

Wolframsäurehydrat und dann könnten größere Mengen von Wolfram in das Filtrat übergehen). Aus dem Filtrat fällt man nunmehr das Mangan durch Persulfat in bekannter Weise aus: man fügt zunächst Persulfatlösung (etwa 120 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  im Liter) in kleineren Anteilen hinzu, bis das Ferrosulfat oxydiert ist (daran erkenntlich, daß bei Zusatz von Ammoniak ein rotbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd entsteht), und dann noch einen Ueberschuß von 25 bis 40 ccm der Persulfatlösung; hierauf verdünnt man auf 400 bis 500 ccm und erhitzt 20 Minuten lang zum Sieden.

Liegt indessen viel freie Schwefelsäure vor, so kann dadurch die vollständige Fällung des Mangans verhindert werden; dann neutralisiert man nach dem Zusatz der Persulfatlösung die freie Säure durch Ammoniak (oder Sodalösung), fügt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1,18) hinzu,\* verdünnt auf 400 bis 500 ccm und erhitzt nunmehr zum Sieden. Sind nur kleine Mengen von Mangan vorhanden, (z. B. weniger als 0,2 %), so ist es zweckmäßig, statt mit freier Flamme zu erhitzen, den Kolben mit Flüssigkeit eine Stunde lang in ein siedendes Wasserbad einzustellen. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag (ein Gemenge von Mangandioxydhydrat mit basischem Ferrisulfat) durch ein dichtes Filter abfiltriert, zweimal mit Wasser ausgewaschen, darauf Filter samt Niederschlag mit titrierter Ferrosulfatlösung, die mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, behandelt, bis sich der Manganniederschlag gelöst hat, und endlich der Ueberschuß an Ferrosulfat mit Permanganat zurücktitriert. (Mitunter, namentlich bei Anwesenheit nur geringer Mangangen, hat der Niederschlag die Eigenschaft, zuerst durch das Filter zu laufen; dann verwendet man zweckmäßig Doppelfilter.)

Es sei noch einmal betont, daß man zum Lösen des Niederschlages nur Ferrosulfatlösung, nicht etwa Wasserstoffsuperoxyd, verwenden darf; wenn auch im vorliegenden Falle überhaupt nur minimale Mengen von Wolfram in der Lösung vorliegen können, so reichen dieselben doch schon aus, um bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd den Mangangehalt zu hoch ausfallen zu lassen. —

Zum Beleg dafür, daß sich in der beschriebenen Weise die Manganbestimmung im Wolframstahl unter Erzielung genauer Ergebnisse durchführen läßt, mögen die folgenden Analysen angeführt werden, bei welchen stets mit dem aus dem Eisentiter theoretisch abgeleiteten Mangantiter gerechnet wurde ( $2 \times 55,9$  Teile Eisen entsprechen 55 Teilen Mangan).

a) Analysiert wurde ein Wolframstahl, der den mir gemachten Angaben zufolge 0,60 %

\* Eine gewisse Menge freier Säure muß vorliegen, um das Ausfallen zu großer Mengen von basischem Ferrisulfat zu verhindern.

Kohlenstoff, 1,60 % Wolfram\*, 0,31 % Silizium und 0,29 % Mangan enthielt.

Vier Manganbestimmungen ergaben:

1. 0,25 % Mangan, 2. 0,25 % Mangan, 3. 0,26 % Mangan, 4. 0,28 % Mangan.

Weitere Manganbestimmungen wurden in Wolframstahlproben ausgeführt, die mir die Firma Gebr. Böhler & Co., Aktiengesellschaft, Gußstahlfabrik Kapfenberg, freundlichst zur Verfügung gestellt hatte.\*\*

b) Probe mit 1,15 % Wolfram.

Drei Manganbestimmungen lieferten die folgenden Werte:

1. 0,33 %, 2. 0,35 %, 3. 0,34 %.

Die Bestimmungen 1. und 2. wurden von Dr. Fr. Streitberger freundlichst ausgeführt.

c) Probe mit 1,90 % Wolfram. Der Mangangehalt wurde ermittelt zu:

1. 0,20 % (Dr. Streitberger), 2. 0,20 %, 3. 0,19 %, 4. 0,21 %.

d) Probe mit 3,36 % Wolfram. Gefunden:

1. 0,15 % (Dr. Streitberger), 2. 0,17 %.

e) Wolfram-Chromstahl „Boreas“ von Gebr. Böhler, Akt.-Ges. Die Probe enthielt den mir gemachten Angaben zufolge 8,66 % Wolfram und 1,42 % Mangan neben 0,62 % Chrom. Angewandt 6,1007 g. 1 ccm der Permanganatlösung entsprach 4,4876 mg Eisen, daraus berechneter Mangantiter 2,208 mg. Angewandt wurden zum Lösen des Manganniederschlages 75 ccm Ferrosulfatlösung, entsprechend 53,10 ccm Kaliumpermanganat; dem Ueberschuß an Ferrosulfat entsprachen 12,45 ccm Kaliumpermanganat, dem Mangandioxydhydrat demnach  $53,10 - 12,45 = 40,65$  ccm. Der Gehalt an Mangan ergibt sich daraus zu  $40,65 \times 2,208$  mg oder 1,47 % (in guter Uebereinstimmung mit den angegebenen 1,42 %).

f) Untersucht wurde endlich noch eine Probe von Ferrowolfram, deren Gehalt an Wolfram zu 6,75 %, an Silizium zu 1,20 % ermittelt worden war.

α) Angewandt 8,2817 g; dem Mangandioxyd entsprachen 44,9 ccm Permanganat (Titer: 1 ccm = 2,208 mg Mangan). Der Mangangehalt ist demnach  $44,9 \times 2,208$  mg oder 1,20 %.

β) Abgewogen 7,3960 g; dem Mangansuperoxyd entsprachen 40,15 ccm Kaliumpermanganat; gefunden also  $40,15 \times 2,208$  mg oder 1,20 % Mangan.

Aus den vorstehend mitgeteilten Beleganalysen ergibt sich zur Genüge die Anwendbarkeit und Genauigkeit des Verfahrens.

\* Eigene Bestimmungen lieferten 1,61 und 1,54 % Wolfram sowie 0,32 und 0,29 % Silizium.

\*\* Bezüglich der Wolframbestimmungen in den Proben a bis f, vergleiche meine Arbeit in dieser Zeitschrift 1906, Nr. 24 S. 1489 bis 1493.

\*