

Beitrag zur Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Von

Ingenieur **Karl Swoboda.**

Mitteilung aus dem Laboratorium der Böhlerwerke in Kapfenberg.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von A. Kropf¹⁾ werden u. a. kritische Betrachtungen über die Manganbestimmungsmethode angestellt, bei der das Mangan durch Silbernitrat und Ammonpersulfat zu Übermangansäure oxydiert wird, um deren Menge schliesslich durch Reduktion mit arseniger Säure zu ermitteln. Dieses Verfahren wird im Schrifttum häufig als Persulfatverfahren bezeichnet, so z. B. in einer Mitteilung der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute²⁾. In dem Buche von C. Krug, Praxis des Eisenhüttenchemikers, Verlag Springer, Berlin 1912, wird auf Seite 104 das Persulfatverfahren nach G. von Knorre³⁾ beschrieben, bei welchem das Mangan in schwefelsaurer Lösung mit Ammonpersulfat als Mangandioxydhydrat ausgefällt wird, um dieses wie bei der Chloratmethode nach W. Hampe⁴⁾ und M. Ukena⁵⁾ mit Ferrosulfat zu titrieren. Es ist daher richtiger, wie dies auch A. Kropf tut, das erstere Verfahren im Gegensatz zu dem Verfahren nach von Knorre als Silbernitrat-Persulfatverfahren zu bezeichnen.

Diese Methode erfreut sich in Stahlwerkslaboratorien zur Manganbestimmung in Stählen und Roheisen wegen ihrer raschen und eleganten Durchführungsmöglichkeit grosser Beliebtheit, sie leistet auch als Schnellmethode wertvolle Dienste, wenn man während des Chargenverlaufes das Mangan im Schmelzgut rasch ermitteln will. Es haften ihr jedoch einige Mängel an.

Bei der Titration des Permanganats mit arseniger Säure machen sich störende Einflüsse bemerkbar, so dass nicht immer zuverlässige Resultate erhalten werden. Diese Methode wurde daher wiederholt zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht; es sind auch im Schrifttum zahlreiche Abänderungsvorschläge anzutreffen. Eine Zusammenstellung des Schrifttums findet sich in der oben erwähnten Mitteilung der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.

1) Ztschrft. f. angew. Chem. **36**, 611 (1923).

2) Stahl u. Eisen **35**, 947. (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 523. (1917).

3) Diese Ztschrft. **43**, 1; vergl. auch ebenda **43**, 427 und 643 (1904).

4) Vergl. diese Ztschrft. **24**, 436 (1885).

5) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 735 (1903).

Die grundlegenden Arbeiten dieser Kommission haben nun gezeigt, dass das Endergebnis bei der Titration des gebildeten Permanganats mit arseniger Säure sehr stark abhängig ist von den Zusatzmengen der einzelnen Reagenzien. Der Einfluss verschiedener Mengen von Persulfat ist unbedeutend. Hingegen findet bei wachsenden Mengen freier Salpetersäure eine beträchtliche Abnahme des Wirkungswertes der arsenigen Säure statt. Dasselbe gilt auch für Silbernitrat. Verwendet man zum Lösen statt Salpetersäure ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so ist die Silbernitratmenge, namentlich bei wachsender Schwefelsäuremenge, zu erhöhen, da sonst die Befunde zu hoch ausfallen. Diese Untersuchungen erstrecken sich auf Feststellung von Veränderungen, die sich ergeben und die das Ergebnis beeinflussen, wenn steigende Mengen der in Betracht kommenden Reagenzien bei gleichbleibender Einwage zur Anwendung gelangen.

Ergänzend soll hier gezeigt werden, in welchem Maße bei wachsenden Mangangehalten und bei gleichen Zusatzmengen der einzelnen Reagenzien eine Veränderung des Wirkungswertes der arsenigen Säure stattfindet. Zu diesem Behufe wurden synthetische Proben hergestellt.

Erforderliche Lösungen.

Kaliumpermanganatlösung (die im Liter 0,05 g Mangan enthält) durch Auflösen von 0,1439 g KMnO_4 in einem Liter Wasser hergestellt.

Eisensulfatlösung, durch Auflösen von 25 g Elektrolyteisen in Schwefelsäure und Verdünnen zu einem Liter und

Eisennitratlösung, durch Auflösen von 20 g Elektrolyteisen in Salpetersäure und Verdünnen zu einem Liter erhalten.

Arsenige Säure, durch Auflösen von 0,5 g As_2O_3 und 1,5 g NaHCO_3 in Wasser und Verdünnen zu einem Liter hergestellt.

Von der Eisennitratlösung, bzw. Eisensulfatlösung wurden zu jedem Versuche 10 ccm genommen. Von der Permanganatlösung wurden verschiedene Mengen verwendet, entsprechend einem Gehalte von 0,1 bis 2% Mangan im Stahl bei einer Einwage von 0,2, bzw. 0,25 g.

Das Lösungsgemisch KMnO_4 und Eisensalz¹⁾ wurde nun wie eine Stahlprobe behandelt, und zwar wurden drei verschiedene Ausführungsformen des Silbernitrat-Persulfatverfahrens zur Anwendung gebracht.

¹⁾ Bei Verwendung von Eisennitratlösung wurde das Permanganat durch einen Tropfen konzentrierter Kaliumnitritlösung reduziert.

Als **Ausführungsform A** wurde die von der Chemikerkommission mitgeteilte Arbeitsweise ¹⁾, jedoch ohne Chlornatriumzusatz gewählt. Diese Arbeitsweise sei hier kurz wiederholt:

0,2 g Späne in 15 ccm Salpetersäure (1,2) lösen, zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe erhitzen, 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung und 2 ccm Persulfatlösung zufügen (bei Stählen mit mehr als 1 % Mangan entsprechend mehr), auf etwa 60° erwärmen, nur etwa 5 Minuten die Lösung abkühlen, auf 120—130 ccm verdünnen und nach Zusatz von 3 ccm Chlornatriumlösung (12 g in 1 Liter) mit arseniger Säure titrieren. Die Ammonpersulfatlösung enthält 500 g Ammonpersulfat im Liter. ²⁾

Zahlentafel 1.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform A.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Abweichung gegen theoretisch. Titer (2 Mn : 4 As)
	Eisen- nitrat- lösung <i>ccm</i>	Kaliumpermanganat- lösung				
		<i>ccm</i>	entspricht % Mangan auf 0,2g Stahl bezogen			
1	10	4	0,10	2,35	0,0426	— 0,0268
2	10	8	0,20	3,70	0,0541	— 0,0153
3	10	16	0,40	6,60	0,0606	— 0,0088
4	10	20	0,50	7,80	0,0641	— 0,0053
5	10	24	0,60	8,85	0,0678	— 0,0016
6	10	32	0,80	11,60	0,0690	— 0,0004
7	10	40	1,00	13,95	0,0717	+ 0,0023
8	10	60	1,50	21,05	0,0713	+ 0,0019
9	10	80	2,00	27,25	0,0734	+ 0,0040

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander 0,0308 = 41,96 %.

Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0694.

Grösste Abweichung gegen theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . 0,0268 = 38,62 %.

Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0556.

Grösste Abweichung gegen theoret. Titer (2 Mn : 5 As) = 0,0178 = 24,22 %.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Siehe Anmerkung auf S. 159.

Ausführungsform B unterscheidet sich von Ausführungsform A nur durch den Umstand, dass nach dem Zusatz der Persulfatlösung auf 200 *ccm* verdünnt, zum Kochen erhitzt und 3 bis 5 Minuten im Sieden erhalten wird ¹⁾).

Zahlentafel 2.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform B.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Abweichung gegen theoretisch. Titer (2 Mn : 4 As)
	Eisen- nitrat- lösung <i>ccm</i>	Kaliumpermanganat- lösung	entspricht % Mangan auf 0,2 g Stahl bezogen			
		<i>ccm</i>				
1	10	4	0,10	1,40	0,0714	+ 0,0020
2	10	8	0,20	2,70	0,0741	+ 0,0047
3	10	16	0,40	5,65	0,0708	+ 0,0014
4	10	20	0,50	7,00	0,0714	+ 0,0020
5	10	24	0,60	8,15	0,0736	+ 0,0042
6	10	32	0,80	10,10	0,0792	+ 0,0098
7	10	40	1,00	12,90	0,0775	+ 0,0081
8	10	60	1,50	19,15	0,0783	+ 0,0089
9	10	80	2,00	24,95	0,0802	+ 0,0108

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander . . . 0,0094 = 11,72 ‰.
Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0694.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0108 = 13,78 ‰.
Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0246 = 30,67 ‰.

¹⁾ Da die Versuche bei sämtlichen Versuchsreihen sich auch auf Proben mit einer Mangannmenge erstreckten, die einem Gehalt von 2 ‰ Mangan im Stahl bei einer Einwage von 0,2 g entspricht, wurden die in der Vorschrift der Chemikerkommission angegebenen Mengen von Silbernitrat, Persulfat, wie auch die Menge von Chlornatrium für die Versuchsreihen, wo ein solcher Zusatz gegeben wurde, verdoppelt.

Für die **Ausführungsform C** diene eine Vorschrift, die Jahre hindurch vom Verfasser zur Manganbestimmung in Stählen benutzt wurde und sich bestens bewährt hat. Sie lautet:

0,25 g der Probe in einem Erlenmeyerkolben (500 ccm) in 25 ccm eines Säuregemisches [1 Liter Wasser, 250 ccm Salpetersäure (1,40), 40 ccm Schwefelsäure (1,84)] lösen, zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe kochen, hierauf 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zusetzen, auf 200 ccm verdünnen, 4 ccm Ammonpersulfatlösung (500 g zu einem Liter gelöst) zugeben, einige (3—5) Minuten kochen, bis die feinen Sauerstoffbläschen nicht mehr aufsteigen, und die Flüssigkeit abkühlen. Hierauf mit arseniger Säure (0,5 g As_2O_3 und 1,5 g NaHCO_3 in einem Liter gelöst) titrieren, bis eine deutlich grüne Färbung auftritt.

Zahlentafel 3.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform C.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure ccm	empirischer Titer	Abweichung gegen theoretisch. Titer (2 Mn : 4 As)
	Eisen- sulfat- lösung ccm	Kaliumpermanganat- lösung				
		ccm	entspricht % Mangan auf 0,25 g Stahl bezogen			
1	10	5	0 10	1,95	0,0513	— 0,0043
2	10	10	0,20	3,60	0,0556	0
3	10	20	0,40	6,55	0,0611	+ 0,0055
4	10	25	0,50	8,15	0,0614	+ 0,0058
5	10	30	0,60	9,40	0,0638	+ 0,0072
6	10	40	0,80	12,20	0,0656	+ 0,0100
7	10	50	1,00	15,00	0,0667	+ 0,0111
8	10	75	1,50	22,80	0,0658	+ 0,0102
9	10	100	2,00	30,45	0,0657	+ 0,0101

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander . . . 0,0154 = 23,09 %

Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,25 g Einwage = 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0111 = 16,64 %

Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,25 g Einwage = 0,0444.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0223 = 33,43 %.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Zahlentafeln niedergelegt und auch der Übersichtlichkeit halber in Schaubildern dargestellt.

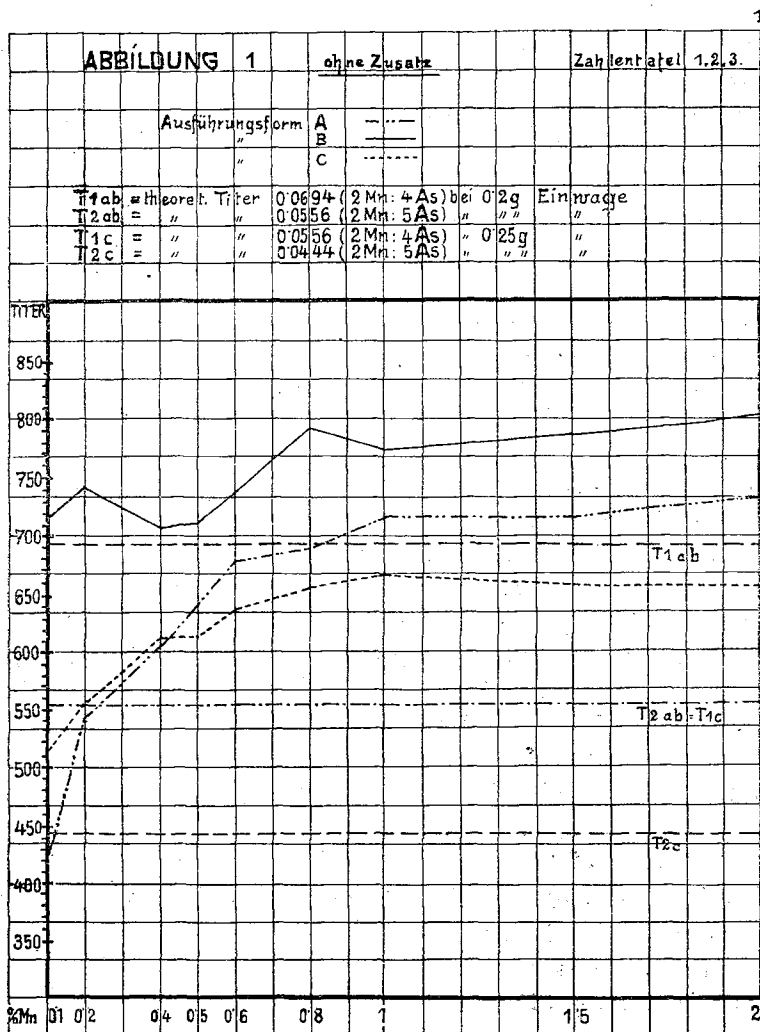


Fig. 11.

Nach den Ergebnissen der Zahlentafeln 1—3 bewirkt der steigende Mangengehalt ein Anwachsen des Wirkungswertes der arsenigen Säure. Nach Ausführungsform A findet mit steigendem Mangengehalt ein

rascheres Anwachsen des Wirkungswertes der arsenigen Säure wie bei Ausführungsform B und C statt.

Diese Art der Durchführung des Silbernitrat-Persulfatverfahrens ohne Zusatzstoff unmittelbar vor der Titration wird vielfach als veraltet bezeichnet. Sie findet sich aber noch immer in den neuesten analytischen Werken¹⁾. Um brauchbare Resultate zu erhalten, ist es, wenn nach diesem Verfahren gearbeitet wird, notwendig, für verhältnismäßig kleine Zwischenräume immer mit einem eigenen empirischen Titer zu arbeiten. Benutzt man z. B. für ein Bereich von 0—1 ‰ Mangan 4 Normalstähle (mit 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ‰ Mangan), deren Gehalt durch Leitmethode genau ermittelt wurde, so ist es vorteilhaft, durch Interpolation noch Zwischenwerte zu berechnen. Bei solchem Vorgehen erhält man gute Resultate; dieses Verfahren hat noch immer Daseinsberechtigung, um so mehr als der Endpunkt der Titration schärfer zu erkennen ist, als bei dem Verfahren, bei welchem Chlornatrium unmittelbar vor der Titration zugesetzt wird.

Das Arbeiten mit mehreren Mangantitern bleibt aber immerhin eine missliche Sache. Ich habe mich nun mit der Frage beschäftigt, wie es möglich wäre, dieses Verfahren derart abzuändern, dass einerseits die Notwendigkeit, mit mehreren Mangantitern zu arbeiten vermieden wird, andererseits der Endpunkt der Titration möglichst scharf hervortritt, um tunlichst genaue Ergebnisse erhalten zu können. In der Folge soll nun in Vergleich gestellt und gezeigt werden, welche Veränderungen der Wirkungswert der arsenigen Säure nach den Ausführungsformen A, B, C bei wachsendem Mangangehalt unter sonst gleichen Bedingungen erleidet, wenn unmittelbar vor der Titration Stoffe zugesetzt werden, die die Eigenschaft haben, die bei der Titration auftretenden störenden Einflüsse möglichst zu beseitigen.

Als Zusatzstoff wurde verwendet bei drei Versuchsreihen (Zahlentafeln 4—6, Abb. 2) 6 *ccm* Natriumchloridlösung (12 *g* im Liter).

Bei weiteren drei Versuchsreihen (Zahlentafeln 7—9, Abb. 3) wurden nach dem Vorschlag von A. Kropf unmittelbar vor jeder Titration 25 *ccm* Salzsäure (1 : 1) zugesetzt.

Ferner wurden 3 Versuchsreihen (Zahlentafeln 10—12, Abb. 4) durchgeführt, bei denen als Zusatzstoff ca. 1,5 *ccm* = (25 Tropfen) Flusssäure verwendet wurden, und schliesslich gelangte eine Versuchsreihe

¹⁾ z. B. A. Vita und C. Massenez, Untersuchungsmethoden, 2. Aufl., S. 72.

(Zahlentafel 13, Abb. 4) zur Ausführung, bei der 20 *ccm* einer 10 %igen Kaliumfluoridlösung als Zusatzmittel dienen.

Die Verwendung von Flusssäure, bzw. Kaliumfluorid in dem Falle, wo es sich um Reduktion gebildeten Permanganats durch arsenige Säure handelt, ist noch nicht bekannt. In dieser Zeitschrift wurde vor einigen Jahren von Untersuchungen über die analytische Chemie der Stähle von A. Travers¹⁾ Bericht erstattet. In diesem Berichte wird mitgeteilt, dass A. Travers das Persulfatverfahren eingehend studiert hat. Der Genannte verwendet nur in besonderen Fällen Flusssäure. Er unterstützt nämlich das Lösen gewisser Spezialstähle durch Zugabe einiger Tropfen Flusssäure und setzt in Fällen, wo infolge eines höheren Mangan-gehaltes (über 3 %) die Gefahr besteht, dass ein Teil des Mangans durch Persulfat gefällt wird, 1—2 *ccm* Flusssäure zu. Die Flusssäure wird vor dem Persulfat und dem Silbernitrat zugefügt. Dieser Zusatz verzögert die Oxydation, die ohne Flusssäurezusatz auf dem Wasserbade in zwei bis drei Minuten beendet ist. Bei Gegenwart von Flusssäure ist das Erhitzen 10 Minuten fortzusetzen. Travers verfolgt hier mit dem Flusssäure-zusatz offensichtlich einen anderen Zweck. Der Gedanke, an Stelle von Natriumchlorid oder Salzsäure Natriumfluorid, bzw. Kaliumfluorid oder Flusssäure zu verwenden, ist naheliegend. Natriumfluorid ist schwer löslich und daher nicht verwendbar. Kaliumfluorid ist in Wasser leicht löslich. Eine solche Lösung besitzt gegenüber Flusssäure den Vorteil der leichteren Handhabung. Der Vorteil der Verwendung von Kaliumfluorid oder Flusssäure gegenüber Natriumchlorid oder Salzsäure besteht darin, dass das sich bildende Silberfluorid im Gegensatz zu Chlorsilber in Wasser und Säuren leicht löslich ist, so dass eine klare Lösung zur Titration gelangt. Die durch den Chlornatriumzusatz bedingte Bildung von Chlorsilber verursacht eine wenig scharfe Erkennung des Endpunktes der Titration, die beendet ist, wenn die Farbe von rosa in grünlich-weiss umschlägt. Die Erkennung des Endpunktes der Titration bei diesem Verfahren erfordert sehr viel Übung, bleibt aber immer schwierig, dies ist z. T. die Ursache, dass nicht immer ganz zuverlässige Resultate erhalten werden. Verwendet man als Zusatzstoff Salzsäure, so ist der Endpunkt der Titration gegeben, wenn die Farbe von rosa in grünlich-gelb umschlägt, was für manches Auge noch schwerer zu erkennen ist.

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **10**, 132 (1918); vergl. diese Ztschrft. **59**, 314 (1920).

Arbeitet man hingegen in flusssaurer Lösung, so ist die Titration beendet, wenn die Farbe von rosa in farblos umschlägt, bei Lösungen die nicht mehr als 2,5—3 mg Mangan enthalten. Lösungen, die mehr Mangan enthalten, haben nach beendeter Titration einen schwachen Stich ins grünliche. Dieser Endpunkt der Titration ist ausserordentlich leicht und scharf zu erkennen.

Nachstehend sei nun auf den Chemismus der Reaktion eingegangen, die sich bei der Umsetzung zwischen Permanganat und arseniger Säure vollzieht.

Zahlentafel 4.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform A mit Chlornatriumzusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure ccm	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- nitrat- lösung ccm	Kalium- permanganat- lösung					0/o Mangan berechnet mit theoret. Titer (2Mn : 4As)	0/o Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
			entspricht %o Mangan auf 0,2 g Stahl bezogen					
1	10	4	0,10	1,95	0,0513	— 0,0181	0,135	0,121
2	10	8	0,20	3,55	0,0563	— 0,0131	0,246	0,221
3	10	16	0,40	6,80	0,0588	— 0,0106	0,472	0,423
4	10	20	0,50	8,00	0,0625	— 0,0069	0,555	0,498
5	10	24	0,60	9,35	0,0642	— 0,0052	0,649	0,582
6	10	32	0,80	12,50	0,0640	— 0,0054	0,868	0,778
7	10	40	1,00	14,90	0,0671	— 0,0023	1,034	0,927
8	10	60	1,50	22,20	0,0676	— 0,0018	1,541	1,381
9	10	80	2,00	29,60	0,0676	— 0,0018	2,054	1,841

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander 0,0163 = 24,11‰.

Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0694.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) 0,0181 = 26,08‰.

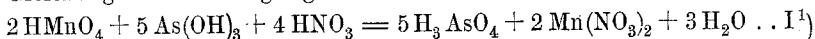
Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) 0,0120 = 17,75‰.

Mittl. emp. Titer = 0,0622.

Faktor für die Berechnung des emp. Titers aus dem theoret. Titer = 0,896.

Dieser Umsetzung wird in allen analytischen Werken, in denen das Silbernitrat-Persulfatverfahren beschrieben ist, die nachstehende Gleichung zu Grunde gelegt:



Zahlentafel 5.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform B mit Chlornatriumzusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- nitrat- lösung <i>ccm</i>	Kalium- permanganat- lösung					0/o Mangan berechnet mit theoret. Titer (2Mn : 4As)	0/o Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
		<i>ccm</i>	entspricht 0/o Mangan auf 0,2g Stahl bezogen					
1	10	4	0,10	1,55	0,0645	— 0,0049	0,108	0,106
2	10	8	0,20	3,00	0,0667	— 0,0027	0,208	0,205
3	10	16	0,40	5,85	0,0684	— 0,0010	0,406	0,399
4	10	20	0,50	7,45	0,0671	— 0,0023	0,517	0,508
5	10	24	0,60	8,45	0,0710	+ 0,0016	0,586	0,576
6	10	32	0,80	11,85	0,0675	— 0,0019	0,822	0,808
7	10	40	1,00	14,20	0,0704	+ 0,0010	0,986	0,968
8	10	60	1,50	21,70	0,0691	— 0,0003	1,506	1,480
9	10	80	2,00	28,80	0,0695	+ 0,0001	2,010	1,964

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander 0,0065 = 9,16 %.
Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwaage = 0,0694.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0049 = 7,06 %.
Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwaage = 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0154 = 21,69 %.
Mittl. emp. Titer = 0,0682.

Faktor für die Berechnung des emp. Titors aus dem theoret. Titer = 0,982.

¹⁾ Einem kürzlich erschienenen Berichte im Chem. Zentrbl. vom 30. I. 1924, 95, I, 502 (1924) über eine Arbeit von William T. Hall und Carl E. Carlson, Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 1615 (1923), ist zu entnehmen, dass der angegebene Reaktionsverlauf nicht zutrifft; nach Ansicht der genannten Verfasser wird das Mangan aus der 7. Wertigkeitsstufe im Mittel bis zur 3,3 Wertigkeitsstufe reduziert.

In der eingangs erwähnten Veröffentlichung von A. Kropf wird mitgeteilt, dass durch den Salzsäurezusatz unmittelbar vor der Titration die Reaktion zwischen Permanganat und arseniger Säure genau nach der Gleichung I vor sich geht und dadurch dieses Verfahren aus der Reihe der empirischen Methoden ausscheidet.

Die durchgeführten Versuche ergeben nun, dass die ermittelten empirischen Titer praktisch mit dem theoretischen Titer (2 Mn : 5 As) zusammenfallen. (Zahlentafel 8 u. 9).

Zahlentafel 6.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform C mit Chlornatriumzusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- sulfat- lösung <i>ccm</i>	Kalium- permanganat- lösung					0/o Mangan berechnet mit theoret. Titer (2 Mn : 4 As)	0/o Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
		entspricht 0/o Mangan auf 0,25 g Stahl bezogen						
1	10	5	0,10	1,75	0,0571	+ 0,0015	0,097	0,099
2	10	10	0,20	3,60	0,0556	0	0,200	0,204
3	10	20	0,40	6,90	0,0580	+ 0,0024	0,386	0,391
4	10	25	0,50	8,85	0,0565	+ 0,0009	0,492	0,502
5	10	30	0,60	10,60	0,0566	+ 0,0010	0,389	0,502
6	10	40	0,80	14,35	0,0557	+ 0,0001	0,798	0,814
7	10	50	1,00	17,75	0,0563	+ 0,0007	0,987	1,006
8	10	75	1,50	26,35	0,0569	+ 0,0013	1,465	1,494
9	10	100	2,00	34,75	0,0576	+ 0,0020	1,932	1,970

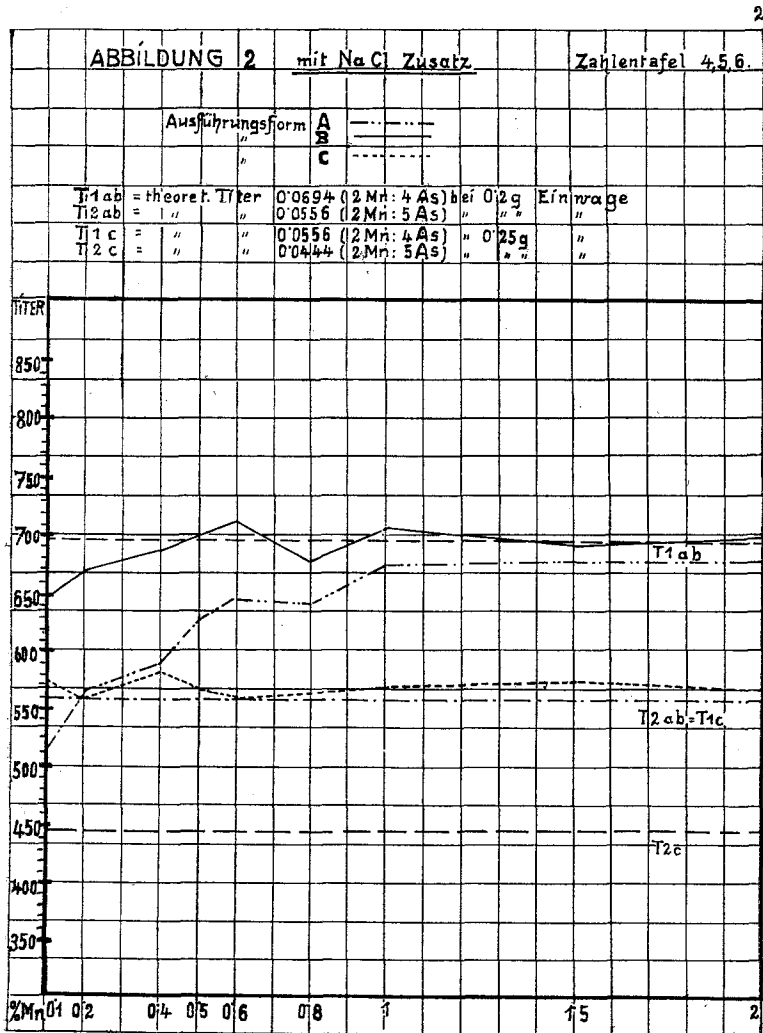
Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander 0,0024 = 4,14 %.
Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,25 g Einwage = 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0024 = 4,32 %.
Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,25 g Einwage = 0,0444.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0136 = 30,63 %.
Mittl. emp. Titer = 0,0567.

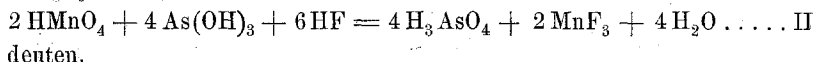
Faktor für die Berechnung des emp. Titers aus dem theoret. Titer = 1,020.

Vergleicht man die in der Zahlentafel 8 angeführten Titer mit den in der Zahlentafel 11 angeführten, so findet man, dass der mittlere empirische Titer bei Flusssäurezusatz nur 80% vom mittleren empirischen Titer beträgt, der bei dem Verfahren mit Salzsäurezusatz ermittelt wurde. Der Verbrauch an arseniger Säure beträgt bei den korrespondierenden Proben im Falle des Flusssäurezusatzes durchweg nur ca. 80% gegen-



über dem Verfahren mit Salzsäurezusatz. Auch bei dem Verfahren mit Chlornatriumzusatz liegen die Verhältnisse ähnlich. Es entsprechen daher bei den Verfahren mit Flusssäurezusatz und Natriumchloridzusatz nicht $2 \text{ Mn} \dots 5 \text{ As}$ ($= 100\%$), sondern nur $2 \text{ Mn} \dots 4 \text{ As}$ ($= 80\%$).

Und in der Tat lässt sich der Reaktionsverlauf ungezwungen nach der Gleichung



Zahlentafel 7.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform A mit Salzsäurezusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure ccm	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- nitrat- lösung ccm	Kalium- permanganat- lösung					o/o Mangan berechnet	o/o Mangan berechnet
			entspricht %o Mangan auf 0,2 g Stahl bezogen				mit theoret. Titer (2Mn : 5As)	mit mittlerem emp. Titer
1	10	4	0,10	2,60	0,0385	— 0,0171	0,144	0,127
2	10	8	0,20	4,80	0,0417	— 0,0139	0,267	0,234
3	10	16	0,40	8,20	0,0488	— 0,0068	0,436	0,400
4	10	20	0,50	10,00	0,0500	— 0,0056	0,556	0,488
5	10	24	0,60	12,10	0,0496	— 0,0060	0,673	0,591
6	10	32	0,80	15,55	0,0514	— 0,0042	0,865	0,759
7	10	40	1,00	18,90	0,0529	— 0,0027	1,051	0,922
8	10	60	1,50	28,75	0,0522	— 0,0034	1,598	1,403
9	10	80	2,00	37,00	0,0541	— 0,0015	2,057	1,806

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander . . . 0,0156 = 28,83 $\%$.
Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0694.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0309 = 44,52 $\%$.
Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwage 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0171 = 30,75 $\%$.
Mittl. emp. Titer = 0,0488.

Faktor für die Berechnung des emp. Titors aus dem theoret. Titer = 0,878.

Aus den Forschungen von A. Skrabal¹⁾ und anderen Autoren ist zu entnehmen, dass bei der Oxydation des Manganosalzes mit Permanganat intermediär Manganisalz gebildet wird. Dieses kann durch geeignete Mittel stabilisiert werden. Zu diesem Zwecke wird vorteilhaft Flusssäure verwendet. E. Müller und P. Koppe²⁾ haben gezeigt,

Zahlentafel 8.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform B mit Salzsäurezusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure ccm	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- nitrat- lösung ccm	Kalium- permanganat- lösung					⁰ / ₁₀ Mangan berechnet mit theoret. Titer (2Mn : 5As)	⁰ / ₁₀ Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
			entspricht ⁰ / ₁₀ Mangan auf 0,2 g Stahl bezogen					
1	10	4	0,10	1,70	0,0588	+ 0,0032	0,095	0,097
2	10	8	0,20	3,35	0,0597	+ 0,0041	0,186	0,191
3	10	16	0,40	6,95	0,0576	+ 0,0020	0,386	0,396
4	10	20	0,50	9,35	0,0535	— 0,0021	0,520	0,533
5	10	24	0,60	11,10	0,0541	— 0,0015	0,617	0,633
6	10	32	0,80	14,30	0,0559	+ 0,0003	0,795	0,815
7	10	40	1,00	17,45	0,0573	+ 0,0017	0,970	0,995
8	10	60	1,50	26,40	0,0586	+ 0,0030	1,468	1,505
9	10	80	2,00	34,90	0,0573	+ 0,0017	1,940	1,990

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander 0,0053 = 9,01 %
Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwage = 0,0694.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0159 = 22,91 %
Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwage . . . 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0032 = 5,76 %
Mittl. emp. Titer = 0,0570.

Faktor für die Berechnung des emp. Titors aus dem theoret. Titer = 1,025.

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chemie **42**, 1 u. 60 (1904); A. Skrabal und J. Preiss, Monatsh. f. Chem. **27**, 503 (1906) und a. a. O.

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **68**, 160 (1910); vergl. diese Ztschrft **53**, 295 (1914).

dass bei Gegenwart von Flusssäure Permanganat mit Mangan(2)-Ion zum dreiwertigen Mangan reagiert. Dasselbe geht auch aus den Arbeiten von J. Holluta und J. Obrist¹⁾ hervor.

Es ist daher auch zu erwarten, dass es bei der Reduktion von Permanganat mit arseniger Säure zur Bildung des Manganisalzes kommt, welches dann durch Flusssäure stabilisiert werden kann.

Zahlentafel 9.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform C mit Salzsäurezusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- sulfat- lösung <i>ccm</i>	Kalium- permanganat- lösung					0/o Mangan berechnet mit theoret. Titer (2Mn : 5As)	0/o Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
		<i>ccm</i>	entspricht 0/o Mangan auf 0,25 g Stahl bezogen					
1	10	5	0,10	2,35	0,0426	— 0,0018	0,107	0,104
2	10	10	0,20	4,70	0,0426	— 0,0018	0,209	0,207
3	10	20	0,40	9,15	0,0437	— 0,0007	0,406	0,404
4	10	25	0,50	11,75	0,0426	— 0,0018	0,522	0,518
5	10	30	0,60	13,75	0,0436	— 0,0008	0,611	0,606
6	10	40	0,80	18,25	0,0438	— 0,0006	0,810	0,805
7	10	50	1,00	22,25	0,0451	+ 0,0007	0,988	0,981
8	10	75	1,50	32,60	0,0460	+ 0,0016	1,448	1,438
9	10	100	2,00	43,00	0,0465	+ 0,0021	1,908	1,896

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander 0,0039 = 8,39 %.

Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,25 g Einwage . . . 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0130 = 23,38 %.

Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,25 g Einwage . . . 0,0444.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0021 : 4,73 %.

Mittl. emp. Titer = 0,0441.

Faktor für die Umrechnung des emp. Titers aus dem theoret. Titer = 0,993.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 41, 555 (1920).

Während aber bei der Oxydation des Mangansalzes zum Mangansalz mit Permanganat das Ende der Reaktion nur mit Hilfe eines Spektroskopes zu erkennen ist, ist ein solcher Kunstgriff bei der Reduktion des Permanganats mit arseniger Säure nicht erforderlich.

Es findet also nach Gleichung II nur Reduktion von Permanganat bis zum Mangansalz statt, vom siebenwertigen Mangan bis zum dreiwertigen.

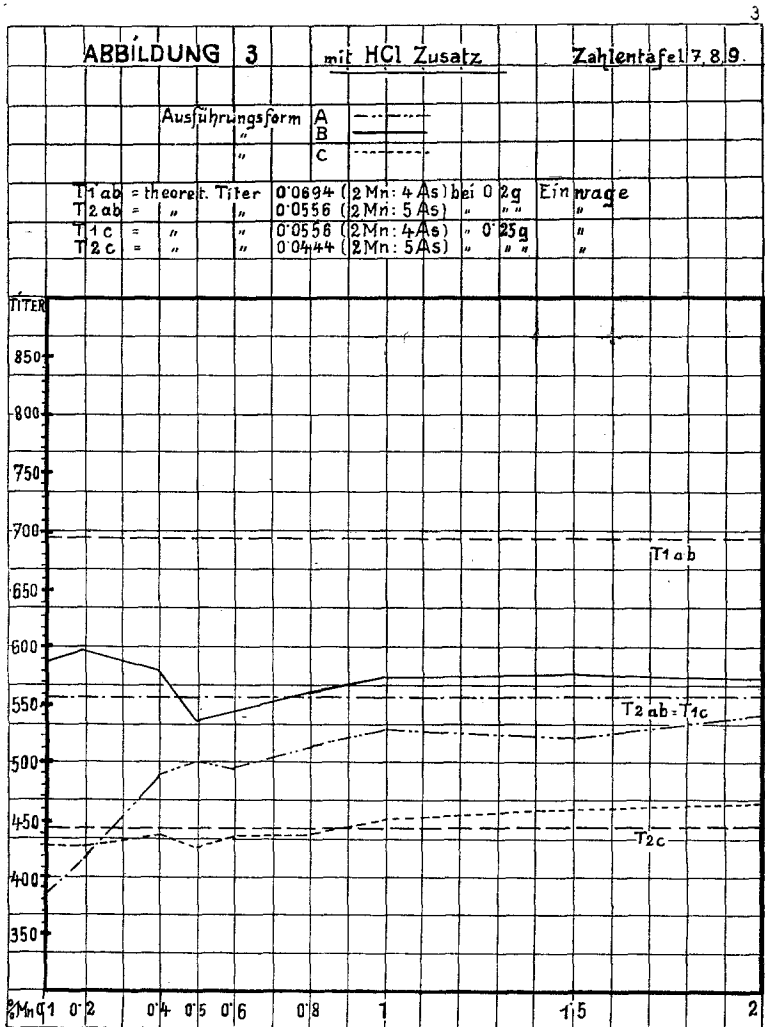
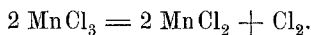


Fig. 13.

Die Reduktion macht bei Manganisalz halt. Die Manganisalze, die im allgemeinen unbeständig sind, haben die Eigenschaft, mit Fluoriden und Chloriden beständige Doppelsalze zu bilden.

Bei dem Verfahren mit Salzsäure kommt es nicht zur Bildung eines solchen Doppelsalzes. Das sich bildende Manganichlorid zerfällt nach der Gleichung:



Es schreitet daher in diesem Falle die Reduktion bis zum Manganosalz fort.

Zahlentafel 10.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform A mit Flusssäurezusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- nitrat- lösung <i>ccm</i>	Kalium- permanganat- lösung <i>ccm</i>	0/o Mangan berechnet				0/o Mangan berechnet	
			entspricht % Mangan auf 0,2 g Stahl bezogen				mit theoret. Titer (2Mn : 4As)	mit mittlerem emp. Titer
1	10	4	0,10	1,90	0,0526	0,0168	0,132	0,127
2	10	8	0,20	3,15	0,0635	— 0,0059	0,218	0,210
3	10	16	0,40	5,80	0,0690	— 0,0004	0,403	0,386
4	10	20	0,50	7,35	0,0680	— 0,0014	0,510	0,500
5	10	24	0,60	8,60	0,0698	+ 0,0004	0,597	0,571
6	10	32	0,80	11,45	0,0699	+ 0,0005	0,795	0,763
7	10	40	1,00	14,45	0,0692	— 0,0002	1,003	0,962
8	10	60	1,50	21,80	0,0688	— 0,0006	1,513	1,452
9	10	80	2,00	29,30	0,0683	— 0,0011	2,034	1,951

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander . . . 0,0173 = 24,75%.

Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwage . . . 0,0694.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . 0,0168 = 24,21%.

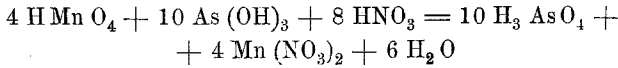
Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwage . . . 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . 0,0143 = 25,72%.

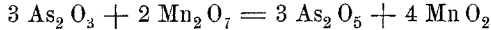
Mittl. emp. Titer = 0,0666.

Faktor für die Berechnung des emp. Titers aus dem theoret. Titer = 0,96.

In dem erwähnten Berichte über die Arbeiten von A. Travers wird mitgeteilt, dass die Umsetzung der Übermangansäure mit der arsenigen Säure sich nicht nach einer einfachen Gleichung vollzieht. Neben der von A. Ledebur angegebenen Reaktion



findet auch zugleich eine Umsetzung nach der Gleichung



statt (2 Mn : 3 As).

Zahlentafel 11.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform B mit Flusssäurezusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	G e f u n d e n	
	Eisen- nitrat- lösung <i>ccm</i>	Kalium- permanganat- lösung					0/0 Mangan berechnet mit theoret. Titer (2Mn : 4As)	0/0 Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
		<i>ccm</i>	entspricht % Mangan auf 0,2 g Stahl bezogen					
1	10	4	0,10	1,50	0,0667	— 0,0027	0,104	0,105
2	10	8	0,20	2,80	0,0714	+ 0,0020	0,194	0,197
3	10	16	0,40	5,55	0,0721	+ 0,0027	0,385	0,390
4	10	20	0,50	6,95	0,0719	+ 0,0025	0,482	0,488
5	10	24	0,60	8,80	0,0682	— 0,0012	0,611	0,618
6	10	32	0,80	11,40	0,0702	+ 0,0008	0,791	0,800
7	10	40	1,00	14,25	0,0702	+ 0,0008	0,989	1,000
8	10	60	1,50	21,35	0,0703	+ 0,0009	1,432	1,499
9	10	80	2,00	23,40	0,0704	+ 0,0010	1,971	1,994

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander . . . 0,0054 = 7,49 %.

Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,2 g Einwage . . . 0,0694.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0027 = 3,89 %.

Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,2 g Einwage . . . 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0165 = 22,8 %.

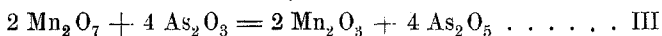
Mittl. emp. Titer = 0,0702.

Faktor für die Berechnung des emp. Titers aus dem theoret. Titer = 1,012.

Bei den Verfahren ohne Zusatz spielt augenscheinlich diese zweite Reaktion auch eine Rolle. Tatsächlich kann man auch bei Proben mit höherem Mangangehalt (gegen 2 %) nach längerem Stehenlassen nach der Titration einen feinen braunen Niederschlag von Mangandioxydhydrat bemerken. Durch diese Reaktion findet auch der Umstand seine Erklärung, dass mit steigendem Mangangehalt der Wirkungswert der arsenigen Säure wächst, indem mit zunehmender Mangankonzentration die Neigung zur Superoxydbildung wächst.

Beim Arbeiten in flusssaurer Lösung kann diese Reaktion nicht stattfinden, da die Flusssäure die Bildung von Mangansuperoxyd verhindert und es, wie bereits erwähnt, zur Bildung eines Doppelsalzes kommt. Bei dem Verfahren mit Salzsäurezusatz kann es auch nicht zur Bildung von MnO_2 kommen, da dieses sofort in Manganosalz und Chlor zerfallen würde.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass man in allen Fällen, einerlei ob man mit oder ohne Zusatz arbeitet, den Reaktionsverlauf nach der Gleichung

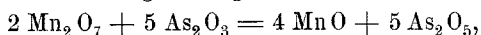


deuten kann.

Bei dem Verfahren mit Salzsäurezusatz findet, da das Manganosalz in salzsaurer Lösung nicht beständig ist, noch eine weitere Reduktion statt, entsprechend der Gleichung



Aus den Gleichungen III und IV erhält man für das Verfahren mit Salzsäure die Summengleichung



nach welcher 2 Mn 5 As entsprechen.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sollen nun nach drei verschiedenen Richtungen hin betrachtet werden.

1. Soll die Frage entschieden werden, ob nach dem Persulfatzusatz gekocht werden soll oder nicht. (Vergleiche Abbildung 5 mit den Abbildungen 6 und 7.)

2. Soll der Nachteil des Verfahrens ohne Zusatzstoff gegenüber den Verfahren mit Zusatzstoffen gezeigt werden. (Vergleiche Abbildung 1 mit den Abbildungen 2, 3 und 4.)

3. Ist die Wirkung der einzelnen Zusätze festzustellen. (Abbildung 5, 6 und 7.)

1. Die unter Punkt 1 aufgeworfene Frage wird durch den strittigen Umstand veranlasst, ob nach dem Persulfatzusatz nur auf 60° erwärmt werden soll, oder ob das überschüssige Persulfat durch Kochen zu zerstören ist.

Betrachtet man die Ergebnisse der Versuchsreihen bei denen die Proben nur auf 60° erwärmt wurden (Ausführungsform A, Zahlentafel 1, 4, 7 und 10, Abbildung 5), so findet man, dass die Abweichungen der emp. Titer voneinander in den einzelnen Versuchsreihen sehr grosse sind. (41,96%, 24,11%, 28,83% und 24,75%). Dieselben Versuchsreihen (Ausführungsform B, Zahlentafel 2, 5, 8, 11), in der gleichen Weise durchgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass das überschüssige Persulfat durch 3 bis 5 Minuten langes Kochen zerstört wurde, ergeben viel geringere Abweichungen der emp. Titer. (11,72%, 9,16%, 9,01% und 7,49%).

Zahlentafel 12.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform C mit Flusssäurezusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure <i>ccm</i>	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- sulfat- lösung <i>ccm</i>	Kalium- permanganat- lösung					0/o Mangan berechnet mit theoret. Titer (2Mn : 4As)	0/o Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
			entspricht % Mangan auf 0,25 g Stahl bezogen					
1	10	5	0,10	1,70	0,0588	+ 0,0032	0,095	0,099
2	10	10	0,20	3,45	0,0580	+ 0,0024	0,192	0,200
3	10	20	0,40	6,95	0,0576	+ 0,0020	0,386	0,404
4	10	25	0,50	8,55	0,0585	+ 0,0029	0,475	0,497
5	10	30	0,60	10,30	0,0583	+ 0,0027	0,573	0,599
6	10	40	0,80	13,80	0,0580	+ 0,0024	0,767	0,802
7	10	50	1,00	17,25	0,0580	+ 0,0024	0,959	1,002
8	10	75	1,50	26,00	0,0577	+ 0,0021	1,446	1,510
9	10	100	2,00	34,30	0,0583	+ 0,0027	1,907	1,993

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander . . . 0,0012 = 2,04%.

Theoretischer Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,25 g Einwage 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0032 = 5,44%.

Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,25 g Einwage 0,0444.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0144 = 24,49%.

Mittl. emp. Titer = 0,0581.

Faktor für die Berechnung des emp. Titers aus dem theoret. Titer = 1,045.

Noch geringer sind die Abweichungen nach Ausführungsform C (Zahlentafel 3, 6, 9, 12 und 13). Die Abweichungen betragen in diesem Falle 23,09%, 4,14%, 8,39%, 2,04% und 2,04%, wobei zu bemerken ist, dass sich die jeweils zuerst angeführte Prozentziffer auf das Verfahren bezieht, bei dem ohne Zusatz gearbeitet wird.

Über die Zweckmäßigkeit des Kochens der Lösung nach dem Persulfatzusatz gehen die Ansichten im Schrifttum auseinander. H. Kunze¹⁾ hält das Kochen für unrichtig und bemerkt, dass eine Einwirkung von

Zahlentafel 13.

Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform C mit Kaliumfluoridzusatz.

Bestimmung des Wirkungswertes der arsenigen Säure bei wachsendem Mangangehalt und gleichbleibender Menge des Lösungs- und Oxydationsmittels.

Pr. Nr.	Angewandte Mengen			Verbrauch an arseniger Säure ccm	empirischer Titer	Ab- weichung gegen theoret. Titer	Gefunden	
	Eisen- sulfat- lösung ccm	Kalium- permanganat- lösung					0/0 Mangan berechnet mit theoret. Titer (2Mn : 4As)	0/0 Mangan berechnet mit mittlerem emp. Titer
		ccm	entspricht % Mangan auf 0,25 g Stahl bezogen					
1	10	5	0,10	1,70	0,0588	+ 0,0032	0,095	0,099
2	10	10	0,20	3,40	0,0588	+ 0,0032	0,189	0,197
3	10	20	0,40	6,95	0,0576	+ 0,0020	0,386	0,403
4	10	25	0,50	8,60	0,0581	+ 0,0025	0,478	0,499
5	10	30	0,60	10,45	0,0574	+ 0,0018	0,581	0,606
6	10	40	0,80	13,95	0,0574	+ 0,0018	0,776	0,809
7	10	50	1,00	17,30	0,0578	+ 0,0022	0,962	1,003
8	10	75	1,50	26,00	0,0577	+ 0,0021	1,446	1,508
9	10	100	2,00	34,40	0,0581	+ 0,0025	1,913	1,995

Grösste Abweichung der emp. Titer untereinander 0,0012 = 2,04%.

Theoret. Titer (2 Mn : 4 As) bei 0,25 g Einwage . . . 0,0556.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 4 As) . . . 0,0032 = 5,44%.

Theoret. Titer (2 Mn : 5 As) bei 0,25 g Einwage . . . 0,0444.

Grösste Abweichung vom theoret. Titer (2 Mn : 5 As) . . . 0,0144 = 24,49%.

Mittel. emp. Titer = 0,0580.

Faktor für die Berechnung des emp. Titors aus dem theoret. Titer = 1,043.

¹⁾ Stahl u. Eisen 28, 1715 (1908), 32, 1914 (1912), 33, 1715 (1918); vergl. diese Ztschrft. 52, 225 u. 226 (1913).

unzersetztem Persulfat auf arsenige Säure selbst in der Kälte nicht stattfindet.

W. Heike¹⁾ hält das Erhitzen der Probe für besonders wichtig, da bei nicht genügender Zersetzung des Persulfatzusatzes der Mangan-gehalt leicht zu hoch gefunden wird.

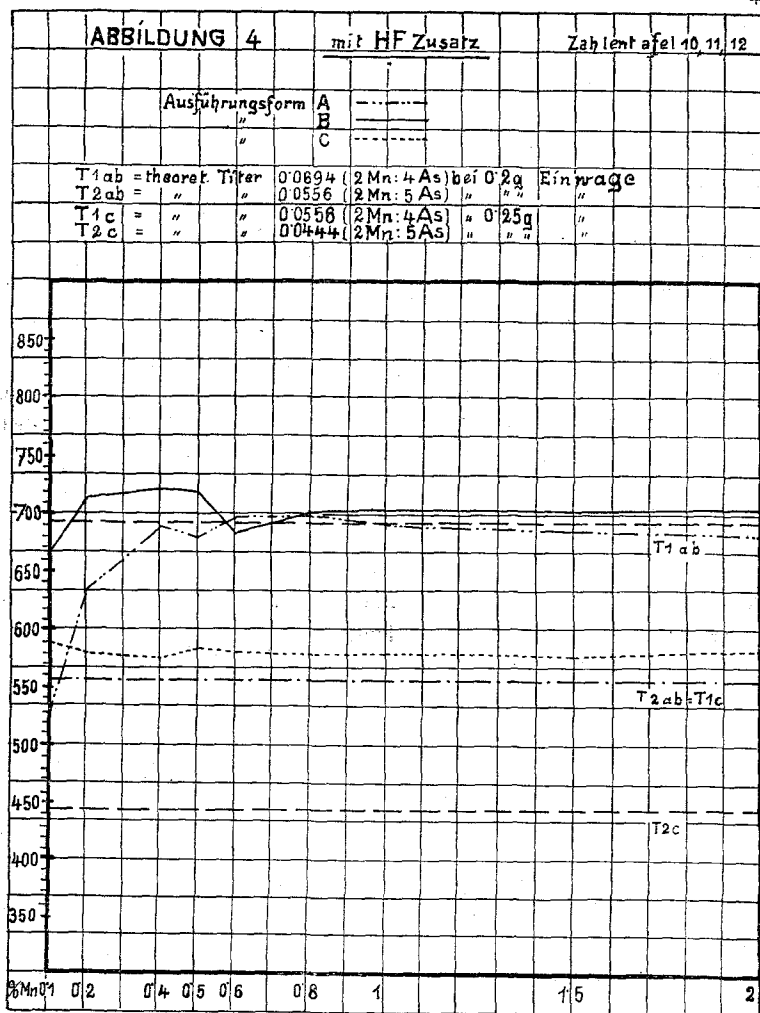


Fig. 14.

¹⁾ Ledebur-Heike, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl., S. 114 ff. (1911); vergl. auch diese Ztschrft. 52, 225 (1913).

Aus den Zahlentafeln 4, 7, 10 und Abbildung 5 geht hervor, dass beim Arbeiten ohne Zusätze und ohne Kochen die Angaben Heikes ihre Bestätigung finden, wenn mit dem theoretischen Titer $2\text{ Mn} : 4\text{ As}$ gerechnet wird. Wird der Titer $2\text{ Mn} : 5\text{ As}$ benutzt, so sind die Resultate zu niedrig. Rechnet man mit dem mittleren emp. Titer, so sind die Ergebnisse bei den niedrigen Mangangehalten zu hoch und bei den höheren Mangangehalten viel zu niedrig. Der Verlauf der Titerkurve ist dementsprechend ein unstetiger, was auch aus den Prozentziffern für die grössten Abweichungen der emp. Titer (siehe Zahlentafel 1, 4, 7 u. 10) hervorgeht. Der Verlauf der Reaktion kann weder im Sinne der Gleichung I noch im Sinne der Gleichung III gedeutet werden. Es sprechen daher alle Momente gegen diese Art der Ausführung des Verfahrens.

2. Durch die Arbeiten der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute ist der Vorteil des Arbeitens mit einem geeigneten Zusatzstoff, der unmittelbar vor der Titration zugegeben wird, bereits erwiesen. Wenn man die Abbildung 1 mit den Abbildungen 2, 3, 4 vergleicht, so ist dieser Vorteil ohne weiteres zu ersehen. Der volle Erfolg aber tritt erst ein bei den Verfahren, bei denen durch Kochen der Persulfatzusatz zerstört wird.

3. Die mit Kochen und Zusatz erhaltenen Werte nach Ausführungsform B (Zahlentafel 5, 8, 11) können als befriedigend bezeichnet werden, wobei zu bemerken ist, dass noch bessere Ergebnisse zu erzielen sind, wenn man mit 2 mittleren emp. Titern rechnet, wovon der eine bis 1% und der andere bis 2% zu gelten hätte.

Nach Ausführungsform C (Zahlentafel 6, 9, 12, 13) werden vorzügliche Resultate erhalten; die Abweichungen der emp. Titer sind bei diesen Versuchsreihen geringfügig, sie betragen 4,14%, 8,39%, 2,04%, 2,04%, während die korrespondierenden Abweichungen nach Ausführungsform B (Zahlentafel 5, 8, 11) 9,16%, 9,01% und 7,49% ausmachen.

Die geringfügigsten Abweichungen werden mit Kaliumfluorid, bezw. Flusssäurezusatz erzielt. So beträgt die grösste Abweichung bei Ausführungsform C mit Flusssäurezusatz (Zahlentafel 12) wie auch mit KF-Zusatz (Zahlentafel 13) nur 2,04%.

Der Verbrauch an arseniger Säure bleibt in diesen beiden Fällen hinter den theoretisch erforderlichen Mengen etwas zurück. Der emp. Titer ist daher etwas höher als der errechnete. Diesem Umstande ist durch einen Faktor, mit dem der theoretische Titer zu multiplizieren ist,

Rechnung getragen, wie überhaupt auch in den anderen Fällen für die geringfügigen Abweichungen vom theoretischen Titer mit Vorteil Umrechnungsfaktoren benutzt werden können. Diese sind aus den Zahlentafeln ersichtlich.

Es ist selbstverständlich, dass sich der einzelne Analytiker diese Faktoren jeweils selbst ermitteln muss.

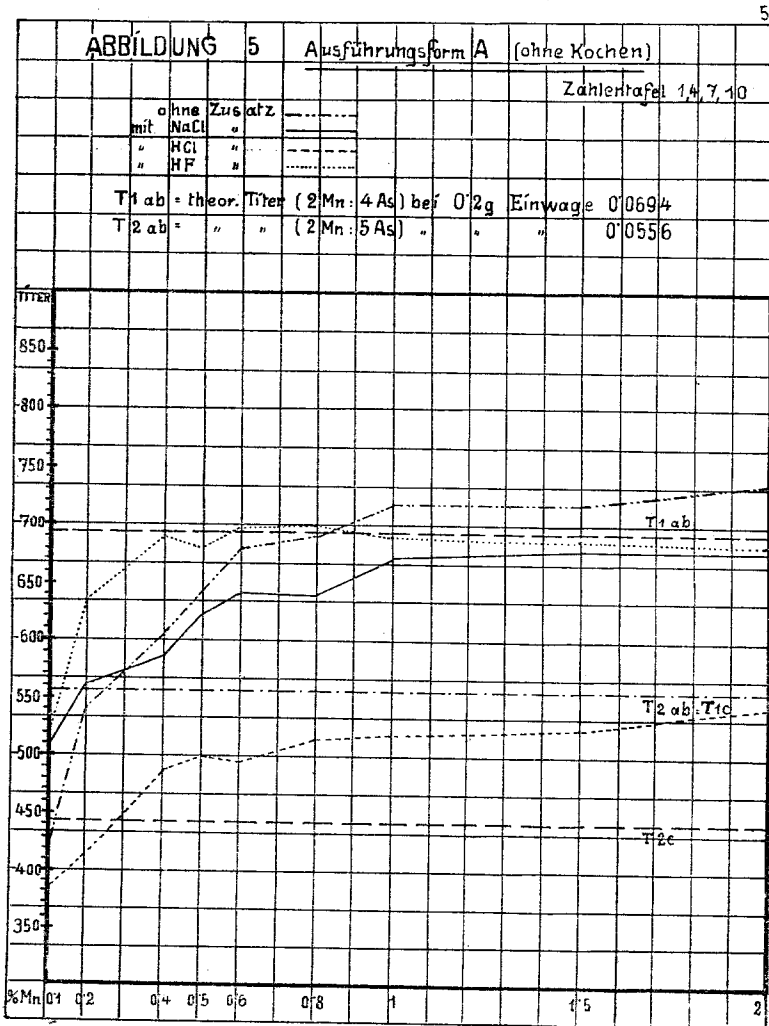


Fig. 15.

Was ferner das Verfahren mit Flusssäure, bezw. Kaliumfluorid anlangt, so war bei der Durcharbeitung desselben auf die Menge des Zusatzes ein besonderes Augenmerk zu lenken. Es ist bekannt, dass sich bei der Eisentitration mit Permanganat bei Anwesenheit von Flusssäure Störungen ergeben, und dass es, um diese zu vermeiden, notwendig ist, bestimmte Konzentrationsverhältnisse einzuhalten. Es war daher

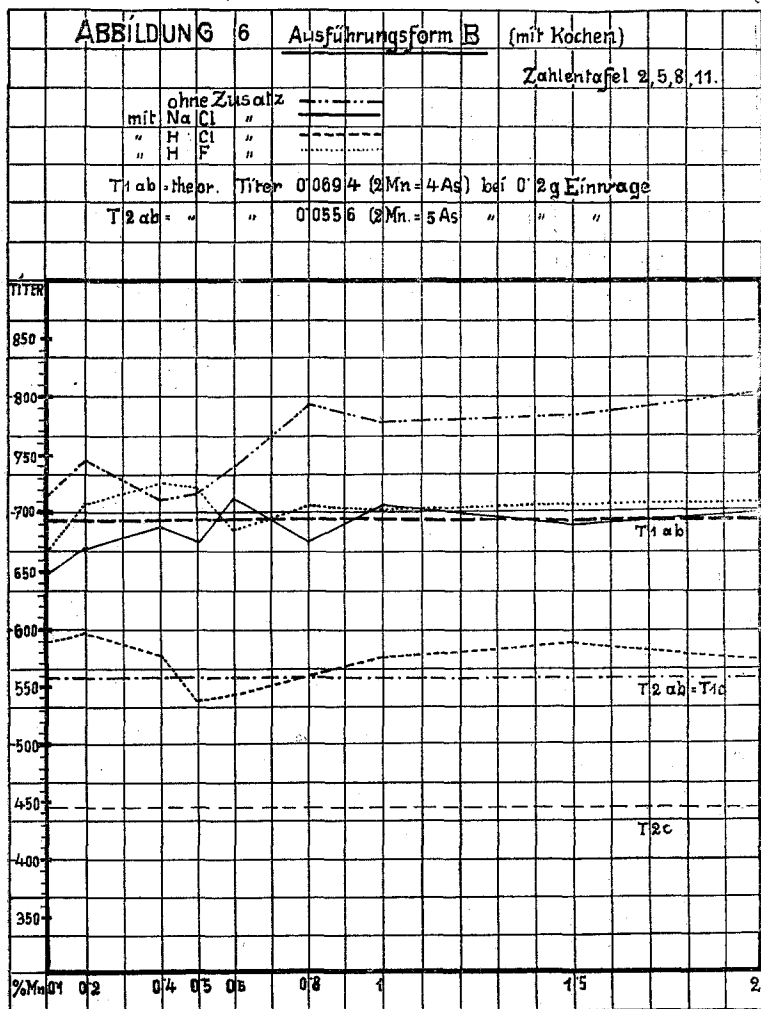
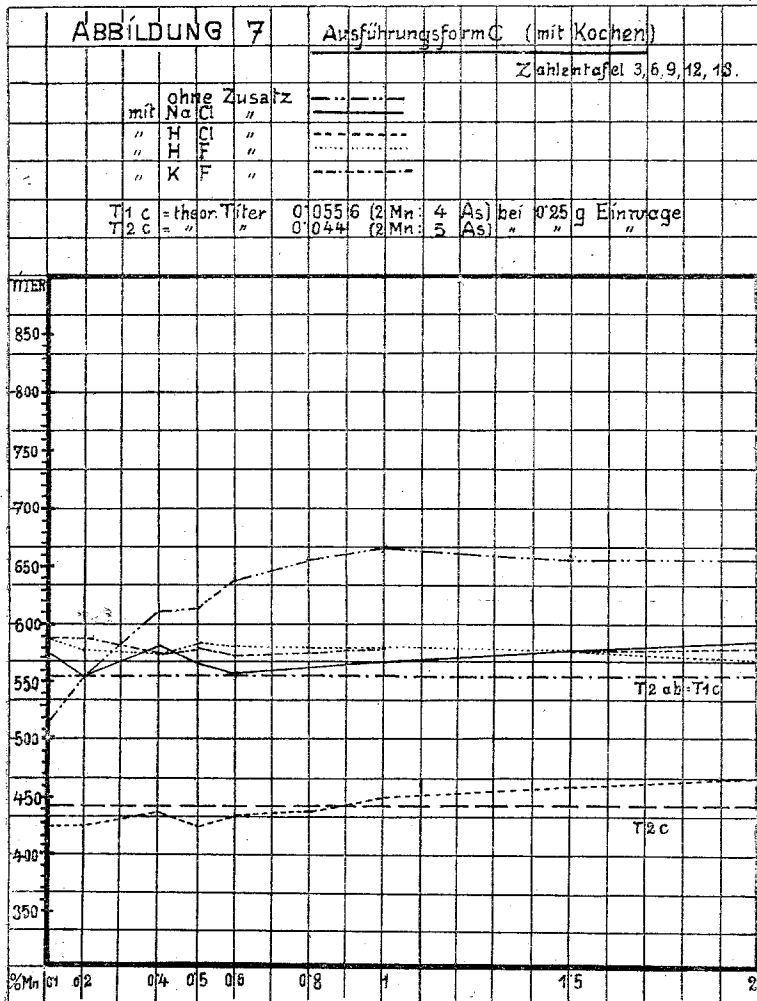


Fig. 16.

auch naheliegend, anzunehmen, dass bei der Reduktion des Permanganats durch arsenige Säure in flusssaurer Lösung ebenfalls eine bestimmte Konzentration eingehalten werden muss. Um darüber Klarheit zu erlangen, wurde untersucht, welche Beeinflussung der Verbrauch an arseniger Säure bei der Titration von Proben mit gleichem Mangan-gehalt erfährt, wenn der Flusssäurezusatz verändert wird. Es wurde



festgestellt, dass eine Menge von 15 bis 50 Tropfen (1—3 *ccm*) Flusssäure keine Veränderung im Verbrauch an arseniger Säure bewirkt.

Bei Kaliumfluorid wurden als vorteilhafte Menge 20 *ccm* einer 10 %igen Lösung ermittelt.

Betrachtet man die einzelnen Abbildungen, so fällt auf, dass fast durchweg bis zu einem Gehalt von 0,5 % Mangan die Titerkurve eine verhältnismäßig unstetige ist, während von 0,5 % Mangan an der Verlauf stetig wird. Am sichersten sind durchweg die Resultate in dem Gehaltsbereich von 0,5—1,5 % Mn; es ist daher am vorteilhaftesten, Lösungen, die 1—3 *mg* Mn enthalten, zur Titration zu bringen. Für Mangangehalte bis 0,5 % empfiehlt es sich demnach, die doppelte Einwage zu nehmen.

Schliesslich wurden noch vier Stahlproben mit genau bekanntem, nach Leitmethode ermittelten Mangangehalt nach Ausführungsform B und C mit Natriumchlorid-, Salzsäure- und Flusssäurezusatz untersucht und die Ergebnisse in Zahlentafel 14 verzeichnet.

Zahlentafel 14.

Ermittlung des Mangangehaltes in Stahlproben nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Ausführungsform B.

Mangan % der Leit- proben	Bei Fluss- säure- zusatz	% Mangan berechnet mit dem mittl. emp.	Bei Chlor- natrium- zusatz	% Mangan berechnet mit dem mittl. emp.	Bei Salzsäure- zusatz	% Mangan berechnet mit dem mittl. emp.
	<i>ccm</i> ars. Säure	Titer 0,0702	<i>ccm</i> ars. Säure	Titer 0,0682	<i>ccm</i> ars. Säure	Titer 0,0570
0,31	4,30	0,302	4,50	0,307	5,70	0,325
0,57	8,10	0,569	8,20	0,559	9,90	0,564
0,92	13,00	0,913	13,20	0,900	15,70	0,895
1,62	22,80	1,601	23,10	1,575	27,60	1,573

Ausführungsform C.

		0,0581		0,0567		0,0441
0,31	5,50	0,320	5,80	0,329	6,95	0,306
0,57	10,00	0,581	10,30	0,584	13,40	0,591
0,92	15,70	0,912	16,25	0,921	20,65	0,911
1,62	27,60	1,603	28,10	1,593	35,20	1,552

Unter Berücksichtigung vorstehender Darlegungen wird für das neu in Vorschlag gebrachte Verfahren nachstehende Arbeitsweise empfohlen:

0,25 g der Probe (bei Mangangehalten bis zu 0,5 % die doppelte Menge) in einem Erlenmeyerkolben (500 ccm) in 25 ccm eines Säuregemisches (1 Liter Wasser, 250 ccm konz. Salpetersäure, 40 ccm konz. Schwefelsäure) lösen, zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe kochen, hierauf 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zusetzen, auf 200 ccm verdünnen, 4 ccm Ammonpersulfatlösung (500 g auf 1 Liter) zufügen, einige (3—5) Minuten kochen, bis die feinen Sauerstoffbläschen nicht mehr aufsteigen und die Flüssigkeit abkühlen. Hierauf 20 ccm einer 10 %igen Kaliumfluoridlösung oder 25 Tropfen (1,5 ccm) Flusssäure (40 %ig) zusetzen und sogleich mit arseniger Säure (0,5 g As_2O_3 und 1,5 g NaHCO_3 zu 1 Liter gelöst) titrieren, bis die Lösung farblos, bzw. bei höherem Mangangehalt schwach grün wird.

Die Titerstellung wird wie bei Probe 7 auf Zahlentafel 12, bzw. Zahlentafel 13 durchgeführt. Es ist empfehlenswert, zwecks Kontrolle auch eine Stahlprobe von bekanntem Mangangehalt zur Titerstellung zu verwenden.

Zusammenfassung.

1. Das Silbernitrat-Persulfatverfahren wird in drei verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt. Es wird gezeigt, welche Veränderung der Wirkungswert der arsenigen Säure erleidet, wenn nach dem Persulfatzusatz a) auf 60° erwärmt und b) durch Kochen das überschüssige Persulfat zerstört wird.

2. Es wird ferner gezeigt, in welchem Maße sich der Wirkungswert ändert, wenn einmal ohne Zusatz und das anderemal mit einem geeigneten Zusatzstoff, den man unmittelbar vor der Titration zufügt, gearbeitet wird. Als Zusatzstoffe werden Natriumchlorid und Salzsäure verwendet.

3. Als neue Zusatzstoffe werden Kaliumfluorid und Flusssäure in Anwendung gebracht. Der Vorteil dieser beiden Stoffe liegt in dem besseren Erkennen des Endpunktes der Titration und in dem stetigen Verlauf der Titerkurve.

4. Der Titer der arsenigen Säure bei den Verfahren mit Kaliumfluorid, bzw. Flusssäure und Natriumchlorid beträgt nur 80 % des Titers, der beim Verfahren mit Salzsäure ermittelt wurde. Es wird daher der

Verlauf der Reaktion, die sich bei der Titration zwischen Permanganat und arseniger Säure vollzieht, nach der Gleichung

$$2 \text{Mn}_2\text{O}_7 + 4 \text{As}_2\text{O}_3 = 2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + 4 \text{As}_2\text{O}_5$$
gedeutet.

5. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen, die in Zahlentafeln verzeichnet und durch Schaubilder dargestellt sind, werden besprochen.

6. Es werden die Versuchsbedingungen für das Verfahren mit Kaliumfluorid, bezw. Flusssäure angegeben.

7. Es wird eine Arbeitsweise für das neue Verfahren mitgeteilt.

Kapfenberg, am 31. Januar 1924.
