

Das Mangan-Problem in der Silikatgesteins-Analyse und seine Lösung.

Von Oskar Hackl.

(Chem. Laboratorium der Geolog. Bundesanstalt Wien.)

Die Manganbestimmung in der Silikatgesteinsanalyse hat bisher nach den Erfahrungen mit den verschiedenen Methoden (auf Grund 25jähriger eigener Praxis) große Schwierigkeiten und Mängel. Es wurde deshalb eine neue Methode ausgearbeitet, die sich bereits seit zehn Jahren bewährt hat. Der Bericht darüber ist in zwei Hauptteile gegliedert:

I. Kritische Darlegung der bisherigen Methoden.

Der II. Hauptteil zerfällt in einige Unterabteilungen:

1. Darstellung einer Lösung des Problems im Überblick, mit anschließender detaillierter Arbeitsvorschrift der neuen Methode.

2. Experimentelle Begründung.

3. Ergänzungen dazu, nebst einer weiteren neuen Methode der Mangan-Oxydation.

4. Der Einfluß von Chrom und seine Ausschaltung.

Hier folgt nun der I. Teil, während der II. Hauptteil zeitlich anschließend in der Zeitschrift für analytische Chemie erscheinen wird.

I. Die bisherigen Methoden.

Die gebräuchlichen Verfahren und bisher in der Literatur gemachten Vorschläge können systematisch eingeteilt oder auch einzeln angeführt werden. Beides hat Vor- und Nachteile. Zum besseren Überblick sei hier eine allgemeine Darstellung der speziellen Besprechung vorausgeschickt. Dabei werden auch einige Möglichkeiten erwähnt, die in der Literatur nicht zu finden sind und von welchen es noch eine große Zahl anderer gäbe, deren Erörterung hier viel zu weit führen würde.

Systematische Darstellung.

1. Fällung der Sesquioxyde (Al, Fe samt Ti, P usw.) — nach der Kieselsäureabscheidung — durch Ammoniak (unter Wiederholung der Fällung) zur Überführung des Mangans ins Filtrat. Hauptnachteil dieses Verfahrens ist, daß sich gewöhnlich trotz Gegenwart von genügend viel Ammonsalz und doppelter Fällung doch ein Teil Mangan noch bei den Sesquioxyden befindet, so daß in den Filtraten auch durch die beste Fällung das Mn nicht vollständig gewonnen werden kann.

In dem erhaltenen Filtrat kann

a) das Mn durch Schwefelammon gefällt werden, was durch Mitfällung von Verunreinigungen (wie Al-Resten, die gewöhnlich vorhanden sind),

leicht zu großen Plusfehlern führt, wie Hillebrand erwähnt; ganz besonders, wenn — wie es leider meist noch üblich ist — die Al-Reste aus den Filtraten nicht abgeschieden werden.¹⁾ Es kann sich aber auch leicht zu wenig Mn ergeben infolge unvollständiger Mn-Fällung durch Schwefelammon (abgesehen davon, daß ein Teil durch die Sesquioxyde mitgerissen wurde), wovon ich mich wiederholt überzeugen konnte, übereinstimmend mit den wenig bekannten diesbezüglichen Erfahrungen von Classen, Pattinson u. a.²⁾ Auch Hillebrand schreibt³⁾ von der Unvollständigkeit der Mn-Fällung durch Schwefelammon. So wird also durch diese Fällung nicht viel gewonnen, da die gelösten Mn-Reste sich ähnlich wie bei unterlassener Schwefelammonfällung (siehe *b*) auf die Calcium- und Magnesiumniederschläge verteilen.

Eine bequeme Fällung des Mn im Filtrat wäre, nach Abscheidung des Al-Restes, die durch Ammoniak und Wasserstoffsulphid, welche aber wegen der Gefahr des Mitreißen von Ca doppelt ausgeführt werden müßte; überdies ist bei Gegenwart so großer Mengen Ammonsalz die Vollständigkeit der Mn-Fällung nach diesem Verfahren auch sehr in Frage gestellt. Wegen weiterer Fällungsmethoden siehe 2. (Acetattrennung).

b) Man unterläßt wegen dieser Unsicherheit die Schwefelmanganfällung, worauf sich das Mn den folgenden Niederschlägen des Calciums und auch Magnesiums verteilt beimengt. Da es sich aber teilweise überdies wie bei *a*) bei den Sesquioxyden befindet, so wird auch durch eine Bestimmung des Mn im gewogenen Magnesiumpyrophosphat (wie sie Hillebrand, S. 116, empfiehlt) das Mangan nicht vollständig erfaßt.

Es bestünde die Möglichkeit, nach der Ammoniakfällung die Mn-Anteile beim Ca und Mg zu bestimmen, ferner in Separatportion das Gesamt-mangan, und als Differenz daraus den Mn-Anteil bei den Sesquioxyden festzustellen, welcher von der Tonerde zu deren Korrektur abzuziehen wäre. Das ist aber nicht nur recht umständlich, sondern auch noch fehlerhaft, weil zu der vielfachen Verteilung des Mn hinzukommt, daß das Mn auch bei der Magnesiumfällung als Ammon-Mg-phosphat noch nicht restlos mitgefällt wird, sondern zu einem kleinen Teil gelöst bleibt, der also im Filtrat auch noch bestimmt werden müßte. Erst die Differenz der Summe dieser vier verschiedenen Mn-Anteile vom separat bestimmten Gesamt-Mn würde den Mn-Teil ergeben, der bei den Sesquioxyden mitgerissen wurde, welche Korrektur des Al aber zum mindesten sehr umständlich wäre.

Versucht man aber, auch den durch die Sesquioxyde bei der Ammoniakfällung mitgerissenen Mn-Teil direkt zu bestimmen, so ergeben sich die großen

¹⁾ Das ist ein schwerer Fehler, auf den nicht nachdrücklich genug hingewiesen werden kann, auch wenn darauf keine Schwefelammonfällung folgt. Denn in diesem Falle können sich die Al-Reste vor der Kalkfällung ausscheiden, diese verunreinigen und erhöhen. Überdies wird dadurch eine eventuelle Bestimmung von Strontium, gar wenn mit Mn verbunden, darin sehr erschwert (siehe später). Es müßte deshalb in diesem Fall, um den Al-Rest sicher zu entfernen, die zweite Kalkfällung nicht durch bloßes Auflösen (nach dem Filtrieren) und Wiederfällen ausgeführt werden, sondern nach der ersten Fällung gegliht werden, um das Oxalat zu zerstören, dann erst gelöst, mit Ammoniak der Al-Rest abgeschieden und filtriert werden, um dann erst das Ca nochmals zu fällen. Das ist aber komplizierter, als wenn man gleich die Al-Reste abscheidet.

²⁾ Siehe z. B. Rüdiseile, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, V. Bd., S. 436/7.

³⁾ Z. B. in seiner Analyse der Silikat- und Karbonat-Gesteine, deutsche Ausgabe, 2. Aufl., 1910, S. 115/6.

Schwierigkeiten der Trennung in diesem komplizierten Niederschlag genau so wie wenn man das Gesamt-Mn hier mitfällt. Und wird dieses Problem überhaupt gelöst, dann ist natürlich die Mitfällung des Gesamt-Mn bei der Ammoniakfällung der mehrfachen Verteilung weit vorzuziehen. Darüber später.

Sehr leicht ist es, den Rat zu geben, das Mn im gewogenen Calciumoxyd „einfach“ colorimetrisch zu bestimmen, doch denken die betreffenden Autoren nicht daran, daß im CaO ja auch die Strontiumbestimmung auszuführen ist, falls eine solche erforderlich wird oder das Ca genauestens zu korrigieren ist. Damit beginnen aber erhebliche Schwierigkeiten, und es ist noch kein geeignetes Verfahren für diese Manganbestimmung im Calciumoxyd unter Erhaltung der Möglichkeit der Strontiumbestimmung bekannt und erprobt: Nochmalige Oxalatfällung gibt wegen der Gefahr des Mitreißen abermals keine quantitative Trennung. Abscheidung des Ca durch Schwefelsäure und Alkohol ist noch nicht geklärt. Denn während nach älterer Angabe hierbei etwas Mn mitgerissen wird, wäre nach Hillebrand (2. deutsche Ausgabe, S. 130) zu schließen, daß nach seiner Meinung die Trennung bei den hier in Betracht kommenden Mengen und Verhältnissen gut gelingt.

Wollte man gleich die Äther-Alkohol-Methode anwenden, so erhebt sich die Frage wie sich das Mangan dabei verhält. Sicherlich wird Mangannitrat beim Vortrocknen zersetzt. Hillebrand-Lundell bestätigen dies in ihrer ausgezeichneten Applied Inorganic Analysis (S. 490, Anm. 12) und empfehlen, das Mn vor der Äther-Alkohol-Trennung abzuscheiden, geben aber nicht an wie. Fraglich ist jedoch vor allem, ob das Mangannitrat hierbei quantitativ zersetzt wird; wenn ja, so könnte es hier auch nach der Extraktion des Calciumnitrats durch Äther-Alkohol sowie darauf des Strontiumnitrats mit Wasser im Rückstand bestimmt werden. Bei der in Anwendung kommenden Trockentemperatur ist aber auch hier eine weitere Verteilung des Mn zu befürchten und wären diese Verhältnisse erst zu klären.

Wenn man in dem strontiumhaltigen Calciumoxyd zuerst das Mn colorimetrieren will, z. B. in salpetersaurer Lösung nach Oxydation mit Silbersalz und Persulfat, so wäre dann vor der Äther-Alkohol-Trennung umständlich das Silber, Ammonsalz und auch Sulfat zu entfernen. Vor allem aber fällt bei der Vorbereitung zur Mn-Oxydation durch Persulfat das Strontium als Sulfat aus, überdies nicht rein, sondern eventuell mit etwas Calciumsulfat, wobei auch die Möglichkeit eines Mitreißen von Silbersulfat besteht; es wäre deshalb der Niederschlag abzufiltrieren, separat zu analysieren und im Filtrat das Mn zu colorimetrieren. Deshalb wäre es gleich besser, nach dem Lösen der gewogenen Oxyde in Salpetersäure zuerst das Strontium (eventuell mit etwas Ca) durch wenig Schwefelsäure auszufällen, zu filtrieren (nach Carbonatschmelze trennen), im Filtrat Mn-Colorimetrie.

Eine weitere Möglichkeit wäre, das vom Ca- und Sr-Oxalat mitgerissene Mn nach Lösen der gewogenen Oxyde in Salpetersäure (eventuell und Wasserstoffsuperoxyd) mittels doppelter Fällung durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser zu fällen, im Filtrat die Ammonsalze zu entfernen und dann die Äther-Alkohol-Methode anwenden.

Es ist auch sehr leicht, den üblichen Rat zu geben, einfach die Manganbestimmung im gewogenen Magnesiumpyrophosphat auszuführen. Dabei bedenken aber die betreffenden Autoren nicht, daß sich in diesem Nieder-

schlag auch noch eine kleine Menge Calcium befindet, welche bei möglichst genauen Analysen gleichfalls zu bestimmen ist; und diese Autoren geben auch kein Verfahren an, das diese beiden Bestimmungen nacheinander ermöglichen würde. Nur Hillebrand teilt eine Methode hierfür mit¹⁾, die aber nicht mehr einfach ist. Entscheidend ist jedoch, daß auch dadurch nur der hier befindliche Teil des gesamten Mangans erfaßt wird. Nebenbei sei erwähnt, daß eine dunkle Färbung des Magnesiumpyrophosphats nicht immer von Mn herrührt, sondern häufig von Kohlenstoff, trotz Salpetersäurebehandlung und Gebläsehitze; nach dem Lösen in Salzsäure bleiben nämlich diese dunklen Teilchen häufig ungelöst, sind aber dann verbrennlich; siehe hiezu auch Karaoglanow und Dimitrow, Zeitsch. f. analyt. Chemie, 57, 357 und 358 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, III, 369.

Die gewöhnlich von den meisten Gesteinsanalytikern angewendete Ausführung ist: Das Mangan sich auf die Sesquioxyde sowie auf das Calcium und Magnesium verteilen zu lassen, ohne diese Anteile zu bestimmen, so daß die Bestimmungen der Sesquioxyde (Tonerde aus Differenz), ferner des Ca und Mg dadurch mit Fehlern behaftet sind. Aber auch wenn die Schwefelammon-Fällung des Mangans stets ausgeführt würde, überdies vollständig wäre oder vollständiger gestaltet werden könnte oder durch eine bessere Fällungsmethode ersetzt würde, so wäre damit nur die weitere Verunreinigung von Ca und Mg verhindert, aber trotzdem nicht alles Mn gewonnen, da ja auch ein Teil durch die Sesquioxyde mitgerissen wurde. Somit wäre eine solche Fällung auch nicht geeignet, wenn nicht auch der Mn-Anteil beim Aluminium- und Eisenoxyd usw. bestimmt wird. Das führt aber zu demselben Problem, wie wenn man das Gesamt-mangan mit den Sesquioxyden im Ammoniakniederschlag auf einmal ausfällt und bei diesen bestimmt, was dann jedenfalls vorzuziehen ist.

So ergibt sich also bei der Ammoniakfällung eine vier- bis fünffache Verteilung des Mn: 1. Bei den Oxyden des Al, Fe, Ti usw. 2. Bei der eventuellen Schwefelammonfällung. 3. Beim Ca. 4. Beim Mg. 5. Im Filtrat vom Magnesiumammonphosphat (was bisher nicht beachtet wurde).

Alle diese Fehler in der Hauptportion des Alkalicarbonataufschlusses bleiben ebenso bestehen, wenn man, wie öfter empfohlen wird, das Gesamt-mangan in einer Separatportion colorimetrisch bestimmt, ohne die einzelnen Mn-Anteile bei den verschiedenen Niederschlägen zu bestimmen. Denn durch Subtraktion des Gesamt-Mn von den Sesquioxyden läßt sich dann auch das Aluminiumoxyd nicht korrigieren. Diese Mängel fallen nur weg, wenn das Gesamt-Mn im Ammoniakniederschlag der Hauptportion quantitativ abgeschieden wird. Denn dann ist ein möglicher Ausweg, das Gesamt-Mn in einer Separatportion zu bestimmen und von den Sesquioxyden zu subtrahieren. Oder aber, als wirkliche Lösung des Problems, das Gesamt-Mn nach Abscheidung im Ammoniakniederschlag auch hier in der Hauptportion zu bestimmen, einem Plan, dem nichts im Weg steht außer den Schwierigkeiten.

2. Die Acetat-Methode.²⁾ Sie führt das Mangan in das Filtrat über, gibt häufig trübe Waschwässer und läßt größere Aluminium- und auch Eisen-

¹⁾ Analyse der Silikat- und Karbonat-Gesteine, 2. deutsche Ausgabe, S. 130/31.

²⁾ Eventuell mit der Abänderung von Carus (Chem.-Ztg. 45, 1194); siehe auch das ausgezeichnete Werk von Biltz „Ausführung quantitativer Analysen“, S. 160.

reste gelöst, welche deshalb abzuschneiden sind, bevor Mn mit Schwefelammon gefällt werden kann, sonst ergeben sich sehr große Fehler bei der Mn-Bestimmung. Wenn diese Mn-Abscheidung aber ausgelassen wird und auch die Al- und Fe-Reste nicht abgeschieden werden, so übertragen sich größere Fehler auf Ca und Mg durch Mitausfällung von Al, Fe und Mn. Jedoch auch trotz Abscheidung der Al- und Fe-Reste sowie des Mn durch Schwefelammon ist noch mit der Anwesenheit von Mn-Teilen in den Ca- und Mg-Niederschlägen und den dadurch entstehenden Komplikationen zu rechnen, ähnlich wie bei der Ammoniakfällung.

Man könnte auch nach Abtrennung der Al- und Fe-Reste das Mn aus dem essigsäuren Filtrat durch Brom fällen, was Hillebrand gar nicht erwähnt. Aber das ergibt Gefahr des Mitreißen von Calcium und überdies leicht unvollständige Mn-Fällung mit deren besprochenen Fehlern.

Eine weitere Möglichkeit wäre hier, das Mn nicht separat zu fällen, sondern nach Abscheidung der Al- und Fe-Reste das Mn sich auf die Ca- und Mg-Niederschläge verteilen zu lassen, darin nach der Wägung zu bestimmen und zu addieren. Das berichtigt aber nur Ca und Mg und ergibt nicht auch die richtige Mn-Summe wegen der Unvollständigkeit der Mn-Ausfällung. Überdies wird dadurch, ähnlich wie oben, eine eventuelle Strontiumbestimmung im gewogenen Calciumoxyd sehr erschwert, wenn man die Mn-Bestimmung damit vereinigen will.

Über andere Fällungsmethoden des Mn siehe bei 1 a.

3. Eine Möglichkeit besteht ferner darin, das Mn bei der Ammoniakfällung vollständig gelöst zu halten und dasselbe nach Abscheidung der Al-Reste im Filtrat zu fällen, z. B. durch ein Oxydationsmittel aus ammoniakalischer Lösung. Solches In-Lösung-halten könnte nach Jannasch durch Hydroxylaminzusatz bewirkt werden [siehe hiezu Friedheim und Hasenclever, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 44, 595 (1905)], welcher aber langes Erwärmen zur Vervollständigung der Sesquioxydfällung erfordert und überdies bezüglich seiner Auswirkung auf die Weiterführung der Analyse (besonders Ti) nicht erprobt ist. Übrigens ergeben sich dann im Filtrat ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Acetatmethode.

Nach einer Arbeit von Lundell und Knowles¹⁾ kann das Mangan bei der Ammoniakfällung auch in Lösung gehalten werden — quantitativ; Mn-Rückhalt unter 0.02 mg! —, u. zw. durch besonders sorgfältige Regulierung der Alkalität (nebst entsprechendem Gehalt an Ammonchlorid) bei der doppelten Fällung. Diese vielversprechende Methode wurde in Europa erst bekannt (1929), als ich mittlerweile mein Verfahren schon ausgebildet hatte (1925). Falls sich, wie bei der Verlässlichkeit dieser Autoren anzunehmen ist, diese Trennung bewähren sollte, so wäre auf diesem Wege eine zweite Lösung der vorliegenden Aufgabe gegeben, durch welche also das Gesamt-Mn in die Filtrate des Ammoniakniederschlages übergeführt wäre. Es würde sich dann nur noch um die geeignetste Fällung und Bestimmung des Gesamt-Mn an dieser Stelle handeln. Der Abscheidung der Aluminiumreste wäre hier allerdings besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, damit einerseits davon nichts mehr gelöst bleibt, andererseits aber nicht wieder etwas Mn dabei mitgerissen wird.

¹⁾ Journ. of the American Chem. Society, 45 (1923), 676; Hillebrand und Lundell, Applied Inorg. Analysis, S. 341 und 730; ausführlich in Zeitschr. f. anal. Chemie, 78 (1929), 137/8; das Referat des Chem. Zentralblatts, 1923, IV, 999, ist leider recht ungenügend.

Ohne Detailuntersuchung darüber wäre deshalb wohl ein Auflösen und Wiederfällen dieser Al-Reste in kleinstem Volumen unter den Bedingungen von Lundell und Knowles sicherheitshalber unumgänglich. Die Schwefelammonfällung des Mn kommt hier wegen ihrer besprochenen Mängel nicht in Betracht. Es bliebe also wohl nur Wasserstoffsuperoxyd, Brom oder Persulfat. Wobei erst noch zu untersuchen wäre, ob die Fällung so kleiner Mengen Mangan (wenige Zehntel-*mg* bis einige *mg*) unter diesen Verhältnissen auch so quantitativ erfolgt wie die Mitfällung mit den Sesquioxyden oder ob die großen Mengen Ammonsalz vorher zu entfernen sind und ob diese Fällung nicht auch wieder doppelt auszuführen ist wegen der Gefahr des Mitreißens von Erdalkali.

4. Fällung (doppelte) des Gesamt Mangans mit den Sesquioxyden in den Ammoniakniederschlag durch Oxydation. Wenn damit die Bestimmung des Gesamt-Mn in Separatportion und Subtraktion von den Sesquioxyden zu deren Korrektur verbunden wird, so ist dies zwar keine Lösung des Problems, aber ein gangbarer Ausweg, wenn genügend viel Probe vorhanden ist. Als Oxydationsmittel wird von Hillebrand (S. 99—101) wie auch Hillebrand-Lundell (S. 731/2) nur Ammoniumpersulfat angegeben, jedoch mit dem Vorbehalt noch nicht allgemein empfohlen werden zu können. Ein prinzipielles nirgends erwähntes Bedenken gegen diese Verwendung von Ammonpersulfat siehe unten bei Besprechung der Arbeit von Holt und Harwood.

Es sind auch andere Oxydationsmittel möglich, wie Brom oder Wasserstoffsuperoxyd, welche Hillebrand nicht anführt. Alle diese erfordern aber den Ausweg einer separaten Mn-Bestimmung oder führen zu dem Kernproblem: Wie das Mangan im Ammoniakniederschlag neben den Sesquioxyden zu bestimmen ist, ohne dadurch die Bestimmung der anderen Bestandteile darin zu stören oder zu verhindern.

Dittrich ist, soviel ich fand, der einzige, welcher versucht hat,¹⁾ dieses Problem nach Mitfällung des Gesamt-Mn mittels Wasserstoffsuperoxyd zu lösen; doch ist sein Verfahren dazu noch mit Mängeln behaftet, siehe die Besprechung weiter unten.

Es gäbe ferner außer diesen gebräuchlichen Methoden und Vorschlägen noch zahlreiche andere in der Literatur nicht erwähnte Möglichkeiten, deren Anführung hier viel zu weit führen würde. Manche davon sind von mir im Verlaufe von zwei Jahrzehnten versucht worden, aber ohne guten Erfolg. Andere Versuche, welche ich zur Verbesserung der Bestimmung der Mn-Anteile in den Ca- und Mg-Niederschlägen unternommen hatte, gravimetrisch und auch titrimetrisch, konnten natürlich zu keiner prinzipiellen Lösung des Hauptproblems führen und wurden deshalb nicht weiter verfolgt.

Nach diesem systematischen Überblick wird es leichter sein, die in der Literatur empfohlenen und vorgeschlagenen speziellen Methoden zu besprechen. Die Anordnung ist ungefähr chronologisch, spätere Auflagen aber gleich an derselben Stelle. Dabei finden nur Arbeiten und Methoden aus neuerer Zeit (etwa seit der Jahrhundertwende) Berücksichtigung; jedoch nicht nur jene, welche bis zur Beendigung meiner Untersuchung (1925) erschienen,

¹⁾ In seiner „Anleitung zur Gesteins-Analyse“, wie auch in Dölters Mineral-Chemie, I. Bd., Abschnitt über Silikat-Analyse.

sondern auch die später bis zur Gegenwart veröffentlichten, welche auch keine Lösung des Problems brachten. Jedenfalls habe ich möglichst vollständige Erfassung der bezüglichen Spezialliteratur angestrebt.

Die einzelnen Methoden der verschiedenen Autoren.

Zuerst wird die Buchliteratur besprochen samt den umfangreicheren Zeitschriftenarbeiten. Anschließend folgen die kleineren Veröffentlichungen aus Zeitschriften.

Hillebrand, der durch seine Gründlichkeit führende amerikanische Gesteinsanalytiker, bespricht in seiner „Praktischen Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine“ (deutsche Übersetzung von Zschimmer, Leipzig 1899)¹⁾ die doppelte Ammoniakfällung sowie die Acetatmethode und darauffolgende Manganfällung durch Schwefelammon. Die Nachteile dieser Verfahren wurden bereits in den Punkten 1 und 2 des systematischen Überblicks behandelt.

In Hillebrands „Analyse der Silikat- und Karbonat-Gesteine“ (deutsche Ausgabe von Wilke-Dörfurt, Leipzig 1910; im wesentlichen eine Übersetzung des 1907 erschienenen Bulletin Nr. 305) ist dies in der Hauptsache unverändert übernommen. Die Mn-Anteile bei den Sesquioxiden und beim Kalk werden nicht bestimmt, sondern nur beim Magnesiumpyrophosphat, wodurch also Fehler beim Aluminiumoxyd und Calciumoxyd bleiben.

Außerdem wird auch die gemeinsame Fällung des Mn mit den Sesquioxiden durch Ammoniak und Ammoniumpersulfat in dieser Neuausgabe beschrieben, worauf jedoch das Mn nicht in diesem Niederschlag bestimmt wird, sondern in Separatportion und abzuziehen ist, siehe vorher Punkt 4.

Kurz erwähnt wird ferner die gemeinsame Fällung durch Ammoniak und Schwefelammon, welche aber auch von Hillebrand nicht empfohlen wird; mit Recht, weil dadurch alle eventuell vorhandenen Bestandteile der Schwefelammongruppe mitgefällt werden und so die Trennung dieses ohnedies sehr komplizierten Niederschlages ganz unnötigerweise noch mehr erschwert wird.

Hillebrands Bulletin Nr. 700 (The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, Washington 1919) enthält dasselbe, nur mit Ergänzung neuerer Arbeiten über die Ammoniak- und Acetatmethode (Blum, Mittasch usw.), welche jedoch das eigentliche Problem nicht veränderten.

Das ganz hervorragende Werk von Hillebrand-Lundell „Applied Inorganic Analysis“ (New York 1929) bringt bezüglich der Silikatanalyse dieselben Ausführungen.

Washington, dessen „Chemical Analysis of Rocks“ sich durch sehr eingehend beschriebene Details auszeichnet, führt in der 1. Auflage (1904) die Ammoniak- und die Acetatmethode an und fällt darauf Mangan usw. durch Schwefelammon, siehe Punkt 1 und 2. Seine Begründung seiner ungünstigen Beurteilung der Acetatmethode — nämlich wegen der Verunreinigung des gefällten Mn durch die noch vorhandenen Tonerdereste — trifft aber nur zu, wenn man die gelöst bleibenden Sesquioxystereste nicht durch

¹⁾ Aus Bulletin of the United States Geological Survey, Nr. 148, Washington 1897, und Nr. 176, 1900.

Konzentrieren abscheidet. Das ist nicht schwierig oder mühsam und sollte eben deshalb stets vorgenommen werden, nicht nur wegen des Mn, sondern auch zur Ergänzung des Wertes für Aluminiumoxyd. Auf S. 16 empfiehlt jedoch Washington, mit Ammoniak zu fällen, das Mangan überhaupt nicht zu berücksichtigen, sondern sich verteilen zu lassen und die entstehenden Fehler in Kauf zu nehmen; was wohl am einfachsten ist, aber nicht genau. Allerdings wäre dann bei einer Strontiumbestimmung im gewogenen Calciumoxyd unbedingt der vorhandene Mn-Anteil zu berücksichtigen, was aber gar nicht erwähnt wird.

Die neueste, vierte Auflage (1930) führt die Ammoniak- wie auch Acetatmethode an und empfiehlt die erstere. Die Möglichkeit einer Fällung des Mangans durch Schwefelammon im Filtrat wird hier (S. 168 und 201) nur flüchtig erwähnt und beim Abschnitt über Mangan (S. 249 und 254) näher besprochen, aber nicht in den eigentlich vorgeschriebenen Analysengang aufgenommen. Ausführlicher wird die Möglichkeit einer Mitfällung des Gesamt-Mn mit den Sesquioxiden durch Oxydationsmittel erörtert (und dazu Mn-Bestimmung in Separatportion). Ammonpersulfat wird verworfen unter Anführung (S. 169), daß nach Mellor die Manganfällung durch Ammoniak in Gegenwart von Sulfat unvollständig sei, daß jedoch Hillebrand und Lundell schreiben (S. 394) „this has no basis in fact“. Aber diese Angabe von Hillebrand-Lundell bezieht sich gar nicht auf Mangan, sondern auf Aluminium! Das Ammonpersulfat zur Mitfällung des Mn wird von Washington vor allem unter Berufung auf eine Arbeit von Holt und Harwood (siehe später) verworfen, welche es unmöglich finden, auf diese Art das ganze Calcium ins Filtrat zu bekommen. Jedoch kommt dieser Arbeit nicht das Gewicht zu, welches ihr Washington beimißt; denn Epperson (im Bureau of Standards!) fand das Gegenteil (siehe später) und Hillebrand-Lundell anerkennen dies (S. 731). Nach Besprechung der anderen Oxydationsmittel auf Grund der Arbeit von Holt und Harwood zieht Washington Bromwasser vor. Das so mit den Sesquioxiden mitgefällte Gesamt-Mn wird hier nicht bestimmt, sondern in einer Separatportion und abgezogen.

In seiner eigentlichen Vorschrift bleibt jedoch Washington bei der bloßen Ammoniakfällung mit Verteilung des Mn (S. 169, Zeile 11—13), wobei aber der Anteil beim Ca gewöhnlich nicht bestimmt wird, sondern dies nur für besonders genaue Arbeit geraten wird, jedoch ohne Angabe, wie diese Bestimmung durchzuführen wäre, was hier wegen Strontium wesentlich schwieriger ist als bei dem Mn-Anteil beim Magnesium. Den mit dem Magnesiumammonphosphat ausfallenden Mn-Anteil empfiehlt Washington für gewöhnlich zu vernachlässigen (obwohl es meistens der Hauptteil ist) und nur für sehr genaue Arbeit colorimetrisch zu bestimmen, ohne aber darüber näheres anzugeben. Der Anteil bei den Sesquioxiden geht also normalerweise stets verloren.

Jannasch, in seinem „Praktischen Leitfadens der Gewichtsanalyse“, Leipzig 1897), wendet die Ammoniakmethode an, ohne darauffolgende Schwefelammonfällung, und bestimmt die Mn-Anteile, welche sich beim Ca und Mg befinden. Die von ihm gewählte Trennungsmethode der Sesquioxide durch die Natronschmelze ergibt durch automatische Reduktion von Manganat im tonerdehaltigen Filtrat noch einen Teil Mangan, der durch Ammoniak ausgefallen war. Doch ist es fraglich, ob dies der gesamte Rest

ist und sich nicht auch ein Teil Mn (während des Filtrierens gefällt) beim Eisen usw. befindet.

In der 2. Auflage des „Leitfadens“ von Jannasch (1904) ist dieses Verfahren beibehalten, nur wird hier empfohlen (S. 313), „seine Menge (des ausgeschiedenen Mn) gesondert oder später zusammen mit dem in der Lösung verbliebenen Mangan“ zu bestimmen, ohne anzugeben wie.¹⁾

Auf S. 323 wird vorgeschlagen, das Mangan durch Hydroxylamin bei der Ammoniakfällung „ganz in Lösung zu halten und später nur mit der Magnesia zusammen zu trennen“. Jedoch wird wahrscheinlich auch ein Teil Mn mit dem Calciumoxalat gefällt, wie ohne Anwendung von Hydroxylamin, wobei sich wieder das Problem einer Vereinigung der Bestimmung von Mangan und Strontium im gewogenen Calciumoxyd ergibt, das die Spezialliteratur bisher überhaupt nicht erwähnt hat. Es müßte deshalb zur Verbesserung versucht werden, nach der Fällung durch Hydroxylamin und Ammoniak im Filtrat vor der Calciumfällung das gesamte Mangan quantitativ auszufällen.

Dittrich ist in seiner „Anleitung zur Gesteins-Analyse“ (Leipzig 1905), soviel ich finden konnte, der erste und auch seither einzige, welcher eine prinzipielle Lösung des Manganproblems in der Silikatgesteinsanalyse versuchte, u. zw. durch Mitfällung des Gesamt Mangans mit den Sesquioxiden durch Wasserstoffsperoxydzusatz bei der Ammoniakfällung und darauf folgende Trennung durch die Ätznatronschmelze. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und Wasserstoffsperoxyd und erfolgter Titanbestimmung im Rückstand wird Mangan aus schwefelsaurer Lösung durch Ammonpersulfat als Superoxyd gefällt, dann durch die Acetatmethode gereinigt und aus dem Filtrat durch Ammoniak und Persulfat wieder gefällt.

Schwere Einwendungen sollen nach Washington (4. Auflage, S. 168) gegen die Ätznatronschmelze auf Grund von Hillebrands Arbeiten bestehen, u. zw. darin, daß bei der Natronschmelze das Titan nur dann unlöslich bleibt, wenn Eisen zugegen ist. Das ist aber bei Silikatgesteinen — besonders bei Ausführung von Dittrichs Methode — normalerweise stets der Fall (wenn das Eisen nicht vorher abgeschieden wurde) und deshalb ist dieser Einwand nicht stichhaltig. Hillebrand bemerkt selbst ausdrücklich (Analyse der Silikat- und Karbonat-Gesteine, S. 112, letzter Absatz), daß Dittrich diese Fehler ausgeschaltet hat, erwähnt aber auch einen berechtigten Einwand, nämlich daß das Verfahren bei Entfernung dieser Mängel sehr umständlich ist. Diese Umständlichkeit erhöht sich, wenn man Dittrichs Methode für den Fall der Berücksichtigung von Zirkon anwendet, wobei die unangenehme und langwierige Trennung durch Schwefelammon und Weinsäure dazu kommt.

Leider hat sich auch aus anderen Gründen diese Methode von Dittrich auch in meiner Erfahrung nicht recht bewährt: Die Manganabscheidung durch

¹⁾ Auffallend ist, daß sich beim Praktiker Jannasch keine Bemerkung über die nach der Ammoniakfällung gewöhnlich vorhandenen gelösten Al-Reste und die Wichtigkeit ihrer Abscheidung findet. Er schreibt sogar S. 319, Anm. 1: „Bei reichlicher Gegenwart von Ammonsalz löst ein wässriger Überschuß von Ammon kein Aluminium auf“, was mit der Erfahrung anderer führender Gesteinsanalytiker nicht übereinstimmt. Er gibt nur an, daß „mitunter bei dem Einengen der essigsauren Filtrate (nach der Acetatmethode) von neuem einige hellgefärbte Flocken erscheinen“, welche er jedoch auch mit Phosphaten usw. in Zusammenhang bringt.

Ammonpersulfat aus schwefelsaurer Lösung ist besonders bei den kleinen Mengen unsicher, ergibt manchmal unvollständige Fällung, was wahrscheinlich erst durch genaueres Studium der Bedingungen behoben werden könnte. Wenn man aber den Säureüberschuß durch Ammoniak vorher abstumpft, so entsteht viel Ammonsalz, wodurch die Fällung gleichfalls leicht unvollständig wird, so daß also ein fixes Ätzalkali genommen werden müßte. Ferner tritt manchmal durch das Persulfat eine teilweise Oxydation zu Permanganat ein, wodurch die Bestimmung verkompliziert wird. Und überdies ist, wie aus obigem ersichtlich, der Manganniederschlag unrein und muß ziemlich umständlich weiter gereinigt werden.

Der Abschnitt von Dittrich über Silikatanalyse in Doelters Handbuch der Mineralchemie, I. Bd., empfiehlt im wesentlichen denselben Analysengang; doch ist hier die Verbindung der einzelnen Methoden und Reihenfolge der Bestimmungen viel weniger deutlich dargestellt als in Dittrichs „Anleitung“, gerade besonders bezüglich Mangan und Titan. Auch hier wird gewöhnlich nach der Ätznatronschmelze und Umfällung das Unlösliche durch Bisulfat aufgeschlossen, dann das Mangan durch Ammonpersulfat aus saurer Lösung gefällt. Nun folgt aber Reinigung durch eine Cyanidmethode, welche — nach der Literatur zu schließen — sonst noch nicht erprobt worden zu sein scheint und überdies die Gefahr des Arbeitens mit Cyankali in saurer Lösung mit sich bringt.

Treadwell erwähnt in seiner Analytischen Chemie, II. Bd., 6. Auflage, bei der Silikat-Analyse das Mangan überhaupt nicht.

Duparc¹⁾ befaßt sich in seiner umfangreichen und sehr interessanten Arbeit „Contribution à l'analyse des silicates naturels“²⁾ eingehend mit dem Mangan. Zuerst bespricht er die Chlorat-Methode: Ausfällung des Mn durch Kaliumchlorat aus salpetersaurer Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure durch Salpetersäure; dann Auflösen und Wiederfällen als Manganammonphosphat. Das hat den Nachteil, daß die Sodaschmelze in Salpetersäure schwerer löslich ist als in Salzsäure. Es wäre deshalb vorzuziehen, die Kieselsäure mit Salzsäure abzuscheiden, und erst dann durch mehrmaliges Eindampfen mit Salpetersäure in salpetersaure Lösung zu verwandeln. Das kann aber (Königswasser) nicht in Platin geschehen, und man müßte deshalb nach Filtration der Kieselsäure zu dieser Umwandlung eine Porzellan- oder Quarzschale benutzen. Diese Methode scheint aber überhaupt nur für größere Mengen Mangan (0.1—0.2 g Mn!), wie sie in Silikatgesteinen gewöhnlich gar nicht vorkommen, geeignet zu sein. Denn nach den Versuchen von Duparc-Gunther traten bei den angeführten großen Mangannengen Verluste von 1—4 mg Mn auf; wobei die Differenz sicherlich hauptsächlich von der Unvollständigkeit der Chloratfällung herrührt und nach den weiteren Kontrollversuchen nicht von der Manganammonphosphatfällung, sonst ließe sich letztere ja durch eine bessere ersetzen. Bei Versuchen mit 2.4 mg Mn wurde von Duparc-Gunther durchschnittlich nur mehr die Hälfte des Mn wiedergefunden! Da aber die normalen Mangangehalte der Silikatgesteine noch kleiner sind (durchschnittlich 1 mg MnO und oft noch weniger), so

¹⁾ Herrn Prof. Duparc danke ich auch an dieser Stelle verbindlichst für die freundliche Übersendung eines Separatabdruckes seiner Arbeit.

²⁾ Bulletin de la Société française de Minéralogie, XLII, 1910.

wären die Versuche mit solchen Mengen durchzuführen und ist bei dem Fehlen solcher Versuche die Befürchtung nur zu gerechtfertigt, daß bei diesen kleinen Mengen nur ein kleiner Teil des Mangans gefällt wird, die Hauptmenge aber gelöst bleibt.

Leider wurden die Versuche der interessanten Arbeit Dupares auch in anderen wichtigen Kapiteln (z. B. Zirkon, Beryllium, seltene Erden) nicht in den normalerweise wirklich vorkommenden Mengenverhältnissen der Silikatgesteine ausgeführt, sondern mit weitaus größeren Mengen der betreffenden Bestandteile, so daß daraus ein Rückschluß auf die Anwendbarkeit in der Silikatgesteinsanalyse kaum möglich ist.

Auch die Acetatmethode bespricht Duparc eingehender und scheidet nach derselben das Mangan entweder mit Schwefelammon ab oder mit Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd, wobei jedoch gar nichts von der vor der Manganfällung notwendigen Abscheidung der noch gelösten Aluminium- und Eisenreste erwähnt wird. Abgesehen davon, erscheinen die Resultate der hiezu angegebenen Versuche besser als sie in der Gesteinsanalyse wären, weil bei diesen Versuchen wieder anstatt der normalen praktisch vorhandenen Durchschnittsmenge, welche 1 g Gesteinseinwaage enthält (1 mg MnO), weitaus größere, nämlich rund hundertfache Mangannengen (0.1 g Mn) angewendet wurden. Eine Versuchsreihe mit 2.4 mg Mn zeigt Erhöhung des Resultates bis zu einem Viertel, doch ist nicht ersichtlich, ob dabei überhaupt eine Trennung von den Sesquioxyden oder nur einem Bestandteil derselben und in welchen Mengen vorher ausgeführt wurde und wie das Mangan nach der Scheidung gefällt wurde. Überdies ist der tatsächliche durchschnittliche Mn-Gehalt noch immer wesentlich kleiner als diese Minimalmenge der angeführten Versuche.

Schließlich wird auch noch die Trennung des Mangans durch Hydroxylamin und Ammoniak erörtert, welche gute Resultate gab. Aber da die Versuche im Minimum mit 24 mg Mn ausgeführt wurden, also der rund 20fachen Menge des Normalen, so läßt sich daraus wieder kein bündiger Schluß für die Gesteinsanalyse ziehen. Die hiebei erhaltenen Differenzen (durchschnittlich rund 1 mg) würden in der Gesteinsanalyse als große Fehler erscheinen. Fraglich ist übrigens bei dieser Methode das Verhalten des regelmäßig vorhandenen Titans.

Für kleine Mengen Mangan (0.1%) schlägt auch Duparc kolorimetrische Bestimmung in Separatportion vor, doch bleiben dann die Verteilungsfehler in der Hauptportion bestehen.

Es ließe sich übrigens das durch Kaliumchlorat in der Hauptportion abgeschiedene Mangan kolorimetrisch bestimmen; was aber auch in mehrfacher Hinsicht nicht genau sein kann, da die Chloratfällung selbst schon mit einem Manganverlust behaftet ist, der sich auch auf die Sesquioxyde usw. übertragen würde.

Eine andere Möglichkeit wäre, nach der Kieselsäureabscheidung das Mangan gleich in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat und Persulfat zu oxydieren und kolorimetrieren, eventuell Ausfällung von Silber und Platin durch Schwefelwasserstoff an dieser Stelle, darauf die Sesquioxyde mit oder ohne Mangan abzuscheiden, im Filtrat eventuell Mn fällen usw., jedoch das Mangan bei oder nach den Sesquioxyden nicht mehr zu bestimmen. Auch das würde aber Voruntersuchungen fordern und gehört zu den zahlreichen

anderen Möglichkeiten, von welchen sogar die bloße Aufzählung der wichtigsten Arten hier viel zu weit führen würde.

Nun zu den Veröffentlichungen, welche nach Beendigung meiner sachlichen Ausarbeitung erschienen:

Die „Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse“ von J. Jakob (1928) unterscheidet zwei Fälle. 1. Wenn unter 1% MnO vorhanden ist, und 2. über 1% MnO. Für diese Fälle wendet er verschiedene Methoden an. Das hat schon prinzipiell ein sehr Mißliches: daß man ja im voraus den Gehalt nicht sicher kennt. Übrigens ist die Verwendung zweier Methoden hier normalerweise gar nicht notwendig, denn sowohl nach Hillebrand wie auch Washington und ebenso meiner Erfahrung kommt eine Menge von über $\frac{1}{2}\%$ MnO in Silikatgesteinen nur sehr selten vor und es ist also wohl gerechtfertigt, bei einer Methode zu bleiben. Angaben höherer Mangangehalte sind nach dem übereinstimmenden Urteil der wirklichen Kenner dieses Gebietes gewöhnlich mit starkem Verdacht zu betrachten oder sind Ausnahmefälle.

Im ersten Fall (unter 1% MnO) wird von Jakob die Ammoniakmethode angewendet, in der unrichtigen Annahme, daß dabei das Mangan gelöst bleibt (S. 23 heißt es nämlich: „Sobald reichliche Mengen Mangan vorhanden sind, dürfen die Hydroxyde ... nicht mehr mit Ammoniak gefällt werden, da sonst wesentliche Mengen Manganhydroxyd mit ausfallen würden.“), obwohl Anm. 2 auf S. 17 sowie Mitte der S. 27 und Anfang S. 28 zeigen, daß dieser Fehler bekannt ist. Im Filtrat wird kein Mangan gefällt, wodurch sich dieses auf die Sesquioxyde, das Calcium und Magnesium verteilt. Bei letzteren beiden werden die Anteile bestimmt und die Differenz ihrer Summe vom Gesamt-mangan (in Separatportion, siehe unten) wird von der Tonerde abgezogen.

Das leidet aber an mehreren Mängeln. Vor allem wird manchmal auch bei wenig Mangan ein großer Teil davon sogar durch wiederholte Ammoniakfällung mitgerissen (Hillebrand über Steigers Verteilungsversuche, Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine, S. 115). Ferner werden die gelösten Aluminiumreste im Filtrat nicht abgeschieden; dadurch wird Aluminiumoxyd zu niedrig und Calciumoxyd eventuell zu hoch.¹⁾ Bei der empfohlenen kolorimetrischen Bestimmung des Manganteiles im Calciumoxyd ist es aber dann nicht möglich, ohne eingehende Vorarbeit darüber, eine eventuelle Strontiumbestimmung damit zu verbinden. Will man aber das Strontium im Calciumoxyd bestimmen, dann ist umgekehrt das Mangan hier nicht auf die einfache von Jakob beschriebene Art bestimmbar, sondern ergibt große Schwierigkeiten. Von all dem schreibt Jakob auch in seinem Abschnitt über die Strontiumbestimmung kein Wort. Wie schon früher erwähnt, ist auch die Korrektur der Tonerde durch Subtraktion des Mn-Anteils, der sich als Differenz aus Gesamt-Mn minus (Mn bei Ca plus Mn bei Mg) ergibt, nicht genau, weil ein Mn-Rest auch mit dem Mg nicht quantitativ gefällt wird.

Bei weniger als 0.2% MnO, d. i. also der Normalfall, wird von Jakob zur „Vereinfachung“ empfohlen, drei Viertel des in Separatportion bestimmten Gesamt-mangans vom Magnesiumpyrophosphat abzuziehen, und je eine Hälfte des Restes vom Calciumoxyd und der Tonerde zu subtrahieren.

¹⁾ Nach meinen diesbezüglichen Versuchen wird nämlich ein gelöster Al-Rest durch Oxalatüberschuß in ammoniakalischer Lösung wohl in Lösung gehalten, bleibt jedoch ungelöst, wenn er sich vor dem Oxalatzusatz schon ausgeschieden hat.

Einen solchen Verteilungsschlüssel anzunehmen ist jedoch äußerst willkürlich; denn wenn auch gewöhnlich die Hauptmenge Mangan beim Magnesium ist, so befindet sich doch manchmal nur die Hälfte dabei und die Hälfte bei den Sesquioxyden oder manchmal ist sogar nur ein kleiner Teil beim Magnesium! Übrigens widerspricht dieser Vorschlag einer anderen ebensowenig begründeten Behauptung desselben Autors, nämlich (S. 27, Mitte): „Die Verteilung des Mangans auf diese drei Arten von Niederschlägen ist abhängig von den Mengenverhältnissen dieser Niederschläge selbst.“ Wenn dem so wäre, dann könnte freilich das Gesamt-mangan einfach proportional aufgeteilt, subtrahiert werden. Leider ist das aber absolut nicht richtig. Ich kenne sogar kaum einen einzigen Fall, der sich so verhält, und verweise nur auf Steigers Verteilungstabelle¹⁾ in Hillebrands Analysed er Silikat- und Karbonat-Gesteine, S. 115. Jedoch auch, wenn es so wäre, dann müßte Jakob selbst ein ganz anderes Aufteilungsverhältnis vorschlagen: Nämlich anstatt drei Viertel vom Mg (pyrophosphat) abzuziehen und je ein Achtel vom Ca (oxyd) und Al (oxyd), müßte der Schlüssel dem allgemeinen Durchschnittsgehalt der Silikatgesteine an Aluminiumoxyd und Eisenoxyd, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd entsprechen. Dieser ist²⁾ rund 15% Al_2O_3 plus 8% Gesamt- Fe_2O_3 = 23% Sesquioxyde, 5% CaO und 4% MgO, das wäre also ungefähr 5:1:1, respektive $\frac{5}{7}$, $\frac{1}{7}$ und $\frac{1}{7}$. Und käme es auf das Mengenverhältnis der Niederschläge selbst an, so hätten wir, entsprechend den angeführten Durchschnittsgehalten an Oxyden: 23 Aluminiumhydroxyd $Al_2(OH)_6$ plus 11 Eisenhydroxyd $Fe_2(OH)_6$ = 34 Aluminium- und Eisenhydroxyd, 13 Calciumoxalat ($CaC_2O_4 \cdot 1 H_2O$) und $24\frac{1}{2}$ Magnesiumammonphosphat ($Mg NH_4 PO_4 \cdot 6 H_2O$). Das wäre rund ein Verhältnis von 3:1:2 oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{3}$. In beiden Fällen wäre also die Hauptmenge Mangan von der Tonerde und nicht von der Magnesia abzuziehen, was aber jeder Erfahrung widerspricht. Und wenn das Mengenverhältnis wirklich ausschlaggebend wäre, dann könnte die Korrektur der Aufteilung in jedem Fall am einfachsten und genauesten nach dem durch die betreffende Analyse vorher festgestellten Verhältnis von Aluminiumoxyd, Gesamteisenoxyd, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd erfolgen, was aber auch der Erfahrung widerspricht.

Die Bestimmung des Gesamt-Mn wird in diesem ersten Fall auch nach Jakob in Separatportion kolorimetrisch ausgeführt.

Im zweiten Fall, über 1% MnO, wird von Jakob die Acetatmethode angewendet und das Mn aus dem Filtrat mit Schwefelammon gefällt, dann als Pyrophosphat gewogen. Es fehlt die hier ganz besonders wichtige Abscheidung der gelösten Al- und Fe-Reste vor der Schwefelammonfällung des Mn und die Berücksichtigung der häufigen Unvollständigkeit letzterer.

¹⁾ Diese Ergebnisse sind allerdings an Kalksteinen gewonnen, welche also ein ganz anderes Verhältnis von Sesquioxyden, Kalk und Magnesia aufweisen. Aber die Zusammensetzung derselben ist so verschieden, daß die Resultate lehrreich genug sind und keine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Wer in Silikatgesteinen auch nur in wenigen Fällen die Mn-Mengen sogar nur bei Kalk und Magnesia bestimmt, sieht, daß es auch hier ganz ähnlich ist.

²⁾ Siehe z. B. Clarke, United States Geological Survey, Bulletin 591, S. 18 f.

Nicht brauchbar ist auch Jakobs Vorschlag (S. 25, Anm. 2) den Oxydationsgrad für „größere Mengen“ Mn dadurch zu bestimmen, daß man „die ganze Gesteinsanalyse so genau wie möglich“ durchführt, worauf „ein auftretendes Manko, oder auch ein eventueller Überschuß, als Sauerstoff gewertet“ wird. „Voraussetzung ist jedoch immer ein äußerst genaues Arbeiten.“ Damit gerät der Autor in direkten Widerspruch zu dem in seinem Vorwort Gesagten: „daß es keinen Wert hat, für die Gesteinsanalyse die größtmögliche Genauigkeit der Methode anzustreben.“ Wenn man sich auch nicht dieser Meinung anschließt, so muß man jedenfalls zugeben, daß Jakobs Methoden dieser seiner Meinung entsprechen (wenn auch nicht immer bewußt und absichtlich), wodurch sie aber für seinen Vorschlag nicht brauchbar sind.¹⁾ Jedoch wenn man auch mit größter derzeit möglicher Genauigkeit und Sorgfalt arbeitet, so sind erfahrungsgemäß Abweichungen der Summe um einige Zehntelprozente von 100·0 unvermeidlich; und diese Differenzen würden dann fehlerhaft die Oxydationsstufe des Mangans belasten, bei dessen gewöhnlich geringer Menge um so fehlerhafter, im Normalfall schon ganz undiskutabel. Angenommen den Durchschnittsgehalt von 0·1% MnO und eine nur geringe Analysensummenabweichung von 0·2% von 100·0, welche schon einer ausgezeichneten Durchführung entspricht, so könnte diese Differenz gar nicht auf das Mangan überwältzt werden, weil dessen Menge dazu nicht ausreicht. Die Unterschiede von MnO zu Mn₂O₃ (142:158; Differenz 16; Verhältnis also rund 10:1) sind so gering (und ähnlich zu den noch höheren Oxydationsstufen), daß die Analysendifferenz eine ungefähr zehnfach größere Menge von Manganoxiden erfordern würde, um nach Jakobs Vorschlag bei diesen verrechnet werden zu können. Also wäre bei nur 0·2% Abweichung der Analysensumme schon die ganz außergewöhnliche Menge von 2% Mn-Oxydul, bzw. -Oxyd erforderlich! Ganz abgesehen davon, daß man für diesen Zweck eine absolute Vollständigkeit der Analyse anstreben müßte und dadurch einen ungeheuren Zeitaufwand hätte.

Washingtons Urteil über Jakobs Anleitung ist (4. Auflage, S. 280): „The book is distinctly disappointing and cannot be recommended.“; welches Urteil nicht nur bezüglich des Mn vollauf berechtigt ist, siehe obige Anmerkung darüber. Das große Lob, das dieser Anleitung von mineralogischer und verwandter Seite gespendet wurde (z. B. von Brauns, Déverin), ist nur ein Beispiel dafür, wie naiv sich leider sehr häufig in analytischen Dingen gar nicht kompetente Vertreter der mineralogisch-petrographisch-geologischen Fächer ein ernsthaftes chemisches Urteil zutrauen, das von einem diesbezüglich ebensowenig kompetenten Forum ihrer Fachkollegen für unbedingt verlässlich gehalten wird.

Biltz, „Ausführung quantitativer Analysen“ (1930), ein im allgemeinen vorzügliches Werk, empfiehlt Ammoniakfällung und Bestimmung des im Calciumoxyd vorhandenen Mn-Teils. Gesamt-Mn in Separatportion kolori-

¹⁾ Eine eingehende Kritik derselben wäre zwar sehr interessant bezüglich der Vorstellungen, welche bei manchen Mineralogen und Petrographen über analytische Chemie herrschen, würde aber hier viel zu weit führen. Es sei nur kurz hingewiesen auf die fehlerhafte Reduktion des Eisenoxys durch Zn in Gegenwart von Ti, den ungeheuren Ammoniaküberschuß (2–3cm³!) bei jedesmaliger Fällung der Sesquioxide, die beinahe systematische Weglassung des Auswaschens von Niederschlägen, die Fällung von Ca und Mg aus sehr großem Volumen, die ganz ungenügende Ba-Bestimmung durch Sulfatfällung in Gegenwart von Ca usw.

metrisch. Damit ist, aber eventuelle Strontiumbestimmung im CaO gehindert und nicht berücksichtigt, daß die Hauptmenge Mn sich gewöhnlich bei der Magnesia befindet.

Das neuestens (1933) erschienene „Gesteinsanalytische Praktikum“ von Dittler enthält die Ammoniakfällung, wobei nach vorhergegangenen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd (das „zur Oxydation von Fe.“ zugegeben wird, welches aber ohnedies schon oxydiert vorhanden ist) zwecks quantitativer Mitfällung des Mn schließlich Bromwasser zugesetzt wird. Das Mangan wird in Separatwaage bestimmt und abgezogen. Fraglich ist hierbei, warum noch Brom zugegeben wird, da ohnedies schon Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, welches in ammoniakalischer Lösung das Mn ausfällt. Die Angabe (S. 12) „die quantitative Mitansfällung des Mangans ... erfolgt, wenn nach dem normalen Gange gearbeitet wird, niemals vollständig bei den Sesquioxiden“, läßt es fraglich, ob hiemit gemeint ist, daß nur bei der bloßen Ammoniakfällung das Mn nicht vollständig ausfällt oder auch bei Anwendung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Für die zweite Fällung lautet die Vorschrift (S. 13): „... oxydiert heiß mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, bzw. gesättigten Bromwassers und fällt wie oben beschrieben ein zweites Mal.“ Damit ist nicht klar angegeben, ob die zweite Fällung wieder unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Bromwasser oder nur einem der beiden auszuführen ist.

Die kolorimetrische Manganbestimmung in Separatportion wird nach Dittler entweder mit Kaliumperjodat¹⁾ oder Ammonpersulfat und Silbernitrat ausgeführt.

S. 52 heißt es: „Das gefundene MnO wird ... umgerechnet ... und ... subtrahiert, falls das gesamte Mangan mit Brom gefällt wurde. Andernfalls findet sich das Mangan ... verteilt.“ Das ist leider wieder nicht ganz klar und scheint zu beinhalten, daß zur Vollständigkeit der Mn-Mitfällung das Wasserstoffsuperoxyd nicht genüge, sondern auch das Brom notwendig sei, siehe oben.²⁾ Die Mn-Anteile, welche nach nicht ausgeführter Mitfällung des Mn bei den Sesquioxiden in den Ca- und Mg-Niederschlägen vorhanden sind, bestimmt Dittler kolorimetrisch, und den Mn-Rest subtrahiert er (S. 52) von den Sesquioxiden, was bereits besprochen wurde.

Für über 1% MnO wird von Dittler die Acetatmethode empfohlen, wobei im Falle des (normalen) Überwiegens von Tonerde gegenüber Eisenoxyd, wegen der sonst größeren gelöst bleibenden Tonerdemenge, Eisenchloridlösung zugesetzt wird³⁾ und die Eisenbestimmung in gesonderter Einwaage vorgenommen wird. Da jedoch aus den Filtraten sicherheitshalber,

¹⁾ Methode von Willard und Greathouse, in Washingtons 4. Aufl. besonders empfohlen.

²⁾ Besondere Versuche darüber, ob durch Wasserstoffsuperoxyd kleine Mn-Mengen unter Zusatz der bei der Gesteinsanalyse vorhandenen Salzmengen usw. absolut quantitativ gefällt werden, habe ich mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Jannasch (Leitfaden, 2. Aufl., S. 52/3 u. a.) nicht vorgenommen. Jedoch ist die Mitfällung des Mn durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd auch daraus als praktisch vollständig ersichtlich, daß (bei ausgelassener Schwefelammonfällung) die Ca- und Mg-Niederschläge praktisch frei von Mn sind.

³⁾ Es könnte auch eine eingestellte Fe-Lösung sein, deren Gehalt dann vom Fe-Resultat abgezogen wird; oder abgewogenes reines Oxyd, das in Salzsäure gelöst wird, was noch einfacher wäre, um eine separate Fe-Bestimmung zu ersparen. O. H.

besonders auch bei der Acetatmethode, die gewöhnlich (auch bei Vorherrschen von Fe) vorhandenen Al- und Fe-Reste abgeschieden werden sollen, so ist durch den Eisenzusatz wohl kaum etwas gewonnen und in Dittlers Ausführung nur eine gesonderte Bestimmung des Gesamt-Fe dazugekommen. Im Filtrat wird, nach eventueller Abscheidung der Sesquioxystereste, nach Dittler das Mn durch Schwefelammon gefällt, in Salzsäure gelöst und als Pyrophosphat gewogen, wobei aber normalerweise gar keine weitere Trennung des Mn von eventuell vorhandenem Zink usw. vorgesehen ist.

Nun zu den Veröffentlichungen in Zeitschriften, welche nach Ausarbeitung meiner Methode (1925) erschienen sind:

Epperson, „Separation of Manganese in the Analysis of Limestone and Similar Materials“.¹⁾ Das Mangan wird mit den Sesquioxiden durch Ammoniak und Ammonpersulfat gefällt, und festgestellt, daß bei doppelter solcher Fällung kein merklicher Calciumverlust durch Mitfällung stattfindet.²⁾ Ferner ergab sich, daß, nach solcher Mn-Abscheidung, in den folgenden Ca- und Mg-Niederschlägen nur noch Spuren Mangan (unter 0.1 mg) vorhanden sind. Da dies bei CaO-Mengen von 37 bis 92% gefunden wurde, so ist ein Mitreißen von Ca durch das Sulfat oder Mn bei den viel Ca-ärmeren und nicht Mn-reicheren Silikatgesteinen natürlich noch viel weniger zu befürchten. Von einer Bestimmung des Mangans in dem Niederschlag der Sesquioxide wird nichts erwähnt.

Die Methode von Heczko (Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 68, 1926, S. 433) mit Phosphormonopersäure ist für Eisenlegierungen bestimmt und für Silikate aus verschiedenen Gründen nicht anwendbar. Vor allem weil die Substanz in Phosphorsäure gelöst werden muß und auch weil das Verfahren nur für große Manganmengen geeignet ist. Bei kleinen Mn-Gehalten, die in Gesteinen die Regel sind, muß sogar Mn zugesetzt werden, wodurch eine Differenzbestimmung entsteht, die für so kleine Mengen immer sehr bedenklich ist.

Van Royen³⁾ fällt in Silikaten die Sesquioxide (und Ti) samt Mn durch Ammoniak unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser. Mn wird in einer großen Separatportion bestimmt, u. zw. nach Volhard-Wolff titriert und abgezogen. Das ist wieder ein Ausweg, wenn an Material kein Mangel ist, aber keine Problemlösung.

Holt und Harwood haben eine Arbeit veröffentlicht, „The separation of manganese in rock analysis“,⁴⁾ welche Washington in seinem Buch (4. Auflage, S. 170) für sehr wichtig hält und entsprechend berücksichtigt. Jedoch ist diese Arbeit weit davon entfernt, das Problem gelöst zu haben, denn sowohl die darin geübte Kritik der Methoden ist mangelhaft als auch der experimentelle Teil und der positive Vorschlag:

1. Die Autoren empfehlen doppelte Fällung der Sesquioxide und des Mangans mit Ammoniak und Bromwasser, Lösen in Salzsäure, Eindampfen

¹⁾ Ind. and Engin. Chemistry, 17 (1925), S. 744.

²⁾ Allerdings ist dies nur durch Vergleich der Ca-Resultate mit den Ca-Einwaagen gefunden worden und wäre eine kontrollierende Erfassung kleiner Mengen Ca in den Sesquioxiden durch direkte Bestimmung darin viel sicherer, aber auch weit schwieriger.

³⁾ Bericht Nr. 48 des Chemiker-Fach-Ausschusses des Verbandes Deutscher Eisenhüttenleute, 1926.

⁴⁾ Mineral. Mag., Bd. XXI, 1927, S. 318 ff.; nur teilweise referiert im Chem. Zentralbl., 1927, II, S. 2557.

mit Schwefelsäure und Bestimmung des Mangans durch die Wismutmethode. Dazu ist vor allem zu bemerken, daß die Ammoniak-Bromwasser-Fällung in der Gesteinsanalyse wegen der großen Aluminiummengen überhaupt ziemlich heikel ist, weil es während der Fällung durch Brom schwer ist, den nur geringen Ammoniaküberschuß einzuhalten und durch Geruch oder Indikator zu kontrollieren. Die angewendeten Mn-Mengen wurden von den Autoren wohl gut wiedergefunden, aber das ist ein Verfahren, welches in der praktischen Gesteinsanalyse nicht anwendbar ist, weil keine Methode zur weiteren Aufarbeitung des Ammoniakniederschlages zwecks Bestimmung der übrigen Hauptbestandteile desselben angegeben wird, was doch die Hauptsache wäre. Und nimmt man für diese Hauptbestandteile eine andere Portion, so entsteht hier wieder genau dasselbe Problem. Wenn die Autoren aber nach ihrem Verfahren das Mn mit den Sesquioxiden bloß abscheiden und nur die anderen Hauptbestandteile darin bestimmen, jedoch nicht auch das Mn dabei, so ist damit kaum etwas gewonnen.

2. Dem Wasserstoffsperoxyd, Persulfat und Chlor als Zusatz zur Ammoniakfällung, zwecks Mitfällung des Gesamt Mangans, wird von Holt und Harwood vorgeworfen, daß dadurch, auch bei doppelter Fällung, stets größere Mengen Calcium mitgerissen werden. Doch geben sie nicht an, wie sie auf Calcium geprüft, bzw. es bestimmt haben; vor allem, ob es direkt im Sesquioxyniederschlag nachgewiesen wurde oder nur aus dem Fehlbetrag der auf die Sesquioxidfällung folgenden Calciumbestimmungen im Filtrat erschlossen wurde (siehe unten). Auch fehlen Angaben über die Menge des mitgerissenen Ca, besonders bei normalem Mn-Gehalt. Die Autoren haben bis zu 50 mg MnO angewendet, d. s. also 5%, was bei Gesteinen eine Rarität wäre, die 50fache Menge der durchschnittlichen. Wahrscheinlich erhielten die Autoren eben dadurch eine viel stärkere Calciummitreißung als normal.

3. Die mit der von ihnen empfohlenen Methode (Bromwasser) erhaltenen Resultate bezüglich Kalk und Magnesia sind nicht gut. Nach den Tabellen „Serie I“ wurden sehr konstant nur 63—64 mg CaO erhalten, während 75 mg verwendet worden waren. Also wurde doch auch bei ihrer angeblich guten Methode sehr viel Calcium (10—12 mg CaO) mitgerissen, wenn man aus der Differenz schließt. MgO verwendeten die Autoren 37½ mg und fanden (umgerechnet aus ihrer Angabe von 142—144 mg Magnesiumpyrophosphat, welche nicht direkt vergleichbar ist) 51—52 mg MgO. Sie finden also 10 bis 12 mg Kalk zu wenig und ungefähr ebensoviel (13—14 mg) Magnesia zu viel, u. zw. sehr konstant bei vielen Wiederholungen. Die Vermutung liegt da wohl sehr nahe, daß ihre Calcium-Magnesium-Trennung nicht richtig durchgeführt war, aber stets unter den gleichen ungünstigen Bedingungen und daher auch die gleichen großen Fehler ergab.

In der Tabelle „Serie II“ ist angegeben, wieviel MnO verwendet und wieviel CaO sowie MgO gefunden wurde, aber nicht wieviel MnO gefunden und wieviel CaO und MgO verwendet wurde, weshalb kein Vergleich möglich ist.

4. Der Einwand der Autoren gegen das Persulfat, nämlich Mitfällung von Calcium durch Sulfat, ist hinfällig, weil Epperson (im Bureau of Standards) schon vorher konstatierte, daß dies keine ernste Gefahr bildet und Hillebrand-Lundell dies anerkennen. Bei solcher Sachlage ist auch der Einwand gegen das Wasserstoffsperoxyd nicht gewichtig zu nehmen. Jedoch ein anderes Bedenken besteht gegen die Verwendung von Persulfat, das

bisher noch nirgends erwähnt wurde: Daß nämlich bei dem in feineren Analysen unbedingt notwendigen Abscheiden der Aluminiumreste im Filtrat durch Konzentrieren sich leicht etwas Calciumsulfat ausscheiden könnte, wodurch die Tonerdereste verunreinigt wären und zu wenig Calcium resultieren würde. Es müßte also in diesem Fall der abgeschiedene Tonerderest sicherheitshalber gelöst und nochmals gefällt werden.

Die Gegenwart von Titan ist von Holt und Harwood überhaupt nicht berücksichtigt worden.

Bezüglich der Mitfällung des Mangans durch Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd ist keineswegs nachgewiesen, daß auch die doppelte Fällung noch merkliche Mengen Calcium mitreißt, u. zw. mehr als Bromwasser. Es ist gewiß zum mindesten sehr übertrieben, wenn erklärt wird, daß dabei vom Mangan wesentliche Mengen Ca mitgerissen werden. Denn erstens ist in Gesteinen normalerweise nur sehr wenig Mn vorhanden, so daß also schlimmstenfalls durch dieses auch nur sehr wenig Ca mitgerissen werden kann. Und zweitens wird ja, bei richtiger Durchführung, stets doppelt gefällt, wodurch dieser Fehler praktisch überhaupt verschwindet.

Es ist übrigens gar nicht sicher, ob das bei der ersten, bzw. nur einmaligen Fällung erfolgende Mitreißen von Calcium auf die Mitfällung des Mangans durch Oxydationsmittel (Erklärung durch Manganitbildung) zurückzuführen ist oder vielleicht nur auf das normale Mitreißen von Calcium, das auch durch Ammoniak allein bei der ersten, bzw. nur einmaligen Fällung von Aluminium oder Ferriessen auch ohne Mangan feststellbar ist. Vergleichende Versuche darüber fehlen ja. Die Tatsache, daß bei der Ammoniakfällung der Sesquioxide auch bei Manganmitfällung durch ein Oxydationsmittel (gleichviel welches hiezu vorgezogen wird) das mitgerissene Calcium durch mehrmalige Fällung entfernbar ist, weist darauf hin, daß nicht das Mangan die Ursache des Mitreißens von Ca ist.

Eigene diesbezügliche Erfahrung, ohne Mangan, unter Anwendung von kohlenstofffreiem Ammoniak, zeigte mir wiederholt, daß Calcium, wenn einige Procente davon vorhanden sind, bei großem Überwiegen von Ferriessen, durch einmalige, bzw. die erste Ammoniakfällung (auch ohne Wasserstoffsperoxyd), trotz Gegenwart von Ammonchlorid, sehr beträchtlich mitgerissen werden kann, nämlich manchmal bis zu einem Drittel des Gesamtcalciums! Dieser Fehler ist also weit größer als die Calciummenge, welche von zirka 1 mg MnO mitgerissen werden könnte. Da müßte demnach gerechterweise die Ammoniakfällung von Eisen und Aluminium bei Gegenwart von Calcium noch viel stärker verurteilt werden. Und doch geschieht dies nicht. Auch mit Recht, weil bei doppelter oder gar dreimaliger Fällung dieses Mitreißen praktisch keine Rolle mehr spielt, nach meiner Erfahrung sogar bei Vorhandensein von zehnmal mehr Eisen als in Gesteinen durchschnittlich vorkommt. Dieses Urteil stützt sich auf eine spezielle Untersuchung darüber, in Fällen von einigen Prozent CaO und über 70% Fe₂O₃, deren Ergebnisse separat veröffentlicht werden sollen, um diese Arbeit nicht noch mehr zu erweitern. Van Royen und fast alle anderen Forscher auf diesem Gebiete sind auch übereinstimmend der Überzeugung, daß die doppelte Fällung eine genügende quantitative Trennung vom Calcium ergibt. Sicherlich ist es bei Gegenwart von so wenig Mangan und Zusatz von Wasserstoffsperoxyd nicht wesentlich anders.

Ich wollte speziell diesen Punkt des Mitreißens von Ca bei Gegenwart von Mn noch eingehend untersuchen vor Veröffentlichung dieser Arbeit, u. zw. nicht nur durch Wiederfällung des Sesquioxyniederschlages und Prüfung auf Ca im konzentrierten Filtrat — was immer wieder den Einwand des Mitreißens ermöglicht, wenigstens teilweise —, sondern durch direkte Bestimmung des Ca in dem gewaschenen Niederschlag der Sesquioxyde. Das ist aber mit unerwartet großen Schwierigkeiten verbunden, und eine Methode, welche auf diese Art auch für wenig Ca neben viel Aluminium und Eisen geeignet wäre, fehlt noch.¹⁾

Es gibt wohl eine Methode zur Fällung von Calcium neben Aluminium, Eisen usw., u. zw. aus oxalsaurem Lösung, siehe Hillebrand-Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 501. Aber diese Methode wurde bei Phosphatgesteinen angewendet und daher erfolgte die Prüfung wahrscheinlich, entsprechend dem normalen Fall derselben, mit großen Mengen Calcium (und Phosphorsäure) und wenig Sesquioxyden oder dem selteneren Fall sesquioxydreicher Phosphate: mit viel Phosphorsäure und mäßigen Mengen von Calcium, Aluminium und Eisen; während in unserem Fall umgekehrt wenig Calcium (und wenig Phosphorsäure) neben viel Aluminium und Eisen vorliegt und deshalb die zitierte Methode erst daraufhin zu prüfen wäre. Eine andere Oxalatmethode stammt von Holleman (Lunge-Berl, Chem.-techn. Unters.-Methoden, 7. Auflage, 2. Bd., S. 1154). Ferner käme eventuell die Calciumsulfatfällung nach Glaser-Jones (Lunge-Berl, II., 1141) in Betracht. Aber bei all diesen Methoden ist nicht ausdrücklich erwähnt, ob sie auch bei Gegenwart von Titan anwendbar sind, welches in der technischen Phosphatanalyse keine Rolle spielt, aber bei Silikatgesteinen stets in nicht zu vernachlässigender Menge vorhanden ist. Nach Beendigung dieses Manuskriptteiles erschien eine Arbeit von Erdheim (Chem. Zentrabl. 1934, I., 2625) über Bestimmung von Calcium neben vielen anderen Bestandteilen (außer Chromoxyd und Eisenoxydul), darunter auch Aluminium, Eisen und Mangan, mittels Citrat und Oxalat. Leider gibt das Zentralblattreferat nicht die Calciummengen an. Aus der Tatsache, daß der Autor mit $\frac{1}{10}$ norm.

Permanganat das Calciumoxalat titriert ($1 \text{ cm}^3 = 2 \text{ mg Ca}$), ist aber zu entnehmen, daß er es nicht auf die Bestimmung sehr kleiner Mengen abgesehen hat. Überdies ist gerade Chrom bei Gesteinsanalysen nicht selten vorhanden (ließe sich aber bei Modellversuchen über das Maß des Mitreißens vermeiden), Phosphorsäure und Titan sind aber stets zugegen, über deren Verhalten hierbei jedoch gar nichts erwähnt ist.

„Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Mangans“ von Spacu und Diek (Zeitschr. f. anal. Chemie, 1928, 74. Bd., S. 188) ist vorläufig noch nicht daraufhin untersucht, ob sie auch unter den praktischen Bedingungen der Gesteinsanalyse brauchbar ist, und wie die Reagentien (Rhodamid und Pyridin) die späteren Bestimmungen beeinflussen. Vor allem aber liegt in der Gesteinsanalyse sehr wenig Mangan vor, rund 1 mg , und es ist fraglich, ob da diese Methode überhaupt anwendbar ist, da die Autoren nur mit großen Mengen von mindestens $0.13 \text{ g MnSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ (= 38 mg MnO) gearbeitet haben.

¹⁾ Sicher ließe sich eine solche ausbilden, aber erst durch entsprechende Voruntersuchungen.

Überdies ist in unserem Falle neben der kleinen Menge Mangan viel Aluminium und Eisen sowie Titan (abgesehen von den Nebenbestandteilen) vorhanden, was bei dieser Methode noch gar nicht berücksichtigt ist. Sicherlich ist vorherige Abscheidung von Al, Fe usw. notwendig, und da erhebt sich gleich wieder die Frage, ob durch die Ammoniak- oder Acetatmethode, mit den früheren Problemen.

Die Manganbestimmung nach Majdel durch Fällung mit Persulfat aus saurer Lösung (Zeitschr. f. anal. Chemie, 81. Bd., S. 14), entsprechend früheren Arbeiten von v. Knorre sowie Dittrich und Hassel, ist gleichfalls in der Silikatgesteinsanalyse nicht brauchbar, weil nach den eigenen Angaben des Autors Titan die Arbeit sehr erschwert (S. 24, Anm. 1), womit aber doch hier stets zu rechnen ist.

Nach den Untersuchungen von Jensen (Zeitschr. f. anal. Chemie, 1931, 86. Bd., S. 422) ist übrigens Majdels Methode für quantitative Trennungen nicht geeignet.

Ein ungünstiges Urteil gibt Jensen auch über die Trennung in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, Brom usw. ab: „Eine Trennung läßt sich aber auf diese Weise nur von den Alkalien erzielen.“ Jedoch wurde von ihm eine Trennung des Mn vom Calcium (und Magnesium) auf diese Art offenbar gar nicht versucht, wenigstens ist darüber nichts angegeben. Und Jensen hat überhaupt mit bedeutend größeren Manganmengen gearbeitet (118.8 mg Mn, also rund eine 100fache Menge!) als in der Gesteinsanalyse in Betracht kommen, daher seine Ergebnisse und Urteile auch nicht auf dieses Gebiet übertragbar sind.

Die Darstellung der gesteins-analytischen Methoden des Chemischen Laboratoriums des Geological Survey of Great Britain¹⁾ von F. R. Ennos und R. Sutcliffe erwähnt (S. 156/7) bei der Aufarbeitung des ohne Wasserstoffsuperoxyd gefällten Ammoniakniederschlag das Mangan überhaupt nicht. Dasselbe wird im Filtrat mit Schwefelammon gefällt und der noch gelöst bleibende Rest später im Magnesiumniederschlag kolorimetrisch bestimmt, all dies nach Hillebrands Ratschlägen. Vorzuziehen ist nach diesen Autoren aber die kolorimetrische Bestimmung in Separatportion. Über die verschiedenen Fehler hiebei (siehe vorstehende Besprechung von Hillebrands Methoden) wird nichts erwähnt.

E. Narici fällt nach der Methodenbeschreibung seiner Arbeit²⁾ den Ammoniakniederschlag gleichfalls ohne Wasserstoffsuperoxyd. Er subtrahiert dann, um die Tonerde zu erhalten, wie gewöhnlich außer den anderen Hauptbestandteilen auch die Summe des in gesonderter Portion bestimmten P_2O_5 „und eines Teiles des MnO , berechnet als Mn_2O_3 “³⁾ Wie groß dieser Teil ist und wie er zu ermitteln ist, wird jedoch nicht im geringsten angedeutet. Auch über Mitfällung und Bestimmung von Mangananteilen in den Calcium- und Magnesiumniederschlägen wird gar nichts erwähnt. Die Bestimmung des Gesamt Mangans erfolgt in gesonderter Portion kolorimetrisch; doch darf dasselbe hier nicht von den Sesquioxiden subtrahiert werden, weil letztere

¹⁾ „Chemical analyses of igneous rocks . . . With Notes on the Methods of Analysis.“ London 1931.

²⁾ Contributo alla petrografia chimica della provincia magmatica campana e del monte vultare. Zeitschrift für Vulkanologie, Bd. XIV, Heft 3 (1932), S. 212–214.

³⁾ „... e di una parte di MnO calcolato come Mn_2O_3 “.

nicht mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt wurden, daher nicht das ganze Mangan enthalten. Als gesonderte Portion für die Manganbestimmung nimmt Narici den mit Wasser extrahierten Rückstand von der Aufschließung nach Smith zur Alkalienbestimmung.

Ein Gang zur Silikatmikroanalyse wird von Hueber angegeben (Mineral. u. Petrogr. Mitteilungen, Bd. 43, S. 84, 1932), wobei — abgesehen von anderen Mängeln — das Mangan nur im Magnesiumniederschlag bestimmt wird; offenbar in der irrthümlichen Meinung, daß dadurch das ganze Mangan erfaßt wird (da von einer Bestimmung des Gesamt-Mn in Separatportion nichts erwähnt wird), während doch tatsächlich und bekanntlich auch ein Teil des Mn mit dem Calcium ausfällt.

Die für die Gesteinsanalyse häufig zitierte ältere Arbeit von Chatard (siehe z. B. Hillebrand, Analyse der Silikat-Gesteine) zur Bestimmung kleiner Mengen von Nebenbestandteilen berücksichtigt das Mangan überhaupt nicht.

Die sehr zahlreichen Verfahren zur Manganbestimmung in Eisen und Stahl werden hier nicht einzeln angeführt, weil sie grobenteils auf den gleichen Grundlagen beruhen, welche oben besprochen wurden. Und im übrigen sind sie aus den verschiedensten Gründen auf Silikatgesteine nicht anwendbar, z. B. wegen der Lösungsmittel, welche hier nicht brauchbar sind; oder wegen Beimengungen, die in Stahl zu berücksichtigen sind (z. B. Wolfram), aber hier nicht, oder welche umgekehrt im Stahl keine Rolle spielen (Al, Ti) wohl aber in den Gesteinen; oder wegen Anwendung einer Oxydation, bzw. Titration mit einem Reagens (z. B. Wismutat, arsenige Säure), das in der Gesteinsanalyse infolge der Weiterverarbeitung umständlich wieder entfernt werden müßte; auch ist in Stahl und Eisen der Eisengehalt nicht zu bestimmen, hier aber wohl, usw.

Als Beispiel dieser Gruppe aus neuester Zeit sei nur das Verfahren von R. Lang und Kurtz „Neue Ferrosalzmethoden zur Bestimmung von Chrom, Vanadin und Mangan nebeneinander unter Berücksichtigung der Analyse von Stahl“ (Zeitschr. f. anal. Chemie, 1931, Bd. 86, S. 288) angeführt. In unserem Fall deshalb nicht verwendbar, weil weder die Bestimmung des Titans noch auch jene des Eisens dabei berücksichtigt ist. Das Mangan in Form von Permanganat (bzw. dreiwertigem Mangan) wird durch Ferrolösung titriert, also Eisen in die Lösung eingeführt, daher das Eisen der Probe nicht mehr darin bestimmt werden kann. Wollte man aber das Eisen vorher bestimmen, so würde durch die Permanganatmaßlösung umgekehrt Mangan eingeführt und das Mangan der Probe nicht mehr bestimmbar.

Man könnte sich zwar so helfen, daß man bei der Titration des Mangans durch Ferrolösung die genaue eingeführte Eisenmenge von der folgenden Eisenbestimmung subtrahiert, um das Eisen der Probe als Differenz zu erhalten. Das analoge Vorgehen durch Subtrahieren des bei der Eisentitration durch Permanganat eingeführten Mangans von der folgenden Manganbestimmung wäre unstatthaft wegen der vorhandenen sehr kleinen Mengen Mangan, welche sich durch eine Differenzbestimmung nur äußerst ungenau ergeben würden. Aber auch im ersteren Fall ist das Titan dabei nicht berücksichtigt. Allerdings ist von Lang und Kurtz schon früher auch eine Methode zur Bestimmung von Eisen (mit Bichromat) und Mangan nacheinander angegeben worden (Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 81, S. 229/30), wobei jedoch der even-

uelle Einfluß des Titans (das vorher bestimmt werden müßte) gleichfalls nicht bekannt ist.

Teilweise auf der gleichen Grundlage — Beständigkeit des dreiwertigen Mangans in Gegenwart von Flußsäure und Titration durch Ferrosalz mit Diphenylamin als Indikator — beruht auch die von H. Otto angegebene Methode zur direkten Bestimmung dreiwertigen Mangans in Silikaten (Mineral. u. petrogr. Mitteilungen, Bd. 47, 1935, S. 93). Sie ist in unserem Falle nicht anwendbar, weil das Mangan in der Pyrosulfatschmelze, bzw. ihrer Lösung nicht dreiwertig vorhanden ist, und normalerweise auch nicht in den Gesteinen selbst (falls man eine separate Einwaage verwenden wollte). Abgesehen davon, ist sie überhaupt nur dort brauchbar, wo mit absoluter Sicherheit kein Eisenoxydul oder ein ähnlich reduzierend wirkender Bestandteil vorhanden ist, weil sonst schon während des Aufschließens das Manganisalz reduziert wird; eine Bedingung, die bei nicht vollkommen reinen Mineralien oder gar Silikatgesteinen kaum erfüllbar ist. Und daß Otto bei Kontrollbestimmungen die Methode von Lang und Kurtz verwendete (Mineral. u. petrogr. Mitteilungen, 47, 91) leidet daran, daß diese Methode nach eigener Angabe ihres Begründers bei Gegenwart von Aluminium, Calcium oder Magnesium „nicht anwendbar“ ist (Zeitschr. f. anal. Chemie, 81, 228/9; 102, 8).

Erst die neueste Form der Methode von Lang vermeidet diese Fehler (Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 102, 1935, S. 8). Dabei bleibt aber die Tatsache bestehen, daß für so kleine Manganmengen, wie sie in unserem Fall gewöhnlich vorliegen, die Kolorimetrie der Titration vorzuziehen ist. Überdies wären vor einer Anwendung dieser für die Stahlanalyse bestimmten Methode in der Gesteinsanalyse erst noch sämtliche hier in Betracht kommenden Nebenbestandteile auf ihren möglichen Einfluß zu untersuchen.

Wenn ich noch die Arbeit von Schwarz v. Bergkampff (Zeitschr. f. anal. Chemie, 1931, Bd. 83, S. 345) über „Die Trennung von Eisen-Titan-Aluminium in weinsäurehaltiger Lösung“ erwähne, so geschieht es deshalb, weil sie für die Gesteinsanalyse bestimmt zu sein scheint. Jedoch berücksichtigt sie weder das Mangan noch auch die Phosphorsäure. Ersteres würde mit dem Eisen gefällt und ließe sich nach dessen Wägung kolorimetrisch darin bestimmen. Fraglich ist hierbei, ob das Mangan durch Schwefelammon aus der tartrathaltigen Lösung tatsächlich quantitativ mitgefällt wird. Phosphorsäure wird wahrscheinlich (Balanescu und Motzoc, Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 91, S. 188) durch Oxin von Aluminium getrennt, bzw. Al frei von P_2O_5 abgeschieden, jedoch wären darüber wohl noch spezielle Versuche notwendig, besonders auch wegen des möglichen Einflusses des vorhandenen Kupferons.

„Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Mangans“ von Funk und Demmel (Zeitschr. f. anal. Chemie, 96. Bd., 384), beruht auf Fällung des Mangans mit Anthranilsäure; doch sind die kleinsten dabei verwendeten Mengen Mangan (5 mg) noch weit größer als in den Silikatgesteinen. Ferner ist die Empfindlichkeit für die Gesteinsanalyse nicht genügend („0.165 mg Mn in 5 cm³ geben mit 2 cm³ des 10%igen Reagenses nach zehn Minuten noch eine geringe aber deutliche Trübung“) und im Filtrat ist noch Mangan nachweisbar. Die Fällungsbedingungen sind in der Gesteinsanalyse nicht zu verwirklichen: Die Lösung soll keine freie Säure enthalten; „das Volumen der Lösung soll für 0.1 g Mangan etwa 80 cm³ betragen“, das

wäre für 1 mg Mn rund 1 cm³, bei einer in unserem Fall großen Menge von Salzen. Über das Verhalten und die Einflüsse der anderen in der praktischen Gesteinsanalyse vorhandenen Bestandteile zu dem neuen Reagens ist fast nichts bekannt. Die notwendigen Trennungen würden, wenn überhaupt durchführbar, mindestens auf große Schwierigkeiten stoßen, und es wurde von den Autoren bereits festgestellt, daß eine Trennung vom Calcium auf diese Art durch einmalige Fällung nicht möglich ist. Aus all dem ergibt sich, daß diese Methode hier nicht in Betracht kommt.

So muß also schließlich zusammenfassend wohl konstatiert werden, daß in der Literatur keine wirklich befriedigende Methode der Manganbestimmung für die Zwecke der Silikatgesteinsanalyse zu finden ist und daß die meisten dieser Methoden sogar direkt fehlerhaft sind.

Kurzer Überblick.

Nach Abscheidung der Kieselsäure ergeben sich folgende hauptsächlichste Möglichkeiten:

1. Wiederholte Fällung von Aluminium, Eisen usw. durch Ammoniak, um das Mangan ins Filtrat zu bekommen. Normalerweise wird aber doch ein Teil Mangan von den Sesquioxiden mitgerissen, weshalb auch die beste Manganfällung im Filtrat nicht die ganze Menge Mangan ergeben kann.

a) Diese Fällung des Mangans kann durch Schwefelammon ausgeführt werden, wobei sich jedoch leicht große Plusfehler ergeben, wenn — wie es nur zu sehr üblich ist — die gelöst gebliebenen Aluminium- und Eisenreste nicht vorher abgeschieden wurden. Übrigens ist diese Fällung in bezug auf Mangan gewöhnlich unvollständig, weshalb ein Teil desselben später die Calcium- und Magnesiumniederschläge verunreinigt.

b) Wegen ihrer Mängel wird diese Mangan-Fällung von den meisten Silikatgesteins-Analytikern unterlassen, was aber zur Folge hat, daß sich dann das Mangan um so mehr auch auf Calcium und Magnesium verteilt und dadurch zu drei noch größeren Fehlern führt. Und die öfter empfohlene Bestimmung des Mangananteils im Magnesiumniederschlag ergibt ja doch nur einen Teil. Falls man aber auch den im Calciumniederschlag vorhandenen Mangananteil bestimmen will, so erheben sich bei eventueller Strontiumbestimmung große Schwierigkeiten. Und wenn man überdies auch das Gesamt-mangan in Separatportion bestimmt, um aus der Differenz gegenüber der Summe der Mangananteile beim Calcium und Magnesium den Teil Mangan zu erhalten, der bei den Sesquioxiden verblieb (zwecks Korrektur der Tonerde), so besteht hiebei trotzdem noch ein Fehler: Denn ein Teil Mangan bleibt sogar bei der Magnesiumammonphosphatfällung gelöst. Damit ist also eine 4- bis 5fache Verteilung des Mangans gegeben.

Eine direkte Bestimmung des Manganteils in dem komplizierten Sesquioxyniederschlag stößt aber auf außerordentlich große Schwierigkeiten. Können diese jedoch überwunden werden, dann ist es selbstverständlich viel einfacher und genauer, das Gesamt-mangan mit den Sesquioxiden gemeinsam zu fällen und hier auch zu bestimmen.

Das Gesamt-mangan in einer Separatportion zu bestimmen, behebt nicht die Fehler, welche in der Hauptportion durch die geschilderte Verteilung des Mangans entstehen.

2. Die im allgemeinen viel seltener ausgeführte Acetat-Methode gibt oft trübe Waschwässer und auch größere Aluminium- und Eisenreste im Filtrat, deren Abscheidung deshalb hier noch viel wichtiger ist als bei der Ammoniakmethode. In der weiteren Analyse entstehen — sowohl wenn ohne als auch mit Fällung des Mangans durch Schwefelammon gearbeitet wird — ähnliche Fehler und Schwierigkeiten wie bei der Ammoniakmethode.

3. Man könnte das Mangan bei der Ammoniakfällung auch vollständig gelöst halten, z. B. durch Hydroxylamin. Jedoch sind in der Silikatgesteinsanalyse die Auswirkungen dieses Zusatzes auf die weitere Verarbeitung noch nicht untersucht. Und im übrigen ergeben sich im Filtrat ähnliche Mängel und Komplikationen wie bei der Ammoniak- und auch Acetatmethode.

4. Auch kann man das Gesamt-mangan durch Oxydation gemeinsam mit Aluminium, Eisen usw. ausfällen. Wenn das Gesamt-mangan überdies in Separatportion bestimmt und von den Sesquioxiden abgezogen wird, so ist das Mangan richtig und auch der mehrfache Verteilungsfehler in der Hauptportion vermieden. Wenn genügend viel Probe vorhanden ist, so ist damit wohl ein möglicher Ausweg aus den Schwierigkeiten gegeben, aber keine Lösung des vorliegenden Problems.

Die bisherigen Spezialmethoden der verschiedenen Autoren haben an dieser Sachlage nichts geändert.