Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band IX. Jahrgang 1879.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1879.

In Commission bei G. Franz.

Nachträglich zur Sitzung vom 1. März 1879.

Herr J. Volhard legt vor:

„Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans."

Titrirung des Mangans mit Permanganat.

Manganoxydulsalze geben bekanntlich mit Permanganat einen Niederschlag, welcher das Mangan sowohl aus dem Oxydulsalz als auch aus dem Permanganat enthält; seine Zusammensetzung wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben. Fromherz [1]), der diese Reaction zuerst beschreibt, hält den Niederschlag für Oxyd. Nach Gorgeu [2]) hat er die Zusammensetzung $5\,(MnO_2) + MnO$ und verwandelt er sich durch Digestion mit Permanganatlösung in Hyperoxyd. Aus einer neutralen und sehr verdünnten Lösung von Manganosulfat bei etwa 80° C. soll nach Guyard [3]) alles Mangan entsprechend der Gleichung

$$3\,MnOSO_3 + K_2O.Mn_2O_7 = K_2O.SO_3 + 2\,SO_3 + \underset{Mn_2O_7}{(MnO)_3}$$

als Manganoxydulpermanganat in gewässertem Zustand von der Zusammensetzung $MnO_2 \cdot H_2O$ niederfallen und Guyard gründet hierauf ein Verfahren zur Titrirung des Mangans, von welchem er selbst sagt, es sei „rapide et exacte": Der sehr verdünnten neutralen oder nahezu neutralisirten

1) Gmelin Handbuch 4. Aufl. 2, 642.
2) Annales chem. phys. [3] 66, 160.
3) Bulletin de la soc. chim. de Paris [2] 1, 88.

Lösung des Mangansalzes, welche bis nahe zum Sieden erhitzt ist, wird eine titrirte Lösung von Permanganat allmälig zugesetzt bis das Stehenbleiben der Rosafarbe einen minimalen Ueberschuss von Permanganat anzeigt. Guyard gibt keinerlei Zahlenbelege für die Genauigkeit des Verfahrens, seine Angaben wurden aber bestätigt durch Habich[4]) der den Vorschlag Guyard's im Fresenius'schen Laboratorium einer experimentellen Prüfung unterwarf. Ganz neuerdings ist das gleiche Verfahren zur Bestimmung des Mangans wiederum von Morawski und Stingl [5]) empfohlen worden. Nach den Angaben der beiden letztgenannten wäre der durch Permanganat in einer neutralen Lösung von Manganchlorür erzeugte Niederschlag eine hydratische Verbindung von Manganhyperoxyd mit Kali, für welche sie die Formel $Mn_4 KH_3 O_{10}$ aufstellen.

Ich habe gefunden, dass mit dem Guyard'schen Titrirverfahren nur ungenaue Resultate erhalten werden, weil seine Grundlage nicht richtig ist; das nach Guyard erhaltene Hyperoxyd enthält nämlich immer Manganoxydul und zwar je nach den Umständen wechselnde Mengen. Indem ich die Bedingungen ermittelte unter welchen constant eine von niederen Oxyden des Mangans vollkommen freie Hyperoxydverbindung gefällt wird, ist es mir jedoch gelungen jenes Titrirverfahren durch eine kleine Modification vollkommen brauchbar und verlässig zu machen.

Wenn man Permanganatlösung in die verdünnte heisse Lösung eines neutralen Manganoxydulsalzes, Sulfat oder Chlorür, eintropft, so entsteht ein erst gelbbrauner, danach brauner Niederschlag, der bei kräftigem Schütteln oder Rühren in der Regel zu grossen braunen Flocken zusammengeht und sich rasch zu Boden setzt. Die Flüssigkeit wird

4) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 3, 474.
5) Journal f. pract. Chem. [2.] 18, 96.

klar und, so lange noch Manganoxydul in Lösung ist, farblos. Diese Scheidung des Niederschlags von der Flüssigkeit erfolgt um so leichter je mehr man sich bei fortgesetztem Eintröpfeln von Permanganatlösung dem Punkt der völligen Ausfüllung des Mangans nähert. Zuletzt zeigt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich die Rosafarbe des Permanganats. Lässt man jetzt die Mischung ruhig stehen, so erhält sich die Rosafärbung für einige Zeit; es dauert 10 Minuten oder 1/4 Stunde bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Schüttelt man tüchtig um, so verschwindet die Farbe in einigen Secunden; ein weiterer Tropfen Permanganatlösung bringt die Rosafarbe wieder hervor und beim Schütteln verschwindet sie aufs Neue; auch beim Digeriren in gelinder Wärme tritt nach einigen Minuten Entfärbung ein. Wenn man fortfährt, tropfenweise Permanganatlösung zuzusetzen und anhaltend zu schütteln, so kann man die Rosafärbung noch einigemal zum Verschwinden bringen, die Flüssigkeit entfärbt sich aber nicht mehr vollständig, sondern behält einen bräunlichen Farbenton, welcher allmälig stärker wird und in Braunroth übergeht; es ist dasselbe Braunroth, welches man gelegentlich beobachtet, wenn beim Titriren von Oxalsäure mit Permanganat nicht genügend Säure zugesetzt wurde. Die nunmehr undurchsichtige Flüssigkeit klärt sich auch bei längerem Stehen und beim Erwärmen nicht mehr; es ist daher unmöglich zu sehen, ob die Farbe der Flüssigkeit angehört oder dem suspendirten Niederschlag; man kann jetzt einen grossen Ueberschuss von Permanganatlösung zugeben, ohne dass die Permanganatfarbe deutlich hervorträte. Ein entschiedenes Ende der Titrirung d. h. das bestimmte, deutliche Hervortreten und Stehenbleiben der Rosafarbe des Permanganats ist so in keiner Weise zu erreichen.

Setzt man nur so lange Permanganatlösung zu, bis

die Flüssigkeit nach mehrmaligem Umschwenken deutlich rosa gefärbt ist und ihre Farbe bei ruhigem Stehen 5—10 Minuten lang behält, so braucht man erheblich weniger Permanganat als zur Ausfällung des Mangans nöthig wäre, wenn dasselbe als Hyperoxyd niederfiele. Wird der so erhaltene Niederschlag abfiltrirt und mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure erwärmt so nehmen diese Manganoxydul aus demselben auf.

Wenn man die Mangansalzlösung vor dem Zusatz des Permanganats mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer macht, so braucht man bis zum Eintritt der rothen Färbung etwas mehr Permanganat als bei Anwendung einer neutralen Lösung, aber immer noch nicht die für Bildung von Hyperoxyd berechnete Menge. Der Niederschlag erweist sich auch hier oxydulhaltig, die Rosafarbe bleibt nicht stehen und der Endverlauf ist ganz der nämliche wie bei der neutralen Lösung, was eigentlich selbstverständlich ist, da ja aus dem neutralen Salz bei der Reaction zwei Drittel der Säure frei wird.

Dies ist der Verlauf der Oxydation eines reinen Mangansalzes; es liegt auf der Hand, dass derselbe bei seinem unbestimmten Ausgang für eine genaue Titrirung sich nicht eignet. Günstiger gestaltet sich das Ende der Reaction wenn neben Manganoxydul andere nicht oxydirbare Metalloxyde vorhanden sind. Wird die Mangansalzlösung mit etwas Kalk-, Magnesia-, Baryt- oder Zinksalz versetzt und dann in der Wärme allmälig mit Permanganat gefällt, so tritt zuletzt deutlich und bleibend die Farbe der Uebermangansäure hervor; der Hyperoxydniederschlag scheidet sich noch leichter von der Flüssigkeit, letztere wird nach mehrmaligem Umschwenken rasch wieder völlig wasserklar, so dass man die Schlussfärbung fast ebenso scharf und sicher erkennt wie bei der Titrirung von Eisenoxydul mit Permanganat, und wenn endlich die Flüssigkeit nach

öfterem Umschütteln einmal rosa geblieben ist, so behält sie die Farbe auch bei mehrtägigem Stehen, bei anhaltendem Schütteln, oder bei längerer Digestion in gelinder Wärme. Man kann die Mischung eine halbe Stunde lang dem Sieden nahe erhalten, ohne dass die Farbe verschwindet; Kochen ist dabei zu vermeiden, denn beim Kochen verliert der Niederschlag seinen flockigen Zusammenhang und vertheilt sich der Art in der Flüssigkeit, dass deren Farbe nicht mehr zu unterscheiden ist.

Man kommt also hier — wenn die Mangansalzlösung andere Metallsalze enthält — zu einem vollkommen sicheren und unverkennbaren Abschluss der Oxydation, und dem entsprechen auch die Zahlenresultate: man braucht ganz genau die unter Voraussetzung der Fällung von Hyperoxyd berechnete Menge von Permanganat.

Bezüglich des Permanganatverbrauchs ist es hierbei gleichgültig, ob die Lösung des Mangansalzes neutral oder angesäuert war.

Ebenso wie die genannten wirken die Salze aller stark basischen Metalloxyde, sofern letztere nicht selbst schon oxydirt werden; nur die Salze der Alkalien machen eine Ausnahme. Bei Gegenwart einer genügenden Menge von Alkalisalz gelingt es zwar auch die Titrirung zu Ende zu führen und der Permanganatverbrauch ist gleich dem für Hyperoxydfällung berechneten, aber gegen Ende geht die Entfärbung mit äusserster Langsamkeit und nur bei anhaltendem Schütteln oder längerer Digestion in der Wärme vor sich; der Verlauf ist der nämliche wie ohne Alkalisalz, nur mit dem Unterschied dass der Niederschlag sich immer wieder absetzt und die Flüssigkeit klar wird.

Der durch Permanganat bei Gegenwart der genannten Metallsalze erzeugte Niederschlag enthält Manganhyperoxyd in chemischer Verbindung mit der Basis des zugesetzten Salzes, ferner Wasser und kleine Mengen Kali, welche

durch Wasser nicht ausgewaschen werden. Er bildet voluminöse Flocken von brauner Farbe, welche je nach der Natur des begleitenden Metalloxyds heller oder dunkeler, mehr in's Rothe oder mehr in's Schwarze übergeht. Kupferoxydhaltiges Hyperoxyd ist dunkelbraunschwarz; zinkoxydhaltiges aus Sulfatlösung gefällt ist rothbraun, aus Chloridlösung dagegen fast fuchsroth. Verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure entziehen dem Hyperoxyd die begleitenden Metalloxyde selbst in der Wärme nicht vollständig und nicht ohne dass Spuren von Manganoxydul mit in Lösung gingen.

Die vorbeschriebenen Erscheinungen sind leicht verständlich aus der bekannten Natur des Manganhyperoxydhydrats. Man weiss, dass dieser Körper die Eigenschaften einer Säure hat; einer Säure, welche zwar wie es scheint Verbindungen in sehr wechselnden Verhältnissen bildet, auch ihrer Unlöslichkeit wegen sich nicht sofort als starke Säure zu erkennen gibt, welche aber aus Sulfaten und Chloriden Schwefelsäure oder Salzsäure frei macht, indem sie sich mit den Basen dieser Salze verbindet. Die Alkalisalze des Hyperoxyds in Berührung mit den Salzen von Schwermetallen erleiden doppelte Zersetzung, indem sie das Leichtmetall gegen Schwermetall austauschen. Der Säurecharakter ist in der That so unverkennbar, dass Gorgeu (a. a. O.), der zuerst auf dieses Verhalten aufmerksam machte, das Manganhyperoxyd als acide manganeux bezeichnet. Scheidet sich nun das Hyperoxyd in der Lösung eines Manganoxydulsalzes ab, so verbindet es sich mit Manganoxydul. Aus der reinen neutralen Lösung des Mangansalzes fällt daher immer ein Hyperoxyd welches Manganoxydul enthält; dieses Oxydul wird aber, weil unlöslich, durch Permanganat nur sehr langsam oxydirt, wobei das aus dem äusserst verdünnten Permanganat entstehende Hyperoxyd so fein zertheilt auftritt, dass es sich nicht

mehr von der Flüssigkeit scheidet. Schon Gorgeu (a. a. O.) macht auf diesen Zustand äusserster Zertheilung des Hyperoxyds aufmerksam; die Gelegenheit denselben zu beobachten bietet sich jedem der gefälltes Hyperoxyd mit reinem Wasser durch Decantiren auszuwaschen versucht Ein Zusatz von Alkalisalzen bewirkt dass der Niederschlag sich von der Flüssigkeit scheidet wie dies ja auch bei vielen andern feinpulverigen Körpern z. B. beim Berlinerblau der Fall ist. Bei Gegenwart einer genügenden Menge von Alkalisalz lässt sich daher das Ende der zuletzt äusserst langsam verlaufenden Oxydation an der Farbe der Flüssigkeit erkennen, was ohne diesen Zusatz nicht möglich ist, weil das Hyperoxyd suspendirt bleibt.

Durch Säuren wird dem Manganosalz des Hyperoxyds Manganoxydul entzogen; hierauf beruht die Darstellung des Hyperoxydhydrats nach Berthier [6]). Das Ansäuern der Mangansalzlösung erschwert daher das Mitfallen von Oxydul und steigert dadurch den Verbrauch an Permanganat. Um jedoch das Hyperoxydhydrat ganz frei von Oxydul zu erhalten, muss man dasselbe mehrfach wiederholt mit einer wenigstens 10 procentigen Salpetersäure auskochen; es ist daher nicht zu verwundern, dass sich bei der Titrirung mit Permanganat die Menge der Säure nicht genügend steigern lässt um das Mitfallen von Oxydul ganz zu verhindern.

Bietet man dagegen dem niederfallenden Hyperoxydhydrat eine andere Basis dar, mit welcher es ein Salz bilden kann, so tritt diese an die Stelle des Manganoxyduls, der Niederschlag fällt frei von Manganoxydul und enthält dann Sauerstoff und Mangan, abgesehen vom Wasser und der mitfallenden Basis, genau in dem Verhältniss wie im Hyper-

6) Gmelin Handbuch 4. Aufl. 2, 634.

oxyd; die zur Ausfällung nöthige Menge Permanganat muss daher auch der für Hyperoxyd berechneten genau gleich sein. In der gleichen Weise, durch Zusatz eines Zinksalzes, ist es Kessler [7]) gelungen bei der Ausfällung des Hyperoxyds aus essigsaurer Lösung mit Brom das Mitfallen von Oxydul zu verhüten.

Durch diese kleine Modification, Zusatz eines anderen Salzes dessen Bestandtheile durch Permanganat keine Oxydation erleiden, erhält die maassanalytische Bestimmung des Mangans mit Permanganat einen solchen Grad von Genauigkeit und Verlässigkeit, dass man sie ohne Bedenken als die beste aller Methoden zur Bestimmung des Mangans, maass- wie gewichts-analytischen, empfehlen kann; dabei ist sie einfach und rasch auszuführen, ich zweifle daher nicht dass sie namentlich den technischen Chemikern in hohem Grade willkommen sein wird.

Zur Ausführung dieser Titrirung wird die neutrale Lösung des Mangansalzes so weit verdünnt, dass 1000 cc nicht über 5 g Mangan enthalten, mit 2—3 Tropfen reiner Salpetersäure (1,2 sp. G.) angesäuert und in einer langhalsigen Kochflasche zum Sieden erhitzt. Man nimmt dann den Kolben vom Feuer und lässt unter häufigem Umschwenken eine Permanganatlösung von bekanntem Wirkungswerth aus der Gay-Lussac'schen Burette eintropfen bis die Flüssigkeit deutlich rosa gefärbt ist und diese Farbe bei häufigem Umschütteln nicht wieder verliert. Reinen Mangansalzen ist etwa 1g Zinkvitriol für je 0,1 Mangan zuzusetzen.

Zu den nachstehenden Titrirungen, welche die Genauigkeit meines Verfahrens belegen, dienten Manganvitriol- oder Chlorür-Lösungen von bestimmtem Gehalt; ich habe zugleich einige Titrirungen mit reinem Mangansalz ohne Zusatz

7) Zeitschrift f. analyt. Chemie 18, 4.

anderer Salze (a, b, h, i) aufgeführt um mein absprechendes Urtheil über das ursprüngliche Guyard'sche Verfahren zu begründen.

1 CC. Permanganat entspricht 0,00451 Gm. $MnSO_4$

Angewendet 10 CC. Manganvitriollösung enthaltend: 0,08775 Gm. $MnSO_4$

	gebraucht Permanganat CC.	gefunden
a) neutral ohne Zusatz	1) 18,0	0,0812 Gm. $MnSO_4$
	2) 18,2	0,0821 „
b) mit 3—4 Tropfen Salpetersäure (1,2 Sp. G.)	3) 18,4	0,0830 „
	4) 18,6	0,0839 „
	5) 18,3	0,0825 „
	6) 18,7	0,0843 „
	7) 18,2	0,0821 „
c) neutral, mit etwa 1 Gm. Zinkvitriol	8) 19,4	0,0875 „
	9) 19,4	0,0875 „
d) mit 3—4 Tropfen Salpetersäure und 1 Gm. Zinkvitriol	10) 19,3	0,0870 „
	11) 19,4	0,0875 „
	12) 19,4	0,0875 „
e) mit 3—4 Tropfen Salpeters. u. 0,8—2,4 Gm. Bittersalz	13) 19,4	0,0875 „
	14) 19,4	0,0875 „
	15) 19,3	0,0870 „
	16) 19,4	0,0875 „
	17) 19,4	0,0875 „
f) mit 3—4 Tropfen Salpeters. u. 2—4 Gm. salpetersaurem Baryt	18) 19,4	0,0875 „
	19) 19,5	0,0879 „
	20) 19,5	0,0879 „

1 CC. Permanganatlösg. entspricht 0,00444 Gm. $MnSO_4$
Angew. 10 CC. Manganvitriollng. enth.: 0,09675 „

		gebraucht Permanganat CC.	gef.	
g) mit 3—4 Tropfen Salpeters. u. 3—5 Gr. Salpeter	21)	21,7	0,0963	„
	22)	21,6	0,0959	„
	23)	21,7	0,0963	„

---

1 CC. Permanganat entspricht 0,0037633 $MnCl_2$
Angew. 10 CC. Manganchlorürlsng. enth.:
0,0678 Gm. $MnCl_2$

h) neutral ohne Zusatz	24)	16,7	0,0628	„
	25)	16,8	0,0632	„
i) mit 3—4 Tr. Salpeters.	26)	17,0	0,0640	„
	27)	17,0	0,0640	„
k) neutral mit 1 Gm. Zinkvitriol	28)	18,0	0,0677	„
	29)	17,9	0,0674	„
l) mit 3—4 Tr. Salpeters. u. 1 Gm. Zinkvitriol	30)	17,9	0,0674	„
	31)	17,9	0,0674	„

Titerstellung der Permanganatlösung.

Die Permanganatlösung zur Titrirung des Mangans stellt man dar durch Auflösen reiner glänzender Krystalle von Kaliumpermanganat; durch ein oder zweimaliges Umkrystallisiren des käuflichen Salzes, welches gewöhnlich schon sehr rein ist, sind diese leicht zu erhalten. Für die Bestimmung grösserer Mengen von Mangan gibt man der Lösung zweckmässig eine solche Concentration, dass 1 cc. etwa 5 Mgrm. Mangan anzeigt; handelt es sich um sehr kleine Mengen, so nimmt man die Lösung verdünnter, 1 cc. etwa 1 mgr. Mangan anzeigend. Man hat

im ersten Falle 9,575 Gm., im zweiten 1,915 Gm. Permanganat für je ein Liter Lösung abzuwägen.

Da die Permanganatlösung nicht ganz unveränderlich ist, so muss man mit Hülfe eines Reductionsmittels von bekannter Zusammensetzung ihren Oxydationswerth bestimmen. Unter den seither zu diesem Zweck üblichen Mitteln ist jedoch keines welches so ganz befriedigte. Am häufigsten wird, auf die Empfehlung des Altmeisters der Titrirkunst hin, das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak, das „Eisendoppelsalz", angewendet. Ich finde dass die Zusammensetzung dieses Salzes keineswegs so verlässig ist als man gewöhnlich annimmt. Ich habe wenigstens noch kein solches Salz unter Handen gehabt, das bei der Prüfung mit Schwefelcyankalium [8]) nicht eine sehr deutliche Oxydreaction gegeben hätte; namentlich das nach Mohr's Vorschrift durch gestörte Krystallisation erhaltene pulverige Salz gab mir immer einen zu hohen Titer der Permanganatlösung und nahm bei der Aufbewahrung allmälig an Reductionsvermögen ab. Diese Aenderung in der Zusammensetzung des Doppelsalzes kann sehr leicht übersehen werden, wenn sie zufällig gleichen oder nahezu gleichen Schritt hält mit der Abnahme des Oxydationsvermögens, welche bei der Permanganatlösung mit der Zeit

8) Wenn man mit Schwefelcyankalium kleine Mengen von Oxyd in einer Lösung von Eisenoxydulsalz entdecken will, so muss man viel von dem Reagens zusetzen; mehrere Cubikcentimeter bewirken oft eine starke Röthung, wo man mit einem Tropfen Schwefelcyankaliumlösung keine Reaction wahrnahm oder eine so geringe, dass die Menge des Oxyds verschwindend klein schien; umgekehrt wird eine Spur gelösten Schwefelcyanmetalls durch viel Eisenoxydlösung sehr deutlich angezeigt, während mit einem Tropfen die Reaction ausblieb. Die Lösung des frisch geschmolzenen reinen Schwefelcyankaliums wird durch reine Salzsäure nicht im Mindesten geröthet; die Schwefelcyanammoniumlösung färbt sich dagegen mit Salzsäure in der Regel schwach röthlich.

einzutreten pflegt. Die unrichtige Titerstellung mit Eisendoppelsalz hat mir die Arbeit von Wochen unbrauchbar gemacht und ich bin überzeugt, dass der auffallende Widerspruch zwischen den Resultaten meiner Versuche und den Angaben von Morawski und Stingl hauptsächlich auf eine unrichtige Titerstellung des Permanganats von Seiten jener Forscher zurückzuführen ist, denn auch sie verwendeten hierzu das Doppelsalz. Reiner und sehr viel beständiger als das pulverige Salz fand ich die grösseren durchsichtigen Krystalle.

Die Titerstellung mit metallischem Eisen ist umständlich und ihr Resultat allzusehr von der Sorgfalt der Ausführung abhängig.

Oxalsäure und oxalsaure Salze, namentlich das oxalsaure Natron das so leicht vollkommen rein und trocken erhalten werden kann, lassen bezüglich der Genauigkeit der Titerstellung Nichts zu wünschen übrig, sie haben jedoch mit den Eisenoxydulsalzen den Nachtheil gemein, dass sie in verdünnter Lösung nicht ganz beständig sind, daher für jede Titercontrole abgewogen werden müssen; ausserdem ist ihre Wirkung auf Permanganat eine sehr langsame.

Ich habe vor einiger Zeit [9]) die auf Silber eingestellte Lösung von Schwefelcyanammonium für die Titerstellung des Permanganats empfohlen, da ich bei einigen Versuchen sehr genau übereinstimmende Resultate bekommen hatte. Wiederholte Versuche haben mir gezeigt, dass bei wechselnden Verhältnissen der Verdünnung, des Säurezusatzes, der Temperatur kleine Schwankungen in den zur Oxydation einer gegebenen Menge von Rhodanammonium nöthigen Permanganatmengen eintreten; das Rhodanammonium ist daher für den gedachten Zweck nicht zu brauchen.

Es liegt nahe den gleichen Körper, welcher mit der Permanganatlösung gemessen werden soll, auch zur Titer-

9) Liebig's Annalen 190, 60.

stellung zu verwenden, den Titer also auf ein reines Manganoxydulsalz zu stellen. Dies bereitet man am raschesten aus Permanganat, das man in heissem Wasser auflöst und durch Einleiten von schwefliger Säure oder durch Abdampfen mit reiner Salzsäure reducirt. Es ist nicht gut die Reduction mittelst Weingeist und Säure zu bewirken, da das auf diese Weise erhaltene Salz, wenn man es nicht durch starke Glühhitze wieder nahezu völlig zersetzt, immer Reste von organischer Substanz zurückhält, welche bei der Titrirung in neutraler Lösung die Scheidung des Hyperoxydniederschlags von der Flüssigkeit verhindern. Das erhaltene Oxydulsalz wird, nachdem der Säureüberschuss durch Abdampfen grösstentheils entfernt ist, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Das niedergefallene Carbonat lässt man absitzen, wäscht es mit Wasser aus und löst es dann in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so dass die Säure vollständig neutralisirt wird und ein kleiner Rest des Carbonats ungelöst zurückbleibt. Aus dem Gewicht des angewendeten Permanganats kennt man annähernd die Menge des erhaltenen Mangansalzes, man verdünnt mit Wasser soweit, dass 1 Liter der Lösung etwa 4—5 g Mangan enthält. Um den Gehalt der Lösung genau zu bestimmen, wird ein mit der Pipette abgemessenes Volum in einer gewogenen Platinschaale zur Trockne abgedampft und der Rückstand in der bedeckten Schaale mehrere Stunden lang mässig erhitzt; es hinterbleibt wasserfreies Sulfat ($MnSO_4$) dessen Gewicht nach genügendem Erhitzen vollkommen constant ist. Im Gegensatz zu den Angaben H. Rose's [10]) finde ich die Bestimmung des Mangans in der Form von Sulfat vollkommen verlässig; in den meisten Fällen scheint sie mir zugleich das einfachste Verfahren der Gewichtsbestimmung zu sein. Ich habe dieselbe vielfach angewendet

10) Handbuch 6. Aufl. ed. Finkener Leipzig 1871 2, 76.

und anwenden lassen; ein Beispiel möge als Beleg genügen.

20 cc. einer Lösung von Mangansulfat hinterliessen nach dem Verdampfen und Entwässern[11]) 0,1635 gm $MnSO_4$;

nach Zusatz von 3 Tropfen destillirter Schwefelsäure und abermaligem dreistündigen Erhitzen	0,1635	„	„
wiederholt 2 Stunden erhitzt	0,1638	„	„
4 Tropfen Schwefelsäure und wiederum 2½ Stunden erhitzt	0,1635	„	„
nach abermals dreistündigem Erhitzen	0,1635	„	„

Zur Gehaltsbestimmung einer Chlorürlösung verfährt man ganz in gleicher Weise, nur setzt man der Lösung vor dem Abdampfen etwas verdünnte reine Schwefelsäure zu. Aus der Chlorürlösung lässt sich das Mangan übrigens auch sehr leicht in die Form von Oxydoxydul überführen. Sie wird zu diesem Zweck mit etwas reinem Quecksilberoxyd [12]) versetzt, abgedampft und geglüht; zuletzt muss man im offenen Tiegel anhaltend und stark erhitzen um Constanz des Gewichts zu erreichen.

---

11) Die Schaale wurde auf einem Gasofen erhitzt; ich habe diesen Ofen Journal f. pr. Ch. [2]9,18 beschrieben; Durchmesser des Flammenrings 5 cm.; 13 Flämmchen von 1½—3 cm. Höhe, Spitze der Flammen 3—4 cm. vom Boden der Schaale entfernt. Mit einem Bunsen'schen Brenner gelingt es allerdings kaum das Mangansulfat genügend zu erhitzen ohne es theilweise zu zersetzen.

12) Zur Darstellung des reinen Quecksilberoxyds wird käuflicher Sublimat mit 1/10 seines Gewichtes rothem Quecksilberoxyd innig zusammengerieben und im Sandbad aus einer Porzellanschaale in einen Glastrichter sublimirt. Aus dieser Mischung sublimirt das Chlorid zwar etwas schwieriger als ohne Zusatz von Oxyd, man erhält es aber vollkommen rein. Da das Chlorid des Quecksilbers flüchtiger ist als die Chloride der verunreinigenden Metalle, so bleiben letztere als Oxyde im Rückstand. Aus der Lösung des so gereinigten Chlorids wird das Oxyd in bekannter Weise mit eisenfreier Natronlauge gefällt. Nach vollkommenem Auswaschen ist es so rein, dass 4—5 Gm. des trockenen Oxyds in einer

40 cc. einer Lösung von Manganchlorür hinterliessen nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure 0,3250 gm $MnSO_4$, nach dem Abdampfen mit Quecksilberoxyd und Glühen 0,1635 „ Mn_3O_4; aus 0,3250 $MnSO_4$ berechnet 0,1643 „ „

Die Titerstellung des Permanganats wird ganz so ausgeführt wie oben für die Manganbestimmungen angegeben ist; man setzt etwa 1 gm Zinkvitriol zu und 2—3 Tropfen reine Salpetersäure. Die Flüssigkeit muss zuletzt deutlich rosa gefärbt sein und diese Farbe auch bei häufig wiederholtem Schwenken und Schütteln behalten.

Die Darstellung eines ganz reinen Mangansalzes sowie die Gehaltsbestimmung der Lösung sind umständliche Arbeiten; jede nichtflüchtige Verunreinigung des Mangansalzes lässt den Titer der damit gestellten Permanganatlösung höher er-

---

gewogenen und blanken Platinschaale calcinirt keinen durch die Wage oder das Auge bemerkbaren Rückstand hinterlassen. Dies reine Quecksilberoxyd lässt sich in der Analyse vielfach mit Vortheil anwenden. Fast alle Metalle hinterbleiben vollständig als Oxyde, wenn die Lösungen ihrer Chloride mit Quecksilberoxyd abgedampft und geglüht werden. 0,0495 Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, bis nahe zur Trockne eingedampft mit etwas Quecksilberoxyd versetzt, eingetrocknet und geglüht hinterliessen 0,0495 Gm. Zinkoxyd; aus 0,0570 Wismuthoxyd wurden in gleicher Weise 0,0580 Gm., aus 0,0385 Eisenoxyd 0,0390 der betr. Oxyde erhalten. Ich halte es für weniger umständlich die gefällten Schwefelverbindungen von Zink, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel, Eisen u. s. w. in Salzsäure oder Königswasser zu lösen und, wie angegeben, in Oxyde überzuführen, als dieselben im Rose'schen Tiegel in Sulfüre zu verwandeln oder nach der Wiederauflösung mit Alkalien zu fällen. Namentlich wenn, wie so häufig der Fall, ein Theil des Niederschlags an der Wand des Fällungsgefässes fest haftet, dürfte die Bestimmung mittelst Quecksilberoxyd eine wesentliche Beschleunigung und Vereinfachung der Arbeit herbeiführen. Eisenoxyd und Thonerde werden aus der Lösung der Chloride, nicht der Sauerstoffsalze, durch Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig gefällt, frei von Alkalien, aber nicht von alkalischen Erden, wenn solche vorhanden sind.

scheinen als er in Wirklichkeit ist. Ich habe daher zur Titerstellung der Permanganatlösung ein anderes Verfahren vorgezogen, welches von einer vollkommen titerbeständigen Normalflüssigkeit ausgeht, bezüglich der Einfachheit und Raschheit der Ausführung nichts zu wünschen übrig lässt und dabei auch den weitestgehenden Anforderungen an Genauigkeit gerecht wird. Es ist dies das jodometrische Verfahren.

Lässt man Permanganatlösung in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Jodkalium eintropfen, so wird augenblicklich das Jodaequivalent des wirksamen Sauerstoffs im Permanganat frei, vorausgesetzt dass Jodkalium gegen Permanganat im Ueberschuss bleibt, was leicht daran zu erkennen ist dass die braune Lösung keine Spur von Jod fallen lässt. Das in Freiheit gesetzte Jod wird in bekannter Weise mit unterschwefligsaurem Natron (oder schwefliger Säure) titrirt. Diese Reductionsflüssigkeit ihrerseits wird mit einer Zehntel-Normallösung von Kalidichromat gemessen, deren wirksamer Sauerstoff gleichfalls durch Eingiessen in saure Jodkaliumlösung in sein Jodaequivalent umgesetzt wird. In letzter Linie ist also diese Titerstellung eine Vergleichung des Oxydationswerthes der Permanganatlösung mit demjenigen einer Dichromatlösung von bekannter Zusammensetzung.

An Manganoxydulsalze gibt das Permanganat nur $^3/_5$ der Sauerstoffmenge ab, welche bei der Reaction mit Jodwasserstoff oxydirend wirkt und als Jod zur Messung kommt; 5 Atomgew. Sauerstoff als Jod gemessen entsprechen 3 Atomgew. Mangan, oder 80 Mg. Sauerstoff $3 \times 55 = 165$ Mg. Mangan; 10 CC. der Dichromatlösung, resp. das gegen Jodwasserstoff aequivalente Volum der Permanganatlösung, welche 8 Mg. Sauerstoff abgeben, zeigen mithin 16,5 Mgrm. Mangan oder $3 \times 15{,}1 = 45{,}3$ Mg. Manganosulfat an.

Zum Abmessen der Permanganatlösung bedient

man sich zweckmässig der nämlichen Gay-Lus-sac'schen Burette, welche zu den Titrirungen mit Permanganat verwendet wird, denn Oeffnen der Permanganat spritzflasche, Eintauchen von Pipetten in dieselbe oder Umfüllen der Lösung in verschiedene Gefässe ist möglichst zu vermeiden. Im Uebrigen habe ich nicht nöthig auf die Ausführung dieser Titerstellung näher einzugehen; für den geübten Analytiker ist sie selbstverständlich und der unerfahrene kann sich in den Handbüchern der Titrirmethoden oder den Lehrbüchern der analytischen Chemie, wo das jodometrische Verfahren ausführlich beschrieben ist, genügend unterrichten.

Die jodometrische Titerstellung setzt natürlich voraus, dass die Permanganatlösung frei sei von Chlorat; dies ist sehr leicht zu erreichen durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren des käuflichen Salzes. Um die Krystalle auf einen etwaigen Chloratgehalt zu prüfen, erhitzt man einige Gramm davon in einem Platintiegel bis sie zu Pulver zerfallen sind und gibt dann nach und nach kleine Stückchen Paraffin in den Tiegel; wenn nach erneutem Zusatz von Paraffin kein Verglimmen des Hyperoxyds mehr zu bemerken ist, lässt man erkalten, kocht den Rückstand mit Wasser aus und prüft das Filtrat mit Silberlösung. Die Proben von Permanganat, welche ich untersuchte, waren nach einmaligem Umkrystallisiren frei von Chlorverbindungen.

Einen Punkt möchte ich noch hervorheben, der bei jodometrischen Bestimmungen überhaupt zu beachten ist.

Manchmal bemerkt man bei solchen Titrirungen, dass die blaue Farbe der Jodstärke, wenn sie durch unterschwefligsaures Natron gerade zum Verschwinden gebracht worden war, nach einigen Minuten wieder zum Vorschein kommt. Man entfärbt wieder mit einigen Tropfen unterschwefligsauren Natrons, aber die Bläuung erscheint nach

kurzem Stehen abermals und der Wechsel zwischen farblos und blau lässt sich beliebig oft wiederholen. Das Wiederblauwerden erfolgt immer von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, wird durch Schütteln oder Schlagen der Flüssigkeit beschleunigt und ist mithin Folge einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft.

Diese Erscheinung ist bedingt durch die Gegenwart von salpetriger Säure. Indem die salpetrige Säure den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure oxydirt, wird sie selbst zu Stickoxyd, welches in dem Wasser gelöst bleibt und sich an der Luft wieder zu salpetriger Säure oxydirt, um dann von Neuem Jod aus der Jodwasserstoffsäure in Freiheit zu setzen. Das Stickoxyd überträgt mithin einfach den Sauerstoff der Luft auf den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure.

Die Reaction ist sehr geeignet die vermittelnde Rolle der Oxyde des Stickstoffs bei der Schwefelsäurefabrication durch einen schönen Vorlesungsversuch zu demonstriren. Eine sehr verdünnte Jodkaliumlösung in einem grossen Kolben wird mit Salzsäure, Stärkekleister und einigen Tropfen Kalinitritlösung versetzt. Man lässt dann aus einer Quetschhahnbourette verdünnte schweflige Säure zufliessen, rasch bis zur völligen Entfärbung, ohne einen kleinen Ueberschuss von schwefliger Säure ängstlich vermeiden zu wollen, sonst wird die Mischung unter der Hand immer wieder blau. Dass das Wiederblauwerden von der Oberfläche aus erfolgt, ist um so deutlicher zu sehen je weniger Nitrit zugesetzt wurde; bei mehr Nitrit wird nach einigen Minuten wie mit einem Schlag die ganze Flüssigkeit blau. Der wiederholte Farbenwechsel ist höchst überraschend, daher der Eindruck in der Vorstellung des Schülers dauernd.

Das Wasser welches aus einem grossen, auch zur Heizung und zum Maschinenbetrieb dienenden Kessel destillirt enthält in der Regel verhältnissmässig grosse Mengen

von salpetriger Säure, da der Gehalt des Speisewassers sich in dem Destillat concentrirt; es wird auch bei lange fortgesetzter Destillation nie ganz frei von salpetriger Säure, weil die Speisepumpe immer neues Wasser in den Kessel einführt. Auch bei den Titrirungen mit Permanganat darf selbstverständlich kein Wasser angewendet werden, welches salpetrige Säure enthält.

Nachstehend sind die Resultate einiger Titerstellungen nach verschiedenen Methoden mit einander verglichen. Zu allen Versuchen diente die gleiche Permanganatlösung, welche aus reinen Krystallen bereitet und nicht ganz zehntel-normal war. Die letzte Columne „Factor" gibt das Volum einer Zehntel-Normal-Lösung an, welches nach dem Ergebniss des betr. Versuches 1 vol. der angewendeten Permanganatlösung äquivalent wäre.

Substanz		Permanganatlösung	
	Gm.	Gebraucht CC.	Factor
Eisendoppelsalz pulvr. frisch	1,5000	38,6	0,991
„ klare Krystalle alt	1,4045	36,4	0,984
„ „ „ andere Darstellg. alt	1,3945	36,0	0,987
Oxalsaures Natron	0,3850	58,5	0,982
„	0,4465	68,0	0,980
Eisenammoniakalaun (mit Zink reducirt)	1,2635	26,7	0,982
Eisen, Draht	0,2000	36,4	0,981
Unterschwefligsaures Natron Lösung, Factor 0,984	9,96cc[13])	10,0	0,980
„ „ „	19,92	20,0	0,980
„ „ „	30,08	30,2	0,980
„ „ „	39,20	39,4	0,980
Manganvitriollösung 10 C.C.		21,6[14])	0,988
=0,09675Gm. $MnSO_4$		21,7[14])	0,984

13) Mit $^1/_{100}$ Jodlösung zurückgemessen.

14) Je fünf übereinstimmende Titrirungen.

Wie man sieht, ergibt die Bestimmung mit frisch bereitetem pulverigem Eisendoppelsalz einen viel zu hohen Titer; die jodometrischen Titerstellungen stimmen untereinander vollständig und mit denjenigen mittelst Natronoxalat, Eisenammoniakalaun und metallischem Eisen so gut wie vollständig überein. Die Manganvitriollösung ergiebt den Titer erheblich zu hoch; sie muss wohl trotz aller angewendeten Sorgfalt doch nicht vollkommen rein gewesen sein.

Verhalten des Manganoxyduls gegen Permanganat bei Gegenwart starker Säuren.

Man nimmt, wie es scheint, ziemlich allgemein an, die Einwirkung von Permanganat auf Manganoxydulsalze werde durch freie Säure verhindert. Diese Annahme ist eine irrige. Verzögert wird die Reaction allerdings, aber keineswegs verhindert; auch aus Lösungen, welche von Mineralsäuren sehr stark sauer sind, lässt sich das Mangan durch Permanganat vollständig ausfällen; dabei können die Verhältnisse, Verdünnung, Menge der Säure, Temperatur innerhalb sehr weiter Gränzen schwanken ohne das Endresultat, die vollständige Ausfällung des Mangans zu beeinträchtigen. Im Allgemeinen wird die Bildung von Hyperoxyd durch Concentration und Temperaturerhöhung begünstigt und beschleunigt, durch Verdünnung und Säurezusatz erschwert und verlangsamt. Eine sehr verdünnte Mangansalzlösung mit Permanganat und wenig Säure versetzt, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur Stunden lang klar und roth, allmälig aber trübt sie sich durch Abscheidung von Hyperoxyd und verblasst sie; wenn die Menge des Permanganats zur Ausfällung eben hinreichte, so ist die Röthung nach 2—3 Tagen vollständig verschwunden und die abfiltrirte Flüssigkeit vollkommen frei von Mangan.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die bei der Ti-

trirung von Eisen oder Oxalsäure mit Permanganat nach Beendigung der Oxydation verbleibenden rosa gefärbten stark sauren Flüssigkeiten in kurzer Zeit ihre Farbe verlieren. Man erklärt sich dies aus einem Zerfallen der freien Uebermangansäure [15]) oder aus der Reduction der Säure durch organische Stoffe [16]); in der That beruht aber dies Nachbleichen auf der Reduction der Uebermangansäure durch das in der Lösung vorhandene Oxydulsalz, denn reines Wasser mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuert und mit einem Tropfen Permanganatlösung gefärbt behält seine Farbe viele Tage lang, während die gleiche Mischung, der man etwas Manganoxydulsalz zusetzte, nach einigen Stunden entfärbt ist. Concentrirtere Lösungen lassen auch, wenn sie mit sehr viel Säure versetzt wurden, das Mangan rascher fallen. Das Mangansulfat aus 90 cc. Permanganatlösung (nahezu zehntelnormal) in 200 cc. Wasser gelöst mit 100 cc. Salpetersäure (1,2 sp.G.) und 60 cc. der gleichen Permanganatlösung versetzt, hatte beim Stehen über Nacht alles Mangan als Hyperoxydhydrat fallen lassen. Beim Erwärmen geht die Abscheidung sehr viel rascher vor sich. Die Lösung eines erbsengrossen Stückes Manganvitriol in 2—3 CC. Wasser mit dem fünffachen Volum verdünnter Schwefelsäure (1:5) vermischt, und beinahe zum Sieden erhitzt, gibt beim Eintropfen von Permanganatlösung sofort einen Niederschlag von Hyperoxyd. Aus nur eben angesäuerten Lösungen wird das Mangan durch Permanganat in der Wärme fast ebenso rasch und vollständig wie aus neutralen Lösungen ausgefällt.

Die Fällung einer stark sauren Manganoxydulsalzlösung mit Permanganat ist der bequemste Weg zur Darstellung eines sehr schönen und reinen Hyperoxydhydrates.

15) Fresenius Anleitung z. quant. chem. Analyse, 5. Aufl. 1864, 232; Fleischer, die Titrirmethode etc. 2. Aufl. Lpz. 1876, 71.

16) Mohr, Titrirmethode, 5. Aufl. 1877, 189.

Man löst 10 gm Manganvitriol in ½ Liter Wasser, setzt 100 cc. Salpetersäure (1,2 sp. G.) zu, erhitzt bis nahe zum Sieden, tröpfelt eine concentrirte Permanganatlösung zu und lässt zuletzt mit einem Ueberschuss von Permanganat etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad digeriren. Der Niederschlag ist sehr feinpulvrig; unter dem Mikroskop sieht er aus wie ein krystallinisches Pulver, doch ist keinerlei bestimmte Form zu erkennen. Wendet man weniger Säure an, so erhält man ein weniger dichtes und stark kalihaltiges Hyperoxyd. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter gewaschen und in Häufchen auf Fliesspapier gesetzt an der Luft getrocknet. Man erhält so ein sehr lockeres stark abfärbendes Pulver von prachtvollem Braunschwarz, dessen Lüster an den kupfrigen Schiller des Pariserblau erinnert. War die Mangansalzlösung frei von anderen Schwermetallen, so ist das Hyperoxydhydrat rein; höchstens enthält es Spuren von Kali.

Für die oben beschriebene Titrirung des Mangans ist ein Zusatz von Säure nicht absolut erforderlich; wenn die angewendeten Materialien namentlich das zur Verdünnung benutzte Wasser rein und von organischen Substanzen vollkommen frei sind, ist es gleichgültig ob das Mangan aus neutraler oder angesäuerter Lösung gefällt wird. In neutralen Lösungen wird aber die Titrirung schon durch die minimalsten Mengen von organischen Substanzen unmöglich gemacht, indem diese das Zusammenballen des gebildeten Hyperoxyds und die Klärung der Flüssigkeit verhindern. Eine Manganchlorürlösung z. B., welche aus Permanganat durch Reduction mit Salzsäure und gewöhnlichem Weingeist, Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in reinem Wasser dargestellt worden war, gab auf Zusatz von Permanganat eine dunkelrothbraune trübe Sauce, welche sich auch bei tagelang fortgesetzter Digestion

in der Wärme nicht klärte. Dieselbe Erscheinung wurde ausnahmslos beobachtet, wenn man zur Verdünnung das aus dem grossen Heiz- und Maschinenkessel des Laboratoriums destillirte Wasser benutzt hatte, oder wenn die Lösungen durch Papier filtrirt worden waren. In allen diesen Fällen liess sich aber die Titrirung sehr gut ohne alle auffällige Erscheinung und mit vollkommen richtigem Resultat ausführen, wenn man den Lösungen einige Tropfen Salpetersäure zusetzte. Durch Ausführung in saurer Lösung wird also das Verfahren sicherer und von solchen kleinen Zufälligkeiten unabhängig. Da Schwefelsäure die Hyperoxydbildung viel mehr verzögert als Salpetersäure, so ziehe ich die letztere Säure vor. Ist die Lösung in welcher das Mangan titrirt werden soll neutral, so setzt man ihr 2 — 4 Tropfen reine farblose Salpetersäure (1,2 sp. G.) zu; ist sie sauer, so neutralisirt man erst mit kohlensaurem Natron bis zur beginnenden Bildung eines bleibenden Niederschlags und gibt dann einige Tropfen Salpetersäure zu.

Von Salzsäure saure Lösungen lassen sich natürlich mit Permanganat in der Wärme nicht titriren; Clormetalle dagegen in kleiner Menge schaden durchaus nicht. Bei grösseren Mengen von Chlormetall (über $^1/_2$ Gramm Chlor im Litre) wird das Ende der Titrirung unsicher, weil die Färbung auch nach der völligen Ausfällung des Mangans nicht länger als einige Minuten stehen bleibt. Man thut dann besser, die Salzsäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure zu verjagen.

Trennung des Eisens von Mangan.

Von den das Mangan gewöhnlich begleitenden anderen Metallen übt nur das Eisen, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, einen nachtheiligen Einfluss auf diese Titrirmethode aus.

Bei Anwendung neutraler Mangansalzlösungen wird schon durch sehr geringe Mengen von Eisenoxydsalz das Absitzen des Niederschlags verhindert; die Flüssigkeit bleibt trübe und undurchsichtig, so dass sich ihre Farbe nicht beurtheilen lässt. Sind grössere Mengen von Eisenoxydsalz zugegen, so fällt überhaupt kein Hyperoxyd aus. In der angesäuerten Lösung sind kleine Mengen von Eisenoxydsalz ohne nachtheiligen Einfluss, grössere Mengen verhindern auch hier die Bildung von Hyperoxyd; nur wenn sehr viel Säure zugesetzt und anhaltend erwärmt wird, fällt eine Verbindung von Eisenoxyd mit Manganhyperoxyd aus. [17])

Für die Titrirung des Mangans mit Permanganat muss daher das Eisen vorher entfernt werden. Die seither üblichen Methoden der Trennung von Eisenoxyd und Manganoxydul lassen aber Vieles zu wünschen übrig. Die Fällung durch kohlensauren Baryt, oder durch Kochen der essigsauren Lösung liefert ein manganhaltiges Eisenoxyd und man muss für einigermassen genaue Scheidung den Process wiederholen, wodurch das Verfahren zu umständlich wird; auch ist Essigsäure zu vermeiden, da sie in der Wärme durch Permanganat oxydirt wird. Die neuerdings von Kessler [18]) angegebene Fällung des Eisens als basisches Oxydsulfat setzt möglichst vollständige Neutralisation der Lösung voraus, eine selbst mit Anwendung der von Kessler empfohlenen Tropfapparate immerhin noch recht langweilige und unangenehme Arbeit. Ich würde in der That Anstand nehmen diese verbesserte Auflage der Mangantitrirung mit Permanganat zu veröffentlichen, wenn ich nicht zugleich für die Abscheidung des Eisens ein einfacheres und vollkommeneres Mittel anzugeben wüsste.

---

17) Vgl. Hannay Chem. News **36**, 212.

18) Kessler Zeitschrift f. analyt. Chemie **18**, 3.

Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Zinkoxyd im Ueberschuss, so fällt das Eisenoxyd sofort und bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nieder. Auch wenn die Lösung reichlich Mangan enthält, ist der Niederschlag nach dem Auswaschen völlig frei von Mangan; er ist von hellerer Farbe und erscheint etwas dichter als Eisenhydroxyd, wenigstens setzt er sich sehr rasch ab. Derselbe enthält Zinkoxyd in chemischer Verbindung und steht dieser Umstand offenbar mit der Abwesenheit des Mangans in ursächlichem Zusammenhang. Das Eisenoxydhydrat verhält sich gegen Metalloxyde ähnlich wie oben von dem Manganhyperoxyd erörtert wurde; die Gegenwart des Zinksalzes verhindert das Niederfallen von Manganoxydul, wie dort mit Manganhyperoxyd, so hier mit dem Eisenoxyd, indem das Zinkoxyd statt des Manganoxyduls mit dem niederfallenden Oxyd in Verbindung tritt. Das zinkoxydhaltige Eisenhydroxyd hinterlässt beim Ausglühen ein zimmtbraunes Pulver, welches von dem Magneten zwar schwach aber unverkennbar angezogen wird. Die Verbindung gehört also zu der Gruppe von magnetischen Oxyd-Oxydulen, welche neuerdings K. List [19]) beschrieben hat.

Die über dem Niederschlag von Eisenhydroxyd stehende Flüssigkeit ist milchig trübe, läuft aber klar und rasch durch's Filter; das Filtrat enthält keine Spur von Eisen mehr, wenn alles Eisen als Oxyd vorhanden war.

Ich benutze zu dieser Fällung des Eisens das käufliche Zinkweiss, welches ich stets frei von Manganverbindungen gefunden habe. Dasselbe ist gewöhnlich mit allerhand organischen Stoffen, Fasern, Holzsplittern u. dgl. verunreinigt. Man glüht dasselbe im offenen hessischen Tiegel unter häufigem Umrühren stark und anhaltend, reibt es dann

19) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **11**, 1512.

mit Wasser an und schlemmt das zarte Pulver von den schweren Zinkkörnern ab. Eine Probe vom untersten Theil des wieder abgesetzten Schlammes prüft man auf etwaigen Gehalt an feineren Metallkörnchen durch Auflösen in verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure, die mit einem Tropfen Permanganatlösung gefärbt ist. Die Färbung darf dabei nicht verschwinden; auch nicht bei Digestion in der Wärme. Das Oxyd wird mit Wasser angerührt zum Gebrauch vorräthig gehalten.

Metalllegirungen wie die verschiedenen Eisen- und Stahl-Arten, die manganreichen Ferromangane werden zur Bestimmung des Mangans zweckmässig in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Man macht die Auflösung gleich in der Literflasche, die auf dem Wasserbad erwärmt wird. In einer Mischung aus 3 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1,13 sp. G.) und 1 Vol. Salpetersäure (1,4 sp. G.) löst sich der gewöhnliche Flaschendraht beim Erwärmen auf dem Wasserbad, ohne dass die Gasentwicklung stürmich wird, in 5—6 Minuten, doch muss man längere Zeit digeriren um das Eisen vollständig in Oxyd zu verwandeln. Ebenso sind alle Substanzen zu behandeln, welche von verdünnter Schwefelsäure oder von Salpetersäure gelöst resp. aufgeschlossen werden. Manche Erze und Schlacken lassen sich nur mit Hülfe von Salzsäure aufschliessen oder werden von Salzsäure leichter aufgeschlossen als von anderen Säuren; in diesem Fall versetzt man die salzsaure Lösung nach der Oxydation des Eisens ohne von dem ungelösten abzufiltriren mit etwas concentrirter Schwefelsäure und verdampft sie in einer Porzellanschale zuerst auf dem Wasserbad, danach auf dem Gasofen bis die Schwefelsäure anfängt abzurauchen. Man spült dann die Masse mit Wasser in die Literflasche über.

Die Hauptmasse der Säure wird nun mit kohlensaurem

Natron oder Aetznatron [20]) neutralisirt, dann gibt man in Wasser aufgeschlämmtes Zinkweiss zu, bis alles Eisen gefällt ist. Man erkennt dies daran, dass die Lösung, welche bei allmäligem Zusatz des Zinkoxyds zuerst die dunkle Färbung des basischen Eisenoxydsalzes annimmt, plötzlich gerinnt, und die Flüssigkeit über dem Niederschlag milchig wird. Selbstverständlich kann die vorherige Neutralisation mit Natron auch unterbleiben, sie kann ebensogut durch Zinkoxyd bewirkt werden. Nach geschehener Fällung füllt man die Flasche mit Wasser bis zur Marke, mischt, lässt einige Minuten absetzen und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss. Von dem Filtrat wird ein Theil (200 cc.) abgemessen, in eine Kochflasche gebracht, mit 2—4 Tropfen Salpetersäure angesäuert und zum Kochen erhitzt. Wenn die Flüssigkeit kocht, nimmt man den Kolben vom Feuer und lässt die Permanganatlösung aus der Burette eintropfen. Mit einer zweiten oder dritten Portion des Filtrats kann die Titrirung wiederholt werden.

Die Vernachlässigung des Raumes, welchen das gefällte Eisenhydroxyd, sowie der etwa zugesetzte kleine Ueberschuss von Zinkoxyd einnehmen, verursacht allerdings einen kleinen Fehler, dessen Grösse mit der Menge des vorhandenen Eisens wächst. Aber selbst wenn von einem an Mangan sehr armen Eisen zur Manganbestimmung 20 Gr. in Arbeit genommen wurden, wird dieser Fehler den Mangangehalt doch nur um einige Tausendstel zu hoch erscheinen lassen; er kann daher füglich vernachlässigt werden.

Die nachstehenden Manganbestimmungen wurden mit je 20 CC. einer Manganvitriollösung enthaltend 0,1935 $MnSO_4$ ausgeführt unter Zusatz wechselnder Mengen von Eisen-

20) Das sehr reine blättrige Aetznatron der chem. Fabriken enthält in der Regel etwas Mangan.

chlorid, welches frei von Mangan aus Eisenammoniakalaun [21]) dargestellt worden war. Nach der Fällung wurde auf 1000 CC. verdünnt.

Bei 2 und mehr Gramm Eisenchlorid per Liter war die Endreaction zu rasch vorübergehend, um mit Sicherheit erkannt zu werden, in den Versuchen 5 und 6 ist desshalb die Salzsäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure ausgetrieben worden.

Factor der Permanganatlösung 0,977.

	Eisenchlorid Gm.	Zur Titrirung abgemessen	gebraucht. Permang. CC.	Gefunden Mn SO4
1)	1,0	400	17,4	0,1931 Gm.
		400	17,5	
2)	1,0	400	17,4	0,1931 „
		400	17,5	
3)	2,0	400	17,6—18,0	
4)	3,0	400	18,5—19,2	
5)	3,0	200	8,8	
		200	8,8	
		200	8,8	0,1948 „
6)	6,0	200	8,8	
		200	8,8	
		200	8,8	
			Angewendet:	0,1935 „

Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Bleihyperoxyd, Chlor, Brom u. s. w.

Wiederholt ist vorgeschlagen worden, das Manganhyperoxyd ganz aus der Reihe der eigenthümlichen Oxydationsstufen des Mangans zu streichen und dasselbe als

21) Die käuflichen Eisensalze, Vitriol, das „reine" Doppelsalz für die Analyse, krystallisirtes wie sublimirtes Eisenchlorid, alle mit Ausnahme des Eisenammoniakalauns fand ich immer manganhaltig.

Manganat oder Permanganat des Manganoxyduls zu betrachten. Es lässt sich mancherlei gegen diese Auffassung geltend machen, doch scheint mir das Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Uebermangansäure sehr zu Gunsten derselben zu sprechen; auch die Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Manganoxydulsalze, namentlich die des Bleihyperoxyds dürfte von dieser Auffassung aus am ehesten erklärlich werden.

Bleihyperoxyd fällt das Mangan aus neutralen Lösungen als Hyperoxyd, während es in salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung Uebermangansäure erzeugt.

Diese beiden Reactionen stehen einigermassen im Widerspruch mit der gewöhnlichen chemischen Erfahrung. In der Regel wird die Bildung eines höheren Oxyds, wenn dieses die Eigenschaften einer starken Säure besitzt, ganz wesentlich begünstigt durch die Gegenwart starker Basen, durch saure Reaction aber erschwert. Hier sehen wir dagegen bei neutraler Reaction und bei Gegenwart einer starken Base, nämlich des durch die Reaction gebildeten Bleioxyds, ein niederes indifferentes Oxyd entstehen, während in der sauren Flüssigkeit das stark saure höchste Oxyd des Mangans erzeugt wird.

Diese scheinbare Anomalie ist auf Grund der im Vorhergehenden niedergelegten Erfahrungen über das Verhalten der Uebermangansäure gegen Manganoxydulsalze leicht zu erklären.

Bei allen den Reactionen, durch welche das Mangan in Hyperoxyd übergeführt wird, bei Einwirkung von Chlor, Brom, Bleichsalzen, Mennige u. s. w. sieht man in der Regel zuletzt die Flüssigkeit die Rosafarbe der Uebermangansäure annehmen; das Erscheinen dieser Farbe galt ja bei der früher in der Mineralanalyse so vielfach angewendeten Fällung des Mangans aus essigsaurer Lösung nach

Schiel als ein Zeichen der vollendeten Oxydation. Nun is aber zu beachten, dass Manganhyperoxydhydrat sich gegen jene Oxydationsmittel vollkommen indifferent verhält und durch dieselben keine weitere Oxydation erleidet; das Hyperoxyd kann daher auch unmöglich eine Zwischen- oder Uebergangsstufe von Manganoxydul zu Uebermangansäure bilden und die letztere kann nicht aus dem Hyperoxyd, sie muss vielmehr direct aus dem Oxydul entstanden sein. Hierdurch wird es höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass das Hyperoxyd überhaupt nicht das unmittelbare Product der Oxydation vorstellt, dass vielmehr in erster Linie Uebermangansäure gebildet wird, welche, so lange noch Oxydul vorhanden ist, sich mit diesem vereinigt und als Hyperoxyd niederfällt. Erst wenn das Oxydul in dieser Weise fast vollständig niedergeschlagen ist, bleibt die aus dem letzten Restchen von Oxydul gebildete Uebermangansäure bestehen, weil sie jetzt kein Oxydul mehr vorfindet, mit welchem sie sich vereinigen könnte.

Dass der Oxydationsvorgang wirklich in dieser Weise verlauft, lässt sich am deutlichsten erkennen bei Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Manganoxydulsalze; man hat es da ganz in der Hand das Mangan entweder vollständig in Hyperoxyd oder vollständig in Uebermangansäure zu verwandeln.

Lässt man in eine nicht zu verdünnte Lösung von Mangansalz, welche reichlich mit Salpetersäure versetzt (z. B. 0,025 gm Manganvitriol 50 CC. Wasser und etwa 25 CC. Salpetersäure von 1,18 sp. G.) und bis nahe zum Sieden erhitzt ist, einige wenige Körnchen von Mennige oder Bleihyperoxyd fallen, so sieht man an der Einfallstelle die Purpurfarbe der Uebermangansäure entstehen, aber sehr rasch wieder verschwinden, während eine braunschwarze Trübung sich durch die Flüssigkeit verbreitet. Ein neuer

Zusatz von Mennige ruft die gleiche Folge von Erscheinungen hervor. Fährt man fort, Mennige in kleinen Antheilen einzutragen, so kommt man zuletzt dahin, dass ein neuer Zusatz von Mennige entweder gar keine Röthung mehr hervorruft oder nur eine sehr schwache, welche bei fortgesetzter Digestion in der Wärme nicht mehr verschwindet, durch weiteres Eintragen von Mennige aber auch nicht intensiver wird. Filtrirt man die Flüssigkeit jetzt — falls sie von Uebermangansäure geröthet war, nachdem letztere durch einen Tropfen Weingeist reducirt ist — so findet man in dem Filtrat keine Spur von Mangan, dieses ist vollständig als Hyperoxyd gefällt.

Hier sieht man auf's Deutlichste, zuerst entsteht — und zwar unmittelbar aus dem Oxydul — Uebermangansäure, und das Hyperoxyd bildet sich erst in zweiter Linie aus Uebermangansäure und Manganoxydul. Diese Fällung der Uebermangansäure durch Manganoxydul erfolgt um so rascher, je weniger freie Säure zugegen ist; in neutraler Lösung muss die Uebermangansäure im Moment ihrer Bildung sofort wieder niedergeschlagen werden, denn eine neutrale Mangansalzlösung lässt mit Permanganat augenblicklich Hyperoxyd fallen, ohne sich auch nur vorübergehend zu röthen. Der eigentliche Oxydationsvorgang ist wie man sieht der gleiche in der neutralen wie in der sauren Lösung, in beiden Fällen ist Uebermangansäure das einzige directe Oxydationsproduct; bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure wird nur die Abscheidung des Manganopermanganats soweit verzögert, dass sich die gebildete Uebermangansäure durch ihre Farbe bemerklich macht.

War nur sehr wenig Mangan in Lösung und wurde in die heisse salpetersaure Lösung mit einmal eine grössere Menge von Mennige geschüttet, so wird mehr Ueberman-

gansäure gebildet, als mit dem übrigen Oxydul niederfallen kann; die Flüssigkeit behält dann die Farbe der Uebermangansäure; das ist die schöne Manganreaction von Walter Crum.

Lässt man die sehr verdünnte Mangansalzlösung in die bis fast zum Sieden erhitzte Oxydationsmischung (verdünnte Salpetersäure und Mennige oder Bleihyperoxyd) unter fortwährendem Umrühren langsam eintropfen, so gehen selbst grössere Mengen von Mangan vollständig in Uebermangansäure über; auch wenn eine sehr verdünnte Lösung von Mangansalz kalt mit Salpetersäure und Mennige versetzt, dann sehr allmälig erwärmt und erst nach längerer Digestion bei 35—40° zum Sieden erhitzt wird, kann alles Mangan als Uebermangansäure in Lösung erhalten werden.

Chlorwasser, Bleichsalze und ähnliche Oxydationsmittel wirken auf Manganoxydulsalze zweifellos in gleicher Weise wie Bleihyperoxyd, nämlich in erster Linie Uebermangansäure bildend; dies wird wie schon erwähnt durch das schliessliche Auftreten der Uebermangansäure bei diesen Oxydationen bewiesen.

Ich habe versucht, die im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen für die Scheidung und Bestimmung des Mangans nutzbar zu machen.

Die Fällung des Mangans als Hyperoxyd war früher vielfach in Brauch zum Zweck der Scheidung dieses Metalles von den Alkalien, alkalischen Erden, Nickel- und Zink-Oxyd; man bewerkstelligte dieselbe entweder in neutraler Flüssigkeit mit Bleihyperoxyd nach Gibbs oder häufiger nach Schiel in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natron mittelst Chlor, Bromo der Bleichsalzen. Es ist bekannt [22]), dass der gedachte Zweck vollständig weder

22) Vgl. H. Rose Handbuch 6. Aufl. ed. Finkener 2, 925 u. Fresenius Anleitung z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. 1,568.

auf die eine noch auf die andre Weise erreicht wird. Mehr Erfolg schien mir die Fällung bei Gegenwart eines grossen Säureüberschusses zu versprechen.

Meine Versuche haben ergeben, dass das Mangan aus einer stark salpetersauren Lösung, welche Kobalt, Nickel, Zink, alkalische Erden, Alkalien enthält, durch Bleihyperoxyd oder Halogene nicht völlig frei von jenen Oxyden abgeschieden wird. Löst man jedoch das so erhaltene Hyperoxyd mit Hülfe eines Reductionsmittels wieder auf und fällt nochmals in gleicher Weise aus stark salpetersaurer Lösung, so bleiben die begleitenden Oxyde so gut wie vollständig in Lösung, der Niederschlag enthält davon nichts mehr oder doch nur unwägbare Spuren; Eisenoxyd dagegen geht auch bei wiederholter Fällung in erheblichen Mengen mit in den Niederschlag über.

Die Bildung des Manganhyperoxyds sowohl mit Bleihyperoxyd als mit Halogenen geht um so rascher vor sich je concentrirter die Lösung ist; sie wird durch freie Schwefelsäure erheblich verlangsamt und bei grossem Ueberschuss von Schwefelsäure wird die Fällung leicht unvollständig; Salpetersäure dagegen, auch in sehr beträchtlichen Mengen, erschwert oder verzögert die Ausfällung des Mangans nicht wesentlich.

Will man das Mangan mittelst Bleihyperoxyd abscheiden, so darf die Manganlösung selbstverständlich keine Halogenwasserstoffsäuren oder andere reducirende Substanzen enthalten, sie soll nicht zu verdünnt sein und ist nöthigenfalls durch Abdampfen zu concentriren. Man versetzt dieselbe mit reichlich Salpetersäure (15—20 cc. auf 100—200 cc. Flüssigkeit), erhitzt zum Kochen und gibt nun allmälig in sehr kleinen Antheilen das Oxydationsmittel zu, während die Flüssigkeit fortwährend im oder nahe beim Kochen erhalten wird. Vor jedem neuen Zu-

satz muss man warten bis die entstandene Röthung wieder verschwunden ist. In der Regel bleibt nach beendeter Oxydation eine schwache Röthung, welche auch, wenn man zehn Minuten lang kochen lässt, nicht mehr verschwindet; man entfärbt dann durch einen Tropfen Weingeist und filtrirt. Auch wenn ein neuer Zusatz von Bleihyperoxyd keine Röthung mehr hervorruft, ist die Oxydation fertig. Das abfiltrirte Hyperoxyd wird etwas gewaschen und sammt Filter in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad mit schwefliger Säure digerirt bis keine dunklen Partikelchen mehr zu bemerken sind. Nachdem man die überschüssige schweflige Säure verjagt, reichlich Salpetersäure zugesetzt und durch Abdampfen wieder concentrirt hat, wird die Fällung wie oben wiederholt. Als Fällungsmittel ist reines aus Bleizucker mit Chlor und Alkali dargestelltes Bleihyperoxyd, nicht Mennige anzuwenden, da letztere fast immer etwas Mangan [23]) enthält.

Man kann also das Mangan mittelst Bleihyperoxyd von Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, alkalischen Erden und Alkalien scheiden, doch ist das Verfahren etwas umständlich, da man aus Filtrat und Rückstand wieder das Blei zu entfernen hat; einfacher in der Ausführung gestaltet sich die Fällung mit Halogenen.

Die oxydirende Wirkung der Halogene ist aber begleitet und bedingt von der Bildung einer Halogenwasserstoffsäure, welche ihrerseits in der Wärme wieder reducirend auf Manganhyperoxyd einwirkt; eine verdünnte Mangansalzlösung gibt daher beim Erwärmen mit Chlorwasser zwar einen Niederschlag von Hyperoxyd, die Fällung wird aber nicht vollständig. Setzt man essigsaures Natron zu, so fällt alles Mangan, aber dieses Mittel neutralisirt

23) Eine manganhaltige Mennige gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht direct eine Reaction auf Mangan, sondern erst nach Behandlung mit Reductionsmitteln.

zugleich alle vorhandenen starken Säuren. Damit sich die Reaction in einer von Salpetersäure sauren Flüssigkeit vollziehe, muss die Halogenwasserstoffsäure entfernt oder unschädlich gemacht werden ohne andere starke Säuren zu binden. Dies ist leicht zu erreichen durch einen Zusatz von salpetersaurem Silber, welches die oxydirende Wirkung der Halogene nicht im Mindesten beeinträchtigt, sondern eher noch begünstigt, während es die Halogenwasserstoffsäuren vollständig ausser Reaction setzt.

Erwärmt man eine mit etwas Silbernitrat und viel Salpetersäure versetzte Mangansalzlösung auf dem Wasserbad unter allmäligem Zusatz von Chlorwasser oder Bromwasser, so ist in kurzer Zeit alles Mangan gefällt bis auf eine Spur von Uebermangansäure, welche die Flüssigkeit roth färbt; mit einem Tropfen Weingeist entfärbt ist die Lösung völlig frei von Mangan. Der Niederschlag enthält ausser Chlor- bezw. Bromsilber Manganhyperoxyd in Verbindung mit Silberoxyd.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid entwickelt beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kein Chlor; die Halogenwasserstoffsäure lässt sich daher ebensogut wie durch Silbersalz durch salpetersaures Quecksilberoxyd binden und für die analytische Anwendung ist letzteres selbstverständlich vorzuziehen.

Die nicht zu verdünnte Manganlösung wird mit Salpetersäure und etwas reinem Quecksilberoxyd versetzt und zum Sieden erhitzt, dann gibt man unter fortwährendem Erwärmen Chlor- oder Bromwasser zu bis zur bleibenden Röthung; dieses Zeichen der vollendeten Oxydation tritt jedoch nicht immer ein; man erkennt dann die vollständige Ausfällung daran, dass die vorher trübe braune Flüssigkeit vollkommen klar wird und nach erneutem Zusatz des Oxydationsmittels klar bleibt. Bei ½ gm Manganvitriol in

50 cc. Wasser gelöst mit 15—20 cc. Salpetersäure (1,2 sp. G.) und etwa 1 gm Quecksilberoxyd ist die Fällung in 15 bis 20 Minuten vollendet. Zur Scheidung des Mangans von den oben genannten Metallen muss das Hyperoxyd wieder gelöst und in gleicher Weise nochmals gefällt werden.

Zur Gewichtsbestimmung des Mangans wird der Niederschlag entweder ohne Weiteres geglüht und als Oxydoxydul gewogen oder durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen mit etwas Schwefelsäure und längeres Erhitzen auf dem Gasofen in wasserfreies Sulfat verwandelt, wobei die kleine Menge Quecksilberoxyd, welche im Niederschlag enthalten ist, sich als Sublimat verflüchtigt.

Dass das Mangan in dieser Weise vollständig ausgefällt und sehr genau bestimmt werden kann wird durch nachstehende Analysen belegt.

50 cc. einer Lösung von Manganvitriol enthaltend 0,2615 $MnSO_4$ mit 0,2 gm Kobaltvitriol gaben nach doppelter Fällung des Mangans mit Bromwasser und salpetersaurem Quecksilberoxyd

1) 0,2618, 2) 0,2610 gm $MnSO_4$.

Bei vorstehenden Versuchen war im Niederschlag weder mittelst der Phosphorsalzperle noch mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung Kobalt nachzuweisen. In der Regel wird man in dem Manganhyperoxyd, welches in angegebener Weise bei Gegenwart von Kobalt-, Nickel-, Zink-, Calcium-, Magnesium-, Kalium-Salzen abgeschieden wurde, eben erkennbare, kaum aber wägbare Spuren der begleitenden Metalle auffinden.

Betreffs der Walter Crum'schen Reaction auf Mangan möchte ich darauf aufmerksam machen, dass diese Reaction den Ungeübten leicht täuschen kann; denn gerade da, wo

sehr viel Mangan vorhanden ist, in concentrirten Mangansalzlösungen folgen Bildung und Fällung der Uebermangansäure so rasch auf einander, dass die Farbenänderung kaum zu bemerken ist. Für alle Fälle wird diese Prüfung zweckmässig in folgender Art angestellt: Etwa 10 CC. eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure und Wasser werden nach Zusatz einer starken Messerspitze Mennige in einer Probirröhre bis fast zum Sieden erhitzt, dann gibt man tropfenweise die auf Mangan zu prüfende verdünnte Flüssigkeit zu. Ist Mangan vorhanden, so tritt die Färbung sofort ein, und zwar selbst dann wenn die Lösung Chlormetalle enthält.

Die Oxydation des Mangans zu Uebermangansäure ist wiederholt [24]) auch für quantitative Bestimmungen in Vorschlag gekommen, doch konnte sie nur für sehr minimale Mengen von Mangan Anwendung finden, da bei irgend erheblichen Mengen nur Bruchtheile des Mangans wirklich zu Uebermangansäure oxydirt wurden. Nach Boussingault [25]) wäre schon bei 3 Mgr. Mangan die Gränze der Genauigkeit erreicht. Nach dem Verfahren, welches ich oben angegeben habe, ist es mir gelungen bis zu 100 Mgr. Mangan in einer Operation vollständig oder so gut wie vollständig in Uebermangansäure überzuführen.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde die Uebermangansäure mit einer Zehntel-Normal-Lösung von Eisenvitriol titrirt, von welcher 1 cc. 0,0011 Mangan entspricht; die Manganvitriollösung enthielt in 1000 cc. 0,542 Grm Mangan; das zugesetzte Eisenoxyd war in Salpetersäure gelöst; bei jedem Versuch wurden 100 cc. Salpetersäure von 1,2 sp. G. gebraucht.

---

24) Chatard Zeitschrift für analyt. Chemie **11**, 308, Pichard ibid. **12**, 308. Leclerc Comptes rendus **75**, 1209.

25) Boussingault Annales chem. phys. [5] 5. 190.

Angewendet					Mangan	
Manganvitriollösung CC.	Wasser CC.	Mennige Gm.	Eisenoxyd	Gebrauchte Eisenvitriollösung CC.	Gefunden	Angewendet
50	500	3	3	24,8	0,0273	0,0271
50	500	3	3	24,4	0,0268	0,0271
50	500	3	3	23,7	0,0261	0,0271
100	300	6	6	47,4	0,0521	0,0543
100	300	6	10	46,1	0,0506	0,0543
200	300	6	10	95,5	0,1051	0,1086
50	350	3	3	23,3	0,0256	0,0271
50	350	5	3	23,5	0,0258	0,0271
50	500	3	—	24,6	0,0271	0,0271

Die Uebermangansäure lässt sich sehr scharf mit salpetersaurem Quecksilberoxydul titriren; ich habe mich von der Verlässigkeit dieses von Leclerc (a. a. O.) angegebenen Verfahrens schon vor Jahren gleich nach seinem Bekanntwerden durch eigene Versuche überzeugt und für öftere Anwendung der obigen Bestimmungsart des Mangans würde ich das Quecksilbersalz jedenfalls dem Eisenvitriol vorziehen.

Aber die Umwandlung des Mangans in Uebermangansäure ist doch eine höchst unsichere. Häufig bleibt auch bei sehr kleinen Mengen ein beträchtlicher Theil des Mangans als Hyperoxyd im Niederschlag und man hat kein Kriterium, welches den richtigen Verlauf der Oxydation zu erkennen gestattet. Um zu sehen ob diese gelungen, muss man den Rückstand reducirend lösen und von neuem oxydiren, und oft wird man in dem dann erhaltenen Rückstand noch ein drittes Mal Mangan vorfinden. Ich halte daher selbst für minimale Manganmengen das von mir angegebene Titrirverfahren mittelst Permanganat für entschieden empfehlenswerther, zumal dasselbe in der Ausführung kaum weniger einfach ist.

Schliesslich spreche ich den Herren Dr. Cl. Zimmermann und C. Lintner, welche mich bei dieser Arbeit mit Ausdauer und Geschick unterstützt haben, meinen besten Dank aus.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: 1879

Autor(en)/Author(s): Volhard Jakob

Artikel/Article: Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans 333-370