

Zur Chemie des Mangans

von

O. Prelinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1893.)

Nachfolgende Arbeit wurde ausgeführt, um festzustellen, ob sich das Mangan mit dem Quecksilber zu einer chemischen Verbindung vereinige oder nicht. Anschliessend daran befasst sie sich mit der Untersuchung eines Oxydationsproductes des Amalgames, sowie mit einigen Eigenschaften des Mangans.

I.

Ob die Amalgame überhaupt als chemische Verbindungen aufzufassen seien, soll hier nicht weiter berührt werden. Ich will nur bemerken, dass Merz und Weith¹ diese Frage aus dem Grunde offen liessen, da die von ihnen untersuchten Amalgame beim regulirten Erhitzen bis zum Siedepunkt des Schwefels (440°) ihr Quecksilber continuirlich abgaben. Demzufolge dürfte aber das Krystallwasser ebenfalls nicht als chemisch gebunden aufgefasst werden. Für die chemische Natur einiger Amalgame spricht in hohem Grade die präzise Untersuchung von L. Schütz,² welcher fand, dass das Quecksilber in den Amalgamen in zwei Modificationen auftreten kann: in der einen, bei welcher es bei -40° zu erstarren und zu schmelzen, dabei Schmelzwärme aufzunehmen und zu entbinden vermag — und in der andern, bei welcher es diese Eigenschaften nicht besitzt;

¹ Berliner Berichte, 1881, 14, S. 1438.

² Annalen der Physik und Chemie, 1892, Nr. 6, S. 177.

so betrachtet er Pb_6Hg_2 und Zn_2Hg^1 als wahre chemische Verbindungen, denn in denselben tritt das Quecksilber in der zweiten Modification auf. Merz und Weith untersuchten zwar diese Atomverhältnisse nicht, erhielten aber obige Verbindungen intermediär durch Erhitzung quecksilberreicherer Amalgame. Für den chemischen Charakter der Amalgame und Legirungen sprechen ausserdem noch die Resultate, welche von J. P. Joule,² Croockewit,³ Berthelot,⁴ Ball,⁵ Riche,⁶ A. Bauer,⁷ Calvert und Johnston,⁸ Joannis⁹ und Anderen gefunden wurden.

Das Manganamalgam erhielt ich wie Moissan (l. c. S. 44) durch Elektrolyse einer Manganchlorürlösung, wobei Quecksilber als Kathode diente. Die angewandten Materialien wurden selbstverständlich zuvor gereinigt. Das Quecksilber wurde nach dem Vorschlage von J. W. Brühl¹⁰ anhaltend mit dem gleichen Volum einer halbprocentigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali, der etwas Schwefelsäure zugesetzt worden war, geschüttelt, hierauf gewaschen, getrocknet und destillirt.

Das Manganchlorür, welches Spuren von Blei, Kupfer und Eisen enthielt, wurde von den beiden Ersteren durch Schwefelwasserstoff befreit, das Filtrat mit reinem kohlen sauren Baryum zur Entfernung des Eisens behandelt, hierauf das Mangan als Mangansulfür gefällt, welches schliesslich in reiner Salzsäure gelöst und dann abgedampft wurde.

Das Manganchlorür wurde durch den Strom einer kleinen Dynamomaschine elektrolysiert, mittelst welcher man bei 11 Volt Klemmenspannung bei Einschaltung des beschickten Elektroly-

¹ Joule hält die gleiche Verbindung Zn_2Hg für eine wirklich chemische. Er erhielt sie durch Zusammenpressen von Zink und Quecksilber unter einem Druck von 9500 *kg* auf den Quadratcentimeter. J. B. 1850, S. 333.

² Jahresbericht für 1850, S. 333; — für 1863, S. 281.

³ Journal für prakt. Chem., XLV, S. 87; Jahresber. für 1847—1848, S. 393.

⁴ Jahresbericht für 1879, S. 117.

⁵ Berliner Berichte, 1888, 21c, S. 345.

⁶ Jahresbericht für 1862, S. 111.

⁷ Berliner Berichte, 3, S. 836; 4, S. 449.

⁸ Jahresbericht für 1885, S. 326.

⁹ Berliner Berichte, 1888, 21c, 174.

¹⁰ Berliner Berichte, 1879a, S. 204

sirungsgefäßes einen Strom erzielte, der 22—23 cm^3 Knallgas in der Minute lieferte. Als Kathode diente, wie bereits erwähnt, das gereinigte Quecksilber, zu welchem ein durch den Boden des Gefäßes geführter Platindraht den Strom leitete. Als Anode wurde anfangs ein im Chlorstrom ausgeglühter Coaksstab verwendet, welcher bei späteren Elektrolysen durch einen Platin-Rhodiumdraht (mit 40 Procent Rhodium) ersetzt wurde. Als Diaphragma diente ein kleiner Thoncylinder. Durch das Auftreten der Joule'schen Wärme stieg die Temperatur der Flüssigkeit bis auf ungefähr $70^\circ C.$ und erhielt sich auf derselben Höhe, bis die Elektrolyse abgebrochen wurde. Meist wurden 20 cm^3 Quecksilber und 75 cm^3 einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Manganchlorürlösung angewandt.¹ Die Elektrolysirung wurde meist fünf bis sechs Stunden unterhalten, alsdann der Strom ausgeschaltet, die überstehende Manganchlorürlösung abgossen und das Amalgam im Elektrolysirungsgefäße durch den kräftigen Strahl der Wasserleitung tüchtig abgewaschen. Diese Operation konnte, rasch genug ausgeführt, stets ohne die geringste Veränderung des Amalgames vorgenommen werden. Hierauf wurde das so erhaltene breiförmige Amalgam behufs Entfernung des überschüssigen Quecksilbers zwischen Leinwand leicht abgepresst und der Rückstand in einem Chlorcalciumexsiccator, dessen Luft durch Wasserstoff verdrängt wurde, aufbewahrt.

Meine Aufgabe war nun, durch fortgesetztes Pressen das überschüssige Quecksilber zu entfernen, bis ich — im Falle des Bestehens einer chemischen Verbindung — bei der Analyse des Amalgames constante Zahlen erhalten würde.

Das Amalgam wurde in haselnussgrossen Stücken in schwedisches Leder² eingebunden, zwischen zwei harten Hölzern in die Backen einer Schraubenpresse, welche einen Druck von über 2000 kg pro Quadratcentimeter gestattete, ge-

¹ Nach Brandes lösen bei $10^\circ C.$ 0.66 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil von $MnCl_2 \cdot 4aq.$ oder 100 Theile Wasser von $10^\circ C.$ lösen 151.5 Gewichtstheile $MnCl_2 \cdot 4aq.$ Gmelin-Kraut, II, 2, S. 496.

² Dasselbe ist seiner glatten Oberfläche halber dem sämisch Leder unbedingt vorzuziehen, der Presskuchen löst sich glatt ab, ohne Lederfasern mitzureissen.

bracht, und unter diesem hohen Druck 10—12 Stunden belassen. Nachdem kein Quecksilber mehr abtropfte, wurde der Presskuchen herausgenommen, die Ränder desselben, welche sich stets quecksilberreicher als der mittlere Theil erwiesen, abgebröckelt, der übrig gebliebene Theil zerrieben und wieder in Leder eingebunden in die Presse gebracht. Dieses Vorgehen wurde nun noch drei- bis viermal wiederholt. Hierauf wurde aus dem Presskuchen das Mittelstück mit einem Rundeisen herausgeschlagen und analysirt. Als schnellste und genaueste Methode bewährte sich das Verjagen des Quecksilbers bei anfangs gelinder, nach und nach gesteigerter Wärme. Das rückbleibende Mangan wurde durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt. Es ergaben Proben von verschiedenen Darstellungen:

Amalgam angewandt:	Gefunden:	Mangan in %:
2·9259 g	$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot4012 \text{ Mn}_3\text{O}_4 \\ = 0\cdot2891 \text{ Mn} \end{array} \right.$	9·877
2·0163 g	$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot2773 \text{ Mn}_3\text{O}_4 \\ = 0\cdot1998 \text{ Mn} \end{array} \right.$	9·909
1·5700 g	$\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot2150 \text{ Mn}_3\text{O}_4 \\ = 0\cdot1549 \text{ Mn} \end{array} \right.$	9·863

Im Mittel 9·883% Mn.

Die Formel Mn_2Hg_3 verlangt 9·886% (für $\text{Hg} = 199\cdot8$ und $\text{Mn} = 54\cdot8$), somit beträgt der grösste Versuchsfehler 0·026%. Man ist daher auch berechtigt, dieses Amalgam als eine chemische Verbindung zu betrachten, welcher die Formel Mn_2Hg_3 zukommt.

Ein höherer Mangangehalt konnte durch den mir zur Verfügung stehenden Druck niemals erzielt werden, stets aber ein minder hoher, wenn das Auspressen — wie es anfangs vorkam — nicht lange genug und nicht nach wiederholtem Zerreiben des Amalgames vorgenommen wurde. Bei zu geringem Druck erhielt ich wechselnde Werthe, wie: 8·8%; 9·08%; 9·13%; 8·68%; 8·4%; 8·9% Mangan. Auch war es uner-

lässlich, nur das Mittelstück des Presskuchens zur Analyse zu verwenden, da die Ränder naturgemäss quecksilberreicher sein müssen.

Das so erhaltene Manganamalgam zeigt, wenn es aus der Presse kommt, eine hell schiefergraue Farbe, und nimmt durch Reiben mit einem Achat oder durch Wegschaben der rauhen Oberfläche metallischen Glanz an. Die blanke Oberfläche hält sich an der Luft wochenlang unverändert, höchstens tritt ein kleines Tröpfchen flüssigen Amalgames zu Tage, eine Erscheinung, die auch Schütz¹ bei anderen quecksilberreichen Amalgamen beobachtete. Erst nach Monaten oxydirt sich das Mangan des Amalgames, wobei das Quecksilber in zahlreichen Tröpfchen zum Vorschein kommt. Um die Temperatur festzustellen, bei welcher sich das Quecksilber aus dem Amalgam austreiben lässt, wurde in eine kurze Eprouvette das gepulverte Amalgam und über dasselbe, in der Entfernung eines Centimeters ein mit Blattgold umwickelter Glasstab gebracht. So vorgerichtet wurde die Eprouvette nebst einer ebenso vorbereiteten, aber mit Quecksilber beschickten Controlleprouvette in ein regulirbares Trockenschränkchen gestellt und in Intervallen von 10° mit der Temperatur in die Höhe gegangen. Bei ungefähr 130° beschlug sich das Gold mit Quecksilber. Dieser Versuch wurde nun derart abgeändert, dass das Amalgam in ein Schiffchen und dieses in ein Glasrohr gebracht wurde, in welches ein mit Blattgold belegter Thermometer gesteckt wurde. Um die Oxydation des Mangans zu verhindern, wurde während des stufenweisen Erhitzens Wasserstoff über das Amalgam geleitet. In diesem Falle beschlug sich das Blattgold bei 100° bis 110° C. mit dem Quecksilber. Niemals gelang es mir jedoch, das Quecksilber bei einer Temperatur unter 100° C. aus dem Amalgam zu entfernen. Dieses Verhalten mag ebenfalls als ein Beweis dafür gelten, dass das Quecksilber in der Verbindung Mn_2Hg_3 fest mit dem Mangan verbunden ist. Das Amalgam zerlegt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, von verdünnten und concentrirten Säuren wird es lebhaft angegriffen.

¹ Annalen der Physik und Chemie, 1892, Nr. 6, S. 179.

Das specifische Gewicht wurde mit grösster Sorgfalt ermittelt. Die Bestimmungen wurden im Pyknometer unter Beobachtung aller Correcturen vorgenommen. Da Wasser nicht verwendet werden konnte, benützte ich des geringen Ausdehnungscoëfficienten halber Nitrobenzol.¹ Die Angabe des specifischen Gewichtes bezieht sich auf Wasser von 4° C. und reducirt auf den luftleeren Raum. Die mit Nitrobenzol bedeckte Probe wurde stundenlang mit Hilfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe evacuiert.

Fünf Bestimmungen ergaben mir die Werthe 12·816, 12·801, 12·826, 12·842, 12·855.

Als Mittel derselben fand ich die Zahl 12·828. Hiebei beträgt:

Der mittlere Fehler einer Messung $\pm 0\cdot021$
 Der mittlere Fehler des Mittelwerthes $\pm 0\cdot0095$
 Der wahrscheinliche Fehler einer Messung $\pm 0\cdot014$
 Der wahrscheinliche Fehler des Mittel-
 werthes $\pm 0\cdot0063$
 Die nach der Formel²

¹ Hiebei sei bemerkt, dass die Angabe von H. Kopp, den Ausdehnungscoëfficienten des Nitrobenzols betreffend (Ann. der Chem. und Pharm., 1856, Bd. 98, S. 369—370), wahrscheinlich eine unrichtige ist. Er bestimmte den Ausdehnungscoëfficienten eines Nitrobenzols, welches bei 219—220° C. corr. destillirte und ein spec. Gew. von 1·1866 bei 14°4 oder 1·2002 bei 0° zeigte. Das für seine Bestimmungen verwendete Nitrobenzol wurde nach dem Verfahren von Mitscherlich dargestellt. Dieser gibt aber das spec. Gew. bei 15° zu 1·209 und den Siedepunkt bei 213° an (Ann. der Chem. und Pharm., 1834, Bd. 12, S. 305). J. W. Brühl gibt den Siedepunkt unter 745·4 mm Druck bei 209°4 C., das spec. Gew. bei 20° C., verglichen mit Wasser von 4° und reducirt auf den luftleeren Raum zu 1·2039 an (Ann. der Chem., 1880, Bd. 200, S. 188). Städeler gibt 205° C. als Siedepunkt bei 730 mm Druck an (Jahresbericht für 1865, S. 409).

Das von mir benutzte Nitrobenzol, von Trommsdorff bezogen, angeblich aus krystallisirtem Benzol dargestellt, zeigte bei 14° C. eine Dichte von 1·2093, bei 18° C. eine Dichte von 1·2043, verglichen mit Wasser von 4° und reducirt auf den luftleeren Raum.

² In derselben bedeuten P und P' den Procentgehalt der Metalle in der Verbindung, S und S' deren specifische Gewichte. Für das Mangan wurde die im III. Abschnitte angegebene Dichte 7·421 in Rechnung gebracht.

$$D = \frac{100}{\frac{P}{S} + \frac{P'}{S'}}$$

berechnete Dichte ergab die Zahl 12·5318, somit ist bei der Amalgamirung eine Contraction eingetreten.

J. Regnauld¹ hat gefunden, dass jedes Metall nach seiner Amalgamation, seine Stellung in der Spannungsreihe ändere. Tritt bei der Verbindung des Metalls mit dem Quecksilber eine Temperaturerniedrigung ein, dann steht das Amalgam höher in der Spannungsreihe, als das Metall selbst. Dies ist der Fall bei Zink, Blei, Zinn, Eisen, Nickel, Cobalt. Bildet sich jedoch das Amalgam unter Temperaturerhöhung, wie dies bei Kalium, Cadmium und Thallium² der Fall ist, dann steht das Amalgam tiefer in der Spannungsreihe, als das Metall selbst. Herr Professor Dr. A. v. Ettingshausen hatte es mir in liebenswürdiger Weise ermöglicht, zu constatiren, dass sich das Mangan zum Manganamalgam verhält, wie das Zink zum Zinkamalgam, d. h. dem Sinne nach, wie das Kupfer zum Zink (die Versuche wurden mit Hilfe eines empfindlichen Spiegelgalvanometers ausgeführt). Aus dieser Thatsache kann somit der Rückschluss gezogen werden, dass bei der Amalgamation des Mangans Wärme gebunden wird. Eine directe Vereinigung von Mangan und Quecksilber konnte auch bei Zusatz von Chlorammonlösung oder verdünnter Schwefelsäure nicht erzielt werden.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass Croockewit³ ein Cadmiumamalgam der Formel Cd_2Hg_5 darstellte, welches somit dieselbe Zusammensetzung wie das Manganamalgam zeigt.

II.

Wie bereits im ersten Abschnitt erwähnt wurde, hält sich die Verbindung Mn_2Hg_5 an der Luft wochenlang unverändert, lässt man aber manganhaltiges Quecksilber nur kurze Zeit an

¹ Chem. Centralblatt für 1861, S. 670; Jahresbericht für 1861, S. 313.

² Journal für prakt. Chemie, 1867, Bd. 101, S. 255.

³ Journal für prakt. Chemie, 1848, 45. Bd., S. 89.

der Luft stehen, so bedeckt es sich bald mit einem braunen Häutchen. Diese Beobachtung scheint zuerst R. Boettger¹ im Jahre 1873 gemacht zu haben. In neuerer Zeit wurde die Erscheinung, sowie die Oxydation des Nickels und Kobalts in den betreffenden Amalgamen von Moissan² erwähnt. Da es von Interesse war, zu untersuchen, welche Oxydationsstufe sich bei dieser freiwilligen Oxydation bilde, wurde eine grössere Menge von manganhaltigem Quecksilber in einen Cylinder gebracht,

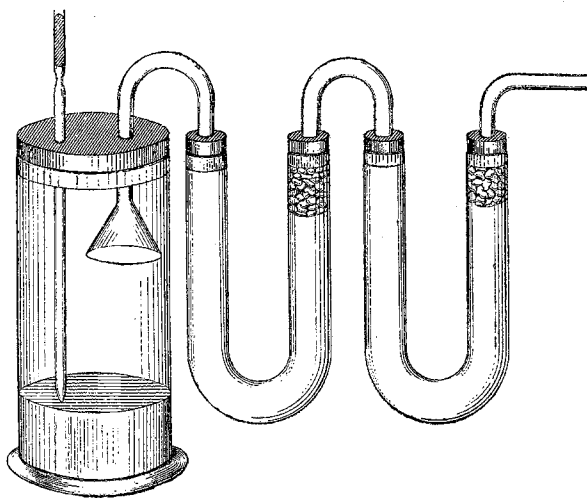


Fig. 1.

der mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wurde (Fig. 1). Durch die eine Öffnung tauchte ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr bis ins Quecksilber hinein, in die zweite wurde ein kleines Trichterchen mit der Ausweitung nach unten eingesetzt. Der aus der Öffnung herausstehende, ziemlich weite Theil des Trichterrohres wurde mit einem U-Rohre verbunden, dessen aufsteigender Schenkel mit einem Wattepfropf verschlossen wurde. An dieses U-Rohr schloss sich ein zweites an, dessen aufsteigendes Ende in gleicher Weise verschlossen und mit einer Saugpumpe verbunden wurde. Setzte man die-

¹ Pharmaceut. Centralblatt, 1838, S. 26.

² Compt. rend., LXXXVIII, S. 180.

selbe in Thätigkeit, so oxydirte sich das Mangan ziemlich lebhaft und der sehr feine Staub des Oxydes lagerte sich in den U-Rohren ab. Selbstverständlich wurde die eintretende Luft durch einen Wattebausch filtrirt. Als dieselbe bei den ersten Versuchen zuvor durch concentrirte Schwefelsäure geleitet worden war, machte die Oxydation keine Fortschritte, es scheint demnach, dass, wie bei zahlreichen anderen Oxydationsvorgängen, dabei die Feuchtigkeit der Luft eine wichtige Rolle spielt. Im Vergleich mit Henze's¹ Beobachtungen über die Oxydation des Aluminiums im Aluminiumamalgam könnte man sagen, das Mangan bilde mit dem elektronegativen Quecksilber ein galvanisches Element, durch welches die auf der Oberfläche beider Metalle condensirte Feuchtigkeit in Wasserstoff und

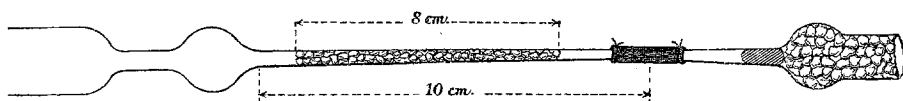


Fig. 2.

Sauerstoff zerlegt und infolgedessen das Mangan durch den freiwerdenden Sauerstoff oxydirt wird.

Das so gewonnene Flugpulver wurde nun der Analyse unterworfen. Bald stellt es sich heraus, dass das mitgerissene, dem Auge unsichtbare Quecksilber so ungleich dem Oxyde beigemengt war, dass eine Durchschnittsprobe nicht erzielt werden konnte. Es musste demnach auf eine Methode gesonnen werden, welche eine gleichzeitige Bestimmung aller Bestandtheile, als: Wasser — aus der feuchten Luft herrührend — Quecksilber, Mangan und Sauerstoff, ermöglichte. Nach einigen Versuchen erwies sich folgende als zweckentsprechend.

Das Flugpulver wurde im Schiffchen in ein schwerschmelzbares Rohr gebracht, welches am Ende derart ausgezogen war (Fig. 2), dass nach einer 3 cm langen, ungefähr $\frac{1}{2}$ cm im Durchmesser haltenden Verjüngung ein kleiner Kropf vom Durchmesser des Glasrohrs blieb, welcher in eine 10 cm lange Röhre von 2—3 mm Durchmesser endigte. In diese letztere wurde eine 6—8 cm lange Schichte ausgeglühten Goldschwammes

¹ Berliner Berichte, 1878, 11a, S. 677.

gebracht; daran schloss sich ein gewogenes Chlorcalciumrohr, welches mit einem Schiff'schen, mit Kalilauge gefüllten Apparat verbunden wurde. Nun leitete ich Kohlensäure durch den Apparat, welche aus luftfreiem Marmor und mit ausgekochtem Wasser verdünnter Salzsäure entwickelt wurde. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure erfüllt war, wurde das Rohr erhitzt und dadurch das entweichende Quecksilber in die Kugel getrieben. Das vorgelegte Gold hielt die allenfalls weitergehenden Quecksilberdämpfe, das Chlorcalciumrohr das entweichende Wasser zurück, während der von der nach und nach auf Rothgluth erhitzten Probe abgegebene Sauerstoff im Schiff'schen Apparat aufgefangen wurde. Nach völligem Erkalten wurde nun das Glasrohr bei der verjüngten Stelle vor der Kugel vorsichtig abgesprengt und der das Quecksilber enthaltende Theil gewogen, dann durch vorsichtiges Erhitzen das Quecksilber vollständig vertrieben und die leere Kugelhöhle gewogen. Die Gewichts-differenz ergab die Menge des Quecksilbers. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres ergab den Wassergehalt. Das Gas, welches sich im Schiff'schen Apparat angesammelt hatte, wurde nach seiner Messung mit alkalischer Pyrogallol-Lösung behandelt, somit der ganze Sauerstoff desselben absorbiert. Der zurückbleibende Stickstoff, von der geringen Luftmenge, welche der Kohlensäure dennoch beigemengt gewesen war, herrührend, wurde gleichfalls gemessen, für 79 Volumtheile desselben 21 Volumtheile Sauerstoff berechnet und die Summe beider von der ursprünglichen Gasmenge in Abzug gebracht. Obwohl diese Art der Correction nicht völlig einwandfrei ist, wird sie der kleinen Mengen wegen, um die es sich hier handelt, wohl gestattet sein. Nach dem Glühen und Erkaltenlassen im Kohlensäurestrom wurde auch das Schiffchen wieder gewogen und hierauf sein Inhalt durch Wasserstoff reducirt, welcher behufs Reinigung durch Röhren geleitet worden war, die der Reihe nach mit schwefelsaurem Silber, alkalischer Pyrogallollösung und concentrirter Schwefelsäure beschickt waren.

Es blieb schliesslich reines Manganoxydul zurück. Die Differenz der Wägung vor und nach der Reduction ergab den Sauerstoff, der mit Wasserstoff verbunden werden konnte. Nun

wurde die Menge des Mangans aus dem erhaltenen Mangan-oxydul berechnet, somit auch der darin enthaltene Sauerstoff gefunden. Jetzt waren alle Daten zur Berechnung der Zusammensetzung des Flugpulvers gegeben.

Bei späteren Analysen wurde in ungewogenen Mengen des Flugstaubes nur mehr das Verhältniss des Sauerstoffes zum Mangan festgestellt, von einer Quecksilber- und Wasserbestimmung jedoch abgesehen.

1. Vollständige Analyse.

Analysirt wurden 0·6245 g Substanz.

Darin fanden sich

$$\begin{aligned} &0\cdot0133\text{ g H}_2\text{O}, \\ &0\cdot4870\text{ g Hg}, \\ &0\cdot1168\text{ g MnO}_x. \end{aligned}$$

Aufgefangen wurden 5·4 cm³ Gas im feuchten Zustand bei 20° C. und 728 mm Barometerstand. Nach Absorption durch alkalische Pyrogallollösung hinterblieben 2·5 cm³ Stickstoff bei 21° C. und 728 mm gemessen. Auf 0° und 760 mm umgerechnet, ergibt dies

$$\begin{aligned} &4\cdot71\text{ cm}^3\text{ Gesamtgas}, \\ &2\cdot17\text{ cm}^3\text{ Stickstoff.} \end{aligned}$$

$$\text{Auf } 2\cdot17\text{ Volumtheile Stickstoff entfallen nun aber } \frac{2\cdot17 \times 21}{79} = 0\cdot57\text{ cm}^3$$

Sauerstoff. Somit waren in den 4·71 cm³ Gesamtgas 2·74 cm³ Luft und 2 cm³ = 0·00286 g Sauerstoff.

Das im Schiffchen zurückgebliebene MnO_x wog...0·1168 g,
nach der Reduction zu MnO0·1082 g,
abgegeben wurden daher.....0·0086 g Sauerstoff.

In 0·1082 g MnO sind enthalten

$$0\cdot0244\text{ g O}$$

und

$$0\cdot0838\text{ g Mn.}$$

Die Gesamtmenge des Sauerstoffs ist demnach

$$0\cdot00286\text{ g} + 0\cdot0086\text{ g} + 0\cdot0244\text{ g} = 0\cdot03586\text{ g.}$$

In Procenten ergeben sich auf

$$70\cdot029\% \text{ Mangan: } 29\cdot971\% \text{ Sauerstoff.}$$

Das Atomverhältniss ist dann:

$$\frac{70\cdot029}{54\cdot8} : \frac{29\cdot971}{15\cdot96} = 1\cdot2779 : 18\cdot779 = 2 : 2\cdot94.$$

2. Unbestimmte Flugstaubmenge.

Nach dem Glühen im Kohlensäurestrom verblieben 0.2286 g MnO_x

Nach der Reduction im Wasserstoffstrom 0.2115 g MnO

Abgegeben wurden 0.0171 g O.

0.2115 g MnO enthalten

0.1638 g Mn

und

0.0477 g O.

Im Ganzen wurden 7.1 cm^3 feuchtes Gas bei 20° C. und 737 mm aufgefangan; davon wurde 1 cm^3 nicht von alkalischer Pyrogallolösung absorbirt. Dieser Cubikcentimeter Stickstoff brachte 0.265 cm^3 Sauerstoff mit; daher waren dem aufgefangenen Sauerstoff 1.26 cm^3 Luft beigemengt. Somit verbleiben 5.84 cm^3 Sauerstoff, oder auf 0° und 760 mm reducirt, $5.15\text{ cm}^3 = 0.0073\text{ g}$ Sauerstoff.

Der Gesamtsauerstoff beträgt 0.0721 g.

Mangan 0.1638 g.

Summe . . 0.2359 g.

In Procenten ergibt dies:

69.44% Mangan und

30.56% Sauerstoff.

Das Atomverhältniss ergibt sich daraus:

$$\frac{69.44}{54.8} : \frac{30.56}{15.96} = 2:3.02.$$

3. Unbestimmte Flugstaubmenge.

Nach dem Glühen im Kohlensäurestrom verblieben 0.1451 g MnO_x

Nach der Reduction im Wasserstoffstrom 0.1343 g MnO

Somit wurden abgegeben 0.0108 g O.

Im Ganzen wurden 4.5 cm^3 feuchtes Gas bei 20° C. und 737 mm aufgefangan, davon wurde 1.2 cm^3 nicht absorbirt.

Auf 0° und 760 mm reducirt, ergibt dies

1.34 cm^3 Luft und $2.63\text{ cm}^3 = 0.0038\text{ g}$ Sauerstoff.

0.1343 g MnO enthalten

0.1040 g Mn

und

0.0303 g O.

Somit beträgt die Menge des gesammten Sauerstoffs 0.0449 ,
des Mangans 0.1040 ,

Summe . . 0.1489 ,

oder in Procenten ausgedrückt:

$$69 \cdot 89\% \text{ Mn und } 30 \cdot 11\% \text{ O,}$$

woraus sich das Atomverhältniss ergibt:

$$\frac{69 \cdot 89}{54 \cdot 8} : \frac{30 \cdot 11}{15 \cdot 96} = 2 : 2 \cdot 96.$$

Als Mittel dieser drei Bestimmungen ergibt sich das Verhältniss $2 : 2 \cdot 973$, das Atomverhältniss stellt sich somit $\text{Mn} : \text{O} = 2 : 3$, d. h. das Mangan des Amalgams oxydirt sich freiwillig zu Manganoxyd.

Bei der Bestimmung des Mangans als Oxydul hat man nur zu beachten, dass man das Schiffchen, in welchem die Reduction geschieht, im Wasserstoffstrom völlig erkalten lasse, bevor man die Wägung vornimmt. Die Resultate sind hinreichend genau, wie folgende Zahlen beweisen.

Mn ₃ O ₄ angewandt	MnO		statt 100 MnO oder 100 Mn gefunden
	gefunden	berechnet	
0·7473 g	0·6957	0·6950	100·09
1·0811 g	1·0064	1·0054	100·1
0·7905 g	0·7365	0·7352	100·17

III.

Die Angaben über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Mangans sind äusserst schwankende, oft sich direkt widersprechende. Bald wird angegeben, dass sich das Mangan äusserst rasch an der Luft oxydire, so dass es unter Petroleum aufbewahrt werden müsse, bald heisst es wieder, das Mangan behalte seine blanke Oberfläche unverändert.

Was das specifische Gewicht betrifft, so genügt es wohl anzuführen, dass die Angaben um mehr als eine Einheit auseinandergehen.

Über das Verhalten des Mangans gegen Metallsalzlösungen, worüber seit mehr als 50 Jahren nichts gearbeitet worden zu sein scheint,¹ herrscht ebenfalls starker Irrthum.

Alle diese sich widersprechenden oder unrichtigen Angaben sind nur auf den einen Umstand zurückzuführen, dass die einzelnen Forscher ihre Beobachtungen mit mehr oder weniger reinem Metall anstellten, sich demnach mehr oder weniger der Wahrheit näherten. Mit absolut reinem Mangan wurden bis heute — abgesehen von der Arbeit von Guntz,² welcher das Verhalten dieses Metalles zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoffoxyd untersuchte — überhaupt noch keine Versuche gemacht.

Um die Eigenschaften des Mangans festzustellen, ist es selbstverständlich erforderlich, dieselben an wirklich reinem Material zu studiren. Um zu solchem zu gelangen, bleibt heute einzig und allein die elektrolytische Darstellung übrig. Der pyrotechnische Weg³ kann nicht zum Ziele führen, da kein Tiegelmateriel bei der Schmelzung des Mangans von diesem unangegriffen bleibt. Dasselbe bildet, wie Troost und Hautefeuille³ nachgewiesen haben, chemische Verbindungen mit Kohlenstoff und Silicium, auch ist es im Stande, Calcium aus Calciumfluorid,⁴ sowie Bor aus geschmolzenem Borax⁵ zu reduciren.

Von den verschiedenen Methoden der Gewinnung des Mangans muss ich hier absehen, und kann nur auf die Arbeiten von Brunner,⁶ Bullock,⁷ Loughlin,⁸ Glatzel,⁹ Diehl,¹⁰

¹ Seit dem Erscheinen der Abhandlung von N. W. Fischer: »Verhältniss der chem. Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität«, 1830.

² Bulletin de la société chimique de Paris, 1892, p. 275.

³ Chemisches Centralblatt, 1875, S. 609.

⁴ Bullock, Berliner Berichte, 1889, 22c, S. 656.

⁵ Brunner, Dingler polyt. Journal, 1857, Bd. 144, S. 187.

⁶ Dingler polyt. Journal, 1857, Bd. 144, S. 184; Bd. 146, S. 44.

⁷ Berliner Berichte 1889, 22c, S. 656.

⁸ Chemisches Centralblatt, 1872, S. 307.

⁹ Berliner Berichte, 1889, 22, S. 2857.

¹⁰ Chemisches Centralblatt, 1885, S. 931.

Deville,¹ Moissan,² Valenciennes,³ Giles⁴ und Guntz⁵ hinweisen. (Eine Zusammenstellung der verschiedenen Gewinnungsmethoden findet man in dem Werke von Erdmann—Bender: »Chemische Präparatenkunde«, I. Bd., S. 469—473.)

Glüht man Manganamalgam im Wasserstoffstrom, so wird das Quecksilber vollkommen abgegeben und reines Mangan bleibt zurück (dasselbe hält auch nicht die geringste Spur von Wasserstoff fest). Zur Erzielung eines reinen Produktes ist es unbedingt erforderlich, völlig sauerstofffreien Wasserstoff zu verwenden. Um nicht, wie Guntz,⁶ pyrophorisches Mangan zu erhalten, und um sicher zu sein, dass alles Quecksilber sich verflüchtige, habe ich auf schwache Rothgluth erhitzt. Das Mangan bleibt als eine graue, poröse Masse von der Form des angewandten Amalgames zurück. Im Achatmörser zerrieben gibt es ein schiefergraues, selbst unter starkem Druck glanzlos bleibendes Pulver, welches sich an trockener Luft trotz seiner feinen Vertheilung vollkommen unverändert hält. Das von Brunner dargestellte Mangan behielt seine blanke, polirte Oberfläche, der Atmosphäre des Laboratoriums preisgegeben, ebenfalls unverändert.

Das pulverförmige Mangan ist bei gewöhnlicher Temperatur weder magnetisch, noch magnetisierbar. Von Wasser wird es in der Kälte langsam, rasch aber in der Wärme angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte sehr wenig an, aber energisch und unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure beim gelinden Erwärmen. Verdünnte Schwefelsäure greift es unter Wasserstoffentwicklung sofort an. Concentrirte Salpetersäure, dem pulverigen Mangan zugefügt, wirkt unter glänzender Feuererscheinung, die mit schwacher Explosion verbunden ist, auf das Metall ein. Ich

¹ Dingler polyt. Journal, 1856, Bd. 140, S. 438.

² Compt. rend. LXXXVIII, S. 180.

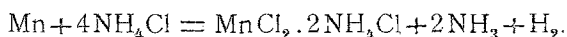
³ Chemisches Centralblatt, 1870, S. 243.

⁴ Jahresbericht für 1862, S. 154.

⁵ Bulletin de la société chimique de Paris, 1892, p. 275.

⁶ Pyrophorisches Mangan erhielt Guntz durch Erhitzen des Amalgames im luftverdünnten Raum auf 200—250° C.

möchte nicht rathen, den Versuch mit grösseren Mengen anzustellen. Verdünnte Salpetersäure bewirkt lebhafte Gasentwicklung. Salzsäure, Essigsäure, sowie auch Natronlauge greifen das Mangan unter Wasserstoffentwicklung lebhaft an. Von einer Chlorammoniumlösung wird das Mangan unter Wasserstoff- und Ammoniakentwicklung vollkommen gelöst. Die dabei sich abspielende Reaction lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Um die Richtigkeit derselben nachzuweisen, wurden 0.3127 g Mangan mit einer Chlorammonlösung übergossen und das freiwerdende, durch einen Kühler geführte Ammoniak über 50 cm³ titrirter Salzsäure (1 cm³ = 5.465 mg Ammoniak) aufgefangen. Der Säureüberschuss wurde mit Lauge zurücktitrirt. Es stellte sich heraus, dass 35 cm³ der vorgelegten Säure vom Ammoniak gebunden wurden, d. h. es entwickelten sich 191.3 mg Ammoniak; die Rechnung verlangt 193.3 mg.

Was die Reductionswirkung des Mangans Metallsalzlösungen gegenüber anlangt, so scheint darüber, wie bereits erwähnt, lange nichts gearbeitet worden zu sein. Desshalb stellte ich auch in dieser Richtung Versuche an. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass das pulverige Mangan mit der warmen Lösung des betreffenden Metallsalzes übergossen wurde (es gelangten hauptsächlich Sulfate zur Verwendung). Nach der meist sehr stürmischen Reaction wurde das ausgeschiedene Metall durch Decantirung mit kaltem Wasser gewaschen und behufs Entfernung des vielleicht noch vorhandenen Mangans mit einer Chlorammonlösung behandelt. Der so gewonnene Rückstand wurde nun auf seine metallische Natur weiterhin untersucht. Bei den weichen Metallen, wie Zinn, Blei, Cadmium, genügt schon ein Reiben des schwammigen Reactionsproductes an der Gefässwand, um glänzende Metallflitter zu erhalten. Einfach und elegant kann der Nachweis für die magnetischen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt erbracht werden. Führt man die Epröuvette, in welcher sich die Reaction vollzogen hat, zu einer selbst nicht besonders empfindlichen Magnetnadel, so wird dieselbe stark abgelenkt. Diese Erscheinung, obwohl für sich allein schon genügend, wurde nicht

als vollgiltiger Beweis der Reduction angesehen. Die schwammig niedergeschlagenen Metalle wurden mit Chlorammonlösung behandelt und weiter auf ihre metallische Natur untersucht. — Bei gewissen Metallen, wie Eisen und Zink ist es zweckmässig, die Untersuchung sofort vorzunehmen, um fernere Veränderungen des abgeschiedenen Metalles auszuschliessen.

Auf diese Weise gelingt es, leicht und sicher nachzuweisen, dass das Mangan im Stande ist, Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Wismuth, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Cadmium und Zink aus ihren Salzlösungen auszuscheiden. Fischer¹ verneint für die angeführten Metalle die Reduktionsfähigkeit, er stellte seine Versuche mit unreinem, siliciumhaltigen Mangan an, und gelangte daher zu falschen Resultaten.

Das specifische Gewicht des Mangans wird selbst in den neuesten Werken als innerhalb der Grenzen 6·85—8·013 liegend angegeben. Ich will die einzelnen Angaben der Beobachter, soweit ich dieselben in der mir zur Verfügung stehenden Literatur auffinden konnte, mittheilen:

6·85	Bergmann ²
7·00	Hjelm ³
7·072—7·231	Bullock ⁴
7·138—7·206	Brunner ⁵
7·3921	Glatzel ⁶
(7·5	Mendelejeff) ⁷
7·84—7·993	Loughlin ⁸
8·013	John. ⁹

¹ Kraut-Gmelin, I, 1, S. 709.

² Kraut-Gmelin, II, 2, S. 431.

³ Crell's Ann., 1787, I, S. 158, 446.

⁴ Berliner Berichte, 1889, 22c, S. 656.

⁵ Dingler polyt. Journ., 1857, 144. Bd., S. 188.

⁶ Berliner Berichte, 1889, 22, S. 2857.

⁷ Von Mendelejeff angenommene Zahl. Siehe »Grundlagen der Chemie« auf der grossen Tabelle vor S. 685.

⁸ Chem. Centralblatt, 1872, S. 307.

⁹ Kraut-Gmelin, II, 2. S. 431.

Wie man sieht, sind die Angaben äusserst differirende, selbst wenn man die über hundert Jahre alten Zahlen Bergmanns und Hjelms ausseracht lässt.

Um das specifische Gewicht des pulverigen reinen Mangans zu bestimmen, machte ich eine Reihe von Versuchen unter Beobachtung aller Correcturen und Vorsichtsmassregeln. Ebenso wie beim Manganamalgam wurden auch hier die Bestimmungen mit dem Pyknometer ausgeführt. Als Pyknometerflüssigkeit diente wieder Nitrobenzol. Die Angaben sind reducirt auf den luftleeren Raum und beziehen sich auf Wasser von 4° C. Fünf Bestimmungen lieferten mir folgende Werthe:

7·422

7·445

7·406

7·404

7·429

7·4212 im Mittel

Daraus rechnet sich nun:

Der mittlere Fehler einer Messung..... $\pm 0\cdot017$

Der mittlere Fehler des Mittelwerthes..... $\pm 0\cdot0076$

Der wahrscheinliche Fehler einer Messung. $\pm 0\cdot011$

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerthes $\pm 0\cdot003$.

Die Zahl 7·4212 stimmt beinahe mit der von Mendelejeff angenommenen Zahl 7·5 überein, und dürfte der Wahrheit wohl am nächsten kommen.

Aus dem Atomgewicht des Mangans 54·8 und dem specifischen Gewicht 7·421 desselben berechnet sich das Atomvolumen zu 7·385.