

Bei überschüssiger Salzsäure tritt immer die letzte Zersetzung ein. Man bringt starke rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen des mehrfach erwähnten Destillationsapparates (Fig. 103), wirft das gewogene chlorsaure Salz hinzu, verschliesst augenblicklich und leitet die Zersetzung durch Erwärmen ein. Zuletzt wird vollständiges Kochen gegeben, um alles Chlor überzutreiben.

Da das chlorsaure Salz 6 Atome Chlor ausgiebt, unsere Normalflüssigkeit aber nur $\frac{1}{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff im Litre enthält, so tritt jedes CC.-Arseniklösung in der Tabelle mit dem sechsten Theil von

$\frac{1}{10000}$ Atom auf.

Einundfünfzigstes Capitel.

M a n g a n o x y d e.

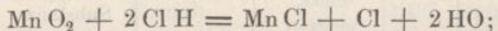
Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arseniklösung. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
101) Manganhyperoxyd . . .	Mn O ₂	43,57	0,4357 Grm.	0,004357 Gr.
102) Manganoxyd-oxydul . . .	Mn ₂ O ₃	114,71	1,1471 „	0,011471 „
112) Freier Sauerst.	O	8	0,080 „	0,0008 „

Die Manganoxyde können nicht direct mit arseniger Säure zersetzt werden, weil diese Zersetzung nur in saurer Flüssigkeit möglich ist, wo dann bei der nachherigen Uebersättigung der Säure mit kohlensaurem Natron die übrige arsenige Säure mit dem Manganoxyde niederfallen würde. Auch würde bei der Behandlung der gemischten Substanzen mit Salzsäure leicht Chlorarsenik verflüchtigt werden. Es können deshalb die Manganoxyde nur durch eine Destillation mit starker Salzsäure und die dadurch veranlasste Chlorentwicklung in Wechselwirkung gebracht werden.

Bereits gegebene Manganoxyde werden gewogen, ohne Weiteres mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlorgas wird von vorgelegter Arseniklösung verschluckt. Man erhält dadurch die Menge des freien Sauerstoffs in dem Manganoxyde, aber nicht die Menge des Manganmetalls.

Bestimmt man die Menge des freien Sauerstoffs, wie bei dem geglühten Manganoxyde, Mn_3O_4 , oder bei dem durch Chloralkalien gefällten Hyperoxyde MnO_2 , so erfährt man aus der ersten Analyse die Menge des Manganmetalls. Kennt man die Zusammensetzung des Oxydes nicht aus anderen Beziehungen, so müssen zwei Untersuchungen angestellt werden, wenn man die ganze Zusammensetzung erfahren will. Durch die erste Analyse erfährt man, wie oben erwähnt wurde, den freien Sauerstoff; zur zweiten Untersuchung glüht man das Oxyd stark im offenen Platintiegel und führt es auf die Verbindungsstufe Mn_3O_4 . Diese behandelt man dann ebenso und erfährt daraus die Menge des Metalls. Oder man bringt das Oxyd in Lösung, versetzt die Lösung mit essigsauerm Natron und fällt das Mangan durch Chlorgas ganz im Zustande von Hyperoxyd. Dieses Verfahren bietet jedoch bei der Destillationsanalyse mechanische Schwierigkeiten dar. Man kann nämlich nicht das Hyperoxyd im trockenen Zustande ohne Verlust von dem Filtrum entfernen, und darf auch das Filtrum nicht mit dem Niederschlage in das Destillationsgefäß hineinbringen, weil die Chlorentwicklung damit unverträglich ist. Bei der Analyse mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak oder Zinnchlorür kann man das Filtrum mit hineinwerfen, weil immer Ueberschuss von dem Chlor aufnehmenden Körper vorhanden ist. Es beschränkt sich deshalb die Arsenikanalyse auf gegebene trockene Oxyde des Mangans, von denen das wichtigste das Hyperoxyd oder der Braunstein ist.

1 Atom Manganhyperoxyd entwickelt mit überschüssiger Salzsäure erhitzt 1 Atom Chlor:



und da die Arseniklösung Zehendnormal ist, so würde $\frac{1}{10}$ Atom oder 4,357 Grm. Manganhyperoxyd für 1 Litre Normalflüssigkeit hinreichen, und folglich 0,4357 Grm. für 100 CC.

Wägt man also 0,4357 Grm. Braunstein ab, so ist jeder Cubikcentimeter Arseniklösung gleich 1 Proc. Manganhyperoxyd.

Der Braunstein wird abgewogen und in dem Destillationskölbchen des Apparates (Fig. 103) mit rauchender Salzsäure übergossen und so gleich luftdicht mit den Condensationsvorrichtungen verbunden. Diese enthalten eine gemessene Menge Arseniklösung und einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron. Es wird dann das Kölbchen erhitzt und alles Chlor ausgetrieben. Man erkennt die vollständige Zersetzung daran, dass die Braunsteinflüssigkeit die gelbe Farbe des Eisenchlorids annimmt, wenn der Braunstein okerhaltig ist, oder dass sie sich ganz entfärbt, wenn der Braunstein eisenfrei ist. Die grünbraune Farbe des Manganchlorids muss in jedem Falle gänzlich verschwunden sein. Man erhitzt bis zum starken Kochen und bis die einströmenden Wasserdämpfe durch ihr Geräusch zeigen, dass kein permanentes Gas mehr darin ist. Jetzt wird die Kautschukröhre zugestrichelt und der Apparat eine Viertel-Stunde stehen gelassen. Es werden dann die Theile auseinandergenommen und die Glassplitter in der Röhre, sowie die Leitungsröhren

mit Wasser ausgespritzt. Immer muss man untersuchen, ob der Raum in der Destillations- und Condensationsflasche nicht nach Chlor riechen. Es darf nicht die kleinste Spur davon wahrgenommen werden.

Man hat nun zuerst zu prüfen, ob die vorgeschlagene Menge Arseniklösung hinreichte, das Chlor zu binden oder nicht. Man taucht einen Glasstab ein und bringt etwas von der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier. Entsteht hier ein blauer Flecken, so enthält die Flüssigkeit noch freies unterchlorigsaures Natron und man lässt so lange Arseniklösung zufließen, bis dies nicht mehr stattfindet. Man giebt dann Stärkelösung hinzu und misst den Ueberschuss der arsenigen Säure mit Jodlösung aus. Wenn die Flüssigkeit blau geworden ist, setzt man noch etwas kohlen-saures Natron hinzu, um zu sehen, ob die blaue Farbe noch einmal verschwinde. Bei der Destillation geht nämlich viel salzsaures Gas über, was einen grossen Theil des vorgeschlagenen kohlen-sauren Natrons sättigt.

Von einem vorhandenen geringhaltigen Braunstein wurden 3 mal 0,4357 Grm. abgewogen und mit Salzsäure in 60 CC. Arseniklösung hineindestillirt. Die Condensationsflüssigkeit forderte:

1) 2 CC. Jodlösung

2) 2,4 „ „

3) 2,1 „ „

(Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26 CC. Jodlösung).

Wir hätten also hier die CC. Jodlösung auf Arseniklösung zu reduciren und diese dann von 60 CC. abzuziehen, um Procente MnO_2 zu erhalten. Diese geben:

1) 0,769 CC. Ars.

2) 0,923 „ „

3) 0,770 „ „

und diese, jedesmal von 60 abgezogen, geben:

1) 59,231 Proc. Manganhyperoxyd

2) 59,077 „ „

3) 59,230 „ „

Zum Vergleiche der Methode wurde derselbe Braunstein nach der Eisenmethode analysirt. 1,111 Grm. Braunstein wurden mit 7 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak erhitzt und mit Chamäleon rückwärts titirt. Es wurden 14,6 CC. Chamäleon verbraucht (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 13,8 CC. Chamäleon). Die 14,6 CC. Chamäleon sind demnach = 1,05 Grm. Eisendoppelsalz; diese, von 7 Grm. abgezogen, lassen 5,95 Grm. = 59,5 Proc., da für 1,111 Grm. Braunstein jedes Gramm des Doppelsalzes 10 Proc. MnO_2 vorstellt. Bei dieser Uebereinstimmung beider Resultate macht man leicht die angenehme Bemerkung, dass die Ausführung der Eisenanalyse ungleich schneller und leichter ist.