Über die Manganbestimmung nach Volhard und Nik. Wolff.

Von

Waldemar M. Fischer.

Wohl die am meisten ausgeübte und einfachste Manganbestimmungsmethode ist die von Guyard¹⁾ angegebene und von Volhard²⁾ sowie Nik. Wolff³⁾ ausgearbeitete titrimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat in neutraler oder schwach saurer Lösung. Derselben haften jedoch einige Mängel an, welche bisher nicht umgangen werden konnten.

Vergleicht man eine Literaturzusammenstellung über diese Methoden, so findet man sehr verschiedene Angaben, welche aber mit nur wenig Ausnahmen darin einig sind, dass die Methoden zu niedrige Werte ergeben⁴⁾. Das Verfahren wird nur dann genau, wenn der Titer des Kaliumpermanganates nicht, wie es sonst in der Oxydimetrie üblich ist, auf Eisen, Oxalsäure oder Natriumoxalat eingestellt ist, sondern auf eine Mangansulfatlösung von genau bekanntem Gehalt, wobei die Titerstellung unter möglichst denselben Bedingungen wie die Analysentitration ausgeführt werden muss.

Wird der Titer des Kaliumpermanganats auf Eisen eingestellt, so muss derselbe mit dem Faktor 0,306 (statt theoretisch mit 0,2946) multipliziert werden, um die richtigen Manganwerte zu erhalten. Beim Einstellen des Titers auf Oxalsäure oder Natriumoxalat muss man nicht, wie nach der Reaktionsgleichung verlangt wird, den gefundenen Wert mit $\frac{2}{3} = \left(\frac{66,66}{100}\right)$ multiplizieren, da wiederholt gefunden wurde, dass 100 *ccm* einer beliebigen Permanganatlösung nicht, wie berechnet, 66,66 *ccm* sondern nur 66,00 *ccm* verbrauchen⁵⁾.

Die Volhard'sche Methode ist auch insofern unbequem, weil man die Anwesenheit von Chlor bei der Titration vermeiden soll, und falls

1) Bull. de la Soc. Chim. 6, 89, (1863); Chem. News 8, 292, (1883); diese Zeitschrift 3, 373 (1864).

2) Liebig's Annalen 198, 329 (1879); diese Zeitschrift 20, 285.

3) Stahl und Eisen 4, 702 (1884); diese Zeitschrift 43, 564.

4) Eine schöne Zusammenstellung der diesbezüglichen Arbeiten befindet sich bei a) E. Hintz, diese Zeitschrift 24, 421 (1885); b) H. Weber, diese Zeitschrift 43, 564, 643 (1904).

5) H. Nissenson und W. Pohl, Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker (Halle) 1907, S. 521.

Chlor zugegen ist, muss mit Schwefelsäure eingedampft werden, da man es aber bei der Analyse meistens mit einer salzsauren Lösung zu tun hat, so ist es wünschenswert, das Eindampfen zu umgehen.

Zwar zeigten die Untersuchungen Meineke's¹⁾, dass man mit dem Chlorgehalt nicht so ängstlich zu sein braucht, denn erst bei einem Gehalt von ungefähr 14 g Chlor im Liter fallen die Werte höher aus. Die Angaben von Meineke werden jedoch zum Teil bestritten, und beim Vergleich der Angaben in den Lehrbüchern der analytischen Chemie wird stets empfohlen, entweder gänzlich unter Ausschluss von Chlor zu arbeiten²⁾, oder aber, es darf der Chlorgehalt 0,5 g im Liter nicht übersteigen³⁾.

Über die Ursache, warum bei der Titration des Mangans mit Kaliumpermanganat die erhaltenen Werte zu niedrig ausfallen, sind zwei Theorien aufgestellt worden. Nach der einen soll die Reaktion:

deshalb nicht quantitativ verlaufen, weil die ausfallende manganige Säure mit dem noch in Lösung vorhandenen Manganion unter Bildung eines sauren Manganomanganites von wechselnder Zusammensetzung reagiert, welches sich somit der weiteren Einwirkung des Permanganats entzieht (Treadwell l. c.). Um diesem vorzubeugen wird bei der Bestimmung Zinksulfat zugegeben, welches mit der ausfallenden manganigen Säure an Stelle der Manganomanganite jetzt Zinkmanganite bildet, und der Niederschlag enthält dann alles Mangan in vierwertiger Form. Die Resultate der Manganbestimmung zeigen aber auch hier einen zu geringen Wert, meistens um zirka 1% zu wenig. Die zweite Theorie⁴⁾ nimmt an, dass der ausfallende Niederschlag der manganigen Säure einen Teil des in Lösung befindlichen Manganosalzes adsorbiert und, je nach der Art des Niederschlages, dasselbe fester oder lockerer festhält. Zusätze von Salzen zweiwertiger Kationen wie Zinksulfat, Magnesiumsulfat u. s. w. ersetzen das adsorbierte Mangan im Niederschlage und man erhält richtige Werte.

Meineke⁵⁾ fand auch bei seinen Untersuchungen, dass man richtige

¹⁾ Repert. d. analyt. Chemie **5**, 1; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888, S. 228; diese Zeitschrift **24**, 423.

²⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 1. Aufl., II. Band, S. 408.

³⁾ Kühling, Lehrbuch der Mafsanalyse S. 87, (1900).

⁴⁾ van Bemmelen: Journ. f. prakt. Chemie [2], **23**, 387 (1888).

⁵⁾ l. c.

Werte erhalten kann, wenn der Zinksulfatzusatz bis zu 30 g auf je 30—40 ccm verbrauchten $\frac{2}{10}$ -Kaliumpermanganats beträgt. Von Longi und Camilla¹⁾ werden die Angaben Meineke's bestritten, obgleich es sich bei genauerem Vergleich der von ihnen erhaltenen Resultate zeigt, dass bei geringerem Zinksulfatzusatz (1 g auf 0,03 g des zu titrierenden Mn⁺⁺) die Werte doch niedriger ausfallen.

Ein fernerer Umstand, der die Bestimmung nach Volhard umständlich macht, ist die genaue Neutralisation mit Zinkoxyd. Bei der Bestimmung des Mangans nach dem Verfahren von Volhard-Wolff²⁾ titriert man bei Gegenwart von Chlor, nur muss etwas überschüssiges Zinkoxyd stets vorhanden sein. Ein grösserer Zinkoxydüberschuss erniedrigt die Resultate bis zu 5 0/0; bei zu kleinem läuft man Gefahr, dass die Lösung infolge der sich bildenden Säure salzsauer wird und mit Kaliumpermanganat unter Chlorentwicklung reagiert, was die Bestimmung unsicher macht.

Die bei der Titration ausfallenden Niederschläge des Mangansuperoxydhydrates sind verschieden, je nachdem, ob Chlor zugegen ist oder nicht. Im ersteren Fall ist der Niederschlag fuchssrot, im anderen schwarzbraun; dieselben besitzen nach den Untersuchungen van Bemmelen's ein verschieden starkes Adsorptionsvermögen für die gelösten Salze, und der rote ist viel lockerer als der schwarze.

Das von mir ausgearbeitete Verfahren der Manganbestimmung gestattet, auch in Gegenwart grösserer Chlormengen genaue Werte zu erhalten, und es ist nicht erforderlich, den Titer des Kaliumpermanganates auf ein analysiertes Manganosalz einzustellen, da der Titer auf Natriumoxalat oder Oxalsäure — entsprechend der Reaktionsgleichung — mit $\frac{2}{3}$ multipliziert, genau dem Mangangehalt entspricht.

Mit der Zugabe des Zinkoxyds braucht man auch nicht so vorsichtig zu sein wie bei der Titration nach Volhard-Wolff, und es werden auch stets ohne Zugabe von Salpetersäure klare Lösungen erhalten, so dass der Endpunkt der Reaktion sehr scharf wahrnehmbar ist.

Das Wesen des Verfahrens besteht darin, dass man die Titration bei einem grösseren Zinkoxydüberschuss ausführt und erst gegen Ende, wenn schon 95—98 0/0 des Mangans gefällt sind, die Titration in schwach essigsaurer Lösung beendet. Auf reine, verdünnte Essigsäure wirkt

1) Gazzetta chim. Ital. 27, 97 (1897).

2) Wolff (l. c.).

Kaliumpermanganat in der Siedehitze nicht ein, was auch durch besondere Versuche nachgewiesen worden ist.¹⁾

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt. Liegt eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung eines Manganosalzes vor, so wird dieselbe oder, je nach dem Gehalt an Mangan, ein aliquoter Teil derselben bis auf 500 *ccm* verdünnt, mit Natronlauge bis zum Auftreten eines geringen Niederschlages neutralisiert und letzterer durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder gelöst. Nun gibt man 1 *g* frisch ausgeglühtes Zinkoxyd, sowie 10 *g* Zinksulfat, hinzu und titriert unter häufigem Aufkochen und Umschütteln bis zur Rotfärbung der überstehenden Flüssigkeit; ist dieser Punkt erreicht, so wird 1 *ccm* reinen Eisessigs zugegeben und aufgeköcht. Die Färbung verschwindet, der feine Niederschlag ballt sich zu grossen Flocken zusammen und die über dem Niederschlage befindliche Lösung ist wasserklar. Man kann jetzt weiter bis zur zweiten richtigen Rotfärbung titrieren, welche auch nach weiterem Zusatze eines Kubikzentimeters Eisessig nicht mehr verschwindet.

Je nach dem Chlorgehalt oder der Menge von Sulfaten in der Lösung beträgt die Differenz zwischen der ersten und zweiten Rotfärbung 0,1—3,0 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.

Es ist ratsam, die Titration in zwei Proben auszuführen, wobei man der ersten 1 *ccm* Eisessig von vornherein zugibt; der hierbei erhaltene Wert ist etwas niedriger, doch setzt sich der Niederschlag sehr schnell zu Boden, und man weiss annähernd, wie viel Kubikzentimeter Permanganat verbraucht werden, was die zweite, genaue Titration erleichtert, denn bei einem Überschuss des Zinkoxyds ohne Hinzugabe des Eisessigs ist der ausfallende Niederschlag sehr fein und setzt sich langsam ab.

Welche Rolle der Eisessig bei diesem Vorgange spielt, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Wahrscheinlich adsorbiert der bei Zinkoxyd-überschuss ausfallende Niederschlag der manganigen Säure eine grössere Menge des Manganosalzes; durch die Zugabe des Eisessigs wird der Niederschlag strukturell verändert, er wird grobflockig und das adsorbierte Mn^{++} geht in Lösung, worauf es weiter titriert werden kann.

Wendet man zum Ansäuern an Stelle des Eisessigs z. B. Schwefelsäure an, so wird der Niederschlag zwar auch strukturell verändert

¹⁾ Vergl. auch Gmelin-Kraut; Handbuch der anorganischen Chemie (1907), Bd. III, Abt. 2; Seite 350.

und die Flüssigkeit entfärbt, doch ist das Auftreten der zweiten Rotfärbung von dem Chlorgehalt abhängig. Eigentümlich ist es, dass die Essigsäure nur verändernd auf den ausgefallenen Niederschlag der manganigen Säure wirkt und keinesfalls die Adsorption des Mangans verhindert, wie die Versuche erweisen, bei denen die Essigsäure von vornherein zugegeben wurde. Verändernd auf den Niederschlag wirkt wohl nur das H^+ -Ion der Essigsäure und nicht das Azet-Ion, da die gleichen Versuche mit Natriumazetat oder Zinkazetat keine Veränderung erkennen liessen. Auch die Mengen verschiedener Salze wurden untersucht, welche die Adsorption des Mangans verhindern und ohne Anwendung der Essigsäure richtige Werte bei der Titration erhalten lassen. Sind nur Sulfate bei der Bestimmung zugegen, so muss der Zinksulfatgehalt der Lösung bedeutend gesteigert werden, um richtige Werte zu erhalten, wie dies auch schon zum Teil Me i n e k e in seinen Untersuchungen angibt.

Bei allen im folgenden angegebenen Versuchen war das Zinkoxyd frisch ausgeglüht, der Eisessig war reinster Eisessig von Kahlbaum. Die Messgefässe waren sorgfältigst ausgemessen und korrigiert.

In der Tabelle 1 sind die Resultate der Titrationsen von je 50 *ccm* Kaliumpermanganat, welche mit Salzsäure reduziert wurden, mit demselben Permanganat angegeben.

Tabelle 1.

Zn SO ₄	Na Cl	Zn O	I. Rotfärbun	Eisessig	II. Rotfärbun	Gef.	Ber.
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>
10	10	1	32,10	1	33,35	33,35	33,33
10	15	1	31,75	1	33,32	33,32	33,33
10	20	1	31,50	1	33,35	33,35	33,33
5	30	1	31,90	1	33,32	33,32	33,33
5	50	1	31,80	1	33,45	33,45	33,33
15	50	1	32,00	1	33,38	33,38	33,33
10	—	1	32,95	1	33,15	33,15	33,33
15	—	1	33,15	1	33,40	33,40	33,33
25	—	1	33,35	1	—	33,35	33,33

Aus diesen Titrationsen ist ersichtlich, dass auch bei Gegenwart einer grösseren Chlormenge genaue Werte erhalten werden können. Bei den nachstehenden tabellarisch geordneten Versuchen diene als

Standardlösung eine Manganchlorür-Lösung, deren Mangangehalt gewichtsanalytisch nach der Phosphat- und Sulfatmethode genau festgestellt wurde: in 10 *ccm* Lösung wurden gefunden nach der Phosphatmethode 0,5496 *g* Mn, nach der Sulfatmethode 0,5492 *g* Mn, wobei die angegebenen Zahlen Mittelwerte aus je drei Bestimmungen sind.

Die bei der Titration des Mangans nach dieser Methode angewandte Zinkoxyd-Menge darf innerhalb ziemlich weiter Grenzen liegen (0,5—1,5 *g*), wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist.

Tabelle 2¹⁾.

Zn SO ₄	Na Cl	Zn O	I. Rot- färbung	Eisessig	II. Rot- färbung	Titer K Mn O ₄	Gef. Mn	Ber. Mn
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
10	10	0,25	21,95	1	22,05	10,1	0,3650	0,3572
10	10	0,30	21,85	1	22,05	10,1	0,3650	0,3572
10	10	0,50	21,65	1	21,80	10,1	0,3561	0,3572
10	10	0,75	20,90	1	21,85	10,1	0,3570	0,3572
10	10	1,00	20,95	1	21,80	10,1	0,3561	0,3572
10	10	1,25	20,60	1	21,85	10,1	0,3570	0,3572
10	10	1,50	20,40	1	21,85	10,1	0,3570	0,3572

Die Menge Zinkoxyd hat nur Einfluss auf das Auftreten der ersten Rotfärbung, wobei mit zunehmender Menge desselben die Rötung früher auftritt. Wird aber nach der ersten Rotfärbung 1 *ccm* Eisessig zugegeben, so tritt die zweite — richtige — ungeachtet einer Zinkoxydmenge bis 1,5 *g* präzise auf. Bei zu geringem Zinkoxydgehalt fallen die Werte zu hoch aus, wohl infolge der Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure, da die Lösung dann sauer wird.

Ist die Zinkoxydmenge zu gross (über 1,5 *g* pro 500 *ccm* der zu titrierenden Flüssigkeit), so muss man dementsprechend mehr Eisessig zugeben (2—3 *ccm*).

Um die Wirkungsweise des Eisessigs kennen zu lernen und die zur Auflösung des im ausfallenden Niederschlage enthaltenen Mangans nötige Menge desselben zu bestimmen, wurden nach dem Auftreten der ersten Rotfärbung wechselnde Mengen Eisessig zugegeben, weiter bis zur zweiten Rotfärbung titriert, nun 1 *ccm* Eisessig zugegeben und das Auftreten der Färbung beobachtet.

¹⁾ Die in den Tabellen 2—5 unter „Ber.“ angegebene Manganmenge war in 100 *ccm* gelöst, wovon 10 *ccm* für die Titration entnommen wurden.

Tabelle 3.

ZnSO ₄	Na Cl	Zn O	Titer KMnO ₄	I. Rot- färb.	Eis- essig	II. Rot- färb.	Eis- essig	III. Rot- färb.	Gef. Mn	Ber. Mn
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
10	10	1	9,98	23,65	1	24,55	—	—	0,4060	0,4065
10	10	1	9,98	23,55	0,8	24,50	—	—	0,4052	0,4065
10	10	1	9,98	23,50	0,4	24,20	1	24,55	0,4060	0,4065
10	15	1	9,98	23,50	0,2	23,80	1	24,55	0,4060	0,4065
10	15	1	9,98	23,45	0,1	23,55	1	24,65	0,4070	0,4065

Ist alles Mangan in die vierwertige Form übergegangen, so verschwindet die Rotfärbung auch bei weiterem Eisessigzusatz nicht, falls nur der Eisessig rein war.

Aus der angegebenen Tabelle 3, sowie durch eine grosse Reihe hier nicht angegebener Versuche, stellte es sich heraus, dass die Zugabe von 1 *ccm* Eisessig genügt, um nach der aufgetretenen Rotfärbung alles in dem ausgefallenen Niederschlage enthaltene Manganosalz in Lösung zu bringen.

Tabelle 4 enthält eine Reihe der Titrationen bei wechselndem Chlorgehalt und Mangangehalt.

Tabelle 4.

	ZnSO ₄	Na Cl	Zn O	Titer KMnO ₄	I. Rotfärb.	Eis- essig	II. Rotfärb.	Gef. Mn	Ber. Mn
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
1.	10	10	1	10,04	32,00	1	33,40	0,5489	0,5492
2.	10	15	1	10,01	25,00	1	26,60	0,4385	0,4395
3.	10	20	2	10,01	43,60	2	46,70	0,7698	0,7692
4.	10	40	1	10,12	25,60	1	26,95	0,4393	0,4395
5.	10	50	1	10,12	29,90	1	32,10	0,5231	0,5239
6.	10	10	1	10,12	20,00	1	22,00	0,3588	0,3571
7.	10	10	1	10,12	20,00	1	22,00	0,3588	0,3571
8.	5	15	1	10,01	43,80	2	46,50	0,7667	0,7692
9.	5	10	1	10,05	25,80	1	26,78	0,4399	0,4395
10.	5	20	1	10,05	43,90	1	46,80	0,7685	0,7692
11.	10	10 <i>g</i> Cl als H Cl	mit NaOH neutralis. + 1 <i>g</i> ZnO	10,05	25,78	1	26,65	0,4376	0,4395
12.	10	—	1	10,00	—	1	6,75	0,1114	0,1098
13.	10	10	1	10,00	6,6	1	6,70	0,1104	0,1098

In dem Versuche 6 wurde das Permanganat kubikzentimeterweise hinzugegeben und bei 7 in 2—3 Portionen, ohne dass eine Beeinflussung des Resultates zu konstatieren gewesen wäre.

Der Chlorgehalt darf bei der Titration recht erheblich sein, nur tut man gut, falls die Lösung dann sauer ist, nicht mit Zinkoxyd, sondern, wie schon gesagt, mit Natronlauge zu neutralisieren. Der Zinksulfatgehalt der zu titrierenden Lösung muss bei Gegenwart von Chlor 5—10 g betragen.

Die grosse Differenz in Kubikzentimetern Kaliumpermanganat zwischen der ersten und der zweiten Rotfärbung (bis zu 3 $\text{ccm} \frac{n}{10}$ - KMnO_4) wird wesentlich geringer, falls man bei Ausschluss von Chlor arbeitet und nur Sulfate zugegen sind. Sollen hierbei richtige Werte erhalten werden, so müssen grössere Mengen Sulfate der zu titrierenden Lösung zugegeben werden, etwa 10 g ZnSO_4 oder $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ pro 10 ccm verbrauchten $\frac{n}{10}$ -Permanganats.

Tabelle 5.

Zn O	Sulfate	Titer K Mn O ₄	I. Rot- färbung	Eisessig	II. Rot- färbung	Gef.	Ber.
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
1	15 Zn SO ₄	10,05	26,40	1	26,60	0,4368	0,4395
1	10 "	10,05	26,00	1	26,60	0,4368	0,4395
1	20 "	10,05	26,58	1	26,70	0,4384	0,4395
1	15 "	10,05	21,65	1	21,75	0,3572	0,3571
1	5 "	10,03	6,70	1	6,75	0,1111	0,1058
1	10 "	10,03	13,20	1	13,30	0,2189	0,2198
1	20 Zn SO ₄ 20 Na ₂ SO ₄	10,03	46,60	1	46,60	0,7668	0,7692
1	15 Zn SO ₄ 15 Na ₂ SO ₄	10,03	32,80	1	33,52	0,5514	0,5494
1	20 Zn SO ₄ 15 Na ₂ SO ₄	10,03	45,70	1	46,60	0,7668	0,7692
1	15 Zn SO ₄ 30 Na ₂ SO ₄	10,03	46,50	1	46,70	0,7685	0,7692
1	10 Zn SO ₄ 15 Na Cl 15 Na ₂ SO ₄	10,03	45,00	1	47,60	0,7734	0,7692

Um sich von der guten Brauchbarkeit der Methode zu überzeugen, wurden unter anderem auch einige Ferromangane gewichtsanalytisch wie maßanalytisch untersucht, wobei beide Bestimmungsmethoden sehr gute Übereinstimmung zeigten.

Von den zahlreichen Analysen sei hier eine Ferromangananalyse angeführt.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wurden 0,4 g Ferromangan in Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) gelöst und dreimal mit Salzsäure zur Trockne verdampft, bis die abgeschiedene Kieselsäure rein weiss wurde.

Die trockne Masse wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniumkarbonat neutralisiert, das Eisen nach der Azetatmethode abgeschieden und im Filtrate das Mangan als Phosphat gefällt.

Erhalten a) $0,5412 \text{ g Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,2096 \text{ g Mn} = 52,40\% \text{ Mn}$

b) $0,5396 \text{ g} \quad \quad \quad = 0,2092 \text{ g} \quad \quad \quad = 52,25\% \quad \quad \quad$

Für die Mafsanalyse wurden 0,7 g Ferromangan in der oben beschriebenen Weise in Lösung gebracht und auf 100 ccm aufgefüllt.

Zur Titration gelangten je 10 ccm Lösung. Das Eisen wurde durch überschüssiges Zinkoxyd gefällt, durch ein Asbestfilter abgesaugt und die wasserklare Lösung wie bei den früheren Versuchen titriert (Titer des Permanganats: $20 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-COONa} = 19,92 \text{ ccm KMnO}_4$).

Verbraucht a) $22,10 \text{ ccm KMnO}_4 = 0,2093 \text{ g Mn} = 52,30\% \text{ Mn}$

b) $22,15 \quad \quad \quad = 0,2096 \quad \quad \quad = 52,40\% \quad \quad \quad$

Die vorliegende Methode der Manganbestimmung liefert genaue Resultate, falls kein Eisen bei der Titration zugegen ist, weshalb dasselbe mit Zinkoxyd, wie üblich, ausgefällt werden muss, nur darf man, da das gefällte Eisenoxydhydrat abfiltriert wird, einen grösseren Zinkoxydüberschuss verwenden.

Nach einigen Vorversuchen wird es wohl auch möglich sein, diese Methode für die Bestimmung des Mangans ohne Filtration des ausgefällten Eisens auszubilden, was mit der Theorie dieses Vorgangs einer späteren Abhandlung vorbehalten werden soll.

Zusammenfassung:

1. Bei Verwendung eines grösseren Zinkoxydüberschusses bei der Titration des Mangans nach der Methode von Volhard, respektive Volhard-Wolff, sind die Resultate genau, wenn nach dem Auftreten der Rotfärbung mit Eisessig angesäuert und nach dem Verschwinden der Rotfärbung bis zur weiteren Rötung titriert wird.
2. Der Titer der Kaliumpermanganatlösung kann auf Natriumoxalat eingestellt werden.

3. Ein grösserer Chlorgehalt (bis 40 g im Liter) stört die Titration nicht, wenn man die Neutralisation mit Natriumhydroxyd vornimmt und mit grösserem Zinkoxydgehalt arbeitet.
4. Sind nur Sulfate zugegen, so muss man, um richtige Werte zu erhalten, mehr Zinksulfat, etwa 10 g für 10 ccm verbrauchte $\frac{n}{10}$ -KMnO₄ Lösung, zugeben.
5. Die nach der Methode von Volhard, respektive Volhard-Wolff, erhaltenen Werte für Mangan sind wohl deshalb zu niedrig, weil der ausfallende Niederschlag der manganigen Säure mit dem noch in Lösung vorhandenen Mn⁺⁺ eine Adsorptionsverbindung bildet.

Herrn Wirkl. Staatsrat Prof. Dr. P. Walden sage ich für sein freundliches Entgegenkommen bei der Arbeit meinen besten Dank.

Riga, Polytechnisches Institut, Analytisches Laboratorium.

Die Bestimmung des Gesamtkalis im Kalisilikat.

Von

A. Verweij.

Seit einiger Zeit wird der Landwirtschaft aus der Rheingegend unter dem Namen «Kalisilikat» unechter Phonolith als Kalidüngemittel angeboten.

Herr Professor Dr. Wein an der landwirtschaftlichen Akademie Weihenstephan in Freising bei München hat mit diesem Gesteine (im fein gemahlenen Zustande) seit einigen Jahren Düngungsversuche angestellt, und die Resultate sind dermassen günstig ausgefallen, dass eine Anregung zu weiteren Versuchen mit diesem auch mechanisch so günstig beschaffenen Material im Interesse der Landwirtschaft allerdings sehr erwünscht wäre. Der genannte Phonolith enthält 9 bis 10 % Kali, gebunden an Kieselsäure, und keine für die Pflanzen schädlichen Bestandteile.

Diese Mitteilungen sollen nicht etwa den Zweck haben, auf die günstige Wirkung des Phonoliths hinzuweisen, nur möchte ich kurz hervorheben, dass eine Aufnahme von kieselsauren Salzen und Doppelsalzen durch die Pflanzen nichts Aussergewöhnliches ist, sondern vollkommen im Einklange steht mit der physiologischen Tätigkeit derselben, und dass