Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Über das chemische Äquivalent der Metalle Cadmium und Mangan.

Von **Karl Ritter von Hauer**,
Vorstand des Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt.

Es gehörte einstens zu den undankbaren Aufgaben für Zahlen neue Belege oder gar Correctionen ermitteln zu wollen, die so lange Zeit hindurch als unfehlbar gegolten hatten. Im ersteren Falle hielt man solche Versuche für ganz überflüssig, im letzteren schien es aber eine Vermessenheit, und selbst die Resultate der glänzendsten Experimente blieben längere Zeit unberücksichtigt. Die musterhaften Arbeiten von Erdmann und Marchand über die Äquivalente einer Reihe von Grundstoffen geben hinlängliches Zeugniss für das Gesagte. Nur mühsam gelang es ihnen anfänglich ihren Correctionen Eingang zu verschaffen, denn sie betrafen numerische Daten, welche durch die gewaltige Autorität eines Berzelius gestützt wurden.

Die Zeit solcher Ansichten ist indess glücklich überwunden. Man ist längst zur Überzeugung gekommen, dass gerade eine genaue Bestimmung der Fundamentalzahlen nur das Ergebniss der Arbeiten Vieler sein kann, dass es zahlreicher und verschiedenartiger Versuche bedarf, um der Richtigkeit solcher Bestimmungen volles Vertrauen schenken zu können, und dass jede Arbeit in dieser Richtung als ein erwünschter Beitrag zur Annäherung an das wichtige Ziel betrachtet werden darf.

Unstreitig erübrigt aber in dieser Beziehung noch Vieles. Nicht alle Äquivalentzahlen sind schon mit einer Sicherheit festgestellt, um annehmen zu können, es sei nach dem gegenwärtigen Standpunkte, alles was möglich ist, geleistet. Viele der Äquivalentbestimmungen sind entweder wirklich innerhalb gewisser Grenzen schwankend, oder es stützt sich die adoptirte Zahl auf zu wenige und nicht hinlängliche Sicherheit gewährende Versuche. Doch bieten aber eben die Erfahrungen und Fortschritte der neueren Zeit zahlreiche Hilfsmittel dar, um die Verlässlichkeit mancher derartiger Bestimmungen schärfer prüfen zu können, als es wohl früher überhaupt möglich war.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Ich muss bei dieser Gelegenheit der Worte gedenken, welche Herr Professor Schrötter zur Zeit seiner genialen Arbeit über das Äquivalent des Phosphors gesprochen hat [1]: „Es dürfte kaum mehr eine Periode eintreten, in welcher Untersuchungen dieser Art so sehr in den Hintergrund gedrängt werden könnten, als dies nach den Arbeiten von Berzelius geschah, durch welche für eine geraume Zeit Alles erschöpft schien, was überhaupt hierin geleistet werden kann."

In der That wächst mit den Fortschritten der Wissenschaft auch das Bedürfniss die Fundamentalzahlen der elementaren Bestandtheile der Wahrheit immer näher gerückt zu wissen. Die Grenzen innerhalb welcher wir berechtigt sind, sie für richtig zu halten, genügen dann nur jeweiligen Epochen, und diese Grenzen immer enger zu ziehen, wird gewiss für jedes Entwickelungsstadium der Chemie eine der Hauptaufgaben sein.

Bei einer seit längerer Zeit unternommenen Arbeit über das Verhalten mehrerer Metalloxyde und schwefelsauren Salze, gegen Wasserstoff und Schwefelwasserstoff in höherer Temperatur, hatte ich Gelegenheit die Beobachtung zu machen, dass dieses Verhalten präcise Daten über den Äquivalent-Werth einer Reihe von Metallen liefern könnte.

Die schwefelsauren Salze von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel etc. werden beim Glühen in Wasserstoffgas theils in Sulfurete, theils in Oxysulfurete verwandelt. Einige wenige Untersuchungen hierüber rühren hauptsächlich von Arfvedson [2]) her, denen zufolge man, wie es scheint, hierbei einige Verbindungen von constanter Zusammensetzung erhält. Allein ich fand, dass dies nur bei einer bestimmt eingehaltenen Temperatur und einer gewissen Dauer der Operation stattfinde. Ist die Temperatur zu niedrig gewesen, so ist die Reduction keine vollständige, und es lässt sich im erhaltenen Sulfuret oder Oxysulfuret leicht die Gegenwart von Schwefelsäure nachweisen. Bei lange fortgesetzter Behandlung mit Wasserstoff in hoher Temperatur hingegen, geht die Reduction weiter, und es entstehen verschiedene Zersetzungsproducte, endlich auch theilweise Metall.

---

[1]) Denkschriften der k. Akademie, Band IV, Seite 119.

[2]) Poggendorff's Annalen, Band I, Seite 59.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Werden die wasserfreien schwefelsauren Salze einiger der genannten Metalle aber in Schwefelwasserstoff geglüht, so entstehen Schwefelmetalle von constanter Zusammensetzung, die, wie hoch auch die angewandte Temperatur war, unverändert bleiben, wenn man sie in der Atmosphäre von Schwefelwasserstoff erkalten lässt. Schon vorläufige Versuche überzeugten mich, dass dieses Verfahren, welches für einige derselben benützt wurde um die gedachten Schwefelmetalle rein und wasserfrei darzustellen, ein vortreffliches Mittel darbieten könne, die Äquivalente der Metalle selbst zu bestimmen. Die Resultate, welche man erhält, stimmen mit einer Schärfe untereinander überein, die bei den bis jetzt mit diesen Stoffen angestellten Versuchen nicht erreichbar war.

Betrachtet man indessen die Umstände näher, unter welchen diese Reduction ausführbar ist, erwägt man die Daten auf welche sich die Berechnung stützt, so wie die möglichen Fehlerquellen denen die Versuche ausgesetzt sein können, so gelangt man zu der Überzeugung, dass das Verfahren in der That einen hohen Grad von Genauigkeit bieten müsse.

Wenn es als Grundprincip gilt, dass sich die Berechnung eines Äquivalentes wo möglich nur auf das Verhältniss zum Sauerstoff oder auf eines der am genauest bestimmten Äquivalente stütze, so kann dieser Bedingung hier gewissermassen nur in zweiter Instanz genügt werden, weil die erhaltenen Zahlen vom Äquivalente des Schwefels abhängig sind. Doch wird eine auf das Äquivalent des Schwefels oder Kohlenstoffes basirte Bestimmung auch nach dem gegenwärtigen Standpunkte noch immer zu den allerverlässlichsten gehören.

Die schwefelsauren Salze dieser Metalle sind mit Ausnahme des Bleies sämmtlich gut krystallisirbar, und können daher allein schon durch oftmaliges Umkrystallisiren von vielen ihrer Verunreinigungen befreit, und in einem Grade hoher Reinheit dargestellt werden. Sie halten höhere Temperaturen, ja selbst schwache Rothgluth aus ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es ist dadurch die Möglichkeit geboten, sie vollkommen wasserfrei zu erhalten, ohne befürchten zu dürfen, dass mit den letzten Antheilen des Wassers auch schon ein Theil der Säure entweiche, wie dies bei den kohlensauren, salzsauren und anderen Verbindungen der Fall ist. Es hat dieser Umstand bei den Bestimmungen des Calciums und Magniums durch Erdmann und Scheerer, wie bekannt, so grosse Schwierigkeiten verursacht. Eine

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

einzige Ausnahme hievon macht das Zink, welches schwierig ohne Verlust von Säure wasserfrei zu erhalten ist. Es ist nicht zu leugnen, dass die meisten dieser wasserfreien schwefelsauren Salze etwas hygroskopisch sind, insoferne sie in einiger Zeit wieder etwas Wasser aus der Atmosphäre aufnehmen, doch ist diese Menge entweder für die Dauer der Wägung eine verschwindende oder sie lässt sich durch wiederholte Wägungen der Substanz, in welchem Falle die zweite Wägung nur von sehr kurzer Dauer ist, leicht vollends vermeiden.

Alle diese Umstände ermöglichen es, dass die zu den Versuchen anzuwendende Menge des schwefelsauren Salzes mit grosser Genauigkeit gewogen werden kann.

Es sind dies ohne Zweifel die Gründe, warum schon Berzelius und nach ihm viele andere Chemiker ihre Versuche zur Ermittlung von mehreren Äquivalentenzahlen auf die Analyse der schwefelsauren Salze gegründet haben. Allein in allen diesen Fällen wurde die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Baryt bestimmt, was die Anwendung eines vollkommen reinen Barytsalzes erforderte; eine Bedingung, der schon an sich schwierig Genüge zu leisten ist. Es erforderte ferner ein vollständiges Auswaschen des erhaltenen schwefelsauren Barytes, die Anwendung eines Filters etc. und mehrere Operationen, mit deren Zahl sich stets, wie bekannt, auch jene der Fehlerquellen vermehrt. Wurde umgekehrt die Äquivalentbestimmung auf die Umwandlung des Oxydes in schwefelsaures Salz begründet, so bedingte dies ein Abdampfen zur Trockne und Verjagen der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure; zwei Operationen, die ohne Verluste kaum ausführbar sind.

Die Reduction der schwefelsauren Salze im Schwefelwasserstoff vermeidet alle diese angedeuteten Fehlerquellen. Auf mechanischem Wege könnte nur ein Verlust stattfinden, wenn im Anfange der Reduction der Schwefelwasserstoffstrom zu rasch über das schwefelsaure Oxyd geleitet würde, in welchem Falle etwas von dem Pulver mitgerissen würde. Ebenso bei zu rascher Erhitzung, wo die Zersetzung zu plötzlich erfolgen würde, und ebenfalls auf ähnliche Art kleine Theilchen weggeführt werden könnten. Diese Übelstände gänzlich zu beseitigen, liegt aber vollkommen in der Hand des Experimentators.

Das durch die Reduction erhaltene Schwefelmetall ist in dem Grade rein, wie das zur Anwendung genommene schwefelsaure Salz.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Es ist stets von constanter Zusammensetzung wenn die Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes eine hinreichend lange war. Ein vorläufiger Versuch genügt, um diese Zeit für die Menge des schwefelsauren Salzes, welches reducirt werden soll, annäherungsweise zu erfahren. Lässt man dann etwa eine Stunde länger bei den Reductionen den Schwefelwasserstoff einwirken, so kann man vollkommen sicher sein, die Reduction gänzlich beendigt zu haben. Ein Nachtheil von zu langer Berührung mit dem Gase ist nicht zu besorgen, da das Schwefelmetall hierdurch keine weitere Veränderung erleidet. Ob die Reduction in den einzelnen Versuchen eine vollständige war, ist leicht nachzuweisen, indem man das erhaltene Schwefelmetall mit heissem Wasser behandelt, filtrirt, und das Filtrat auf die Gegenwart von Schwefelsäure prüft. Ein Verlust auf mechanischem Wege wie ich ihn früher angedeutet habe, im Falle zu rasch erhitzt würde und der Gasstrom zu heftig wäre, ist nur im Anfange möglich; bald darauf backt die Masse fest zusammen und es bedarf dann keiner weiteren Vorsichtsmassregeln in dieser Beziehung. Dieses Zusammenbacken hindert indess nicht den Zutritt des Gases zu allen Theilchen des schwefelsauren Oxydes, besonders wenn man dasselbe gegen Ende der Operation unter einem etwas erhöhten Drucke darüber streichen lässt. Dieser wird leicht hervorgebracht wenn man die Röhre mit dem austretenden Gase in ein Gefäss mit Wasser taucht. Die erhaltenen Schwefelmetalle sind entweder an der Luft unveränderlich oder halten sich in diesem Zustande hinlänglich lange, um mit vollkommener Genauigkeit gewogen werden zu können. Sie sind wenig hygroskopisch.

Das zur Reduction benützte Gas, Schwefelwasserstoff, ist eines derjenigen, welches unter allen Gasen mit Leichtigkeit in einem Zustande von gewünschter Reinheit erhalten werden kann. Schon das aus reinem Schwefeleisen erhaltene, welchem höchstens etwas freier Wasserstoff beigemengt sein kann, ist schon hinreichend, denn die Gegenwart von etwas freien Wasserstoff beeinträchtigt die Resultate nicht im mindesten. Überdies kann der Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon und Salzsäure erzeugt werden; leitet man ihn in diesem Falle durch einige Flaschen mit destillirtem Wasser, so ist er absolut rein. Doch bemerkte ich bei einer vergleichenden Anwendung von Gasen, welche nach diesen beiden Arten erhalten wurden, keinen Unterschied in den Resultaten der Versuche.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Als einen letzten Umstand von besonderer Bedeutung glaube ich noch hervorheben zu sollen, wie wichtig es ist, dass im Falle sich die Äquivalentbestimmung wie hier auf eine einfache Gewichtsdifferenz basirt, diese bezüglich der zur Untersuchung kommenden Menge der Substanz, eine beträchtliche sein müsse. Bei der gedachten Methode gründet sich nämlich die Reduction des Äquivalentgewichtes auf die Gewichtsdifferenz zwischen dem angewandten schwefelsauren Salz und dem erhaltenen Schwefelmetall. Derselbe Fall tritt ein bei allen Bestimmungen, welche sich auf Oxydations- und Reductionsversuche stützen. Mit Recht gehören diese Äquivalentbestimmungen zu den am meisten angewandten, da sie schon der Einfachheit der Operation wegen am exactesten ausführbar sind. Die meisten der, gewöhnlich chemischen Processen anhaftenden Fehlerquellen lassen sich hier gänzlich eliminiren oder auf ein Minimum reduciren. Ist aber die Gewichtsdifferenz der zur Wägung kommenden Körper relativ sehr klein, so influenziren die kleinsten Fehler in so beträchtlichem Masse auf die Berechnung des Äquivalentes, dass auch mit der genauesten Wage und allen sonstig angewandten Vorsichtsmassregeln, nichts weniger als scharfe Resultate erzielt werden können. Hierin liegt wohl der Grund der es unmöglich gemacht hat, das Äquivalent des Urans aus der Umwandlung des Oxyduls in Oxydoxydul oder umgekehrt zu eruiren.

Rammelsberg [1]), der viele solcher Versuche mit Uran angestellt hat, gibt an, dass das reducirte Oxydul Wasserstoff condensirt zurückhalte, wodurch es unmöglich sei, dasselbe genau zu wägen. Würde die Menge Sauerstoff, welche Uranoxydoxydul bei seiner Reduction zu Oxydul verliert, 20 bis 30 Procent betragen, statt 3·9 Procent, wie es in der Wirklichkeit stattfindet, so konnte jener Fehler in der Wägung, welcher durch etwas condensirten Wasserstoff entstand, oder durch eine kleine Menge, welche sich der gänzlichen Reduction entzogen hatte, nicht in jenem bedeutenden Masse auf die Berechnung des Äquivalentes influenziren, wie es die stark differirenden Resultate der eilf Versuche von Rammelsberg zeigen.

Um diesem beträchtlichen Einflusse der kleinsten Fehler auf die Berechnung des Resultates einiger Massen vorzubeugen, hätten

---

[1]) Poggendorff's Annalen, Band 59, Seite 1.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

sehr bedeutende Mengen des Oxydoxyduls zur Untersuchung genommen werden müssen.

Ähnlichen Schwierigkeiten begegnete ich selbst bei einem Versuche das Äquivalent des Mangans in gleicher Weise zu bestimmen. Würde man bei der Oxydation von zwei Grammen Manganoxydul einen Fehler von einem Milligramm in die Berechnung der Resultate erhalten, so influenzirt dies dergestalt auf das daraus abgeleitete Äquivalent des Mangans, dass man es um 0·2 verändert erhielte. Gleichwohl beträgt die Menge von Sauerstoff, welche hiebei aufgenommen wird, etwas über 7 Procent, also fast das Doppelte der Menge, welche Uranoxydul unter gleichen Umständen aufnimmt.

Berechnet man hingegen z. B. das Äquivalent des Phosphors aus seiner Aufnahme von Sauerstoff bei der Umwandlung in Phosphorsäure, so ist die Abhängigkeit von allfälligen kleinen Beobachtungsfehlern eine bei weitem kleinere, denn der Phosphor nimmt hierbei circa 129 Procent Sauerstoff auf. Schrötter wies so nach [1]) dass in seinen Versuchen, in welchen er weniger als 1·5 Gramm Phosphor in Sauerstoff verbrannte, bei einem Fehler von 1 Milligramm im Gewichte des Phosphors, das daraus abgeleitete Äquivalent nur um 0·04 modificirt werden konnte.

Bei der Reduction der schwefelsauren Salze der angeführten Metalle im Schwefelwasserstoff, welche nach der allgemeinen Formel

$$MeO \,.\, SO_3$$

zusammengesetzt sind, werden 4 Äquivalente Sauerstoff in Form von Wasser weggeführt, während einfach Schwefelmetall erübrigt. Diese Menge des Sauerstoffes beträgt aber 30 bis 40 Procent, daher auch in dieser wichtigen Beziehung die Bestimmung eine günstige ist.

Fasst man alle diese Bedingungen, unter welchen diese Reductionen ausgeführt werden, zusammen, so ergibt sich, dass die Äquivalentbestimmung hiebei einzig von der Reinheit der angewandten Substanz abhängig ist, und dass die gesammte Ausführung sich auf die leicht auszuführende Reduction und 2 Wägungen beschränkt. Es lässt dies leicht erkennen, dass es theoretisch möglich ist, auf diesem Wege sehr genaue Resultate zu erzielen.

Was endlich die experimentelle Durchführung auch der besten Methode anbelangt, so ist sie abhängig von der persönlichen

---

[1]) In der oben citirten Abhandlung.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Gewandtheit des Experimentators und der Correctheit der mechanischen Hilfsmittel. Der einzige Anhaltspunkt für die Beurtheilung ihrer Präcision bleibt der Grad der Übereinstimmung in den Einzelversuchen. Diese Übereinstimmung kann aber in dem Masse genauer verlangt werden, als sie theoretisch möglich ist.

Auf Basis dieser Betrachtungen fand ich mich um so mehr veranlasst die Äquivalente der genannten Metalle auf solche Art einer prüfenden Revision zu unterziehen, als wir über einige derselben noch ziemlich differirende Angaben besitzen.

Im Folgenden habe ich vorläufig einen Theil dieser viele Zeit absorbirenden Arbeit, enthaltend eine Bestimmung des Äquivalentes von Cadmium und Mangan zusammengestellt.

1. Cadmium.

Das Äquivalent des Cadmiums ist nur ein einziges Mal von Stromayer, dem Entdecker dieses Metalles, im Jahre 1818 bestimmt worden [1]). Er fand, dass sich das Metall in einem einzigen Verhältnisse mit Sauerstoff verbindet, und dass 100 Theile Metall beim Verbrennen 14.352 Theile Sauerstoff aufnehmen. Stromayer gibt nicht an, auf welche Weise er die Oxydation bewerkstelligt habe. Doch ist es nicht wahrscheinlich, dass durch wirkliches Verbrennen des Metalles die Bestimmung gemacht worden sei, da das Cadmium zu den in höherer Temperatur sehr flüchtigen Metallen gehört. Er gibt nur an, dass sich seine Bestimmungen auf directe Versuche und nicht auf Rechnung gründen, und dass sie das arithmetische Mittel aus mehreren nur wenig von einander abweichenden Einzelresultaten seien. Er berechnete aus dieser Sauerstoffaufnahme das Äquivalent des Cadmiums = 696·77. Genau berechnet beträgt es hiernach 696·767 (55·74 wenn $H=1$).

Eine zweite Angabe über die Zusammensetzung des Oxydes rührt nur noch von John her, der ohne weitere Details angibt, es bestehe in 100 Theilen aus 90 bis 91 Cadmium und 10 bis 9 Sauerstoff [2]).

Dies sind die gesammten Versuche, welche zur Feststellung der Fundamentalzahl dieses Metalles bekannt gemacht wurden, wiewohl nunmehr 39 Jahre seit seiner Entdeckung verflossen sind.

---

[1]) Schweigger's Journal, XXII. Band, Seite 366.

[2]) Sein Handwörterbuch der Chemie, Band 3, Seite 299.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die von Stromayer experimentell aufgefundene Zahl ist übrigens, wie es mit mehreren solcher Daten schon geschah, in den verschiedenen Lehr- und Handbüchern nicht mit jener Gewissenhaftigkeit aufgenommen worden, wie es eigentlich, so lange nicht neue Versuche zu anderen Resultaten führten, der Fall sein sollte.

Namentlich haben jene Chemiker welche der Ansicht huldigten, dass sämmtliche Äquivalente einfache Multipla des Wasserstoffes seien, alsbald die gerade Zahl 700 (56) dafür angenommen. In der That bin ich bei meinen Versuchen zu dieser selben Zahl gelangt.

Auf die Darstellung eines reinen schwefelsauren Salzes wurde die möglichste Sorge verwendet. Ich benützte zu den Einzelnversuchen Mengen des Salzes, welche von verschiedenen Darstellungen herrührten.

Ein durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhaltenes schwefelsaures Oxyd wurde mit überschüssiger Säure versetzt und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das gut gewaschene Schwefelmetall wurde in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, und nach hinlänglichem Waschen durch Glühen in Oxyd verwandelt. Da diesem Oxyd noch etwas Chlorcadmium beigemengt sein konnte, so wurde es auf ein Filter gebracht und längere Zeit mit siedendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde es neuerdings geglüht, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mehrmals umkrystallisirt. Zu letzterem Zwecke wurden die Krystalle vor dem jedesmaligen Auflösen bei schwacher Rothgluth längere Zeit erhitzt. Es geschah dies um vollkommen überzeugt sein zu können, dass das Salz keine überschüssige Säure enthalte. Für die Versuche wurden die Krystalle fein zerrieben und das Pulver längere Zeit bei circa 200° C. getrocknet.

Der Apparat, dessen ich mich zu den Reductionen bediente, war der Natur der Sache nach sehr einfach. In einer grossen Woulfi'schen Flasche, die mit einem langhalsigen Trichter zum Nachfüllen von Schwefelsäure versehen war, wurde aus reinem Schwefeleisen, destillirtem Wasser und reiner Schwefelsäure das erforderliche Gas entwickelt. Es wurde hierauf durch zwei Waschflaschen mit destillirtem Wasser und durch mehrere Chlorcalciumröhren geleitet. Aus diesen trat es in eine zur Reduction bestimmte kurze Röhre von hartem Glase. Die Reductionsröhre wurde am entgegengesetzten Ende mittelst eines Korkes in eine sehr weite und lange Glasröhre

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

eingepasst. Da sich nämlich bei diesen Versuchen eine der Menge, des im Salze enthaltenen Sauerstoffes, proportionale Quantität Schwefel ausscheidet, so diente diese geräumige Glasröhre dazu, den abgeschiedenen Schwefel, dessen Masse natürlich beträchtlich war, aufzunehmen. Es wurde hierdurch der Zweck erreicht, dass der Apparat nicht nach jedem Versuche brauchte auseinander genommen zu werden, und dass auch eine Verstopfung desselben nicht zu befürchten war. Diese Röhre in Verbindung mit der Reductionsröhre war abschüssig aufgelegt, um den Ablauf des gleichzeitig sich bildenden Wassers zu begünstigen. Die weite Röhre wurde an ihrem anderen Ende mit einem Korke verschlossen, in den eine abwärts gebogene Röhre eingepasst wurde, die mehrere Zoll tief in eine Flasche mit Wasser tauchte; aus dieser wurde das entweichende Gas endlich mittelst einer langen Kautschuk-Röhre ins Freie geleitet. Das tiefe Eintauchen in Wasser diente dazu, um das Gas in der Reductionsröhre unter einen höheren Druck zu erhalten, wodurch der Zutritt des Gases zu den unteren Theilen des Salzes begünstiget werden musste. Zur Aufnahme der zur Reduction bestimmten Salzmengen dienten Porzellanschiffchen. Dies waren der Hauptsache nach die Anordnungen des Apparates. Erforderliche Modificationen, welche sich bei einigen Metallen als nothwendig herausstellten, werden späterhin am betreffenden Orte angeführt werden.

Obwohl das schwefelsaure Cadmiumoxyd sich nach seiner Entwässerung nur sehr wenig hygroskopisch erwies, so wendete ich dennoch einige Vorsichtsmassregeln an, um es gewiss völlig wasserfrei zu wägen. Das gepulverte und getrocknete Salz wurde in das Schiffchen mittelst eines Spatels eingedrückt und dieses dann auf eine erhitzte Eisenplatte gestellt. Nach längerem Verweilen wurde das Schiffchen mit der Substanz über Schwefelsäure erkalten gelassen und dann rasch das Gewicht bestimmt. Das Schiffchen wurde hierauf ein zweites Mal längere Zeit erhitzt, über Schwefelsäure erkalten gelassen und wieder auf die Wage gebracht. Da durch die erste Wägung das wirkliche Gewicht schon sehr annähernd war gefunden worden, so handelte es sich das zweite Mal nur um eine kleine Ausgleichung, welche in kürzester Zeit konnte ausgeführt werden. Doch betrug die Differenz dieser beiden Wägungen in der Regel nur Bruchtheile eines Milligrammes. Im Falle sie mehr ausmachte, nahm ich noch eine dritte Wägung unter gleichen Umständen vor.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Das Schiffchen wurde nun in die Reductionsröhre gebracht, Schwefelwasserstoff entwickelt und nach Austreibung der atmosphärischen Luft anfänglich mässig, dann bis zum Glühen mittelst einer Bunsen'schen Gaslampe erhitzt. Diese Operation wurde durch mehrere Stunden fortgesetzt; doch dies nur vorsichtshalber, da bei Mengen, wie ich sie zu den Versuchen verwandte, von 5 bis 8 Grammen die Reduction binnen zwei Stunden eine vollständige war. Es wurde hierauf im Schwefelwasserstoff-Strome erkalten gelassen und das Schiffchen mit dem erhaltenen Schwefelmetalle wieder gewogen.

Da zwischen der Reductionsröhre und dem Gefässe mit Wasser, in welches der austretende Schwefelwasserstoff geleitet wurde, kein Trocknungsapparat eingeschaltet war, so könnte es scheinen, dass das Schwefelmetall während dem Erkalten des Apparates Feuchtigkeit von dieser Seite her, dürfte absorbirt haben, wodurch sein Gewicht hätte unrichtig gefunden werden müssen. Allein dies ist nicht der Fall, indem das Schwefelmetall, welches im Schiffchen ganz fest gebacken war, sich nicht im mindesten hygroskopisch erwies. Wurde nämlich das Gewicht des Schiffchens mit dem Schwefelmetalle bestimmt, dieses dann erhitzt und wieder gewogen, so ergab sich keine Gewichtsdifferenz, ein Beweis, dass das Schwefelcadmium keine Feuchtigkeit konnte angezogen haben. Das erhaltene Schwefelmetall wurde jedesmal auf einen Gehalt von Schwefelsäure geprüft. Bei einigen Proben wurden Spuren davon nachgewiesen. Es war dies der Fall, wenn wegen zu niedrigem Drucke des Leuchtgases keine hinlängliche Hitze angewendet worden war. Diese Proben habe ich gänzlich verworfen und natürlich nur jene in die Berechnung aufgenommen, wobei ich nicht die kleinste Spur von unzersetzt gebliebenem schwefelsauren Salz entdecken konnte.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der einzelnen Versuche und die daraus abgeleiteten Berechnungen zusammengestellt. Bei der Berechnung wurde das bekannte Äquivalent des Schwefels = 16 zu Grunde gelegt.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Versuch	Angewandte Menge von schwefelsaurem Cadmiumoxyd	Erhaltenes Schwefelcadmium	Sauerstoff als Gewichts-Verlust	Ein Theil schwefelsaures Cadmiumoxyd enthält sonach Sauerstoff
	Gramm			
I.	7·7650	5·3741	2·3909	0·307907
II.	6·6086	4·5746	2·0340	0·307780
III.	7·3821	5·1117	2·2704	0·307554
IV.	6·8377	4·7336	2·1041	0·307720
V.	8·1956	5·6736	2·5220	0·307726
VI.	7·6039	5·2634	2·3405	0·307802
VII.	7·1415	4·9431	2·1948	0·307834
VIII.	7·8245	4·0335	1·7910	0·307494
IX.	6·8462	4·7415	2·1047	0·307426

In der folgenden Tabelle habe ich die hieraus berechneten Äquivalente zusammengestellt, wenn man den Sauerstoff = 8 oder = 100 annimmt.

Die Berechnung ergab sich aus der Gleichung:

$$Cd = \frac{4\,BO}{A-B} - S,$$

worin

O das Äquivalent des Sauerstoffes,
S „ „ „ Schwefels,
A die Menge des zur Untersuchung genommenen Salzes, und
B „ „ „ erhaltenen Schwefelcadmiums bedeutet.

Versuch	Berechnetes Äquivalent des Cadmiums wenn O = 8	Differenz von der Zahl 56	Berechnetes Äquivalent des Cadmiums wenn O = 100	Differenz von der Zahl 700
I.	55·9273	— 0·0727	699·091	— 0·909
II.	55·9701	— 0·0299	699·626	— 0·374
III.	56·0465	+ 0·0465	700·581	+ 0·581
IV.	55·9904	— 0·0096	699·880	— 0·120
V.	55·9885	— 0·0115	699·856	— 0·144
VI.	55·9627	— 0·0373	699·534	— 0·466
VII.	55·9519	— 0·0481	699·399	— 0·601
VIII.	56·0670	+ 0·0670	700·837	+ 0·837
IX.	56·0900	+ 0·0900	701·125	+ 1·125
Mittel	55·9994	0·0458	699·992	0·573

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Zusammenstellung dieser Zahlen lässt beurtheilen, welcher Genauigkeit das angeführte Verfahren zur Äquivalentbestimmung fähig ist. Ich glaube, auf Basis derselben wohl berechtigt zu sein, für das Äquivalent des Cadmiums die Zahl 56 (700 wenn $O = 100$) als die wahre annehmen zu dürfen.

Die in dem Versuche VII angewendete Menge 7·1415 Gramm des schwefelsauren Salzes beträgt sehr nahe das Mittel der zu den einzelnen Versuchen genommenen Quantitäten.

Nimmt man in demselben an, das Gewicht des schwefelsauren Salzes sei um ein Milligramm zu hoch oder zu niedrig gefunden worden, so würde dies im berechneten Äquivalente eine Modification von 0·0573 hervorbringen.

Wäre das Gewicht des Schwefelcadmiums um ein Milligramm unrichtig gefunden worden, so ändert dies das Äquivalent um 0·0472.

Wenn beide Mengen um ein Milligramm im selben Sinne fehlerhaft wären in Rechnung gebracht worden, so ändert dies das Äquivalent um 0·0146, sind sie hingegen im entgegengesetzten Sinne um 1 Milligramm unrichtig gefunden worden, so ist die Modification im Äquivalent hindurch am grössten, diese beträgt nämlich in diesem Falle 0·0799. Dies ist aber um 0·0341 mehr als die mittlere Fehlerdifferenz sämmtlicher Versuche.

Die ganze Operation der Reduction geht äusserst leicht von statten. Die Disposition des Cadmiums mit Schwefel, Schwefelmetall zu bilden, ist so intensiv, dass das schwefelsaure Salz schon in der Kälte bei längerer Berührung mit dem Schwefelwasserstoff reducirt zu werden beginnt, indem es an der Oberfläche gelb wird. Man kann es daher schon bei sehr gelinder Erhitzung zum grössten Theile in Schwefelmetall verwandeln. Hierin liegt auch der Fingerzeig für die einzige besondere Vorsicht welche anzuwenden war. Dies ist, dass die Erhitzung nur allmählich geschehen darf, widrigenfalls die Reduction zu vehement eintritt. Durch mässiges Zutretenlassen des Schwefelwasserstoffes und durch sehr langsames Erhitzen habe ich die Reduction so weit verzögert, dass sie in den einzelnen Versuchen circa drei Stunden dauerte.

Zu den ersten fünf Versuchen diente schwefelsaures Salz, welches nach der im obigen angegebenen Darstellungsweise war erhalten worden. In den letzten vier Versuchen wurde ein Salz angewendet, welches durch Abscheidung von kohlensaurem Cadmiumoxyd aus

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

öfter umkrystallisirtem Chlorbaryumcadmium nach Entfernung des Barytes mit Schwefelsäure, und Fällen mit kohlensaurem Ammoniak erhalten worden war. Dieses wurde nämlich in verdünnter Schwefelsäure gelöst und einige Male umkrystallisirt. Im Ganzen wurden zwölf Reductionsversuche gemacht. Drei davon habe ich nicht in die obige Berechnung aufgenommen, da, wie angeführt wurde, im erhaltenen Schwefelcadmium sich eine Spur Schwefelsäure nachweisen liess.

11. Mangan.

Aus den Versuchen welche bisher zur Feststellung des Äquivalentes vom Mangan ausgeführt wurden, und zwar aus jenen, welchen man das meiste Vertrauen schenkt, deducirte man die Zahlen 27·6 und 28 oder 345 und 350, je nachdem man den Wasserstoff = 1 oder den Sauerstoff = 100 nimmt.

Die Schwankungen, welchen diese Zahl unterliegt, betragen also in dem einen Falle mindestens 0·4, im andern 5 Einheiten. Beide Zahlen finden wir wechselweise in unseren Lehr- und Handbüchern aufgenommen.

Eine solche Kenntniss über die Fundamentalzahl eines Grundstoffes ist schwankend genug, um sie für den jetzigen Standpunkt der Wissenschaft als nicht mehr zureichend zu betrachten.

Wenn es aber überhaupt von höchster Wichtigkeit ist, die Äquivalentzahlen der einfachen Körper möglichst genau kennen zu lernen, um den vielen Folgerungen, die sich unmittelbar darauf basiren, einen verlässlichen Ausgangspunkt zu gründen, so steigert sich diese Wichtigkeit um so mehr noch bei einem Metalle, wie das Mangan. Es gehört nämlich zu den sehr verbreiteten Stoffen, von welchem wir zahlreiche, sowohl natürlich vorkommende, als auch künstlich in unseren Laboratorien erzeugte Verbindungen kennen.

Gleichwohl ist nicht zu erwarten, dass durch eine weitere Annäherung zur Kenntniss des wahren Äquivalentes vom Mangan das bisherige Wissen über die stoechiometrische Beschaffenheit der zahlreichen Manganverbindungen influenzirt werden sollte. Eine solche nähere Kenntniss würde nur im Stande sein, eine präcisere Übereinstimmung der Analysen von Manganverbindungen mit ihrer aus dem Äquivalente des Mangans theoretisch entwickelten Zusammensetzung zu vermitteln.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Abgesehen hievon knüpft sich indessen an die genaue Ermittlung der Äquivalentzahl dieses Metalles eine andere Frage von besonderem Interesse. Es ist dies die Frage, ob das Mangan in der That ein mit dem ihm so nahe verwandten Eisen gleiches Äquivalent habe, wie aus den Versuchen einiger Chemiker hervorgeht, oder ob es, wie die Versuche anderer zeigen, davon verschieden sei.

Da nach den genauen Versuchen von Erdmann, Marchand und Maumené das Äquivalent des Eisens sehr scharf ermittelt ist, so erübrigte zur Feststellung des fraglichen Gegenstandes nur noch das Äquivalent des ersteren auch durch eine grössere Anzahl von Versuchen auszumitteln, als dies bisher geschehen ist.

Alle angeführten Gründe gaben hinlängliche Veranlassung das Mangan in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen. Die bekannten Eigenschaften des schwefelsauren Salzes, so wie sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff liessen erwarten, dass es auch für dieses Metall in gleicher Weise möglich sein dürfte, ein nicht minder verlässliches Resultat zu erzielen, wie für Cadmium.

Bevor ich indessen zur Anführung meiner darauf bezüglichen Versuche schreite, sollen erst in Kürze jene Arbeiten erwähnt werden, welche bisher in dieser Richtung unternommen wurden.

Die ersten bemerkenswerthen Versuche zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in den Oxyden des Mangans rühren von John her [1]).

Einen eigentlichen Versuch zur Äquivalentbestimmung machte später Berzelius [2]). Er löste Mangan-Metall in Schwelsäure auf, verdampfte zur Trockne und glühte gelinde.

0·5075 Gramm Metall gaben ihm auf diese Weise 0·7225 Gramm einer Sauerstoffverbindung die er für Oxyd nahm, von der Zusammensetzung $Mn_2 O_3$, da er noch nicht wusste, dass auf diese Weise Manganoxydoxydul entsteht, welche letztere Oxydationsstoffe erst später durch Arfvedson erkannt wurden.

Er berechnete hieraus als Äquivalent des Mangans die Zahl 355·79, wobei sich aber ein Fehler muss eingeschlichen haben, denn die angeführten Resultate geben 354·07 (28·32 wenn $H = 1$).

Nimmt man an, Berzelius habe in diesem Versuche wirklich Manganoxydoxydul erhalten, so ergibt sich aus demselben als Äquivalent des Mangans die Zahl 27·76 wenn $H = 1$.

---

[1]) Schweigger's Journal, Band 7, Seite 76 und Band 42, Seite 214

[2]) Sein Jahresbericht, Band 9, Seite 135.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Nach Berzelius wurden Analysen von Chlormangan, schwefelsaurem und kohlensaurem Manganoxydul durch Davy [1]) und Forchhammer [2]) ausgeführt, die indessen hier übergangen werden können, ebenso wie einige Analysen von Berthier [3]). Von mehr Belang sind die Untersuchungen von Arfvedson [4]) über das Chlormangan, welches er durch Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul in einem Strome Chlorgas erhielt. 1·508 Gramme davon gaben ihm mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 3·408 Gramm Chlorsilber. Er berechnet daraus folgende Zusammensetzung des Manganoxyduls in 100 Theilen:

77·856 Mn
22·144 O.

Nach den jetzt angenommenen Äquivalenten des Silbers (108·1) und Chlors (35·5) führt seine Analyse zu der Äquivalentzahl des Mangans = 350·53 (28·04 wenn $H = 1$).

Doch gibt Arfvedson an, dass seinem Chlormangan etwas Oxyd beigemengt gewesen sei.

Weitere Untersuchungen zur Ermittlung des Äquivalentes wurden durch Turner bekannt gemacht [5]). Er zerlegte kohlensaures und schwefelsaures Oxydul und Chlorür.

In 100 Theilen des kohlensauren Salzes fand er:

56·853 MnO
34·720 CO_2
8·427 HO

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ermittelte er durch Bestimmung der Menge Schwefelsäure, welche gewogene Mengen Manganoxydul aufnehmen.

9·0 Gr. Manganoxydul gaben 19·01 Gr. schwefels. Manganoxydul.
4·855 „ „ „ 10·26 „ „ „

Aus 12·47 Gran Manganchlorür erhielt er endlich durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 28·42 Gran Chlorsilber.

---

[1]) Phil. Transact. 102, pag. 181.
[2]) Thomsons Anals of phylosophy, New series I, 54.
[3]) Schweigger's Journal, 36. Band, Seite 303.
[4]) Schweigger's Journal, 42. Band, Seite 202.
[5]) Poggendorff's Annalen, 14. Band, Seite 211

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Aus diesen sämmtlichen Versuchen berechnete Turner das Äquivalent des Mangans zu 28·06 (350·75 wenn $O = 100$).

Berechnet man nach den gegenwärtig geltenden Äquivalenten die Resultate seiner Analysen, so erhält man für das Mangan folgende Äquivalent-Werthe:

Aus $MnOCO_2$	28·02	im Mittel 27·82	350·25	im Mittel 347·75.
„ $MnOSO_3$	27·94		349·25	
„ $MnCl$	27·50		343·75	

Die Unterschiede, welche Turner und Arfvedson bei der Analyse des Chlormangans erhalten hatten, gaben Berzelius Veranlassung diese Untersuchung neuerdings aufzunehmen [1]).

I. 4·20775 Gr. Chlormangan gaben ihm 9·575 Gr. Chlorsilber.
II. 3·063 „ „ „ „ 6·9691 „ „

Berzelius nimmt hiernach als wahrscheinlichstes Äquivalent die Zahl 345·9 an (27·67).

Nimmt man wie oben Silber = 108·1 und Chlor 35·5, so berechnet sich aus diesen beiden Analysen folgendes Äqu. des Mangans:

	H = 1	O = 100
I. Mn =	27·60	345·0
II. „ =	27·61	345·1

Endlich bestimmte auch noch Brandes durch Analyse des Chlorürs das Äquivalent des Mangans [2]). Er deducirte aus zwei Analysen in welchen krystallisirtes Chlorür auf gewöhnlichem analytischen Wege zerlegt wurde, nämlich durch Fällung mit kohlensaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd das Äquivalent des Mangans = 28·51 — 28·54.

Die verschiedenen Zahlen welche aus der Analyse des Manganchlorürs erhalten wurden, und die wohl die meiste Berücksichtigung verdienen, da die Bestimmung des Chlors als eine der verlässlichsten zu betrachten ist, sind daher folgende:

	H = 1	O = 100
Arfvedson	28·04	350·5
Turner	27·50	343·75
Berzelius	27·60	345·0
	27·61	345·1
Brandes	28·51	356·45
	28·54	356·76

[1]) Poggendorff's Annalen, 18. Band, Seite 74.
[2]) Poggendorff's Annalen, 22. Band, Seite 255.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Arfvedson gibt selbst an, dass sein Manganchlorür etwas Oxyd enthalten habe. Da er aber nur 1·5 Gramm der Analyse unterwarf, so musste auch eine sehr kleine Menge von Oxyd den Chlorgehalt in merklicher Weise zu klein haben finden lassen, wodurch das Äquivalent des Mangans zu hoch ausfallen musste. Turner stellte sein Chlorür mit grosser Sorgfalt dar, indem er es in einer Atmosphäre von Kohlensäure entwässerte, wodurch die Möglichkeit einer Oxydation desselben ausgeschlossen war. Die zwei Versuche von Berzelius stimmen sowohl unter einander, als auch mit jener von Turner sehr nahe überein. Was endlich die Analysen von Brandes anbelangt, so lässt das dabei befolgte Verfahren als wahrscheinlichen Fehler vermuthen, dass der Gehalt an Chlor zu klein, jener an Mangan zu hoch dürfte gefunden worden sein, wodurch das Äquivalent des Mangans ebenfalls zu hoch berechnet werden musste.

Für die Richtigkeit der Zahlen 27·5 und 27·61 von Turner und Berzelius sprechen sonach alle Gründe der Wahrscheinlichkeit, so dass es beinahe unbegreiflich erscheint, dass trotz diesen auch die gerade Zahl 28 vielfach Eingang gefunden hat.

Ich machte meine Bestimmungen genau in der Weise wie ich sie früher angegeben habe, durch Reduction des schwefelsauren Manganoxyduls in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas bei höherer Temperatur, und gelangte zu der Zahl 27·5 (343·75 wenn $O = 100$), welche mithin diesen beiden Angaben sehr nahe kommt.

Zur Darstellung des schwefelsauren Salzes diente ein sehr reiner und schön krystallisirter Pyrolusit aus Böhmen, der auf Quarz aufsass. Er enthielt an Verunreinigungen nur Spuren von Eisenoxyd, Baryt und etwas Quarz. Von letzterem konnte er auf mechanischem Wege nicht vollständig befreit werden, da selbst das Innere der Krystalle kleine Quarzkörnchen enthielt. Die vollständige Reinigung unterlag somit keinen besonderen Schwierigkeiten.

Die fein gepulverte Substanz wurde in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt, in kochender verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach langem Sieden von unlöslichem Rückstand, bestehend aus Quarz und etwas schwefelsaurem Baryt, abfiltrirt. Diese Lösung wurde unter Zusatz von etwas Salpetersäure längere Zeit erhitzt, um die geringe Menge des Eisens in Oxyd zu verwandeln, und das Manganoxydul hierauf mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wurde hierauf anfangs durch Decantiren, dann auf einem Filter so lange mit

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

heissem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Das getrocknete oxalsaure Manganoxydul wurde hierauf durch Glühen in Oxydoxydul verwandelt. Dieses wurde auf einem Filter nochmals längere Zeit mit heissem Wasser gewaschen, und dann in Salzsäure unter Zusetzen von Alkohol aufgelöst. Diese Auflösung fällte ich mit kohlensaurem Ammoniak, wusch bis im Filtrat kein Chlor mehr nachweisbar war, löste das kohlensaure Salz in verdünnter Schwefelsäure, und dampfte die Lösung zur Krystallisation ein. Die erhaltenen Krystalle wurden zweimal umkrystallisirt. Zu diesem Behufe wurde das Salz jedesmal durch Erhitzen entwässert, dann fein gepulvert einer andauernden Rothglühhitze ausgesetzt, wieder in Wasser gelöst und filtrirt. Das zuletzt erhaltene Filtrat prüfte ich endlich auf seine Reinheit; Kaliumeisencyanur und Schwefelcyankalium gaben keine Spur einer Reaction auf Eisen. Eine grössere Quantität der Flüssigkeit mit Schwefelammonium gefällt und rasch abfiltrirt, gab im Filtrate mit oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron keine Reaction, ebenso gab salpetersaures Silberoxyd in der ursprünglichen Lösung keine Anzeichen eines vielleicht rückständigen Chlorgehaltes. Da ferner Lackmuspapier nicht im mindesten dadurch geröthet wurde, so durfte diese Lösung als vollkommen neutral und rein betrachtet werden. Sie wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann in einem Porzellantiegel bei circa 300° C. in einem Luftbade vollends getrocknet, dann gepulvert und in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt.

Durch einige vorläufige Versuche gewann ich die Überzeugung, dass das schwefelsaure Manganoxydul nicht bei der Temperatur einer Lampe vollständig zerlegt werden könne, sondern dass dazu ein höherer Hitzgrad erforderlich sei. Ich verwechselte daher die Reductionsröhre von Glas mit einer Porzellanröhre, die in einem Liebigschen Verbrennungsofen bei Kohlenfeuer zu starker Rothgluth gebracht wurde. Im Übrigen blieb die Anordnung des Apparates dieselbe, nur liess ich das Gas auch unter einem noch etwas stärkeren Drucke wie früher darüber streichen. Auf diese Art wurde eine vollständige Reduction erzielt, denn im erhaltenen Schwefelmangan liess sich keine Spur von Schwefelsäure nachweisen.

Die Wägung des schwefelsauren Manganoxyduls erfordert etwas mehr Vorsicht, indem diese Substanz etwas stärker hygroskopisch ist als schwefelsaures Cadmiumoxyd. Bei Mengen von 4 bis 7 Grammen,

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

wie ich sie zu den einzelnen Versuchen nahm, betrug die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre 1 bis 3 Milligramm während der Dauer einer ersten Wägung. Indessen lässt sich durch die schon früher angeführten Vorsichtsmassregeln diese Fehlerquelle auf ein Minimum zurückführen. Die Porzellanschiffchen mit dem schwefelsauren Salz wurden nämlich wiederholt bei circa 260° C. im Luftbade erhitzt, über Schwefelsäure erkalten gelassen und gewogen, und diese Operation so oft wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen keine Differenz zeigten. Fast ohne Ausnahme stimmte schon die dritte Wägung mit der zweiten überein, ergab sich aber eine Differenz, so betrug sie nur den Bruchtheil eines Milligrammes. Hiernach ergibt sich, dass das Salz wohl etwas hygroskopisch ist, aber nicht in dem Masse um befürchten zu dürfen, dass das Resultat wesentlich dadurch könnte beeinträchtigt werden. Das erhaltene Schwefelmetall zeigte sich stets sehr fest zusammengebacken, es nahm kaum das halbe Volum von dem ein, welches das schwefelsaure Salz hatte. Ich gebrauchte auch hier die Vorsicht, das letztere stets fest in das Porzellanschiffchen zu drücken, um das Wegführen feiner Partikel durch das darüber strömende Gas zu verhindern. Anfänglich wurde immer mässig durch Auflegen einiger weniger Kohlen erhitzt, zuletzt aber bis zu starker Rothgluth. Das bei dieser höheren Temperatur erhaltene Schwefelmangan ist von dunkelgrüner Farbe und ist nicht im mindesten hygroskopisch. Lässt man eine Quantität im tarirten Zustande auf der Wage auch durch eine geraume Zeit, so zeigt sich kein Ausschlag. Das bei niedrigerer Temperatur erhaltene Schwefelmetall ist mehr blassgrün und ist dem Manganoxydul ähnlich.

Ich habe im Ganzen 11 Reductionsversuche gemacht, von denen ich zwei ausgeschieden und nicht in die folgende Berechnung aufgenommen habe, da sie von allen anderen hier angeführten Versuchen stark abwichen. Indessen konnte ich den dabei stattgehabten Fehler nicht genügend eruiren, und muss ihn irgend einem mechanischen Verluste zuschreiben. Die Resultate der übrigen 9 Versuche sind folgende:

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Versuch	Angewandte Menge von schwefelsaurem Salz	Erhaltenes Schwefelmangan	Sauerstoff als Gewichtsverlust	Ein Theil schwefelsaures Manganoxydul enthält sonach Sauerstoff
	Gramm			
I.	4·0626	2·3425	1·7201	0·423398
II.	4·9367	2·8442	2·0925	0·423866
III.	5·2372	3·0192	2·2180	0·423508
IV.	7·0047	4·0347	2·9700	0·424001
V.	4·9157	2·8297	2·0860	0·424354
VI.	4·8546	2·7955	2·0591	0·424154
VII.	4·9978	2·8799	2·1179	0·423766
VIII.	4·6737	2·6934	1·9803	0·423771
IX.	4·7240	2·7197	2·0043	0·424280

Aus der Gleichung:

$$Mn \frac{4\,BO}{A-B} - S$$

worin *Mn* das Äquivalent des Mangans
O „ „ „ Sauerstoffs
S „ „ „ Schwefels
A die Menge des untersuchten schwefelsauren Salzes und
B „ „ „ erhaltenen Schwefelmangans bedeutet,
ergeben sich folgende berechnete Werthe:

Versuch	Berechnetes Äquivalent von Mangan wenn O = 8	Differenz von der Zahl 27·5	Berechnetes Äquivalent von Mangan wenn O = 100	Differenz von der Zahl 343·75
I.	27·5788	+ 0·0788	344·635	+ 0·885
II.	27·4955	— 0·0045	343·694	— 0·056
III.	27·5592	+ 0·0592	344·480	+ 0·730
IV.	27·4715	— 0·0285	343·394	— 0·356
V.	27·4086	— 0·0914	342·607	— 1·143
VI.	27·4442	— 0·0558	343·052	— 0·648
VII.	27·5132	+ 0·0132	343·915	+ 0·165
VIII.	27·5231	+ 0·0231	344·039	+ 0·289
IX.	27·4218	— 0·0782	342·772	— 0·978
Mittel	27·4906	0·0480	343·632	0·6000

Das Mittel dieser Zahlen ist demnach der Zahl 27·5 so nahe gelegen, dass sie wohl als die richtige betrachtet werden darf. Sie differirt nur um 0·1 von derjenigen, zu welcher Berzelius auf einem

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

ganz anderen Wege gelangt ist. Vorläufig dürfte es ganz gleichgiltig sein, ob wir 27·5 oder 27·6 als Äquivalent des Mangans nehmen, doch glaube ich jedenfalls den Beweis geliefert zu haben, dass das Äquivalent des Mangans gewiss tiefer als jenes des Eisens liegt und dass die von mir gefundene Zahl wohl nur sehr wenig von der Wahrheit entfernt sein dürfte.

Noch bevor ich die eben mitgetheilte Arbeit begonnen hatte, versuchte ich das Äquivalent des Mangans durch Reduction seines Oxydoxyduls in Wasserstoffgas zu ermitteln.

Wie schon früher erwähnt wurde, liegt ein grosser Übelstand darin, dass die Menge von Sauerstoff, welche das Oxydoxydul hiebei verliert, eine relativ geringe ist. Es liesse sich diese Fehlerquelle wohl einigermassen dadurch vermeiden, wenn man grössere Quantitäten, etwa 30 bis 40 Gramm, der Reduction unterwerfen würde. Ich hatte für die Darstellung des schwefelsauren Salzes eine Menge von circa einem halben Pfund Mangansuperoxyd auf einmal in Wasserstoffgas geglüht und fand, wiewohl die Schicht eine beträchtlich dicke war, dass die Reduction bis auf den Boden des grossen Nachens gleichmässig von statten gegangen war. Ein Theil des erhaltenen Oxyduls mit Salzsäure behandelt liess keine Entwicklung von Chlor bemerken. Eine Reduction grösserer Mengen von Oxydoxydul würde also in dieser Beziehung ganz gut ausführbar sein. Allein ich stiess hiebei auf eine andere nicht vorhergesehene Schwierigkeit.

Diese besteht darin, dass das auf künstlichem Wege erhaltene Oxydoxydul eine äusserst hygroskopische Substanz ist. Namentlich gilt dies von dem durch Glühen des oxalsauren oder kohlensauren Oxyduls erhaltenen Producte, wozu wohl seine feine Vertheilung theilweise mit beitragen mag. Das durch anhaltendes Glühen von salpetersaurem Oxydul erhaltene Oxydoxydul ist compacter und zieht etwas weniger begierig Feuchtigkeit an, aber immer noch viel zu schnell und zu viel, um mit irgend einer annähernden Genauigkeit gewogen werden zu können.

Ein directe in dieser Beziehung angestellter Versuch gab folgendes Resultat:

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

8·1 Gramm Oxydoxydul mit Salpetersäure befeuchtet und stark geglüht, wurden über Schwefelsäure erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel möglichst rasch gewogen, wiewohl dies aus dem angeführten Grunde nur annäherungsweise möglich ist, und eine viertel Stunde darauf wieder gewogen. Die obige Menge hatte in dieser kurzen Zeit um 19 Milligramm an Gewicht zugenommen.

Da die gewöhnliche Bestimmung des Mangans bei Analysen darin besteht, das aus Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene Oxydoxydul zu wägen, so kann dieser Umstand zu bedeutenden Fehlern Veranlassung geben, wenn er nicht gehörig berücksichtigt wird.

Um aus dem directen Verhältniss des Mangans zum Sauerstoff dennoch irgend einen controlirenden Beleg für die aus der Reduction des schwefelsauren Salzes deducirte Zahl zu erhalten, versuchte ich gewogene Mengen von reinem Manganoxydul in Oxydoxydul überzuführen, und zwar durch Glühen bei Zutritt der atmosphärischen Luft. Die Operation geschah in einem Platintiegel, dessen Deckel einen genauen Verschluss gab. Nach Beendigung des Glühens wurde der Deckel aufgelegt, über Schwefelsäure erkalten gelassen, gewogen und diese Operation so lange fortgesetzt, bis das Gewicht keine weitere Veränderung zeigte. Das Oxydul, wie es durch Reduction mittelst Wasserstoffgas bei starker Glühhitze erhalten wird, zeigte sich wenig hygroskopisch, und kann sonach besser gewogen werden. Um eine vollständige Oxydation zu bewirken, wurde das Pulver mittelst eines kleinen Platinspatels öfter umgerührt, und dieser letztere mitgewogen.

Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

Versuch	Angewandtes Mangan-oxydul	Erhaltenes Oxydoxydul	Sauerstoff-Aufnahme für 100 Theile	Berechnetes Äquivalent	
	Gramm			O = 8	O = 100
I.	4·3808	4·710	7·5146	27·486	343·57
II.	8·3800	9·009	7·5059	27·527	344·08

Obwohl ich auf diese Zahlen kein zu grosses Gewicht lege, da ich die Überzeugung hege, dass bei wiederholten Versuchen wohl grössere Differenzen sich herausstellen würden, indem jedes Milli-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

gramm das als Fehler in Rechnung gebracht wird, schon auf die erste Decimale des Äquivalentes influenzirt, so dienen sie doch einigermassen zur Bestätigung der früheren Resultate. Auch ist nicht zu zweifeln dass man, bei sehr genauer Arbeit und allen angewandten Vorsichtsmassregeln, wie ich sie bei diesen beiden Versuchen aufzuwenden bemüht war, durch das Mittel vieler Proben auf diesem Wege ebenfalls zu einem sicheren Schluss über das Äquivalent des Mangans gelangen könnte. Wesentlich würde dazu beitragen, wenn man noch viel beträchtlichere Quantitäten Oxydul hiezu verwenden würde, als ich es gethan.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: 25

Autor(en)/Author(s): Hauer Karl Ritter von

Artikel/Article: Über das chemische Aquivalent der Metalle Cadmium und Mangan. 111-134