

Über die oxydimetrische Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung

(I. Mitteilung)

Von

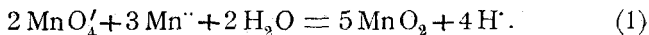
Josef Holluta und Josef Obrist

Aus dem Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische
Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

(Mit 1 Textfigur)

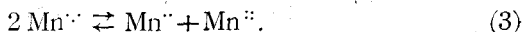
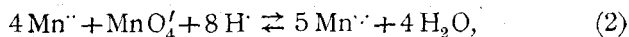
(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1920)

Die meisten oxydimetrischen Manganbestimmungsmethoden beruhen auf der Oxydation des zweiwertigen Mangans in schwach saurer, neutraler oder alkalischer Lösung zur vierwertigen Stufe. Wird Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel verwendet, so wird es hierbei zu vierwertigem Mangan reduziert. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung



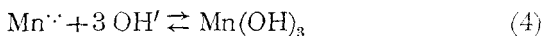
Es ist bekannt, daß dieser Reaktionsverlauf Störungen erfährt, die auf die komplizierten Folge- und Zwischenreaktionen zurückzuführen sind, welche bei Permanganatreduktionen auftreten.

Skrabal,¹ der die Vorgänge bei der Permanganatreduktion kinetisch untersucht hat, nimmt an, daß diese Reaktion in zwei Stufen verläuft:



¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 42 (1904), 1, 60; mit Preiss, Monatshefte für Chemie, 27 (1906), 503 und a. a. O.

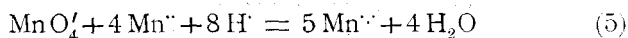
Das als Zwischenstufe auftretende dreiwertige Mn kann unter den herrschenden Versuchsbedingungen auch zum Teil nach der Gleichung



hydrolytisch gefällt werden, während das $\text{Mn}(\text{OH})_4$ bereits saure Eigenschaften zeigt und mit vorhandenem Mn^{3+} -Ion (Adsorptions-) Verbindungen eingeht. Diese beiden Umstände bedingen den Gehalt des gefällten hydratischen $\text{Mn}(\text{OH})_4$ -Niederschlages an niederen Manganoxiden und damit die Ungenauigkeit der Methoden, die auf den vollständigen Verlauf der Reaktion (1) beruhen. Bei der Methode von Volhard-Wolff und den in neuerer Zeit vorgeschlagenen Modifikationen der alten Guyard'schen Methode werden diese Fehlerquellen einerseits durch Zusatz von Zinkoxyd, beziehungsweise anderen basischen Oxyden, andererseits durch Verwendung von überschüssigem Permanganat mehr oder weniger vermieden.

Deiss¹ hat die Bedingungen, welche bei der Titration unter Zugrundelegung der Gleichung (1) einzuhalten sind, um richtige Werte zu bekommen, zusammengefaßt und eingehend besprochen. Er führt bereits an, daß die Anwesenheit von Anionen, welche mit dreiwertigem Mangan leicht komplexe Anionen zu bilden vermögen, unbedingt zu vermeiden ist. Sowohl die ältere Methode von Volhard-Wolff als auch die neueren Methoden zeigen nun eine für die Titration lästige Bildung des braunen $\text{Mn}(\text{OH})_4$ -Niederschlages. Letztere erfordern daneben noch, da mit überschüssigem Permanganat oxydiert wird, eine zweite gestellte Titerlösung zu dessen Rücktitration.

Auf Grund der Arbeiten Skrabal's läßt sich voraussehen, daß es bei Anwesenheit genügender Mengen leicht komplexbildender Anionen gelingen muß, das unbeständige Zwischenprodukt — das Manganiion — zu stabilisieren und die Permanganat-Manganosalzreaktion quantitativ nach der Gleichung



zu leiten.

¹ Chem. Ztg., 34 (1910), 237. — Zentralbl., 1910, I, 1292.

Eine solche Methode müßte, da sich lösliche komplexe Manganisalze als Endprodukte bilden, den besonderen Vorteil haben, daß die Titration bis zu Ende in klarer Lösung durchgeführt werden kann. In bezug auf Manganiionen leicht komplexbildend sind vor allem die Anionen der Oxalsäure, Phosphorsäure und Fluorwasserstoffsäure. Die erste wirkt auf Kaliumpermanganat reduzierend und kommt daher von vornherein nicht in Betracht. Ebenso bildet die Phosphorsäure in Lösung wenig beständige und stark gefärbte Manganisalze. Nur Fluorwasserstoffsäure bildet verhältnismäßig wenig gefärbte, auch in größerer Verdünnung, besonders in der Kälte hinreichend beständige Komplexsalze und ist daher für unsere Zwecke verwendbar.

E. Müller und P. Koppe¹ haben sich in neuerer Zeit mit der Chemie der Manganifluoride beschäftigt. Die frühere Literatur findet sich sowohl bei den letztgenannten als auch bei Skrabal mehrfach erwähnt. Müller und Koppe geben eine neue Methode zur Darstellung von Manganifluoriden, beziehungsweise ihrer Alkalidoppelsalze aus Manganosalz, Fluorwasserstoffsäure, Kaliumpermanganat und Alkalifluorid an. Erstere bilden sich unter diesen Umständen nach Gleichung (5). Die genannten Autoren versuchten auch auf Grund dieser Reaktion das Mangan titrimetrisch zu bestimmen. Sie kamen jedoch zu keiner abschließenden Entscheidung darüber, ob die Reaktion vollständig oder nur bis zu einem Gleichgewicht verläuft. Der Grund hierfür liegt darin, daß die gelblichrote Färbung des Manganifluorids die exakte Erkennung eines Überschusses von Kaliumpermanganat unmöglich macht. Diese Unsicherheit entspricht im allgemeinen 5⁰/₀ des Resultats. Müller und Koppe stellten auch den langsamen Verlauf der Reaktion in der Kälte fest und beobachteten eine gewisse Erhöhung der Geschwindigkeit bei Temperatursteigerung und mit wachsender Fluoranionenkonzentration. Neutralsalzzusatz ist nach den letztgenannten Autoren ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

F. I. Metzger und L. E. Marrs¹ beschreiben unabhängig von Müller und Koppe eine Methode, welche auf der Oxyda-

¹ Zeitschr. für anorg. Chemie, 68 (1910), 160.

² Journ. of Ind. and Engin. Chem., 3, 333. Zentralbl. 1911, II, 162.

tion des zweiwertigen Mangans durch Kaliumpermanganat in flußsaurer Lösung zu dreiwertigem beruht. Die Bestimmung, welche auch bei Gegenwart von Eisen richtige Resultate ergeben soll, wird bei Anwesenheit sehr großer Überschüsse von HF und H_2SO_4 in abgesprengten Flußsäureflaschen aus Ceresin durchgeführt.

Aus noch nicht abgeschlossenen kinetischen Untersuchungen über die Permanganatreduktion ist es uns bekannt, daß die Bildung von komplexen Manganisalzen aus Kaliumpermanganat und Manganosalz auch bei weniger leicht komplexbildenden Säuren vollständig und verhältnismäßig rasch verläuft, wenn größere Überschüsse an solchen Säureanionen vorhanden sind. Diese Tatsache konnte durch Beobachtung des Verschwindens der Absorptionsstreifen des Kaliumpermanganats in dem Reaktionsgemisch mit einem Taschenspektroskop festgestellt werden.

Auch in stark verdünnten Lösungen konnte dieses Mittel mit Erfolg angewendet werden. Es lag nahe, mit Hilfe des Spektroskops die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Reaktion (5) zu untersuchen und gleichzeitig ihre Brauchbarkeit als Grundlage für eine Manganitrationmethode zu überprüfen. Die in nicht zu konzentrierten Lösungen schwache Färbung des Manganifluorids ist für diese Anwendung günstig.

In der oxydimetrischen Analyse wurde das Spektroskop bereits mehrfach angewendet. Schon E. Brücke¹ hat das Spektroskop zum Nachweis von kleinen Permanganatüberschüssen in gefärbten Flüssigkeiten empfohlen. G. Krüss² schlägt die Anwendung der quantitativen Spektralanalyse zur Titerstellung des Kaliumpermanganats vor. In neuerer Zeit hat B. Brauner³ für Arsen und Tellur eine oxydimetrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet, bei welcher er den Endpunkt der Titration, beziehungsweise die Gegenwart des geringsten Überschusses an Kaliumpermanganat in der braunen kolloiden Lösung von Mangansuperoxydhydrat mittels eines

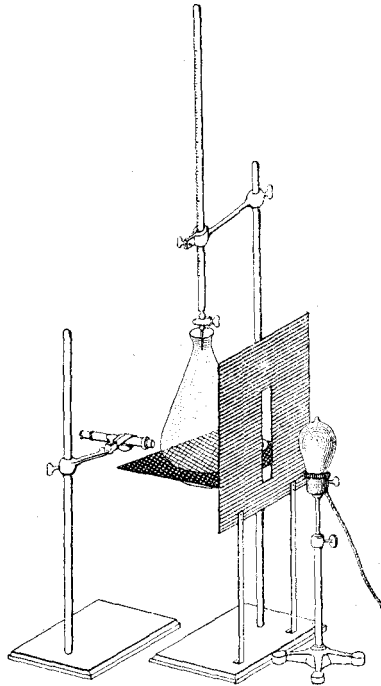
¹ Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Wien, 74, Heft 3. — Ref. Zeitschr. für analyt. Chemie, 16 (1877), 231.

² B. 18 (1885), 1580.

³ Zeitschr. für analyt. Chemie, 55 (1916), 225. Zentralbl. 1916, II, 280.

Taschenspektroskops bestimmt. Brauner empfiehlt eine Nernstlampe als Lichtquelle, während wir feststellen konnten, daß für unsere Zwecke eine mattierte 50-kerzige Metallfadenlampe vollkommen genügt.

Die Versuchsanordnung, deren wir uns bedienten, ist aus der Figur ersichtlich. Als Spektroskop verwendeten wir ein



gewöhnliches Browning'sches Taschenspektroskop. Die Titration erfolgte in Erlenmayerkolben von 850 bis 1000 cm^3 Inhalt. Es zeigte sich, daß die Gefäße wohl angegriffen wurden, das Glas aber blieb nach 50 bis 100 Titrationsen noch vollkommen klar und durchsichtig.

Bei den Versuchen, die wir zur Kontrolle der von Müller und Koppe¹ erhaltenen Resultate ohne Anwendung des Spektroskops durchführten, fanden wir in Übereinstimmung

¹ L. c.

mit den genannten Autoren, daß die Reaktion in der Kälte sehr langsam verläuft und in der Wärme nur bei größerem Flußsäurezusatz sich eine allerdings nicht wesentliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

Bei Versuchen, welche genau unter den von Metzger und Marrs¹ angegebenen Bedingungen, also in der Kälte bei hoher Flußsäurekonzentration und Gegenwart von viel Mineralsäure, angestellt wurden, ergab sich, daß auch unter diesen Bedingungen die von Müller und Koppe festgestellten Tatsachen Geltung haben. Auch hier läßt sich ein exakter Endpunkt nicht erkennen, besonders bei der Titration größerer Manganmengen stört die dunklere Färbung des Manganfluorids ziemlich stark. Die Resultate zeigen nahezu die gleiche Unsicherheit, wie sie die letztgenannten Autoren feststellen konnten. In dem kurzen Referat des Chemischen Zentralblattes (die Originalarbeit steht uns leider nicht zur Verfügung) ist, obwohl vollständige, Titrationsvorschriften wiedergegeben werden, von der störenden Wirkung der gelblichroten Farbe der bei der Titration entstehenden Manganisalzlösung überhaupt nichts erwähnt.

Außerdem konnten wir feststellen, daß beim Erwärmen auf über 80° gegen Ende der Titration Verfärbung und Ausfallen eines braunen Niederschlages eintrat, der selbst eine schätzungsweise Erkennung des Titrationsendpunktes unmöglich machte. Dieser Niederschlag, dessen Bildung aus komplexen Alkalimanganfluoriden man mehrfach erwähnt findet,² dürfte ein hydratisches Fluorid des dreiwertigen Mangans sein, wie solche Cristensen³ beschreibt. Wir gedenken, dessen Bildungsweise und Zusammensetzung noch des Näheren zu studieren. Auf dieses Auftreten des Niederschlages, das sich bei Müller und Koppe nicht erwähnt findet, kommen wir später eingehender zurück.

Zu den weiteren Versuchen wurden die in nachstehender Tabelle angegebenen Lösungen benützt. Ihre Titer wurden

¹ L. c.

² Niclès, *Compt. rend.*, 67 (1886), 448. — Skrabal und Preiss, *Monatshefte für Chemie*, 27 (1906), 513.

³ L. c.

gravimetrisch durch Wägung des Mangans als Mangansulfat und Manganpyrophosphat sowie titrimetrisch nach Volhard und nach der Methode von Donath-Schoeffel bestimmt. Besonders die nach der letzteren Methode erhaltenen Werte zeigen eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den gravimetrischen Werten. Zur Herstellung der Lösungen wurden chemisch reine umkrystallisierte Präparate verwendet.

Tabelle I.

	1 cm ³ MnSO ₄ -Lösung enthält Gramm Mn		
	gravimetrisch als MnSO ₄	maßanalytisch	
		nach Volhard	nach Schöffel- Donath
MnSO ₄ I	0·003268	0·003239	0·003264
MnSO ₄ II	0·005604	0·005585	0·005600
MnSO ₄ III	0·004112	0·004092	0·004108
¹ / ₁₀ -norm. KMnO ₄ I . .	Normalfaktor: 0·10078		
¹ / ₁₀ -norm. KMnO ₄ II .	>	0·10007	
HF chemisch rein . . .	50 ⁰ / ₁₀		

Es handelte sich zunächst darum, festzustellen, unter welchen Bedingungen die Reaktion (5) quantitativ verläuft. Die in Tabelle II angegebenen Versuche wurden in flußsaurer Lösung ohne Gegenwart von Neutralsalz unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt.

Es zeigt sich also, daß die Reaktion in konzentrierter Lösung quantitativ verläuft (Versuche 1, 2, 3). Gegen Ende verläuft die Reaktion äußerst langsam, ihr Fortgang konnte nur soweit verfolgt werden, als es die milchige Trübung von Kieselsäure gestattete, die infolge der lösenden Wirkung der Flußsäure auf das Glas nach längerer Zeit auftrat. Der schädliche Einfluß dieser nicht zu vermeidenden Trübung spricht gegen die weitere Fortführung der Versuche in konzentrierteren Lösungen.

Tabelle II.

Versuch Nr.	MnSO ₄ -Lösung verwendet		H ₂ O cm ³	HF cm ³	Reaktions-		Kubikzentimeter ¹ / ₁₀ -norm. KMnO ₄ -Lösung	
	Nr.	cm ³			temperatur	dauer	be-rechnet	ver-braucht
1	I	10	100	2	17·5°	49 ^m	7·40	7·43
2	I	25	100	5	18·5	30	18·50	18·46
3	I	25	100	5	19·0	30	18·50	18·50
4	I	25	200	5	19·0	40	18·50	18·35
5	I	25	300	5	18·5	46	18·50	18·25
6	I	25	200	10	18·4	20	18·50	18·37
7	II	25	200	10	19·0	35	31·92	31·81
8	I	25	300	10	19·0	40	18·50	18·41
9	II	25	300	10	19·0	45	31·92	31·77
10	I	25	200	5	60·0	30	18·50	18·10
11	I	25	200	5	80·0	25	18·50	18·02
12	I	25	300	5	54·0	30	18·50	18·13
13	I	25	300	5	85·0	10	18·50	18·00

In verdünnteren Lösungen ergeben sich bei geringerem Flußsäuregehalt niedrigere Werte, die jedoch alle der Theorie sehr nahe kommen. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktion bei geringeren Flußsäurekonzentrationen gegen Ende langsamer verläuft. Die bei höheren Temperaturen erhaltenen Resultate sind die niedrigsten, denn die Reaktion läßt sich nicht bis zu Ende verfolgen, da die bereits eingangs erwähnte Zersetzung des komplexen Manganisalzes eintritt. Der braune Niederschlag im Vereine mit der Verfärbung und der in der Hitze stärker auftretenden Kieselsäureausscheidung aus dem Glas macht die Flüssigkeit undurchsichtig.

Im folgenden geben wir zwei Beispiele an, aus denen die Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktion und deren Unterschied bei gewöhnlicher und höherer Temperatur ersichtlich sind.

Versuch 14.

25 cm^3 $MnSO_4$ -Lösung II, 300 cm^3 H_2O , 10 cm^3 HF,
 $t = 19^\circ$.

Bis 29·5 cm^3 zehntelnorm. $KMnO_4$ sind die zugefügten Mengen stets fast momentan verschwunden. Dann bleiben die Absorptionsstreifen von je 3 Tropfen $KMnO_4$ die nachstehend angeführte Zeit in Minuten bestehen:

0·25	0·5	0·5	0·5	0·5	0·75	0·75	0·75	1·0
1·25	1·25	1·75	2·5	3·0	4·0	5·0	8·0	10·0

Die Reaktion wurde nach 74 Minuten abgebrochen, da die Trübung eine weitere Beobachtung nicht einwandfrei gestattete.

Theoretischer Verbrauch an $KMnO_4$ -Lösung II.... 31·92 cm^3 .
 Tatsächlich verbraucht..... 31·70

Versuch 15.

25 cm^3 $MnSO_4$ -Lösung I, 200 cm^3 H_2O , 5 cm^3 HF, $t = 80^\circ$.

Bis 17·3 cm^3 zehntelnorm. $KMnO_4$ -Lösung I sind die zugefügten Mengen stets sofort verschwunden. Sodann bleiben die Absorptionsstreifen sichtbar:

Von 6 Tropfen.....	0·5 Minuten.
> 6 >	1·0 >
> 6 >	10·0 >
> 3 >	10·0 >

Da stärkere Ausscheidung des krystallinischen Niederschlages eintrat und die Flüssigkeit rasch dunkelbraun und nach kurzer Zeit vollkommen undurchsichtig wurde, mußte der Versuch abgebrochen werden.

Theoretischer Verbrauch an $KMnO_4$ -Lösung I.... 18·50 cm^3 .
 Tatsächlich verbraucht..... 18·02

Wie aus den Versuchen 14 und 15 zu ersehen ist, verläuft die Reaktion anfangs fast momentan. Ist der größte Teil der theoretisch erforderlichen Permanganatmenge reduziert, so schreitet die Reaktion weiter nur äußerst träge vor. Dieser langsame Verlauf zu Ende der Reaktion kann, wie ersichtlich, durch Erwärmung nicht wesentlich beschleunigt werden.

Durch die in Tabelle 2 angegebenen Versuche ist der quantitative Verlauf der Reaktion und hiermit ihre Verwendbarkeit zur titrimetrischen Manganbestimmung erwiesen. Da die Reaktion eine Ionenreaktion ist, so war zu vermuten, daß

durch Erhöhung der Fluorionenkonzentration bei nicht zu hoher Wasserstoffionenkonzentration, also durch Zusatz eines Fluorids und geringerer Mengen einer Mineralsäure die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden wird und die KMnO_4 -Verbrauche sich dem theoretischen Werte nähern werden. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt nachstehender Versuch.

Versuch 16.

25 cm^3 MnSO_4 -Lösung I, 300 cm^3 H_2O , 10 cm^3 3-norm. H_2SO_4 , 5 g NH_4F , $t = 18.5^\circ$, Versuchsdauer 20 Minuten.

Theoretischer Verbrauch an KMnO_4 -Lösung I. 18.50 cm^3 .

Tatsächlich verbraucht 18.47

Zu den folgenden Versuchen verwendeten wir Ammonfluorid (Merck, pro analysi) und überzeugten uns zunächst, ob dasselbe unter den herrschenden Bedingungen nicht Kaliumpermanganat verbraucht. Eine Lösung von 5 g NH_4F in 300 cm^3 H_2O , der 20 cm^3 3-norm. H_2SO_4 zugesetzt waren, gab beim Zusatz von 2 Tropfen KMnO_4 ein deutliches Absorptionsspektrum, welches über 30 Minuten in unveränderter Stärke bestehen blieb.

Tabelle 3 enthält Versuche mit Ammonfluorid unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Bei geringer Fluoranionenkonzentration erreichen die gefundenen Werte den theoretischen nicht. Die Reaktion geht in diesem Falle gegen Ende äußerst träge vor sich, die Absorptionsbanden von 3 Tropfen Permanganat bleiben über 15 Minuten deutlich zu sehen. Bei zunehmender Fluoranionenkonzentration nähern sich die Werte den theoretischen. Bei größeren Fluoranionengehalten und geringen Wasserstoffionenkonzentrationen erreichen die gefundenen Werte den theoretischen Wert. Das Ende der Reaktion wird rascher erreicht als bei den Flußsäureversuchen, Titrationen in der Wärme ergeben bei größeren Wasserstoffionenkonzentrationen zu hohe Werte.

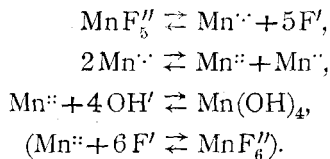
Auch hier tritt in der Wärme der braune, krystallinische Niederschlag störend auf und fällt bei überschüssig zugegebenem KMnO_4 flockiges Mangandioxyhydrat.

Tabelle III.

Versuch Nr.	MnSO ₄ -Lösung		Kubikzentimeter H ₂ O	Kubikzentimeter 1·5-norm. H ₂ SO ₄	Gramm NH ₃ F	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer	Verbrauch an Kubikzentimeter 1/10-norm. KMnO ₄ -Lösung	
	Nr.	cm ³						theoretisch	gefunden
17	II	25	300	20	2·5	18·5°	54 ^m	31·92	27·90
18	II	25	200	20	2·5	18·5	70	31·92	30·48
19	II	25	300	20	5·0	18·5	20	31·92	31·77
20	II	25	200	20	5·0	18·5	25	31·92	31·82
21	III	25	300	10	5·0	18·5	20	23·42	23·30
22	II	25	300	5	5·0	18·0	35	31·92	31·90
23	II	25	300	10	5·0	35·0	20	31·92	31·92
24	II	25	300	20	5·0	60·0	30	31·92	31·98
25	II	25	300	10	10	35·0	20	31·92	31·98
26	II	25	300	20	10	35·0	40	31·92	32·50

Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in folgendem.

Erwärmung und höhere Wasserstoffionenkonzentration fördern die Dissoziation des MnF₅^{''}-Komplexes. Manganion ist in Lösung nicht beständig und zerfällt in zwei- und vierwertiges Mangan. Das Mn^{''}-Ion vermag natürlich weiteres Permanganat zu reduzieren. Das Mn^{''}-Ion fällt als äußerst schwache Base zum größten Teil hydrolytisch aus, zum geringen Teil vermag es bei der vorherrschenden großen Fluoranionenkonzentration (Versuche 25, 26) ein komplexes Ion MnF₆^{''} zu bilden. Komplexe Alkalisalze dieses Ions sind bekannt. Für diesen Fall gilt das Schema:



Die eingeklammerte Reaktion verläuft, wie erwähnt, nur zum sehr geringen Teil und bei hohen F'-Konzentrationen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, geht aus der Farbenänderung

der Lösung hervor, die immer gelber wird und schließlich nach einiger Zeit eine braungelbe Farbe annimmt. Die gleiche Erscheinung konnten Skrabal und Preiß¹ bei der Selbstzersetzung des Kaliumpermanganats in sehr stark schwefelsaurer Lösung feststellen. Die weitere freiwillige Zersetzung erfolgt sowohl bei den letztgenannten Autoren als auch in unserem Falle nur sehr langsam. Erwähnt sei noch, daß auch bei längerem Stehenlassen unserer nach beendeter Titration erhaltener Manganifluoridlösungen die oberwähnte Zersetzung eintrat und je nach den Versuchsbedingungen zum Teil neben MnO_2 -Hydrat auch in der Kälte das braune kristallinische Fluorid ausfiel. Die gelbe Lösung verbrauchte neuerlich Kaliumpermanganat, ein Beweis dafür, daß Manganionen bei der Zersetzung entstanden sein mußten.

Eine hydrolytische Fällung von Manganhydroxyd ist bei einigermaßen nennenswerten Wasserstoffionenkonzentrationen und höheren Fluoranionengehalten nicht anzunehmen. Unter diesen Bedingungen fällt hydratisches Ammonmanganifluorid, wie erwähnt, kristallinisch aus. Die nähere Aufklärung seiner Zusammensetzung und Bildungsweise bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Ohne Zusatz von Mineralsäure verläuft bereits in der Kälte die Reaktion (1) auch bei verhältnismäßig hohen F^- -Ionenkonzentrationen vorwiegend und daneben in geringem Maße die MnF_3^{II} -Bildung und die übrigen Reaktionen des obigen Schemas.

Aus dem bisher Mitgeteilten ergibt sich, daß bei einer Titration des Mangans in flußsaurer Lösung folgende Bedingungen einzuhalten sind:

- a) ein großer Überschuß an Fluorionen,
- b) geringe Wasserstoffionenkonzentration,
- c) Temperaturen unter 35° ,
- d) genügende Verdünnung, um die glaslösende Wirkung der Flußsäure zu vermeiden und um eine genügend starke Flüssigkeitsschichte zur Beobachtung des Absorptionsspektrums zu erhalten. Absorbierende Schichten von 10 bis 15 *cm* Stärke

¹ L. c., p. 325 und auch 517 ff.

genügen, um den geringsten Überschuß von Kaliumpermanganat zu erkennen.

Wie durch zahlreiche Versuche nachgewiesen werden konnte, stört die Anwesenheit von Chlor- und Salpetersäureanionen den normalen Verlauf der Reaktion nicht. Die Titration läßt sich daher ebenso gut wie in schwefelsaurer auch in chlorwasserstoff- oder salpetersaurer Lösung ausführen. Daß NO_3^- -Ionen den normalen Verlauf der Reaktion nicht stören, erwähnen auch bereits Metzger und Marrs.¹

Für die Durchführung der Titration ergibt sich daher folgende Vorschrift:

Man verdünnt die neutrale oder schwach saure Mangano-salzlösung, welche nicht mehr als 0.2 g Mn enthalten soll, in einem Erlenmayerkolben von 850 bis 1000 cm^3 Inhalt auf 300 cm^3 , fügt 5 bis 10 cm^3 H_2SO_4 (1:7) und hernach 5 g NH_4F hinzu und titriert mit einer zehntelnormalen Permanganatlösung in der Kälte unter Einhaltung einer Versuchsanordnung wie in der Figur. Die Hauptmenge des Permanganats verschwindet fast momentan und erst gegen Ende der Reaktion, bei großen Manganmengen bereits, wenn zwei Drittel der zur Oxydation erforderlichen Permanganatmenge eingelassen sind, beginnt sich die Flüssigkeit gelblichrot zu färben. Nun erst wird das Spektroskop zur Beobachtung der Absorptionsstreifen des überschüssigen Permanganats herangezogen. In dem Maße wie die zugelassene Menge Permanganat immer langsamer beim Umschütteln verschwindet, gibt man immer kleinere Mengen und gegen Ende nur tropfenweise zu. Wenn die Absorptionsstreifen eines Tropfens länger als 5 Minuten bestehen bleiben, ist die Titration beendet.

Von den bei größeren Konzentrationen von Kaliumpermanganat gut sichtbaren fünf Absorptionsstreifen im Gelb und Grün des Spektrums werden bei der Titration hauptsächlich die beiden stärksten, der zweite und dritte Streifen (bei den Wellenlängen 547.3 und 525.6 $\mu\mu$) beobachtet. Diese sind noch bei Konzentrationen deutlich sichtbar, bei welchen mit freiem Auge kaum eine Rosafärbung zu merken ist.

¹ l. c.

In der folgenden Tabelle IV haben wir Resultate von Titrationen zusammengestellt, welche nach der oben gegebenen Vorschrift durchgeführt wurden und mit den gravimetrisch erhaltenen Werten verglichen. In Rubrik 5 sind die Werte aus dem Titer der Kaliumpermanganatlösung berechnet, den man erhält, wenn die Lösung nach der Fluoridmethode gestellt wird.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Gramm $MnSO_4$				
	gravi- metrisch	titri- metrisch	Differenz gegen den gravimetri- schen Wert	titrimetrisch. Titerlösung, gestellt nach der Fluorid- methode	Differenz gegen den gravimetri- schen Wert
1	2	3	4	5	6
27	0·02802	0·02800	-0·00002	0·02803	+0·00001
28	0·05604	0·05595	-0·00009	0·05608	+0·00004
29	0·11208	0·11157	-0·00051	0·11191	-0·00017
30	0·14010	0·13977	-0·00033	0·14010	0·0
31	0·16812	0·16762	-0·00050	0·16803	-0·00009

Die Werte in Rubrik 3 sind aus dem jodometrischen Titer der Permanganatlösung gerechnet, die bei der Stellung der letzteren verwendete Natriumthiosulfatlösung war auf reines Jod gestellt.

Die in Rubrik 3 angeführten Werte sind alle etwas zu niedrig, was auf den langsamen Verlauf des letzten Endes der Reaktion zurückzuführen ist, der sich nicht weiter beschleunigen läßt. Die Fehler erreichen im höchsten Falle den Betrag von 0·3% und verschwinden fast vollständig, wenn man auf die nach unserer Methode erhaltenen Titer der Permanganatlösung bezieht. Die Dauer einer Titration betrug höchstens 20 Minuten, wobei die vorgeschriebene Wartezeit von 5 Minuten einbezogen ist.

Gibt man nach beendeter Titration einige Tropfen Überschuß an Permanganat zu, so verbleibt diese Menge mehrere

Stunden lang unzersetzt in der Flüssigkeit. Dies ist ein Zeichen, daß die Reaktion tatsächlich zu Ende verlaufen ist. Erst bis nach einiger Zeit Zersetzung des Komplexsalzes eintritt, wird wieder Permanganat verbraucht. Diese Erscheinung wurde im Vorstehenden bereits öfter erwähnt und aufgeklärt.

Die letzte Tabelle V enthält Versuche, welche bei Gegenwart von Ferrisalzen durchgeführt wurden. Die ferrichlorid- und manganosulfathaltige Lösung wurde auf 300 cm^3 verdünnt und weiter nach der angegebenen Vorschrift titriert.

Die erhaltenen Werte zeigen eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen. Die Lösung ist selbst bei Anwesenheit von großen Mengen Eisen infolge der Gegenwart des Fluoridüberschusses vollkommen farblos.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

Es wurde nachgewiesen, daß bei der Reaktion



bei Anwesenheit eines Überschusses von Fluoridionen die Bildung eines komplexen Anions MnF_6^{3-} quantitativ erfolgt. Diese Tatsache wurde als Grundlage für eine oxydimetrische Bestimmungsmethode des Mangans verwendet, bei welcher der geringste Überschuß von Kaliumpermanganat in der gegen Ende der Reaktion gelblichrot gefärbten Flüssigkeit mittels eines kleinen Taschenspektroskops erkannt wird. Bei der Durchführung dieser Methode sind folgende Bedingungen einzuhalten:

- a) Überschuß an Fluoridionen,
- b) geringe Wasserstoffionenkonzentration,
- c) niedere Temperatur,
- d) größere Verdünnung.

Selbst die Gegenwart großer Mengen Ferriionen und die Anwesenheit von Cl^- - und NO_3^- -Ionen stören den quantitativen Verlauf der Reaktion nicht.

Die Methode hat den Vorteil, daß keine Niederschläge im Verlauf derselben auftreten und daß mit derselben auch größere Manganmengen titriert werden können. Ist der Titer der Permanganatlösung nach der Fluoridmethode gestellt, so erhält man bei den Titrationen Resultate von der gleichen Genauigkeit, wie die der genauesten bisher bekannten Titrationsmethoden.

Tabelle V.

Versuch Nr.	Reaktionsdauer	Gramm Fe	Gramm Mn				
			gravimetrisch	titrimetrisch, K ₂ MnO ₄ gestellt auf			Differenz gegen den gravimetrischen Wert
				Na ₂ S ₂ O ₃	Differenz gegen den gravimetrischen Wert	Mn in HF-Lösung	
1	2	3	4	5	6	7	8
32	15m	0.02124	0.06168	0.06135	-0.00033	0.06146	-0.00022
33	8	0.02124	0.06168	0.06152	-0.00016	0.06164	-0.00004
34	15	0.10620	0.06168	0.06152	-0.00016	0.06164	-0.00004
35	15	0.10620	0.06168	0.06148	-0.00020	0.06159	-0.00009
36	12	0.21240	0.06168	0.06166	-0.00002	0.06177	+0.00009
37	15	0.21240	0.06168	0.06166	-0.00002	0.06177	+0.00009
38	20	0.42480	0.06168	0.06152	-0.00016	0.06164	-0.00004
39	9	0.42480	0.06168	0.06161	-0.00007	0.06172	+0.00004

Im Laufe der Untersuchung wurde darauf hingewiesen, daß als Zersetzungsprodukt des $\text{MnF}_5^{//}$ -Ions unter gewissen Bedingungen ein fester krystallinischer Körper ausfällt, dessen Zusammensetzung und Bildungsweise wir des Näheren zu studieren gedenken.

Wir behalten uns vor, auf oberwähnter Grundlage eine maßanalytische Trennungsmethode des Mangans von anderen Metallen in Erzen und Hüttenprodukten auszuarbeiten.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Karl Frenzel, für das fördernde Interesse, das er unserer Arbeit stets entgegengebracht hat, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.