

Über die volumetrische Bestimmung des Mangans.

Von **Rud. Schöffel** und **Ed. Donath**.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Bergakademie in Leoben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1886.)

Der Bestimmung des Mangans, einer der häufigsten analytischen Aufgaben der Technik, ist schon seit längerer Zeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet gewesen.

Unter den volumetrischen, zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden sind insbesondere diejenigen, welche auf der Wechselwirkung zwischen einem Manganoxydulsalz und Permanganat beruhen, namentlich in letzterer Zeit studirt und angewendet worden.

Guyard¹ wendete diese Reaction zuerst zur Titrirung des Mangans an; seine Angaben wurden später durch Habich² im Fresenius'schen Laboratorium bestätigt, und viel später haben Morawski und Stingl³ auf dieselbe Reaction unter Beiziehung eines Baryumsalzes eine volumetrische Methode basirt. Am gründlichsten ist einige Jahre nachher von Volhard⁴ die Bestimmung des Mangans mit Permanganat studirt worden. Volhard wies bekanntlich nach, dass alle früheren Modificationen dieser Mangantitrirung unrichtige Resultate ergaben, indem das dabei gebildete Mangansuperoxyd infolge seines stark sauren Charakters stets bestimmte Mengen von Manganoxydul in Form einer salzartigen Verbindung herausfällt, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit der weiteren oxydirenden Einwirkung des Permanganates entziehen. Er zeigte ferner, dass nur bei

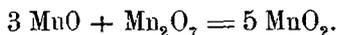
¹ Guyard, Bulletin de la soc. chim. de Paris (2) 1:88.

² Habich, Zeitschrift für analyt. Chem. 3:479.

³ Morawski und Stingl, Journ. f. pract. Chem. (2) 18:96.

⁴ Volhard, Ann. d. Chem. 198, Bd. 318.

Gegenwart gewisser Basen, namentlich des von ihm hiezu verwendeten Zinkoxydes sämmtliches Mangan als Mangansuperoxyd gefällt wird, entsprechend der Gleichung:



Obzwar Volhard's Methode zur Zeit ihrer Veröffentlichung die genaueste der volumetrischen Bestimmungen war, so hat sie doch anfangs keine wesentliche Verbreitung in hüttenmännischen Laboratorien gefunden, und zwar theilweise desshalb, weil das von Volhard zur Auflösung der auf Mangan zu untersuchenden Substanzen, Roheisen, Stahl u. s. w. angegebene Verfahren ein etwas umständliches war. Später haben die Verfasser selbst¹ sowie Sarnström² ein auf Titration in alkalischer Lösung mit Chamäleon bezügliches Verfahren veröffentlicht. Da jedoch nach der von uns beschriebenen Methode bei hohen Mangangehalten etwas abweichende Resultate erhalten wurden, so haben wir schon vor 2 $\frac{1}{2}$ Jahren die Volhard'sche Titrirung abermals einer genauen Prüfung unterworfen. Zu diesem Zwecke haben wir untersucht, ob der aus dem Wirkungswerthe des Chamäleons gegen eine der zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Titersubstanzen durch Rechnung abgeleitete Titer gegen Mangan sich in völliger Übereinstimmung befindet mit dem empirisch mit einer Manganolösung von bekanntem Gehalt ermittelten, d. h. ob der theoretische Titer einer Chamäleonlösung identisch sei mit dem nach Volhard's Verfahren empirisch Gefundenen. Es ergab sich nun, dass dies nicht der Fall ist. Zur Titerstellung des Chamäleons verwendeten wir anfangs Clavierdraht, das bekannte Eisendoppelsalz und reinste, krystallisirte Oxalsäure. Bezüglich des Eisendoppelsalzes erhebt Volhard Bedenken gegen dessen Anwendung; dieselben sind vielleicht begründet, wenn es sich um das nach Mohr's Vorschrift erhaltene Salz handelt. Schlägt man aber zu seiner Darstellung das in Fresenius' Quant. Analyse 5. Auflage, 112, angegebene Verfahren ein, so erhält man bei einiger Sorgfalt ein vorzügliches, fast aus einzelnen

¹ Schöffel und Donath, Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1883.

² Sarnström Jern. Cont. Ann. 1881, 7. Heft.

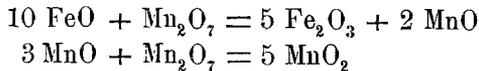
kleinen Krystallen bestehendes und zugleich haltbares Präparat.¹ Die Titerstellung mit Clavierdraht hat insoferne allerdings einen unbeträchtlichen Fehler, als man die Menge des in der abgewogenen Titersubstanz vorhandenen Nichteisens, die in Abzug gebracht werden muss, nicht genau kennt. Die Titerstellung mit Oxalsäure ist schon seit langem als gute bekannt, und in letzter Zeit wieder mehrfach empfohlen worden. Die Titerstellungen mit Oxalsäure, Clavierdraht und unserem Eisendoppelsalz ergaben folgende Resultate, sämmtlich auf Eisen bezogen.

1 CC. der Chamäleonlösung

mit Oxalsäure gestellt	= 0·005040 Fe.
„ „ „	= 0·005020 „
„ Clavierdraht gestellt	= 0·005018 „
„ „ „	= 0·005014 „
„ Eisendoppelsalz gestellt	= 0·005046 „
„ „ „	= 0·005040 „

Wie man sieht, zeigten die Resultate so befriedigende Übereinstimmung, dass wir von einer Titerstellung mit anderen Substanzen ganz absehen durften.

Aus diesem aus Eisendoppelsalz abgeleiteten Wirkungswerth des Chamäleons leitet sich nach den zwei Zersetzungsgleichungen



der Titer des Chamäleons gegen Mangan durch Multiplication mit dem Factor

$$\frac{3 \text{ Mn}}{10 \text{ Fe}} = 0\cdot2946 \text{ ab.}$$

Eine der später von uns benützten Chamäleonlösungen ergab bei drei übereinstimmenden Versuchen mit Eisendoppelsalz den Eisentiter 0·005082, somit war der theoretische (berechnete) Mangantiter = 0·001497.

¹ Wir haben uns vor 2¹/₂ Jahren auf diese Weise ein Eisendoppelsalz dargestellt, das bei der Analyse genau die der Formel entsprechende Zusammensetzung zeigte, und noch bis heute sich völlig unverändert erhalten hat.

Mit dieser Chamäleonlösung nun wurde der Mangangehalt einer Mangansulfatlösung genau in der von Volhard beschriebenen Weise ermittelt. Der Mangangehalt dieser Lösung, welche aus zweifach unkrystallisiertem käuflichem Mangansulfat bereitet war, wurde andererseits zu wiederholten Malen durch Fällung mit Schwefelammonium als Schwefelmangan in bekannter Weise bestimmt. Es ergab sich der empirische Titer der Chamäleonlösung nach Volhard's Verfahren zu 0·0015560; 0·001540, welcher vom theoretisch berechneten Titer der Chamäleonlösung 0·001497, wie man sieht, nicht unerheblich abweicht. Da jedoch möglicherweise ob der Reinheit der angewendeten Mangansulfatlösung Bedenken obwalten konnten, so haben wir uns zunächst eine zuverlässig völlig reine Manganlösung sorgfältig auf folgende Weise bereitet:

Eine concentrirte Chamäleonlösung wurde mit Salzsäure zur völligen Trockne eingedampft, die Lösung des Abdampfrückstandes mit Salmiak und Schwefelammonium bei Kochhitze gefällt, das abgesetzte MnS abfiltrirt und bis zum völligen Verschwinden jeder Cl -Reaction ausgewaschen, sodann in verdünnter, heisser Schwefelsäure gelöst, und vom gelösten Schwefel abfiltrirt. Die Lösung wurde sodann mit Ammoniumcarbonat gefällt, das Mangan-carbonat abermals abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung anhaltend gekocht, wobei sich etwas durch Oxydation entstandenes Manganhydroxyd ausschied, und von letzterem abfiltrirt. Die erhaltene Lösung wurde auf ein grösseres Volum verdünnt, und in derselben der Mangangehalt nach folgenden Methoden bestimmt.

- a) Durch Eindampfen eines bestimmten Volums und entsprechendes Erhitzen des Rückstandes als Mangansulfat.
- b) Überführung des auf diese Weise erhaltenen Mangansulfates in Manganoxyduloxyd durch wiederholtes Befeuchten desselben mit Ammoncarbonat und nachheriges Glühen.
- c) In bekannter Weise mit Schwefelammonium als Schwefelmangan.

Die Bestimmung als Mangansulfat durch direktes, wenn auch noch so vorsichtiges Erhitzen des Abdampfrückstandes ergab keine ganz befriedigenden, völlig übereinstimmenden

Resultate, entsprechend den diesbezüglichen Angaben H. R o s e s,¹ und dürfte desshalb, wie Volhard angibt, nur bei Anwendung seines Gasofens ausführbar sein.

Die nach der zweiten Methode erhaltenen Resultate zeigten befriedigende Übereinstimmung; dieselbe erwies sich jedoch als zeitraubender als das schliesslich eingeschlagene bekannte Verfahren, Fällung in der Kochhitze mit Schwefelammonium, Filtration des nach längerer Zeit völlig abgesetzten Niederschlages und schliesslich anhaltendes Glühen desselben im Wasserstoffstrom bei hoher Temperatur. Mittelst dieser nun zuverlässig völlig reinen Manganlösung wurde der Titer obengenannter Chamäleonlösung, der durch Stellung mit Eisendoppelsalz sich als 0·001497 ergab, ebenfalls empirisch nach Volhard bestimmt und hiebei zu 0·001551 und 0·001540 gefunden. Daraus ist nun zweifellos ersichtlich, dass beim Volhard'schen Verfahren ebenfalls nicht sämtliches Mangan als Mangansuperoxyd herausgefällt wird, sondern doch noch, wenn auch weit geringere Mengen Manganoxydul in den Mangansuperoxydniederschlag eingehen, da das Manganoxydul jedenfalls als stärkere Basis als Zinkoxyd anzusehen ist.²

Es lag nun die Idee nahe, das Volhard'sche Verfahren in der Weise zu modificiren, dass man, statt wie bisher zu der Manganlösung Permanganat in kleinen Quantitäten bis zur eintretenden Rosafärbung einfliessen zu lassen, wobei das MnO-Salz im Überschuss ist, umgekehrt die Manganoxydullösung zu einer

¹ Rose, *Analyt. Chemie*, 6. Auflage, 2. Bd. 76.

² Die Neigung des Manganoxyduls mit Mangansuperoxyd eine salzartige Verbindung von der Zusammensetzung $MnO, 5MnO_2$ zu bilden, ist zwar schon lange gekannt, wird aber namentlich durch folgende, von dem Assistenten des hiesigen Laboratoriums, H. R. J e l l e r, unter anderm gefundene Thatsache illustriert. Fällt man eine ammoniakalisch gemachte Manganlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und glüht den erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag bloss mittelst eines einfachen Bunsenbrenners, so behält er nahezu constant die obige Zusammensetzung $MnO, 5MnO_2$; es scheint auch der Zusatz einer grösseren Menge eines gelösten Zinksalzes bei vorliegender Manganbestimmung desshalb nothwendig zu sein, damit das Zinkoxyd gewissermassen durch Massenwirkung die grössere Neigung des Manganoxyduls zur Bildung dieser salzartigen Verbindung überwinde.

überschüssigen heissen Chamäleonlösung zufügt, behufs Überführung des hiebei mitgefällten Manganoxyduls in MnO_2 die Flüssigkeit noch kurze Zeit im Kochen erhält und den Chamäleonüberschuss durch ein geeignetes Reactiv zurückmisst.

Von derselben Idee ging jedenfalls auch Meineke¹ aus, welcher einige Zeit, nachdem wir diese Versuche aufgenommen hatten, ein später noch zu besprechendes Verfahren der Manganbestimmung beschrieb, welches im Wesentlichen ebenfalls darin besteht, die Manganlösung, welche nach Volhard durch Zinkoxyd von Eisenoxyd geschieden war, in eine überschüssige Chamäleonlösung einfließen zu lassen, und den Überschuss nach dem Abfiltriren des Niederschlages durch Asbest mit salzsaurer Antimonchlorürlösung zurückzumessen. Wir wollten von vornherein jedoch dieses immerhin unangenehme und wieder Zeit erforderliche Abfiltriren durch Asbest umgehen und die Zurückmessung des Chamäleonüberschusses in der Flüssigkeit selbst, also in nahezu neutraler Lösung erfolgen lassen. Wir wendeten zum Zurücktitriren des Chamäleons in neutraler Lösung eine Reihe von Substanzen, darunter anfangs vorzugsweise unterschwefligsaures Natron an, bis wir zu einer Substanz gelangten, welche allen billigen Anforderungen der leichten Herstellbarkeit und Haltbarkeit entspricht, als welche sich zum Schluss die arsenige Säure erwies.

Lässt man in neutrale, heisse Chamäleonlösung, der man ein entsprechendes Quantum gelöstes Zinksulfat und etwas Zinkoxyd zusetzt, arsenige Säure einfließen, so wird die Chamäleonlösung rasch entfärbt und der Process verläuft, wie eine grosse Reihe von Versuchen gezeigt hat, nach der Gleichung



¹ Meineke, Repert. f. analyt. Chem. 3, 337, sowie Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chem. 1885, 430.

² Es sei hiebei bemerkt, dass die Oxydation der arsenigen Säure durch Chamäleon in saurer Lösung ganz ungleichmässig erfolgt, wie schon Kessler (Poggendorff's Ann. 118, 17) beobachtet hat; aber auch in alkalischer Lösung geht sie nicht so glatt und gleichmässig vor sich, als unter den oben angegebenen Verhältnissen, nämlich bei Gegenwart eines gelösten Zinksalzes und in völlig neutraler Lösung, die in diesem Falle durch den Zusatz etwas aufgeschlämmten Zinkoxydes bewirkt wird.

Thatsächlich haben wir nicht völlig genau die entsprechenden, aus dem Eisentiter der Chamäleonlösung berechneten Mengen arseniger Säure zur Entfärbung benötigt, sondern stets ganz unerhebliche Mengen mehr; dies rührt zweifellos davon her, dass die angewendete arsenige Säure, trotzdem wir dieselbe vor der Anwendung umsublimirt und anhaltend getrocknet hatten, nicht völlig rein war. Es ist dies jedoch für die Anwendung der arsenigen Säure zum Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses von keinem Belang, da es sich jedenfalls empfiehlt, den Wirkungswerth der Arsenigsäurelösung gegen Chamäleon nicht aus ihrem Gehalt an arseniger Säure, sondern versuchsmässig festzustellen, wobei stets völlig übereinstimmende Resultate erzielt werden. Die Titerstellung der arsenigen Säure erfolgt in folgender Weise: In einem geräumigen Kolben bringt man ungefähr 300 CC. Wasser zum Kochen, setzt sodann 30—50 CC. einer gesättigten, eigens präparirten Zinksulfatlösung, weiters etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd und schliesslich mittelst einer Vollpipette ein bestimmtes Volum der Chamäleonlösung dazu, und lässt nun aus einer Burette zuletzt tropfenweise die Lösung der arsenigen Säure in die heisse Flüssigkeit so lange einfließen, bis die über dem sich sehr rasch absetzenden Niederschlag stehende Flüssigkeit sich als vollkommen farblos erweist. Die Arsenigsäurelösung erzielt man einfach durch Auflösen von umsublimirter, käuflicher arseniger Säure in destillirtem Wasser unter Erwärmen, zweckmässig nimmt man hierbei 1·5—1·8 Grm. arseniger Säure für 1 Liter Wasser, in welchem Falle 1 CC. dieser Lösung ca. 0·53—0·63 CC. Chamäleonlösung von dem Eisentiter 0·00500 entspricht. Bezüglich der Darstellung des zu allen diesen Operationen nothwendigen aufgeschlämmten Zinkoxyds und der Zinksulfatlösung muss Folgendes bemerkt werden.

Volhard und Diejenigen, welche seine Methode angewendet haben, schreiben einfach zur Darstellung des Zinkoxyds vor, es in der Muffel zur völligen Verbrennung der organischen Substanzen zu glühen. Das auf diese Weise von uns präparirte Zinkoxyd erwies sich jedoch für Mangantitirungen nach unserem Verfahren nicht brauchbar, da es im Wasser aufgeschlämmt in der Kochhitze noch immer Chamäleonlösung reducirte. Es ist daher nothwendig, das ausgeglühte Zinkoxyd noch immer mit einem gewissen

Überschuss von Chamäleonlösung anhaltend durch $\frac{1}{2}$ h zu kochen, und sodann durch Decantation mit destillirtem Wasser vollends auszuwaschen. Auf diese Weise wird allerdings dem Zinkoxyd etwas Mangansuperoxyd beigemischt, welches aber für die Verwendung desselben ohne Nachtheil ist. Trägt man solches Zinkoxyd, wie es bei Titirungen der Fall sein könnte, in sehr verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erfolgt nicht die geringste Lösung des vorhandenen Mangansuperoxydes, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben. Stärker saure Lösungen müssen allerdings vor dem Zusatze von Zinkoxyd mit Natriumcarbonat¹ neutralisirt werden. Ebenso genügt es nicht, da das käufliche Zinksulfat neben Eisen immer noch etwas Mangan enthält, die zu verwendende Zinksulfatlösung einfach durch Kochen mit Chamäleonlösung zu oxydiren. Man muss zur Darstellung einer brauchbaren Zinksulfatlösung dieselbe mit etwas ZnO versetzen, bis zur bleibenden kaum merklichen Rosafärbung, mit Chamäleon kochen und nach der später von selbst erfolgten Zersetzung des kleinen Chamäleonüberschusses die Flüssigkeit klar abgiessen.² Wir haben nun zunächst zur Untersuchung unseres Verfahrens ebenfalls den empirischen Titer der fraglichen Chamäleonlösung gegen die, wie oben berichtet, bereitete reine Manganlösung bestimmt.

In einem geräumigen Kolben wurden 200—300 CC. Wassers mit 30 CC. gesättigter Zinksulfatlösung zum Kochen gebracht, sodann etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd und aus einer Vollpipette ein bestimmtes Volum der Chamäleonlösung zugefügt, und zu dieser heissen Flüssigkeit die besagte Manganlösung langsam einfließen gelassen. Die Menge der Chamäleonlösung war so gewählt, dass nach dem Zusatz der Manganlösung die Flüssigkeit noch stark roth gefärbt war. Dieselbe wurde nun wieder bis

¹ Die hiezu zu verwendende Lösung muss ebenfalls mit Chamäleon bis zur bleibenden ganz schwachen Rosafärbung gekocht und nach der bald erfolgten Zersetzung des kleinen Chamäleonüberschusses durch Asbest filtrirt werden.

² Wendet man zur Darstellung der für die Mangan titirungen nöthigen Zinklösung eine bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigte Lösung des käuflichen Zinkvitriols an, so enthalten 30 CC. derselben gewiss mindestens 25 Grm. Zinksulfat gelöst.

zum Kochen erhitzt und sofort mit der Lösung der arsenigen Säure bis zum völligen Verschwinden der Rosafärbung zurücktitirt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

1 CC. Chamäleonlösung =	0·001509	Mangan.
	= 0·001501	„
	= 0·001503	„
	= 0·001504	„
	= 0·001505	„

Wie man sieht, stimmt der empirisch gefundene Mangantiter der Chamäleonlösung mit dem theoretischen nahezu überein, zeigt sich jedoch noch immer um ein Unbeträchtliches grösser.

Bei den weiteren, entsprechend modificirten Versuchen ergab sich, dass man die völlige Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und empirischen Chamäleontiter erreicht, wenn man den anfänglichen Zusatz von überschüssigem Zinkoxyd weglässt und erst unmittelbar vor dem Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure etwas Zinkoxyd hinzufügt.

Es lässt sich dies wohl darauf zurückführen, dass in völlig neutraler Lösung, wie dies bei anfänglichem Zusatz von überschüssigem Zinkoxyd der Fall ist, die Neigung des Manganoxyduls mit dem Mangansuperoxyd mitzufallen eine grössere ist, als in einer, wenn auch schwach sauren Lösung. In Übereinstimmung damit stehen die diesbezüglichen Erfahrungen Meineke's, welcher ebenfalls fand, dass ein grosser Überschuss von (aufgeschlammtem) Zinkoxyd die Resultate beeinflussen, nicht aber oder nur unbedeutend das Vorhandensein gefällten Eisenoxydes.

Die Resultate der in letzterer Weise vorgenommenen Titerstellungen waren folgende:

1 CC. Chamäleonlösung =	0·0014982	Mangan.
	= 0·0014976	„
	= 0·0014984	„
	= 0·0014978	„

demnach mit dem theoretischen Titer völlig übereinstimmend. Als wir jedoch unter diesen Bedingungen und bei gleichzeitigem Zusatz verschiedener Mengen von Eisenchloridlösung (um unter gleichen Umständen wie in der Praxis zu arbeiten) eine weitere Reihe von Titerbestimmungen vornahmen, beobachteten wir, dass

die Trennung des eisenoxydhaltigen Niederschlages von der Flüssigkeit nicht so rasch erfolgt, und infolge dessen die Zurücktitrirung des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure nicht so schnell auszuführen war, wie bei anfänglichem Zusatz von etwas überschüssigem Zinkoxyd. Infolge dessen ist für die praktische Ausführung der Manganbestimmung ersteres Verfahren zu empfehlen, und dabei der auf gleiche Weise empirisch gefundene Chamäleontiter in Rechnung zu bringen.

Wir haben nun weiters einige kleine Modificationen in dem Volhard'schen Verfahren angebracht. Die vom Verfasser vorgeschlagene Lösung der Probesubstanzen, die, wie schon Eingangs gesagt, mit dazu beitrug, dass sich die Volhard'sche Methode in der Praxis weniger, als man annehmen durfte, eingebürgert hat, haben wir ebenso wie andere aufgegeben. Volhard fällt schliesslich die eisenoxyd- und manganhaltende Lösung mit Zinkoxyd, füllt auf ein bestimmtes Volum und verwendet einen Theil der vom Niederschlage abfiltrirten, also eisenfreien Flüssigkeit zur Titrirung. Es ist jedoch zeitkürzender, wenn man von vornherein nur einen bestimmten Theil der Probelösung nimmt, mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd gerade bis zum Ausfallen des Eisenoxydes versetzt und sammt dem Eisenoxydniederschlag in die überschüssige Chamäleonlösung einfließen lässt, wodurch die Resultate in keiner Weise beeinträchtigt werden.

Die Bestimmung des Mangans in den speciell vorkommenden Fällen wird nun auf die folgende Weise ausgeführt. Von Ferromangan, Spiegeleisen, Roheisen werden 1—2 Grm. in Form von Bohrspähnen im Kölbchen durch Kochen mit Salzsäure gelöst, nach dem Erkalten und entsprechenden Verdünnen durch Papier filtrirt, und dann nach Zusatz einer mehr wie ausreichenden Menge von Kaliumchlorat gekocht, bis zum völligen Verschwinden des Chlorgeruches. Die Lösung muss nun alles Eisen als Eisenoxyd enthalten, wovon man sich aber jedenfalls durch eine Tüpfelprobe mit Ferridcyankaliumlösung zu überzeugen hat, ist aber auch auf diese Weise sicher frei von allen kohlenstoffhaltigen, Chamäleon reducirenden Substanzen.

Die Lösung wird nun auf ein bestimmtes Volum (in der Regel 200—300 CC.) gebracht, ein aliquoter Theil derselben abpipettirt, in einem Becherglas mit Natriumcarbonat bis zum Eintritt

der Farbenwandlung neutralisirt, und sodann mit einem kleinen Überschuss des aufgeschlämmten, präparirten Zinkoxydes versetzt. Inzwischen hat man in einem Kolben ein Volum von 200—300 CC. destillirten Wassers nebst circa 30 CC. der gesättigten Zinksulfatlösung zum Kochen gebracht und hierauf ein bestimmtes Volum Chamäleonlösung mittelst einer Vollpipette zugefügt. In diese nahezu kochend heisse Chamäleonlösung spült man nun den Inhalt des Becherglases hinein, bringt den Kolbeninhalt wieder zum Kochen und titirt nun mittelst der Lösung der arsenigen Säure den Überschuss des Chamäleons zurück.

Zieht man nun die der verbrauchten Menge arsenigen Säure äquivalente Menge Chamäleon von dem anfangs hinzugefügten Volum Chamäleonlösung ab, so ergibt der Rest multiplicirt mit dem Titer die Anzahl Milligramme Mangan in dem angewendeten Theil der Lösung. Hiebei ist der empirisch unter gleichen Umständen festgestellte Titer der Chamäleonlösung in Rechnung zu bringen. Will man den aus dem Eisentiter gerechneten theoretischen Titer verwenden, so wird die Probelösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, schliesslich mit Zinkoxyd das Eisenoxyd gerade herausgefällt, und die keinen nennenswerthen Zinkoxydüberschuss enthaltende Flüssigkeit in die heisse, mit Zinksulfat versetzte Chamäleonlösung hineingespült, zum Kochen gebracht, und nun nach Zusatz eines kleinen Quantum von Zinkoxyd mit arseniger Säure zurücktitirt, wobei allerdings die Titration aus dem oben angeführten Grunde etwas mehr Zeit erfordert.

Die Abweichung der beiden Titer ist jedoch, wie vorher ersichtlich gewesen, so gering, dass man nur bei hochprocentigen Ferromanganen oder Manganerzen überhaupt Differenzen in den Resultaten wahrnimmt. Bei Manganerzen, welche in der Regel mehr als 40% Mangan enthalten, nimmt man eine Einwage von etwa $\frac{1}{2}$ Grm. Nachdem diese Erze gewöhnlich durch Salzsäure nicht vollständig zersetzt werden, so wird der Rückstand hiebei für sich mit kohlensauren Natronkali aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze mit Salzsäure übersättigt, und nach vollständiger Auflösung des braunen Rückstandes mit der erst erhaltenen salzsauren Lösung vereinigt und wie vorher titirt. Es unterliegt keinem Anstand, auch direct das abgewogene Erz aufzuschliessen.

Zum Schlusse seien noch einige Erfahrungen über das von Meineke vorgeschlagene Verfahren der Manganbestimmung mitgetheilt. Dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass alle Operationen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen. Wir erhielten auch nach demselben völlige Übereinstimmung des theoretischen mit dem empirischen Chamäleontiter, soferne wir die Filtration der chamäleonhaltigen Flüssigkeiten, wie Meineke anfangs angegeben, über Asbest vornahmen. Bei Anwendung der jüngst von Meineke vorgeschlagenen Faltenfiltern ergaben sich für die technische Anwendung allerdings unwesentliche aber immerhin wahrnehmbare Abweichungen der Resultate. Das Filtriren der chamäleonhaltigen Flüssigkeit, Abmessen der Antimonchlorürlösung nebst dem entsprechenden Quantum Salzsäure, Hinzufügen des abfiltrirten Theils der Probelösung und Zurücktitrirung des Antimonchlorütrüberschusses mit Chamäleon erfordern aber immerhin mehr Zeit, als das nach unserem Verfahren nothwendige unmittelbare Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure. Auch ist im letzten Falle das Ende der Zurücktitrirung, die völlige Entfärbung, da sie allmählig erfolgt, viel bequemer zu erkennen, als der momentane Eintritt der Färbung beim Titriren der stark salzsauren Antimonchlorürlösung.
