Zur Bestimmung des Mangans im Boden.

Von

M. J. Stritar.

(Aus dem chemischen Laboratorium d. k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Die in den letzten Jahren eifrig diskutierte Frage, ob und in wie weit Manganverbindungen durch Förderung des Pflanzenwachstums eine Steigerung des Ernteertrages hervorzurufen vermögen, hat das Verlangen nach einem genauen, dabei aber einfach und rasch ausführbaren Verfahren zur Bestimmung des Mangans in Ackerböden und in Pflanzensamen wachgerufen.

Im Jahre 1888 hat L. Schneider¹⁾ gefunden, dass Mangano-salze in stark salpetersaurer Lösung durch Wismutsuperoxyd ($\text{Bi}_2\text{O}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) schon in der Kälte in Übermangansäure übergeführt werden, und zwar quantitativ, wenn die Menge des vorhandenen Mangans nicht mehr als 0,0005 g im Kubikzentimeter beträgt.

Für 40,5 ccm Manganlösung, 0,0794 g Mangan enthaltend, verwendete er 50 ccm konzentrierte Salpetersäure, die mit 60 ccm Wasser verdünnt war, und 5 g Wismutsuperoxyd; nach 10 Minuten langem Schütteln wurde filtriert und die gebildete Übermangansäure mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalt titriert. Der Mangan-gehalt ergab sich zu 0,0792 g. Bei einem zweiten Versuche wurden statt 0,1587 g 0,1583 g gefunden.

J. Reddrop und H. Ramage²⁾ haben Schneider's Methode etwas verändert; sie behandeln die stark salpetersaure, manganhaltige

1) Monatshefte f. Chemie **9**, 242 (1888); Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen **36**, 608; besprochen in dieser Zeitschrift **32**, 367 (1893); **43**, 649 (1904), woselbst auch Modifikationen von Mignot und von Jaboulay besprochen sind.

2) Journal of the chemical Society London **67**, 268; Chem. Zentralblatt 1895, I, S. 1042.

Lösung mit Wismutsuperoxyd bei 16° unter Rühren 3 Minuten lang, lassen 2 Minuten absitzen, filtrieren unter Absaugen durch ein Asbestfilter direkt in eine gemessene Lösung überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds in verdünnter Salpetersäure und titrieren den Überschuss mit Kaliumpermanganat zurück.

Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisensalzen liefert dieses Verfahren infolge der katalytischen Einwirkung des Ferriions auf Wasserstoffsuperoxyd zu niedrige Werte; zur Vermeidung dieses Fehlers bei der Manganbestimmung im Eisen filtriert H. Ramage¹⁾ die oxydierte Lösung in einen trockenen Kolben, versetzt mit Wasserstoffsuperoxydlösung im Überschusse ($1\frac{1}{2}$ bis 3 ccm mehr als zur Entfärbung nötig ist) und titriert mit Kaliumpermanganat zurück.

Schneider's Methode auf die Untersuchung von Bodenextrakten anzuwenden, erschien verlockend; vorher musste jedoch untersucht werden, ob die in diesen vorkommenden Stoffe dies überhaupt zulassen oder nicht etwa die Genauigkeit der Resultate zu ungünstig beeinflussen. Wie aus den im folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, ist nur Chlorion, selbst in geringen Mengen, nachteilig und muss vollständig entfernt werden.

Da es mir, ohne allzu weitschweifig zu werden, nicht möglich ist, die zu diesem Zwecke angestellten Versuche mit den zu ihrer Beurteilung nötigen analytischen Belegen vollständig wiederzugeben — ihre Zahl beläuft sich auf über 30 — muss ich mich damit begnügen, über die wichtigsten kurz zu berichten, von den übrigen aber bloss die Ergebnisse mitzuteilen.

1. Vergleich der gewichtsanalytischen und der maßanalytischen Methode.

Durch Auflösen von 10 g kristallisiertem Mangansulfat zu 1 l wurde eine Stammlösung hergestellt, die bei allen späteren Versuchen Verwendung fand. Sie enthielt in 25 ccm

bestimmt durch:

Mangan:

a) Fällung mit H_2O_2 und NH_3 , Wägung als Mn_3O_4 .	0,0645 g
b) Fällung mit H_2O_2 und NH_3 , Wägung als MnSO_4 .	0,0619 «
c) Blosses Abrauchen mit H_2SO_4 , Wägung als MnSO_4 .	0,0628 «
d) Fällung als MnCO_3 (ohne Salmiakzusatz), Wägung als Sulfat	0,0619 «

¹⁾ Chem. News 84, 209, 269; Chem. Zentralblatt 1901, II, S. 1216.

Diese Resultate stehen im Einklange mit den Untersuchungen von Gooch und Austin¹⁾, nach denen die Wägung als Sulfat der (unzuverlässigen) als Manganoxyduloxyd unbedingt vorzuziehen ist.

Diese Lösung enthielt demnach in 25 *ccm* 0,0619, in 10 *ccm* **0,0248 g** Mangan.

- e) 10 *ccm* Stammlösung, nach Reddrop und Ramage behandelt, verbrauchten 25,0 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd und 6,4 *ccm* Kaliumpermanganat. Ein zweiter Versuch ergab dieselben Zahlen. Da 1 *ccm* Permanganat 1,10 *mg* Mangan entsprach, 25 *ccm* Superoxydlösung aber genau 29,1 *ccm* dieser Permanganatlösung entfärbten, berechnet sich der Mangangehalt der Stammlösung zu **0,0250 g** in 10 *ccm* in guter Übereinstimmung mit dem gewichtsanalytisch gefundenen Werte.

2. Rolle des Eisens und Chlors.

Da bei der Analyse von Böden — nur von diesen soll hier die Rede sein — mit einem ziemlichen Eisengehalte zu rechnen ist, war die Titration nach Ramage von vorneherein als die einzig zweckmäßige anzusehen.

Chlorion ist aus dem salzsauren Bodenextrakte durch Abdampfen mit Salpetersäure um so schwieriger vollständig zu entfernen, je mehr Salze der Auszug enthält. Abdampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure führt zwar sicher zum Ziele, ist aber bei einigermaßen kalkreichen Böden wegen des sich massenhaft ausscheidenden Gipses nicht ratsam.

Während Chlorion bei der Titration nach Reddrop und Ramage den durch die katalytische Wirkung des Ferri-ions auf Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufenen positiven Fehler merklich vergrößert, verursacht es bei der Titration nach Ramage einen recht bedeutenden negativen Fehler.²⁾ Bei Abwesenheit von Eisen ist die Gegenwart kleiner Mengen Chlor (etwa 0,01 g) völlig belanglos. Seine Entfernung geschieht mit Sicherheit durch Fällung der (durch mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure vorbereiteten) Lösung mit Silbernitrat.

Die Wirkung vorhandenen Chlors bei der Titration nach Reddrop und Ramage zeigen folgende Versuche:

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **17**, 264 (1898); diese Zeitschrift **39**, 785.

2) Siehe Versuche a bis d auf S. 341.

a) 25,00 *ccm* Superoxydlösung (= 28,2 *ccm* Permanganat) wurden mit einem kalten Gemenge von 25 *ccm* 10-prozentiger Eisennitratlösung, 5 *ccm* Wasser und 20 *ccm* konzentrierter Salpetersäure vermischt und nach 5 Minuten titriert. Verbrauch an Permanganat 27,75 *ccm*. Differenz 0,45 *ccm*.

b) Dieser Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt, jedoch unter Zusatz von 2 *ccm* $\frac{n}{5}$ -Salzsäure = 0,014 *g* Cl. Permanganatverbrauch 27,2 *ccm*, Differenz 1,0 *ccm*, also doppelt so gross.

c) 25,00 *ccm* Superoxydlösung bei Gegenwart von Salpetersäure unter Zusatz von 2 *ccm* $\frac{n}{5}$ -Salzsäure titriert, (also ohne Eisensalz) verbrauchten 28,2 *ccm* Permanganat, Differenz 0,0 *ccm*.

Fällt man das Chlorion mit Silbernitrat und oxydiert man die silberhaltige Flüssigkeit, so beobachtet man einen bedeutenden Mehrverbrauch an Wismutsuperoxyd; die Menge desselben ist dann oft nicht ausreichend, um alles Mangan in Permanganat zu verwandeln: Die Lösung wird beim Zurücktitrieren erst bräunlich trübe, dann gelblich-braun, der Farbumschlag erscheint häufig undeutlich. Ähnliches beobachtet man, wenn man den Silberüberschuss mit Rhodan eben ausfällt und die Flüssigkeit samt dem Niederschlage oxydiert. Ein lösliches, auf Wasserstoffsuperoxyd einwirkendes Silbersuperoxyd wird hierbei nicht gebildet, wie folgender Versuch zeigt:

30 *ccm* Wasser wurden mit 20 *ccm* konzentrierter Salpetersäure vermischt, abgekühlt, mit 0,5 *ccm* 5-prozentiger Silbernitratlösung versetzt und 10 Minuten mit 1 *g* Wismutsuperoxyd geschüttelt. Das farblose, weisslich getrübe Filtrat wurde mit 2,0 *ccm* Superoxydlösung, entsprechend 2,3 *ccm* Permanganat, versetzt und mit diesem zurücktitriert; Verbrauch 2,25 *ccm*. Scharfe Endreaktion.

Es ergab sich somit die Notwendigkeit, das in Lösung verbliebene Silber mit Rhodan in geringem Überschusse (0,05 bis 0,1 *ccm*) auszufällen, wobei Eisenalaun als Indikator dient, auf 100 *ccm* aufzufüllen und einen aliquoten Teil des klaren Filtrats zu oxydieren. Die Resultate waren nunmehr vollkommen zufriedenstellend:

20 *ccm* Stammlösung wurden mit 5 *ccm* Eisenalaunlösung und verdünnter Salpetersäure (bis fast farblos) versetzt, gekühlt, 2 *ccm* $\frac{n}{5}$ -Salzsäure und 2 *ccm* 5-prozentige Silbernitratlösung zugesetzt, mit (3,3 *ccm*) $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung austitriert, auf 100 *ccm* aufgefüllt, filtriert; 50 *ccm* auf 30 *ccm* eingekocht, 20 *ccm* konzentrierte Salpetersäure zugesetzt, mit 3 *g* Wismutsuperoxyd 10 Minuten geschüttelt; dieses war zum

Schlusse noch in so reichlicher Menge vorhanden, dass die Filtration dadurch merklich verzögert wurde. — Mangan gefunden: **0,0248 g.**

3. Versuche mit künstlichen Bodenextrakten. Einfluss der Versuchstemperatur.

a) Durch Auflösen von 3,3 g kristallisiertem Chlorkalzium, 1,2 g kristallisiertem Chlormagnesium und 0,5 g sublimiertem Eisenchlorid in 20 ccm verdünnter Salzsäure unter Zusatz von 10 ccm Stammlösung und 1 ccm 10-prozentiger Natriumphosphatlösung wurde eine Art von künstlichem Bodenauszug hergestellt, entsprechend 25 ccm des in üblicher Weise durch Digestion von 100 g Boden (mit einem Gehalt von $8\frac{1}{2}\%$ CaO, $2\frac{1}{2}\%$ MgO, $2\frac{1}{2}\%$ Fe₂O₃ und 0,25% Mn, in 25-prozentiger Salzsäure löslich) mit Salzsäure und Auffüllen auf 500 ccm erhaltenen Extraktes. Die Lösung wurde nun, wie auf Seite 344 unter »Ausführung der Bestimmung« angegeben ist, mit konzentrierter Salpetersäure eingekocht und eingedampft und der in salpetersäurehaltigem Wasser aufgelöste Rückstand mit 2 g Wismutsuperoxyd oxydiert, filtriert und titriert.

b) Von den in a) zur Herstellung des Kunstextraktes verwendeten Stoffen wurde die doppelte Menge genommen, das Gemisch wie in a) eingekocht und eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, in einem 100 ccm-Messkolben mit Silbernitrat und Rhodan-ammonium gefällt und bis zur Marke aufgefüllt; in 50 ccm des von Chlor und von Silber freien Filtrats wurde das Mangan bestimmt.

c) und d) wurden genau wie b) durchgeführt.

Gefunden Mn:	a) (Cl anwesend)		0,0234 g
	b) (Cl abwesend)		0,0244 «
	c) «	«	0,0245 «
	d) «	«	0,0247 «
Vorhanden			0,0248 «

Hierdurch wird bewiesen, dass die in normalen Bodenextrakten vorhandenen Stoffe nach Entfernung des Chlors keinerlei schädliche Wirkung äussern.

Bisher war stets — der Vorschrift von Ramage gemäß — bei Zimmertemperatur (17—18° C.) oxydiert worden; da bei der Kühlung der durch den Zusatz der konzentrierten Salpetersäure erwärmten Flüssigkeit mit Leitungswasser die Temperatur leicht auf 11° herunter-

gehen kann, wurde nunmehr auch unter diesen Bedingungen gearbeitet. Die gefundenen Resultate waren bei normaler Schütteldauer (10—15 Minuten) zu niedrig (0,0234 gegen 0,0248 g Mn), offenbar deswegen, weil die Reaktion wesentlich langsamer verlief, und erweisen die Notwendigkeit, die Temperatur der Flüssigkeit vor der Oxydation auf etwa 17° C. zu bringen.

Einfluss humoser Stoffe.

Als Versuchsobjekt diente ein humusreicher Boden von der Granitzen-Alm, Südseite, Gartnerkofel, Kärnten; Standort der Wulfenia Carinthiaca, den ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. R. Scharfetter, Villach, verdanke. Er enthielt:

12,9 % Feuchtigkeit.

1,2 « Karbonate (von Ca und Mg, als CaCO_3 berechnet).

1,0 « Gesamtstickstoff (!).

0,097 % Phosphorsäure

0,045 « Kali

4,23 % Eisenoxyd

2,12 « Tonerde

2,00 « Kalziumoxyd

0,37 « Magnesiumoxyd

in heisser 25-prozentiger
Salzsäure löslich.

50 ccm des Extraktes¹⁾ wurden nach Vorschrift (S. 344) behandelt; einmal dauerte das Schütteln 15, das zweitemal 30 Minuten. Der Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd betrug beidemale 4,85, an Permanganat 0,05 ccm. Daraus ergibt sich der Mangangehalt des Bodens zu 0,235 % Mn.

Die durch die 0,05 ccm Permanganat deutlich gerötete Flüssigkeit vom zweiten Versuche wurde mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, mit 1,2 g Wismutsuperoxyd 15 Minuten geschüttelt und filtriert. Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd 4,9, an Permanganat 0,05 ccm, also um 0,05 ccm Peroxyd mehr als früher, der bei der ersten Titration zugefügten Permanganatmenge (0,05 ccm) genau entsprechend.

Die im normalen Analysengange erhaltene, Eisen, Tonerde, Mangan und Phosphorsäure umfassende Fällung, 10 g Boden entsprechend, wurde

¹⁾ 100 g Boden wurden 2 Stunden lang bei 100° mit 25-prozentiger Salzsäure behandelt; nach dem Erkalten wurde das Gesamtvolum auf 500 ccm gebracht.

in einem 250 *ccm*-Kolben in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt; 100 *ccm* des Filtrates wurden mit Salpetersäure einmal eingekocht, mehrfach eingedampft, der chlorfreie Rückstand wurde auf 30 *ccm* gebracht und nach Zusatz von Salpetersäure mit Wismutsuperoxyd oxydiert. $t = 18^\circ$, Dauer 15 Minuten. Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd 10,6 *ccm* (1 *ccm* = 0,800 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganat); hieraus berechneter Mangan-gehalt 0,232 $\%$.

Nach der vorgeschriebenen Behandlung des Extraktes mit konzentrierter (eventuell zunächst rauchender) Salpetersäure sind Permanganat reduzierende organische Stoffe nur mehr in so geringer Menge vorhanden, dass sie selbst bei nur viertelstündigem Schütteln mit Wismutsuperoxyd das Resultat nicht merklich beeinflussen.

5. Beschreibung des Verfahrens für Böden von mäßigem Kalkgehalt.

(Bis zu 10 $\%$ CaO und 3 $\%$ MgO.)

Die Reagenzien. Abgesehen von den ohnedies in jedem Laboratorium vorrätigen Lösungen zur volumetrischen Bestimmung des Chlors nach Volhard, nämlich: Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40, frei von Chlor und niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, Eisenaalaun, dann $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat- und Rhodanlösung, deren genauer Gehalt jedoch nicht bekannt zu sein braucht, benötigt man:

1. Wismutsuperoxyd. Das von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogene Präparat (100 *g* stellen sich auf Mark 3,60) zeigte einen Gehalt von 1,2 bis 1,6 $\%$ an wirksamem Sauerstoff, während das von Schneider (l. c.) dargestellte und verwendete der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ entsprechend 3,3 $\%$ enthielt; es muss von Chlor- und Manganverbindungen vollkommen frei sein und vor dem Gebrauch nötigenfalls zu einem feinen Pulver zerrieben werden. Die Gehaltsbestimmung geschieht am besten durch Behandlung mit einem Überschusse an genau gemessener Wasserstoffsuperoxydlösung in der Kälte bei Gegenwart von viel Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung und Rücktitration mit Permanganat.

2. $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung, darzustellen durch Auflösen von 3,164 *g* des Kahlbaum'schen Präparates »zur Analyse«

auf 1 Liter; die Titerstellung geschieht am bequemsten mit Natriumoxalat nach Sørensen¹⁾.

3. Etwa $\frac{n}{10}$ -Wasserstoffsuperoxydlösung. Man löst 4,5 bis 5,0 g Natriumsuperoxyd, chlorfrei, in 500 *ccm* kalten Wassers, setzt 125 *ccm* konzentrierte Salpetersäure zu und füllt zu 1 Liter auf. Zur Gebaltsbestimmung mischt man 20 *ccm* konzentrierte Salpetersäure mit 30 *ccm* Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab, setzt etwa 20 *ccm* Permanganat und eine zur vollständigen Entfärbung genügende Menge Wasserstoffsuperoxydlösung zu und titriert bis zur schwachen Rosa-färbung mit Permanganat zurück; als Titer der Superoxydlösung wird im Nachfolgenden die Anzahl Kubikzentimeter Permanganatlösung bezeichnet, die einem Kubikzentimeter Superoxydlösung entspricht.

Ausführung der Bestimmung. 50 *ccm* des in üblicher Weise erhaltenen salzsauren Auszuges, 10 g Boden entsprechend, werden in einem 200 *ccm* fassenden Kjeldahlkolben mit 25 *ccm* konzentrierter, eventuell rauchender Salpetersäure (wegen ihrer energischeren Oxydationswirkung) langsam so weit als möglich eingekocht, dann in einer Porzellanschale auf dem Wasser- oder Sandbade langsam bis zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 bis 20 *ccm* konzentrierter Salpetersäure (seiner Menge entsprechend) eingedampft, dann mit etwas verdünnter Salpetersäure und Wasser in einen 100 *ccm*-Messkolben gebracht und zur Lösung etwa gebildeter basischer Salze kurze Zeit erwärmt. Man lässt nunmehr abkühlen, setzt 1 bis 2 Tropfen Rhodanlösung (und, wenn nötig 1, höchstens 2 *ccm* Eisenalaunlösung) bis zur deutlichen Rötung, dann Silberlösung bis zum Verschwinden derselben und wieder Rhodan bis zum Wiederauftreten zu, wobei jedoch ein irgend grösserer Überschuss vermieden werden muss. Damit sich der Niederschlag gut absetzt, wird mäßig erwärmt, hierauf abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und nach sorgfältigem Mischen durch ein trockenes Filter filtriert.

25 *ccm* des klaren, von Silber- und Chlorion freien Filtrates werden mit 17 *ccm* konzentrierter Salpetersäure vermischt, auf 17 bis 18° abgekühlt; dann schüttelt man 15 Minuten mit 1 bis 1,2 g Wismutsuperoxyd, lässt 2 bis 3 Minuten unter Kühlung mit kaltem Wasser absitzen, filtriert durch ein Asbestfilterrohr mit Porzellansiebplatte²⁾

¹⁾ Vergl. Lunge, Zeitschrift f. angew. Chemie 1904, S. 265; diese Zeitschrift **36**, 639.

²⁾ Diese Zeitschrift **42**, 582.

und grosser Filterfläche in einen 250 *ccm* fassenden Kolben und wäscht mit kaltem Wasser, bis es farblos abläuft.

Die gebildete Übermangansäure wird rasch mit Wasserstoffsuperoxydlösung bis zur völligen Entfärbung über- und mit Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung zurücktitriert.

Berechnung. Es sei:

n der Titer der Superoxydlösung (siehe oben);

t der Gehalt von 1 Liter Permanganatlösung an KMnO_4 ;

h die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Superoxydlösung und

p „ „ „ „ Permanganatlösung.

Dann ist der Prozentgehalt des Bodens an Mangan:

$$x = \frac{40 \times 50}{1000 \times 158,2} (h \cdot n - p) \cdot t = 0,0139 (h \cdot n - p) \cdot t.$$

Bemerkungen. Bei manganarmen Böden oder zur Erzielung grösserer Genauigkeit kann man 50 oder 75 *ccm* des Filtrates auf 30 *ccm* konzentrieren und nach Zusatz von 20 *ccm* konzentrierter Salpetersäure mit Wismutsuperoxyd oxydieren, wodurch die Berechnung eine entsprechende Änderung erfährt.

Bei der Untersuchung kalkarmer Böden (etwa 1 % CaO) kann man das Eindampfen mit Salpetersäure durch Abrauchen mit 10 *ccm* 50-prozentiger Schwefelsäure ersetzen; der noch reichlich Schwefelsäure enthaltende Rückstand wird nach dem Erkalten vorsichtig in einen 100 *ccm*-Messkolben gespült, 1 Stunde auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschwenken erwärmt und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt. 25 *ccm* des Filtrates werden, wie oben beschrieben, mit Salpetersäure versetzt und oxydiert.

In allen Fällen, ganz besonders aber bei humusreichen Böden, empfiehlt es sich, zu beobachten, ob gegen Ende des Schüttelns noch genug Wismutsuperoxyd vorhanden ist; nötigenfalls wird welches zugegeben und weitere 10 Minuten geschüttelt.

Weitere Untersuchungen sollen klarstellen, welche Art der Extraktion (in der Kälte, in der Wärme; mit Salzsäure oder Salpetersäure u. s. w.) vorzuziehen, und ob das beschriebene Verfahren (eventuell entsprechend modifiziert) auch für sehr kalkreiche Böden, sowie für Pflanzenaschen, anwendbar ist.