

223. C. Rössler: Ueber eine neue Bestimmung des Mangans mit Anwendung des Volhard'schen Silbertitirverfahrens.

(Eingegangen am 6. Mai; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

Die wichtige Rolle, welche das Mangan gegenwärtig in der Eisenindustrie spielt, macht die quantitative Bestimmung dieses Metalles zu einer so häufig auszuführenden analytischen Operation, dass sich lange schon das Bedürfnis fühlbar gemacht hat, eine Methode zu besitzen, welche rasch zum Ziele führt, dabei einfach in der Ausführung und von einer für die Zwecke der Technik ausreichenden Genauigkeit ist. Es beweisen dies die mehrfach während der letzten Zeit erschienenen Arbeiten, welche sich mit diesem Gegenstande befassen ¹⁾. Die im Folgenden beschriebene Methode dürfte den genannten Bedingungen mehr entsprechen, wie irgend eine der bisher bekannten; sie beruht auf der Abscheidung des Mangans in der Form von Manganoxyd-Silberoxydul.

Wöhler ²⁾ beobachtete zuerst den Niederschlag von tief schwarzer Farbe, welcher entsteht, wenn man zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung eines Manganoxydulsalzes ein Alkali giebt. Er hielt denselben für ein Gemenge von metallischem Silber mit Manganhyperoxyd.

H. Rose ³⁾ untersuchte den Körper später genauer und erkannte ihn als eine Verbindung von Manganoxyd mit Silberoxydul in einer Zusammensetzung, entsprechend der Formel: $\text{Ag}_4\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3$. Behufs Darstellung der reinen Verbindung giebt derselbe zwei verschiedene Verfahrungsweisen an. 1) Man erwärme eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit überschüssigem, feuchten Silberoxyd und wasche den entstandenen schwarzen Niederschlag mit warmem Wasser aus. 2) Man giesse eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul in ammoniakalische Silberlösung und wasche den Niederschlag mit kaltem Wasser.

Bringt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit ammoniakalischer Silberlösung zusammen, sei es in der Kälte oder in der Wärme, so bleibt ein Theil des Mangans gelöst und zwar ist dessen Menge abhängig von der Menge des vorhandenen Ammonsalzes, so dass bei Gegenwart einer hinreichend grossen Menge desselben die Entstehung des schwarzen Niederschlags gänzlich verhindert wird. Fügt man dagegen zu einer mit überschüssigem Silbernitrat versetzten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche man zum Sieden erhitzt hat, so lange eine Lösung von kohlensaurem Natrium, als noch

¹⁾ Siehe u. a. F. Kessler, Zeitschr. für analyt. Chemie 18, 1, sowie auch Classen, a. a. O. 18, 175.

²⁾ Pogg. Ann. 41, 344.

³⁾ Desgl. 101, 229.

ein Niederschlag entsteht und digerirt denselben darauf mit etwas Ammoniak, um das mit gefällte Silbercarbonat zu lösen, so ist die Fällung des Mangans eine vollständige. Der Niederschlag hat zugleich eine der obigen Formel genau entsprechende Zusammensetzung, indem, wie H. Rose schon angiebt, der Verbindung als solcher durch Ammoniak nur Spuren von Silberoxyd entzogen werden. Hierauf gründet sich die in Rede stehende Methode, deren Ausführung am zweckmässigsten auf die folgende Art geschieht.

Zu der in einem Halb- oder Viertelliterkolben befindlichen Lösung, welche das Mangan in Form eines Oxydsalzes enthält und frei sein muss von Chlor oder einem anderen Halogen, sowie von solchen organischen Substanzen, welche Silberlösung reduciren, gebe man eine abgemessene Menge Silberlösung von bekanntem Gehalt (im Liter 10.8 g Silber) und zwar betrage dieselbe mehr, als zur Fällung des Mangans erforderlich ist. Man erhitze jetzt den Kolben auf dem Wasserbade und setze soviel einer Lösung von kohlen-saurem Natrium hinzu, bis nicht allein die schwarze Verbindung, sondern auch das überschüssige Silber, vollständig gefällt ist, welches zuletzt geschieht. Darauf füge man Ammoniak in nicht allzu grosser Menge hinzu (auf je 50 ccm der Silberlösung ca. 10 ccm von 0.958 spec. Gew.), schwenke einige Male um, kühle den Kolben ab, fülle ihn mit Wasser bis zur Marke und schüttele gut um. Alsdann filtrire man durch ein Faltenfilter in ein trockenes Becherglas und bestimme in einem abgemessenen Volumen das darin enthaltene Silber nach der von Volhard angegebenen Weise mittelst Rhodanlösung, nachdem man zuvor die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert hat. Durch eine einfache Rechnung erfährt man dann diejenige Menge Silberlösung, welche zur Fällung des vorhandenen Mangans erforderlich war. Bei dem geringen Rauminhalt, welchen der Niederschlag einnimmt, kann dieser bei der Berechnung selbstredend ausser Acht gelassen werden. Da die Verbindung auf 1 Atom Mangan 2 Atome Silber enthält, so entspricht 1 ccm der Silberlösung 0.00275 g Mangan.

Zur Prüfung des Verfahrens diene eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche, als Mittel von mehreren mit einander übereinstimmenden Versuchen, in 1 ccm 0.00896 g Mangan enthielt. Die beiden folgenden Bestimmungen mögen hier als Belege angeführt werden.

I.

Manganlösung	6 ccm
Silberlösung	25 ccm
Inhalt des Kolbens	200 ccm
titrirtes Filtrat	164 ccm
gebrauchte Rhodanlösung	5.0 ccm
Titer 25 ccm Silberlösung =	26.85 ccm Rhodanlösung
Mangan angewendet	0.0537 g,
- gefunden	0.0532 - .

II.

Manganlösung	7 ccm
Silberlösung	25 ccm
Inhalt des Kolbens.	200 ccm
titrirtes Filtrat	160.5 ccm
gebrauchte Rhodanlösung	2.1 ccm
Titer wie oben	
Mangan angewendet	0.0627 g,
- gefunden	0.0621 - .

Die Methode ist auch anwendbar bei Gegenwart von Eisen, ohne dass es hierbei nothwendig ist, dasselbe zuvor abzuscheiden. Das Eisen muss in diesem Falle in Form eines Oxydsalzes vorhanden sein, eventuell durch etwas Salpetersäure in ein solches übergeführt werden. Nachstehende Analyse mag das Gesagte bestätigen.

Lösung von 1 g Eisen (Klavierdraht) in Salpetersäure.

Manganlösung	11.95 ccm
Silberlösung	50 -
Inhalt des Kolbens.	500 -
Titrirtes Filtrat	400 -
Gebrauchte Rhodanlösung	9.7 -
Titer wie oben.	

Mangan angewendet 0.1070 g, gefunden 0.1065 g.

Bei der Bestimmung des Mangangehaltes in den verschiedenen Eisensorten, dem Spiegeleisen und dergl., worauf das Verfahren wohl zumeist Bezug haben dürfte, stellt sich diesem in so fern ein Hinderniss entgegen, als die bei der Auflösung in Salpetersäure sich bildenden organischen Substanzen reducirend auf die Silberlösung einwirken, was zur Folge hat, dass das Resultat um ein nicht Unwesentliches zu hoch ausfallen kann. Dieser Fehler lässt sich dadurch beseitigen, dass man das Eisen zuvor durch essigsaures Natrium entfernt, wodurch man zugleich bewirkt, dass sich die Silberlösung reducirende, organische Substanzen in den Niederschlag des basischen Eisenacetates begeben. Die so erhaltenen Resultate stimmen sehr nahe überein mit denen, welche man durch die Gewichtsanalyse erhält. Die Ausführung geschieht am zweckmässigsten in der folgenden Weise.

Man löse in einem Halbliterkolben das feinpulverisirte Eisen in Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. auf, stumpfe die freie Säure mit kohlensaurem Natrium ab, gebe die erforderliche Menge essigsaures Natrium hinzu und erhitze zum Kochen. Alsdann kühle man ab, füge Wasser zu bis zur Marke, schüttele um, filtrire und behandle nun einen abgemessenen Theil des Filtrates in der oben angegebenen Weise.

Von einem im Handel vorkommenden „Ferromangan“, welches bei der Gewichtsanalyse einen Gehalt von 38.30 pCt. Mangan ergab, wurden 2 Bestimmungen ausgeführt, eine, bei welcher die Silberlösung

direct zu der Auflösung in Salpetersäure gegeben wurde, und eine zweite, bei welcher man das Eisen zuvor abgeschieden hatte.

I.

Ohne vorangegangene Abscheidung des Eisens.

Angewendete Substanz	0.2655 g
Silberlösung	50 ccm
Inhalt des Kolbens	500 -
Titrirtes Filtrat	400 -
Gebrauchte Rhodanlösung	8.3 -

Titer: 25 ccm Silberl. = 26.85 ccm Rhodanl.

Mangengehalt gefunden 41.78 pCt., desgl. durch die Gewichtsanalyse 38.30 pCt.

II.

Nach vorangegangener Abscheidung des Eisens.

Angewendete Substanz	0.5311 g
Inhalt des Kolbens I	500 ccm
- - - II	500 -
Filtrat I	200 -
(Titrirtes) - II	400 -
Silberlösung	50 -
Gebrauchte Rhodanlösung	17.65 -

Titer wie oben.

Mangengehalt gefunden 38.13 pCt., desgl. durch die Gewichtsanalyse 38.30 pCt.

Selbst dann, wenn weitere Erfahrungen beweisen sollten, dass das hier mitgetheilte Verfahren in Bezug auf seine Genauigkeit den strengsten Anforderungen nicht genügt, immerhin wird man sich seiner mit Vortheil in der Praxis bedienen können, zumal da dessen Anwendung kaum viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, wie eine Titrirung des Eisens vermittelt Chamäleonlösung. — Die Beantwortung der Frage, ob sich die Methode auch zur Bestimmung des Kobalts, welches mit Silber eine in der Zusammensetzung analoge Verbindung bildet, anwenden lässt, möchte ich mir vorbehalten.

Darmstadt, im Mai 1879.

224. G. Lunge: Ueber den Gehalt des Weines an Schwefelsäure.
(Eingegangen am 12. Mai 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Zeitschr. für anal. Chemie XVIII, 236 findet sich eine Angabe von Hrn. Nessler, welche meiner Ansicht nach sofortige Berichtigung erheischt, um nicht noch mehr Unsicherheit in die Beurtheilung der Resultate von Weinanalysen zu bringen, als ohnehin schon besteht. Gestützt auf die Autorität des Oberapothekers und