

lässige Titrationsfehler von 0,3 cc. aufweisen, an die Öffentlichkeit gebracht zu haben. Fehler in der Titration sind bei meiner früheren Arbeit ausgeschlossen, sie liegen nicht an der, die Titration ausführenden Persönlichkeit, sondern in der Methode selbst. Um dies zu beweisen, bemerke ich, dafs, wenn die Methode auf wissenschaftlicher Basis aufgebaut ist, sie unbedingt der Anforderung genügen mufs, dafs

n cc. reducirte Chamäleonlösung = $\frac{2}{3}n$ cc. Chamäleon zum Austitriren erfordern.

I. Versuch.

52,2 cc. Chamäleon wurden im 400-cc.-Erlenmeyerkölbchen mit 25 cc. HCl 1,19 versetzt und auf einer Eisenplatte gelinde erhitzt. Nach erfolgter Reduction wurde zur Vertreibung des Chlors die Manganlösung in einer Porzellanschale eingedampft, sodann das Salz in Wasser gelöst, und zur Ueberführung von vielleicht gebildetem Manganchlorid in Manganchlorür die mit 10 cc. HCl 1,19 versetzte Lösung in einem $\frac{3}{4}$ -l-Erlenmeyer gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit Zinkoxyd im geringen Ueberschufs neutralisirt, dann auf etwa 400 cc. verdünnt, und die auf etwa 80° C. erwärmte Lösung bis rosa titirt.

Von dem Gesamtverbrauch an Chamäleon kamen 0,1 cc. als diejenige Menge, welche erforderlich ist, um 400 cc. Wasser deutlich rosa zu färben, in Abzug.

| | |
|--|---------------------|
| Man verbrauchte: | 34,00 cc. Chamäleon |
| Die Theorie verlangt: $\frac{2}{3} \cdot 52,2 =$ | 34,8 cc. |
| Differenz: | 0,8 cc. zu wenig. |

II. Versuch.

Angewandt: 52,4 cc. Chamäleon.

Der wässerigen Manganchlorürlösung wurden vor dem Kochen mit HCl, 25 cc. basisches Ferrisulfat (0,25 g Fe enthaltend) zugesetzt. Im übrigen wurde genau, wie sub I angegeben, verfahren.

| | |
|--|--------------------|
| Man verbrauchte: | 34,3 cc. Chamäleon |
| Die Theorie verlangt: $\frac{2}{3} \cdot 52,4 =$ | 34,94 cc. |
| Differenz: | 0,6 cc. zu wenig. |

III. Versuch.

Angewandt: 52,1 cc. Chamäleon.

Der wässerigen Manganchlorürlösung wurden vor dem HCl-Zusatz, 50 cc. Zinksulfat (500 g 1 l) zugesetzt. Im übrigen wurde genau, wie sub I angegeben, verfahren.

| | |
|--|---------------------|
| Man verbrauchte: | 34,00 cc. Chamäleon |
| Die Theorie verlangt: $\frac{2}{3} \cdot 52,1 =$ | 34,7 cc. |
| Differenz: | 0,7 cc. zu wenig. |

Die im Nachstehenden beschriebenen Methoden von Hampe und E. Belani genügten dieser wissenschaftlichen Anforderung in vollkommenster Weise.

III₆

Es betrogen die Differenzen bei der Methode von E. Belani Seite 157: 0,1; 0,05; 0,1 cc. von W. Hampe Seite 159: 0,0; 0,06 cc.

N. Wolff giebt selbst zu, dafs er stets zu niedrige Resultate erzielt, wenn er die Chamäleonlösung mit Eisendraht oder Oxalsäure auf Mangan stellt, — also wiederum ein Beweis, dafs der Wolffschen Methode der Charakter einer wissenschaftlichen Methode fehlt. Was die Wolffsche Titration selbst anbelangt, so gestehe ich offen, dafs sie nicht unabhängig von subjectiver Beurtheilung sofort eine deutlich erkennbare Endreaction liefert, wie dies z. B. bei der Methode von Hampe, Belani und Meineke der Fall zu sein pflegt; vielmehr ist das Austitriren mit Chamäleon in einer braunen Emulsion eine nicht gerade einladende Operation.

Combinirte Mangantitration von Belani.

Die Methode, welche im Decemberheft 1885 dieser Zeitschrift beschrieben wurde, hat einige Unbequemlichkeiten aufzuweisen, auf die ich kurz eingehen will.

1. Das Neutralisiren der ohnehin schon dunkelgefärbten Ferrinitratlösung mit Natriumcarbonat ist schwierig.

2. Das Schütteln des Mefskolbens mit der siedend heifsen Flüssigkeit ist sehr lästig.

3. Das Einführen des Filters mit dem Manganhyperoxydhydrat und basischem Ferriacetat-Niederschlag durch einen engen Mefskolbenhals ist eine sehr mißliche Operation, andererseits sind Mefskolben mit weitem Hals ungenau.

4. Das Austitriren mit Chamäleon in einem 1-1-Mefskolben mit engem Hals finde ich unbequem. Da die Methode thatsächlich genaue Resultate liefert, lag es mir viel daran, die Unbequemlichkeiten, welche ihr anhaften, zu beseitigen. Inwiefern mir letzteres gelungen ist, bitte ich nach der unten folgenden modificirten Belanischen Manganbestimmungsmethode für Eisen-erze zu beurtheilen.

Ich glaubte erst, die Methode wie folgt abändern zu können:

Statt das Fe_2O_3 in Kochhitze durch Natriumacetat nach vorhergegangener Neutralisation mit Natriumcarbonat zu fällen, neutralisirte ich in der Kälte mit Zinkoxyd, wodurch Fällung des Eisens und zugleich Trennung desselben vom Mangan bewirkt wird. Da ich vor dem Zinkoxydzusatz nicht erst die Hauptsäuremenge mit Natriumcarbonat abstumpfte, so mufs eine der vorhandenen freien Säure entsprechende Menge Zinkoxyd in Lösung gehen. Diese gelösten Zinksalze sollten bei der Fällung des Mangans mit Brom ausschliesslich die Bildung von MnOfreiem Mangan-superoxydhydrat veranlassen.

Dafs ich mich indessen in dieser Voraussetzung getäuscht hatte, beweisen eine grofse