte, dann eine neue Menge Salpetersäure zufügte und noch  $\frac{1}{2}$  Stunde weiter erhitzte.

Man ersieht aus der Tabelle, daß die Abscheidung des Mangans als Superoxyd unter Umständen praktisch vollständig sein kann (Versuch 4), daß aber die Abscheidung

<sup>7)</sup> Von einer Bearbeitung derjenigen Versuche, bei denen nach einstündigem Erhitzen die über dem Niederschläge stehende Flüssigkeit noch rot gefärbt war, wurde Abstand genommen.

von manchen Zufälligkeiten abhängig ist, so daß selbst unter gleichgewählten Bedingungen die Resultate nicht unbedeutend von einander abweichen (Versuch 3—5, 8 und 9). Andererseits ergibt sich, daß die Menge des abgeschiedenen Mangansuperoxyds abhängig ist sowohl von der Salpetersäure-, wie von der Silberperoxydmenge. Den Einfluß zu geringer Salpetersäuremengen zeigt Versuch 2 und 6 im Vergleich mit Versuch 3—5; man sieht, daß durch Verminderung der Säure bei gleichbleibender Silberperoxydmenge die Quantität des abgeschiedenen Mangans erheblich geringer wird. Den Einfluß verschiedener Mengen von Silberperoxyd bei gleicher Salpetersäurekonzentration zeigen Versuch 1 und 2 und Versuch 7 und 8, aus denen ersichtlich ist, daß zu geringe Mengen von Silberperoxyd die Ausbeute an Mangansuperoxyd beeinträchtigen. Daß zu rasche Zersetzung des Peroxyds die Menge des abgeschiedenen Mangansuperoxyds vermindert, zeigt Versuch 12, verglichen mit Versuch 3—5, bei dem das Silberperoxyd in die vorher erhitzte Mischung von Mangansalzlösung und Salpetersäure eingetragen worden war, andererseits geht aus Versuch 10 und 11 hervor, daß die Abscheidung des Mangans auch dadurch ungünstig beeinflusst wird, daß das Peroxyd vor dem Erhitzen längere Zeit mit der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleibt. — Die Menge Silberperoxyd, welche erforderlich ist, um das Manganoxydulsalz annähernd quantitativ als Mangansuperoxyd zu fällen, ist ungefähr derjenigen gleich, welche nach der unten gegebenen Umsetzungs-gleichung zur Überführung des Mangans in Übermangansäure erforderlich ist.

Die zweite Reihe von Analysen betraf diejenigen Versuche, bei denen die relativen Mengen von Manganoxydulsalz und Silberperoxyd so gewählt waren, daß, solange noch unzersetztes Silberperoxyd vorhanden war, keine Abscheidung von Mangansuperoxyd stattfand. Es handelte sich in diesem Fall darum, die Menge der entstandenen Übermangansäure zu bestimmen. Diese Bestimmung stößt auf Schwierigkeiten. Die Lösungen von Mohrschem Salz, welche J. Volhard bei seinen Untersuchungen (a. a. O.) verwendete, sind so wenig titerbeständig, daß ihre Verwendung für eine größere Versuchsreihe kaum zu empfehlen ist, die von Leclerc<sup>9)</sup> vorgeschlagene Quecksilberoxydnitratlösung entfärbt Übermangansäurelösungen, welche nicht ganz geringe Mengen enthalten, nicht vollständig, sodaß der Umschlag

nicht mit genügender Deutlichkeit zu erkennen ist. Ich habe deshalb das von L. Schneider (a. a. O.) empfohlene Wasserstoffsuperoxyd als Titersubstanz verwendet. Auch die Verwendung dieser Substanz verursacht Schwierigkeiten. Einmal macht die geringe Titerbeständigkeit derselben eine täglich zu wiederholende Neueinstellung erforderlich, dann aber wird, was schon von L. Schneider hervorgehoben worden ist, die Genauigkeit der Wasserstoffsuperoxyd-Permanganat-Titrierung durch die Gegenwart von Silbersalzen, also die hier vorliegenden Verhältnisse beeinträchtigt. Diesem Übelstand läßt sich bei der bekannten Empfindlichkeit der Permanganatlösungen gegen Chlorionen nicht dadurch begegnen, daß man das Silber durch Salzsäure oder lösliche Chlormetalle ausfällt, und auch der naheliegende Versuch, durch Zusatz von Manganchlorür gleichzeitig das Silber auszufällen und den Einfluß der Chlorionen nach Keßler und Cl. Zimmermann zu paralysieren, erwies sich als unausführbar. Die Resultate der Titrierungen differieren deshalb nicht nur von den berechneten, sondern auch unter sich nicht unerheblich, lassen aber immerhin erkennen, daß unter richtig gewählten Bedingungen die Umwandlung des Manganoxydulsalzes vollständig ist. Man erzielt die quantitative Umsetzung dadurch, daß man die zu analysierende Lösung unter Rühren oder Schütteln in das Gemisch von Silberperoxydnitrat und Salpetersäure einfließen läßt<sup>9)</sup>, wobei man die Konzentration der Säure so zu wählen hat, daß sie einen Teil des Peroxyds freiwillig löst und das Tempo des Einfließens so regeln muß, daß die Flüssigkeit während der Zugabe der Manganlösung durch gelöstes Silberperoxyd stets braun gefärbt bleibt. Man erreicht das am besten dadurch, daß man zunächst unverdünnte Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) verwendet; erst nach beendetem Eintragen der Manganlösung wird die Mischung mäßig verdünnt und dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Braunfärbung eben vollständig verschwunden ist, was stets dann eintritt, wenn das Peroxyd bis auf geringe Spuren gelöst ist. Dann wird die Lösung rasch abgekühlt, durch Asbest filtriert und titriert.

Dagegen erhält man ganz unregelmäßige Resultate, wenn man das Peroxyd in die mit Salpetersäure versetzte Manganoxydulsalzlösung einträgt. Die Abweichungen sind hier zu erheblich, als daß man sie auf die störende Einwirkung des Silbersalzes auf den Verlauf der Titration zurückführen könnte.

<sup>9)</sup> Comptes rendus 75, 1209.

<sup>9)</sup> vgl. J. Volhard, Liebigs Annalen 198, 357.

Ich nehme deshalb von der Mitteilung der sehr zahlreichen, in dieser Weise ausgeführten Analysen Abstand und will nur anführen, daß aus einer Reihe derselben deutlich hervorging, daß die Menge der in der Lösung vorhandenen Salpetersäure für den Verlauf der Oxydation von Wichtigkeit ist; das erhellt daraus, daß bei Parallelversuchen, welche mit gleichen Quantitäten von Mangansalz und von Silberperoxyd bei ungleichen Mengen von Salpetersäure ausgeführt wurden, sehr viel weniger Übermangansäure gebildet wurde, wenn die Salpetersäurekonzentration erheblich verringert wurde. — Den Einfluß wechselnder Silberperoxydmengen zeigen die in der Tabelle 2 angeführten Zahlen sehr deutlich. Versuch 13—16 zeigen, daß Mengen von 0,028436 g Manganammoniumsulfat durch 0,51 g Silberperoxydnitrat bei Gegenwart ausreichender Salpetersäuremengen vollständig oxydiert werden (wobei vorausgesetzt ist, daß

Silberperoxydmenge mit 0,11374 g Manganammoniumsulfat in Reaktion tritt; die doppelte Peroxydmenge (1,02 g Silberperoxydnitrat) bewirkt auch hier vollständige Oxydation (Versuch 20—22). — 0,3332 g Manganammonsulfat werden durch 1,02 g Silberperoxydnitrat nur vorübergehend zu Übermangansäure oxydiert; durch sekundäre Einwirkung wird die entstandene Säure sofort reduziert, und es scheidet sich schon in der Kälte Mangansuperoxyd ab. Wird die Silberperoxydmenge auf das Doppelte, 2,04 g erhöht, so ist die Abscheidung von Mangansuperoxyd geringer, tritt auch erst beim Erhitzen auf, die Menge der entstandenen unveränderten Übermangansäure bleibt aber noch erheblich hinter der berechneten zurück; dagegen wird auch hier vollständige Oxydation erzielt durch weiteres Steigern der Silberperoxydmenge auf 3,06 g (Versuch 23 bis 27).

Tabelle II.

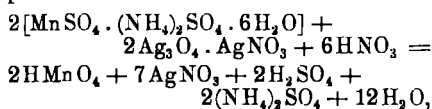
| No. | Manganammoniumsulfat angewendet<br>g | Wassergehalt<br>ccm | Salpetersäure 1,2 spez. Gew.<br>ccm | Silberperoxydnitrat<br>g | Manganammoniumsulfat, berechnet aus der gefundenen Übermangansäure<br>g | Differenz<br>g | Differenz<br>Proz. | Bemerkungen  |
|-----|--------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------|---|----------------|--------------------|--|
| 13  | 0,028436                             | 70                  | 75                                  | 0,51                     | 0,02872   | + 0,00029      | 1,02               |  |
| 14  | 0,028436                             | 70                  | 75                                  | 0,51                     | 0,028326  | — 0,00011      | 0,39               |  |
| 15  | 0,028436                             | 70                  | 75                                  | 0,51                     | 0,028654  | + 0,000218     | 0,9                |  |
| 16  | 0,05687                              | 45 + 50             | 100                                 | 0,51                     | 0,05753   | + 0,00066      | 1,2                | Die an zweiter Stelle angeführten 50 ccm Wasser wurden nach dem Eintropfen der Manganlösung zugegeben. |
| 17  | 0,05687                              | 45 + 50             | 100                                 | 0,51                     | 0,05740   | + 0,00053      | 0,9                | Wie in 16.   |
| 18  | 0,05687                              | 20 + 50             | 125                                 | 0,51                     | 0,05801   | + 0,00114      | 2                  | dito   |
| 19  | 0,05687                              | 20 + 50             | 125                                 | 0,51                     | 0,05741   | + 0,00054      | 0,9                | dito   |
| 20  | 0,11374                              | 20                  | 125                                 | 0,51                     | 0,08694   | — 0,02680      | 23,6               |  |
| 21  | 0,11374                              | 20                  | 125                                 | 1,02                     | 0,1150  | + 0,00126      | 1,1                |  |
| 22  | 0,11374                              | 20 + 55             | 125                                 | 1,02                     | 0,11476   | + 0,00102      | 0,89               | Wie in 16.   |
| 23  | 0,33323                              | 20                  | 125                                 | 1,02                     | —   | —              | —                  | Es schied sich schon in der Kälte Mangansuperoxyd ab.  |
| 24  | 0,33323                              | 20 + 50             | 125                                 | 2,04                     | 0,25787   | — 0,07536      | 22,6               | Wie in 16. Geringe Abscheidung von Mangansuperoxyd beim Erhitzen.                                      |
| 25  | 0,33323                              | 20 + 50             | 125                                 | 3,06                     | 0,33492   | + 0,00169      | 0,5                | Wie in 16.   |
| 26  | 0,33323                              | 20 + 50             | 125                                 | 3,06                     | 0,33251   | — 0,00072      | 0,21               | dito   |
| 27  | 0,33323                              | 20 + 50             | 125                                 | 3,06                     | 0,33130   | — 0,00193      | 0,58               | dito   |

die Abweichungen bis zur Höhe von 1,2 Proz. sich durch den Einfluß des gelösten Silber-salzes auf die Umsetzung zwischen der Übermangansäure und dem Wasserstoffsuperoxyd erklären). Die durchschnittlich etwas stärkeren Abweichungen in den Versuchen 17—19 deuten darauf hin, daß diese Peroxydmenge zur völligen Oxydation von 0,05687 g Manganammonsulfat nicht mehr ganz ausreichend ist, immerhin ist die Reaktion doch nahezu beendet. Dagegen wird ein großer Anteil das Manganoxydulsalzes nicht in Übermangansäure verwandelt, wenn die gleiche

Bei noch größeren Mengen von Manganoxydulsalz werden die Zahlen schwankender, sodaß in Übereinstimmung mit Volhards Untersuchungen geschlossen werden muß, daß die vollständige Oxydation der Manganoxydulsalze zu Übermangansäure auch bei Verwendung von Silberperoxyd und Salpetersäure nur bei relativ geringen Substanzmengen gelingt.

Die vorstehenden Angaben erlauben annähernd die molekularen Verhältnisse zu berechnen, unter denen die Oxydation erfolgt; theoretisch sollte der Vorgang der Gleichung

entsprechen:



woraus folgt, daß 782,78 Teile Manganammoniumsulfat zur Oxydation 817,55 Teile Silberperoxydnitrat der Theorie nach erfordern.

Danach geht aus den Analysen hervor, daß zur vollständigen Oxydation des Manganammoniumsulfats ungefähr das 8,6-fache der berechneten Menge Silberperoxydnitrat erforderlich ist.

Bezüglich der Ausführung der Analysen sei kurz bemerkt, daß die Titrierung der Übermangansäure mittels eines nicht zu geringen Überschusses titrierter Wasserstoffsuperoxydlösung und Rückmessen des Überschusses mit Permanganatlösung geschah. Die Einstellung der letzteren geschah gegen Kaliumtetroxalat, die Wasserstoffsuperoxydlösung wurde gegen die Kaliumpermanganatlösung gestellt und zum Ansäuern Salpetersäure in einer Konzentration benutzt, welche annähernd den Verhältnissen der zu analysierenden Lösungen entsprach. Die Kaliumpermanganatlösungen waren zur Erzielung eines konstanten Titors ca. 1 Stunde gekocht und wiederholt durch Glaswolle filtriert worden. Ihr Titer wurde von Zeit zu Zeit durch Neueinstellung mit Kaliumtetroxalat kontrolliert und dabei in Übereinstimmung mit früheren Angaben festgestellt, daß die so bereiteten Lösungen bei zweckmäßigem Aufbewahren sehr lange haltbar sind. — Die Konzentration der Permanganat- und Wasserstoffsuperoxydlösungen war so gewählt, daß zu den Analysen ausreichende Mengen und zwar mindestens 15—20 ccm verbraucht wurden.

Die Oxydation der Manganlösungen wurde bei allen in Tabelle 2 angeführten Analysen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, indem die Lösung des Manganammoniumsulfats in die Mischung von Silberperoxyd und Salpetersäure eingetropt wurde. Die Resultate sind auf g Manganammoniumsulfat umgerechnet.

### Über Konzentration von Schwefelsäure.

Von E. Hartmann und F. Benker,  
Wiesbaden-Clichy bei Paris.

In allen Schwefelsäurefabriken, welche ihre Säure nach dem Bleikammerprozeß darstellen und welche die erzeugte Säure nicht zur Düngerfabrikation oder zur Fabrikation von schwefelsaurer Tonerde verwenden, sind Vorrichtungen zum Verstärken dieser

Säure vorhanden, welche man kurzweg unter dem Namen „Konzentrationen“ zusammenfaßt.

Jedes auf moderner Grundlage eingerichtete Bleikammersystem besitzt den einfachsten Konzentrationsapparat in dem sogenannten Gloverturm, welcher als ein kostenlos arbeitender Apparat zum Eindampfen von Schwefelsäure bezeichnet werden kann. In diesem Apparat kann die Säure bis auf 1,711 spez. Gew. entsprechend 78,03 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft werden; im Hinblick auf die Füllung des Gloverturmes empfiehlt es sich jedoch nicht, die Säure stärker, als angegeben, zu konzentrieren.

Die im Gloverturm gewonnene Säure ist in den meisten Fällen durch den zur Füllung der Gay-Lussactürme benutzten Koks und durch dessen organische Substanzen braun gefärbt, welches für ihre technische Verwendung fast ganz ohne Belang ist, aber ihrer Veräußerlichkeit schadet. Diese Verunreinigungen schwinden mit der Zeit. Bleibend dagegen ist die Verunreinigung durch Eisen, und zwar weil der Gloverturm neben seinen sonstigen Funktionen als Konzentrations- und Denitrationsapparat bekanntlich auch als Flugstaubaufhalter dient. Außer Eisen enthält die Gloversäure oft erhebliche Mengen von Tonerde, und zwar im Verhältnis zu der größeren oder geringeren Angreifbarkeit des zur Fütterung und zur Füllung verwendeten Materials.

Will man eine reine Säure von 1,711 spez. Gew. darstellen, so geschieht dieses, abgesehen von dem ausnahmsweise vorkommenden Konzentrieren in Platin und bei vorhandenen Platinapparaten zur Darstellung von höchst konzentrierten Säuren, stets in Blei, und zwar entweder mit direktem Feuer mit Unter- oder Oberfeuerung oder mit Dampf oder durch die abgehende Hitze der Pyritöfen.

Die Anordnung mit Unterfeuerung ist am meisten verbreitet. Die Säure durchfließt hierbei eine Reihe von hintereinander aufgestellten Bleipfannen, unter denen die Feuer gas dem Strome der Säure entgegengeleitet werden. Ihr Betrieb bedarf besonderer Aufmerksamkeit, da bei zu starker Erhitzung das Blei der Pfannen reduzierend auf die Schwefelsäure einwirkt, sodaß ein Durchbrennen derselben unter Ausscheidung von Schwefel erfolgen kann.

Die Bleipfannen mit Oberfeuerung sind dann am Platze, wenn es auf Ersparnis an Brennmaterial und auf eine massenhafte Arbeit, nicht aber auf große Reinheit und namentlich auf das Aussehen der Säure ankommt. Die Verdampfung ist hierbei eine sehr günstige und sehr schnelle, weil nicht