

Über Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren.

Von H. LÜDERT.

(Eingeg. 25./1. 1904.)

Angeregt durch den im Heft 38, 1903, dieser Zeitschrift erschienenen Artikel: „Über die Bestimmung des Mangans bei Anwesenheit von Eisen“ von G. von Knorre habe ich in letzter Zeit nach der in dieser Veröffentlichung vorgeschlagenen Methode der Fällung des Mangans mit Ammoniumpersulfat eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung des Mangans bei Gegenwart von Eisen gemacht. Nachdem ich bestätigt hatte, daß diese Bestimmung durch Überführung des Mangans in Manganpersulfat, Zerstörung desselben durch Kochen, Auflösen des gebildeten Mangansuperoxyds in titriertem Wasserstoffsuperoxyd und Rücktitration des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds mit Kaliumpermanganat nach den Angaben von v. Knorre durchaus befriedigende Resultate lieferte, bin ich zu Versuchen übergegangen, welche diese Methode für die Technik noch weiter vereinfachen und für schnelle Bestimmungen anwendbar machen sollten. Es kam mir darauf an, eine Methode für Kontroll- und Betriebsanalysen zu haben, die zu gleicher Zeit schnelle und sichere Arbeitsweise gewährleistete, ohne die Mängel der bisher üblichen Titriermethoden nach Hampe und Volhard zu besitzen. Aus diesem Grunde erschienen mir die von v. Knorre angegebene langwierige Lösung mit Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, besonders aber die darauf folgende zeitraubende Filtration der Lösung und ebenso die Neutralisation der überschüssigen Säure mit Ammoniak noch als Mängel der Methode, deren Abstellung die sonst vorzügliche Bestimmungsweise zu der einfachsten und schnellsten Methode der Manganbestimmung machen könnte. Auf Grund eingehender Versuche ist es mir gelungen, nach folgendem vereinfachten Verfahren gute Resultate zu erzielen.

Indem ich den in der von Knorreschen Arbeit gegebenen Fingerzeig benutzte, daß die Anwesenheit von Nitraten auf den Verlauf der Reaktion nicht störend einwirke¹⁾, wurden die zu untersuchenden Eisenspäne nur in Salpetersäure gelöst; die Lösung erfolgt schneller als diejenige mit Schwefelsäure und verläuft sicherer, da man den Zustand der vollendeten Auflösung genau beobachten kann, was bei Schwefelsäure nicht immer mit Sicherheit festzustellen ist. Ferner kann nun die lästige Filtration vom Kohlenstoff unterbleiben, da die Lösung schon vollkommen klar ist; dieselbe wird nun stark mit Wasser verdünnt.

Eine Neutralisation mit Ammoniak kann weggelassen, da, wie ich an einer Reihe von Parallelversuchen festgestellt habe, die Resultate durch die überschüssige Salpetersäure bei Innehaltung der später anzugebenden Lösungsverhältnisse nicht beeinträchtigt werden. Gemäß den Angaben von v. Knorre wird Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat zugesetzt und zur Umwandlung des entstehenden Manganpersulfats und Zerstörung des überschüssigen Ammoniumpersulfats stark gekocht. Die nach dem Kochen auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit wird mit einer entsprechenden abgemessenen Menge von titriertem Wasserstoffsuperoxyd versetzt; der Niederschlag von Mangansuperoxyd löst sich beim Umschwenken ziemlich leicht vollkommen auf, und der Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd wird mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. A. Ledebur, welcher von den beiden, von v. Knorre vorgeschlagenen Methoden zur Manganbestimmung mit Ammoniumpersulfat diejenige, nach welcher der Manganniederschlag filtriert und dann mit Eisenoxydulsulfat gelöst wird, in der VI. Auflage des „Leitfadens für Eisenhüttenlaboratorien“ beschreibt, spricht dort die Annahme aus, daß der Manganniederschlag um so sauerstoffärmer sei, je mehr Kohlenstoffverbindungen aus dem Eisen in die Lösung gehen. Ich habe diese Beobachtung bei meinen Untersuchungen, die Eisensorten von Kohlenstoffgehalt bis zu 1,2% betrafen, nicht gemacht, vielmehr bei Innehaltung der im Beispiel unten angegebenen Lösungsverhältnisse nach der oben beschriebenen Methode stets gute Resultate erzielt. Dieselbe hat vor der von Ledebur aufgenommenen v. Knorreschen Methode den großen Vorzug, daß die lästige Filtration des Manganniederschlages entfällt. Ausgeschiedener Graphit wirkt allerdings störend und muß abfiltriert werden. Ein weiterer Vorzug des Lösens mit Salpetersäure zeigte sich bei der Untersuchung einer Probe von Ferromangan mit 82% Mangan; es gelang hier, durch längeres Kochen mit Salpetersäure alles Mangan in Lösung zu bringen, was mit Schwefelsäure nicht erreicht wurde.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde folgende Bestimmung ausgeführt: von einer Eisenprobe, deren Mangangehalt nach der gewichtsanalytischen Bestimmung als Schwefelmangan zu 0,60% ermittelt wurde und die 0,66% Kohlenstoff enthielt, wurden 4 g in einem Erlenmeyerkolben von einem Liter Inhalt in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst, zuletzt unter Aufkochen. Die Lösung wird, ohne vorherige Filtration mit ungefähr 400 ccm Wasser verdünnt und mit 40 ccm

¹⁾ Diese Z. 1903, 906 u. 910.

Schwefelsäure (spez. Gew. 1,18) und 50 ccm Ammoniumpersulfat (120 g im Liter) versetzt. Nach halbstündigem starken Kochen — vom Beginn des deutlichen Siedens an gerechnet — wurde die Flüssigkeit durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, und zu der erkalteten Lösung 15 ccm einer Wasserstoff-superoxydlösung gesetzt, von der 10 ccm 9,4 ccm der Kaliumpermanganatlösung entsprechen. Diese Einstellung der Wasserstoffsuperoxydlösung durch Kaliumpermanganat muß täglich wiederholt werden, da die Wasserstoff-superoxydlösung nicht titerbeständig ist.

Nach vollständiger Auflösung des Mangan-superoxydniederschlags wurde der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat zurücktitriert und hierzu 5,2 ccm einer Lösung verbraucht, von der 1 ccm 0,00577 g Eisen anzeigt. Dieser Titer wurde mit reinem Eisenammoniumsulfat festgestellt, und der Mangantiter berechnet sich danach zu

$$0,00577 \times \frac{55}{112} = 0,00577 \times 0,491 = 0,002833.$$

15 ccm H_2O_2 entsprechen 14,1 ccm Kaliumpermanganat.

Der Überschuß an H_2O_2
entspricht 5,2 „ „ „

Dem MnO_2 entsprechen 8,9 ccm Kaliumpermanganat.

Der Mangangehalt der Eisenprobe beträgt also, da 4 g angewandt wurden, in Prozenten:

$$\frac{8,9 \cdot 0,002833 \cdot 100}{4} = 0,62 \%$$

Nach demselben Verfahren und unter denselben Lösungsbedingungen wurden noch eine Reihe von Untersuchungen in verschiedenen Eisensorten unter Anwendung des berechneten Mangantiters unternommen, von deren Ergebnissen ich einige als Beleganalysen folgen lasse:

Kohlenstoff in %	Mangan als MnS gefunden in %	Mangan nach dem Persulfatverfahren in %
0,73	0,59	0,61
0,75	0,62	0,63
0,40	0,97	0,98
0,40	0,84	0,88
0,90	1,42	1,45
0,07	0,05	0,04
0,06	0,27	0,28
1,14	0,51	0,53
0,73	0,58	0,62
0,62	0,62	0,65
0,71	0,61	0,64
0,40	0,81	0,83
0,74	0,40	0,43
0,27	0,85	0,88
0,11	0,48	0,50
0,10	0,50	0,51
0,15	0,46	0,48
0,14	0,47	0,49
1,20	0,20	0,20

Gegenüber der Hampeschen und Volhardschen Methode hat die von Knorresche Methode folgende Vorzüge:

1. Die belästigende Chlorentwicklung bei der Hampeschen Methode wird vermieden.

2. Die ganze Bestimmung erfolgt in denselben Gefäße; es werden mithin Fehler, die beim Umgießen und Filtrieren entstehen, vermieden.

3. Der Endpunkt der Titration ist scharf und deutlich zu erkennen, was bei der Volhardschen Methode nicht immer leicht ist.

4. Die Ausführung der Methode erfordert wenig Zeit und wenig Aufsicht.

Aus allen diesen Gründen ist die Methode für die Technik sehr zu empfehlen.

Eine Einschränkung muß für den Fall gemacht werden, daß Wolfram im Eisen enthalten ist. Versuche nach dieser Richtung haben bisher noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt, werden aber fortgesetzt.

Sitzungsbericht.

Russische Physikalisch-chemische Gesellschaft
zu St. Petersburg.

Sitzung den 8./21. 1. 1904.

J. Kablukoff macht Mitteilung über die Schmelzpunkte der Gemische von Aluminiumbromid und Zinntetrabromid und über die Wirkung von Bromkalium auf Aluminiumbromid: wenn man das letztere schmilzt und dann vorsichtig trockenes Bromkalium zugibt, entsteht ein Körper $Al_2Br_6 \cdot KBr$ (F. 22°). Der Verf. spricht weiter über die Reaktion zwischen Aluminium und Zinntetrabromid, bezw. -jodid; nach kurzem Erwärmen wird Zinn vollständig durch Aluminium ersetzt. — G. Antonoff studierte die Elektrolyse von Kaliumacetat in einer wasserfreien Essigsäurelösung; es entstehen dieselben Produkte wie in der wä-

serigen Lösung, nur lösen sich Kohlensäure und Äthan an der Anode viel stärker und diffundieren in das Kathodengas herein, so daß die Volumina der Gase an den Elektroden nicht den theoretischen gleich sind. — Sch. Joitsch berichtet über die Fortsetzung seiner Studien der Synthesen mittels magnesiumorganischen Verbindungen. Die Reaktion zwischen Magnesiumbromäthyl, bezw. -phenyl und Epichlorhydrin, bezw. Epibromhydrin verläuft, wie es auch Grignard bei Äthylenoxyd fand, nach den Gleichungen:

