

Anzahl von ausgeführten Versuchen. Soll nämlich das Eisensalz durch Zinksalz ersetzt werden, so gelingt in bekannter Weise die Fällung des Mangans als  $MnO_2$  nur dann, wenn man ganz genau nach Kesslers Vorschrift\* operirt. Diese letztere ist aber leider zu umständlich, daher eine allgemeine Einführung der Methode in der Praxis nicht erfolgte. Einen wesentlichen Vortheil hat die Kesslersche Methode der Belanischen voraus, nämlich den, daß Kessler den Manganniederschlag nicht mit unlöslichen Salzen belastet, daß man der Hauptsache nach nur Mangansuperoxydhydrat zu filtriren, auszuwaschen und zu reduciren hat, während nach Belani das basische Eisensalz ungünstigerweise mit dem Mangangehalt steigen muß, also bei großem Mangangehalt ein großer Ballast an basischem Eisenacetat zu verarbeiten ist. Dessenungeachtet, hoffe ich, daß die Belanische Methode in der von mir etwas modificirten Form sich in den Laboratorien der Eisenhütten einbürgern wird, um so mehr, als die Methode nie versagt und sehr genaue Resultate liefert.

*Modificirte Belanische Manganbestimmungsmethode für Eisenerze.*  $\frac{1}{2}$  bis 2 g Erz werden in einem unbedeckten 400 cc. fassenden Erlenmeyerkolben (30 mm Halsweite) mit 25 bis 40 cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht übergossen und durch Erhitzen auf einer Eisenplatte oder einem Drahtnetz in Lösung gebracht. Sind die Erze FeOhaltig und Mnarm, oder enthalten dieselben das Mangan als  $MnO$  (Rohspathe), so kocht man die Salzsäurelösung mit 10 cc.  $HNO_3$  1,4 pro 1 g Erz. Das Oxydiren mit  $KClO_3$  oder  $BrH_2O$  resp.  $BrHCl$  ist nicht anzurathen, weil, wenn nicht alles Oxydationsmittel ausgetrieben wird, beim Neutralisiren mit Zinkoxyd leicht Mn als  $MnO_2$  niederfallen könnte. Mnreiche Brauneisensteine, welche vermuthlich FeO enthalten, sind nicht zu oxydiren, da das frei werdende Chlor die Oxydation besorgt. In diesem Falle muß die Lösung so lange gekocht werden, bis alles Chlor ausgetrieben ist, sonst erhält man aus oben erwähntem Grunde zu niedrige Resultate. Ist die Lösung beendet, so spült man den Kolbeninhalt sammt Rückstand in einem 500 cc. fassenden Mefskolben und neutralisirt die Erzlösung mit Zinkoxydwasser. Vor jedesmaligem Zinkoxydzusatz muß tüchtig geschüttelt und die Kolbenwandung mittelst der Spritzflasche abgespült werden. Man setzt so lange Zinkoxyd zu, bis das Eisenoxydhydrat plötzlich gerinnt, oder, bei sehr geringem Eisengehalt, bis die Flüssigkeit schwach milchig getrübt erscheint. Ein Zuviel an Zinkoxyd schadet nichts. Nach der Neutralisation füllt man den Mefskolben bis zur Marke mit kaltem Wasser auf und schüttelt tüchtig durch.

Entweder wird die Lösung filtrirt, abgeblasen oder abgehebert.

\* Zeitschrift für analytische Chemie, 1879. I.

Ersterenfalls filtrirt man durch ein trockenes Filter Nr. III. (S. & S.) in ein trockenes  $\frac{1}{2}$ -l-Becherglas ab, entnimmt vom Filtrate ein bestimmtes Volumen (gewöhnlich 250 cc.) mittelst eines ganz trockenen, oder vorerst mit dem Filtrate auszuspülenden Mefskolbens, gießt die abgemessene Lösung in einen  $\frac{3}{4}$  l fassenden Erlenmeyerkolben, spült den Mefskolben gut nach, setzt sodann zu der zu fällenden Lösung: 20 cc. saures Natriumacetat 10 bis 25 cc. basisches Ferrisulfat, sowie 20 bis 35 cc. Bromwasser zu.

Der Eisengehalt der zu fällenden Manganlösung soll nach Pattinson mindestens halb so groß sein, wie der Mangangehalt. Zur Sicherheit gebe ich so viel basisches Ferrisulfat zu, daß der darin enthaltene Eisengehalt etwa gleich ist dem Mangangehalt.

Kessler nimmt 100 cc. Bromwasser zur Fällung von 0,11 g Mangan. Dieser Zusatz ist etwas sehr reichlich; ich gehe mit dem Bromwasserzusatz bedeutend herunter. Bromwasser steht offenbar in Beziehung mit dem Zusatz des basischen Ferrisulfats und letzteres steht in Beziehung mit dem Mangangehalt. Enthält die zu fällende Lösung nicht über 0,22 g Mangan, so verwende ich 25 cc. basisches Ferrisulfat (0,27 g Fe enthaltend) und 35 cc. Bromwasser. Von einem Erz mit 44 % Mangan habe man z. B. 1 g eingewogen, die Lösung auf 500 cc. verdünnt, und es seien zur Fällung 250 cc. =  $\frac{1}{2}$  g Erz verwendet worden, so genügen zur vollständigen Fällung des Mangans: 25 cc. basisches Ferrisulfat und 35 cc. Bromwasser.

Nach den eben gemachten Angaben ist man leicht imstande, die erforderlichen zuzusetzenden Reagentienmengen für jedes zu untersuchende Erz ungefähr zu schätzen. Hierbei ist ein Zuviel an Ferrisulfat und Bromwasser unter allen Umständen besser als ein Zuwenig.

Soll die Flüssigkeit abgeblasen werden, so wird der tüchtig geschüttelte Kolben einige Minuten ruhig hingestellt, damit sich der Niederschlag absetze. Man verschließt sodann den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch welchen ein Blaserohr und ein umgekehrtes Heberrohr, ähnlich der Einrichtung einer Spritzflasche, führen. Das Heberrohr soll jedoch nicht in den Niederschlag eintauchen. Man bläst nun mittelst eines Gebläses die überstehende geklärte Flüssigkeit in den Mefskolben ab. Da ich im Hüttenlaboratorium Hochofengebläseluft an verschiedenen Stellen zur Verfügung habe, so besorge ich das Abblasen stets mit diesem Gebläsewind.

In Ermangelung einer Gebläsevorrichtung kann man an Stelle des umgekehrten Hebers ein Heberrohr benutzen, bei welchem der kürzere Schenkel in der Lösung taucht, bläst man nun den Heber voll, so gelingt es auf diese Weise, das Auffüllen des Mefskolbens in kürzester Zeit