

Einundzwanzigstes Kapitel.

Braunstein.

Die insbesondere zu praktischen Zwecken dienlichste Methode zur Bestimmung des Manganhyperoxyds ist bereits im ersten Theile S. 179 beschrieben worden.

Die durch einen längeren Gebrauch der Methode bewährten Maassregeln sind die folgenden.

Es kommt sehr darauf an, dass das schwefelsaure Eisenoxyd-Ammoniak die genau richtige Stärke habe. Man prüft dies durch Vergleichen des Titres mit reinem Eisen oder reiner Kleesäure.

$\frac{1}{7}$ oder 0,143 Grm. metallisches Eisen in destillirter verdünnter Schwefelsäure gelöst muss ebensoviel Chamäleon verbrauchen, als 1 Grm. des Eisendoppelsalzes. Wenn zur Bereitung dieses Salzes nicht ganz reine Materialien angewendet wurden und Bittererde oder Kali darin enthalten ist, so ist es zu schwach. Da es unveränderlich ist, so kann man es demnach gebrauchen, wenn man eine entsprechend grössere Menge anwendet. Wäre z. B. 0,143 Eisen = 25 CC. Chamäleon und 1 Grm. Doppelsalz nur = 24,6 CC., so müsste man statt 7 Grm. des Doppelsalzes $\frac{7 \cdot 25}{24,6}$ oder 7,113 Grm. abwägen, weil $7,113 \times 24,6$ ebenso viel ist als 7. 25. Als Titre gilt dann die vom metallischen Eisen abgeleitete Zahl, oder wenn man von dem Doppelsalze statt 1 Grm. $\frac{1 \cdot 25}{24,6} = 1,016$ Grm. abwägt. Diese Vorsichtsmaassregel gilt natürlich nur für ein in seiner Zusammensetzung nicht ganz richtiges Salz.

Da die Kleesäure sehr leicht ganz rein darzustellen ist, so kann man auch den Titre nach abgewogener Kleesäure nehmen.

392 Eisendoppelsalz ist = 63 Kleesäure, folglich ist 1 Grm. Eisendoppelsalz = $\frac{63}{392} = 0,1607$ Grm. Kleesäure. Wägt man also diese Zahl oder 0,161 Grm. Kleesäure ab, so giebt auch diese den Titre für 1 Grm. reines Eisendoppelsalz.

Die Analyse mit Eisensalz hat dadurch einen grossen Vorzug, dass man sogleich starke Salzsäure anwenden kann, wodurch das Eisenoxyd in Lösung übergeht. Bei der im ersten Theile beschriebenen Analyse mit Normalkleesäure löst sich das Eisenoxyd nicht auf und trübt durch seine Farbe das Auftreten der Chamäleonreaction. Es ist deshalb dabei in vielen Fällen, insbesondere bei schwachen Braunsteinsorten, eine Filtration nöthig.

Durch Anwendung trockner krystallisirter Kleesäure kann man die

Braunsteinanalyse auch damit sehr scharf ausführen. Man muss die Menge des Braunsteins so abwägen, dass 1 Grm. Kleesäure 100 Proc. Manganhyperoxyd vorstellt. Nach den Atomgewichten von 43,57 für MnO_2 und 63 für krystallisirte Kleesäure kommt auf 1 Grm. Kleesäure $\frac{43,57 \cdot 1}{63}$

= 0,691 Grm. Braunstein.

Wägt man also 0,691 Grm. Braunstein ab, so sind 0,7 Grm. Kleesäure = 70 Proc. Manganhyperoxyd. Da die Menge des Braunsteins etwas sehr klein ist, so kann man auch von beiden Körpern die doppelte oder dreifache Menge nehmen und das Resultat dann mit 2 oder 3 dividiren. Die Resultate sind übereinstimmend. So wurden nach der Eisenanalyse auf 1,111 Grm. Braunstein und 8 Grm. Eisensalz rückwärts 25 CC. Chamäleon gebraucht, von welchen 68,8 CC. = 1 Grm. Doppelsalz oder = 0,161 Grm. Kleesäure waren.

Diese 25 CC. Chamäleon sind = $\frac{25}{68,8}$ 0,363 Grm. Eisensalz, diese von 8 abgezogen lassen 7,637 Grm. Eisensalz = 76,37 Proc. MnO_2 .

Nach der Kleesäureanalyse wurden 0,691 Grm. Braunstein mit 0,8 Grm. Kleesäure und Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt und dagegen 17,6 CC. Chamäleon gebraucht. Da 0,1 Grm. Kleesäure = 42,7 CC. Chamäleon ist, so sind 17,6 CC. = 0,0412 Grm. Kleesäure; und diese von 0,8 Grm. abgezogen lassen 0,7588 = 75,88 Proc. MnO_2 . Die Differenz gegen die obige Analyse beträgt 0,49 Grm. oder beinahe $\frac{1}{2}$ Proc.

Die Analyse mit Eisendoppelsalz geht rascher.

Wenn es darauf ankommt, noch einige Bestandtheile des Braunsteins zu ermitteln, so kann man sich folgender Methoden bedienen.

1) Eisenoxydgehalt.

Man löst eine gewogene Menge Braunstein, 1 bis 2 Grm., mit starker reiner Salzsäure in der Wärme auf, indem man das Chlorgas entweichen lässt. Die Flüssigkeit muss jede grünliche Farbe verloren und die gelbe des Eisenchlorids angenommen haben. Man reducirt die Flüssigkeit, auch ohne Filtration, mit Zink und bestimmt das Eisen in bekannter Art mit Chamäleon.

2) Kohlensaurer Kalk.

Man zieht mit Salpetersäure unter Erwärmen aus, fällt das Eisenoxyd, von dem eine sehr kleine Menge gelöst wird, mit Ammoniak, dann den Kalk mit kleeaurem Ammoniak. Eine Filtration ist hier nicht erforderlich, da das Eisenoxyd bei der nachherigen Bestimmung der Kleesäure durch Chamäleon nicht wirkt. Nach dem Absetzen des kleeauren Kalkes in der Wärme süsst man einige Male durch Abgiessen aus, bis alles gelöste Kleesäuresalz entfernt ist, und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon. Bd. I, S. 186.

Wenn man den Titre des Chamäleon mit Eisendoppelsalz genommen hat, so sind noch die Coefficienten nachzutragen. Es ist

$$\text{Eisendoppelsalz} \times 0,07143 = \text{Kalk,}$$

$$,, \quad \times 0,12755 = \text{kohlensaurer Kalk.}$$

Die Bestimmung des Braunsteinwerthes geschieht immer nach dem imaginären Gehalte an reinem Hyperoxyd, während doch von diesem selten in den käuflichen Braunsteinen enthalten ist. Einen hundert-procentischen Braunstein habe ich weder gesehen noch darstellen können. Die schönsten krystallisirten Pyrolusite von Giessen gaben Fresenius und Will nur höchstens 96,8 Proc. Manganhyperoxyd.

Reines Manganchlorür mit unterchlorigsaurem Natron bis zur Bildung von Uebermangansäure behandelt gab ein schwarzes Pulver, welches allgemein als Manganhyperoxyd angesehen wird.

1,111 Grm. davon bis 120° C. erhitzt, wurden mit 10,5 Grm. Eisendoppelsalz behandelt, und auf den Rest noch so viel Chamäleon verbraucht, dass dieses = 2,564 Grm. Eisensalz war. Der Gehalt an MnO₂ ist also nur 10,5 — 2,564 = 7,936 Grm. Eisensalz = 79,36 Proc. MnO₂.

Es ist demnach dies Pulver nur ein Hydrat des Hyperoxydes, welches jedoch mit keinem der bekannten stimmt. Es wurde deshalb mit unterchlorigsaurem Natron ein neues Präparat dargestellt. Von diesem wurden 7,81 Grm. lufttrocken abgewogen und dann ferner erhitzt. Dies Pulver verlor bei

180° C.	0,116 Grm.
240	0,160
300	0,240

Durch ferneres Erhitzen, wozu das Thermometer nicht mehr anzuwenden war

0,260
0,340
0,410
0,460
0,470
0,470 = 6,017 Proc. Wasser.

Dies Präparat war also das von Rammelsberg beschriebene drittelgewässerte Manganhyperoxyd (3 MnO₂ = HO), welches 6,38 bis 6,24 Proc. enthält. Von diesem Pulver wurde 1 Grm. mit 20 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure zersetzt und nachher dagegen 15,8 CC. Chamäleon gebraucht (Titre 85 CC. Chamäleon = 10 CC. Normalkleesäure). Obige

15,8 CC. Chamäleon sind also = $\frac{15,8 \cdot 10}{85} = 1,858$ CC. Normalkleesäure und diese von 20 CC. abgezogen lassen 18,142 CC. Normalkleesäure.

Eine Wiederholung desselben Versuches gab 18,177 CC. Normalkleesäure, im Mittel 18,159 CC. Diese mit 0,008 multiplicirt gaben 0,145272 Grm. = 14,527 Proc. freien Sauerstoff.

$\frac{1}{2}$ Grm. des Hyperoxydes mit Salzsäure zur Trockne gebracht, in destillirtem Wasser gelöst, zu 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. mit Zehent-Silberlösung gemessen, erforderten 23,8 CC. Zehent-Silberlösung, im Ganzen also fünfmal soviel oder 119 CC., und diese mit 0,002757 multiplicirt gaben 0,328 Grm. Manganmetall, also in einem ganzen Gramme

Hyperoxyd 0,656 Grm. = 65,6 Proc. Manganmetall. Diese 65,6 Proc. Manganmetall nehmen zu Manganoxydul 19 Proc. Sauerstoff auf. Das Pulver bestand also aus Manganmetall 65,6	
zu Oxydul gebundenem Sauerstoff	19
freiem Sauerstoff	14,527
Zusammen	99,127

statt 100 Proc.

Ich hatte die Absicht, ein reines Manganhyperoxyd als Ausgangspunkt zur Mangananalyse vorzuschlagen, indem man alsdann von dem nur sehr unsicher bekannten Atomgewicht des Mangans für diese Arbeit befreit gewesen wäre. Es zeigte sich jedoch, dass es fast ganz unmöglich ist, ein richtiges Manganhyperoxyd darzustellen, indem es einerseits Wasser zurückbehalten kann, andererseits schon einen Theil seines Sauerstoffs verloren haben konnte. Wenigstens giebt es keine Methode, diesen Stoff leicht und zuverlässig darstellen zu können.

Um zu bestimmen, ob ein Hyperoxyd gleiche Mengen freien und gebundenen Sauerstoffs enthält, darf das Atomgewicht des Metalles eigentlich gar nicht mitspielen; dazu giebt es ein sehr schönes Mittel, wobei Hyperoxyd weder absolut trocken noch überhaupt gewogen zu werden braucht.

Wenn man ein Hyperoxyd von der Formel RO_2 mit Salzsäure destillirt, so geht 1 Atom Chlor über und 1 Atom bleibt bei dem Metalle zurück.

Man leite das übergehende Chlor in Jodkalium und messe das ausgeschiedene Jod mit zehent-unterschwefligsaurem Natron.

Das Pflagma im Kölbchen giesst man in eine Porzellanschale aus, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor mit Zehent-Silberlösung und chromsaurem Kali. Beide Mengen Flüssigkeiten müssen einander vollkommen gleich sein. In jedem Falle geben sie genau das Verhältniss des freien und gebundenen Sauerstoffs an.

Wir müssen also bei der Braunsteinanalyse wieder auf einen bekannten, leicht darzustellenden Körper zurückgehen.

Die Manganoxyde sind bekanntlich folgende:

- 1) Manganoxydul . . $MnO = 35,57.$
- 1) Manganoxyd . . . $Mn_2O_3 = 79,14.$
- 3) Manganoxydoxydul $Mn_3O_4 = 114,71.$
- 5) Manganhyperoxyd . $MnO_2 = 43,57.$

Da bei der Behandlung der drei letzten Oxyde durch Eisenoxydsalze immer das Manganoxydul entsteht, so müssen diese je nach ihrem freien Sauerstoffgehalt verschiedene Mengen Eisendoppelsalz oxydiren können. Freien Sauerstoff in Manganoxyden nannten wir denjenigen, der mit Salzsäure in Chlor übergeführt werden kann oder, was dasselbe ist, der mehr als eine gleiche Anzahl Atome Manganmetall in einer Verbindung enthält. Man sieht, dass die drei letzten obiger Oxyde auf 1 Atom

ganz gleichviel Eisensalz oxydiren können, indem in jeder Verbindung ein Atom Sauerstoff mehr als Mangan enthalten ist, nur ist dies beim Hyperoxyd mit 43,57 Theilen, bei dem Oxyd-Oxydul mit 114,71 Theilen der Fall. Um aus dem verbrauchten Eisensalz die Zusammensetzung des Oxydes berechnen zu können, muss man aus anderweitigen Erscheinungen die Natur der Formel ermittelt haben, oder man muss zwei Analysen machen. Es ist nämlich bekannt, dass alle höheren Manganoxyde durch heftiges Glühen in die Verbindung Oxyd-Oxydul, Mn_2O_3 , übergehen. Hat man ein Oxyd durch Glühen in diese Verbindung verwandelt, so kann man durch dessen Analyse mit Eisendoppelsalz den Mangan Gehalt finden, und wenn man das unveränderte Erz mit Eisensalz analysirt, so erhält man seinen freien Sauerstoff. In allen Fällen nehmen 2 Atome oder 392 Theile Eisendoppelsalz 1 Atom Sauerstoff auf; es ist also:

$$392 \text{ Eisendoppelsalz} = \text{irgend einem Manganoxyde,}$$

$$\text{woraus Eisendoppelsalz} = \underline{\text{Manganoxyd.}}$$

392

Wir erhalten also unter allen Umständen den Factor für das Eisendoppelsalz, wenn wir das Atomgewicht des betreffenden Oxydes durch 2 Atome Eisendoppelsalz dividiren. Es ist also:

$$\text{Eisendoppelsalz} \times 0,2019 = Mn_2O_3$$

$$,, \quad \times 0,2926 = Mn_3O_4$$

$$,, \quad \times 0,111 = MnO_2.$$

Mit diesen Zahlen können wir die Manganoxyde berechnen, wenn wir ihre Natur kennen. Da dies aber nicht der Fall ist, so müssen wir obige zwei Analysen anstellen. Der Factor für das Eisensalz, um den freien Sauerstoff zu erhalten, ist $\frac{8}{392} = 0,0204$, und da in dem Oxyd-oxydul drei Atome Manganmetall = 82,71 enthalten sind, so ist der Factor für das Metall $\frac{82,71}{392} = 0,211$.

Mit diesen beiden Factoren kann man jede Mangansauerstoffverbindung vollständig analysiren. Man wägt 1 Gramm der Verbindung ab und bestimmt ihren Werth mit Eisendoppelsalz in der bekannten Weise. Das zur Reduction verwendete Doppelsalz mit 0,0204 multiplicirt giebt den freien Sauerstoff. Eine gleiche Menge der Verbindung glüht man heftig im Platintiegel, so stark es eine doppelt ziehende Flamme bewirken kann, und bestimmt ihren Werth in gleicher Art mit Eisendoppelsalz. Seine Menge mit 0,211 multiplicirt giebt das Manganmetall. Diesem legt man erst durch Berechnung die äquivalente Menge von einem Atom Sauerstoff zu, und dann noch den gefundenen freien Sauerstoff. Wenn beide Mengen Sauerstoff gleich sind, so hätte man reines Manganhyperoxyd.

Die Anwendung der Silberlösung zur Bestimmung des Metalles aus seinem Chlorgehalte als Chlorür ist nicht zulässig, weil der natürliche Braunstein auch noch andere Oxyde (Kalk, Eisenoxyd) enthält.