

# Über die oxydimetrische Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung

## II. Mitteilung

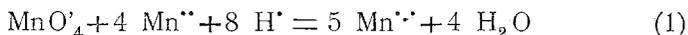
Von

Josef Holluta und Josef Obrist

Aus dem Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie  
an der deutschen Technischen Hochschule in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1923)

Vor längerer Zeit haben wir in dieser Zeitschrift<sup>1</sup> eine Methode zur Bestimmung des Mangans angegeben, welche auf dem festgestellten quantitativen Verlauf der Reaktion:



von links nach rechts beruht. Wie bekannt, läßt sich dies erreichen, wenn man durch einen großen Überschuß an komplexbildenden Anionen das nach den Forschungen Skrabals und anderer Autoren bei der Reaktion:



primär entstehende Manganion in Form eines Komplexes stabilisiert. Im Laufe der Untersuchungen ergab sich, daß infolge der Färbung der meisten Manganikomplexe sich nur Fluoranionen für unseren Zweck verwenden ließen und überschüssiges Permanganat am besten durch Beobachtung der Lösung mit einem einfachen Taschenspektroskop erkannt werden kann. Gleichzeitig fanden wir, daß bei höheren Temperaturen, die durch Gleichung (1) beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse trotz Anwesenheit reichlicher Mengen komplexbildender Anionen nicht mehr Geltung haben, da sich vierwertige Manganfluoride bilden.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 555.

Die auf dieser Grundlage ausgearbeitete Methode wurde an reinen Manganosalzlösungen in salz-, schwefel- und salpetersaurer Lösung durchgeprüft und die Bedingungen zu ihrer einfachsten Durchführung in einer Arbeitsvorschrift formuliert. Die Methode ergab auch bei Gegenwart von Eisen gut stimmende Resultate. Ihre hauptsächlichsten Vorteile bestehen darin, daß die Bestimmung bis zu Ende in niederschlagsfreier Lösung durchgeführt werden kann, daß nur eine Bestimmung notwendig ist und daß überdies die zum Rücktitrieren nötige Titerlösung entfällt.

Kurz erwähnt wurde in der ersten Mitteilung eine Abhandlung von Metzger und Marrs,<sup>1</sup> welche eine Manganbestimmung auf gleicher Grundlage beschreibt, die uns aber bloß als Referat im Chemischen Zentralblatt zugänglich war. Durch die Liebenswürdigkeit der genannten Herren Autoren sind uns nunmehr Sonderabdrücke ihrer beiden Arbeiten zugegangen. Obwohl beide Methoden auf dem quantitativen Verlauf derselben Reaktion beruhen, zeigen sie doch wesentliche Unterschiede. Während unsere Methode die Bestimmung größerer Manganmengen gestattet als es bisher möglich war (bis 0.25 g Mn), ist die Methode der beiden genannten Autoren in erster Linie für sehr kleine Manganmengen ausgebaut worden. Sie arbeiten in stark sauren konzentrierten Lösungen und müssen demzufolge, um die glaslösende Wirkung der Flußsäure zu vermeiden, welche bei unserer Methode nur in sehr untergeordnetem Maße auftritt und keinesfalls störend wirkt, in paraffinierten Gefäßen und infolge der nur geringen bestimmbaren Mengen mit dreißigstelmormaler Kaliumpermanganatlösung titrieren. Es wurde schon in unserer ersten Arbeit erwähnt,<sup>2</sup> daß bei Verwendung größerer Manganmengen und zehntelmormaler Permanganatlösung die Methode von Metzger und Marrs erhebliche Fehler ergibt, da in sehr konzentrierten Lösungen der erste Permanganatüberschuß nicht leicht erkennbar ist. In diesem Falle wirkt die starke Färbung des Manganifluoridkomplexes sehr störend. Um diese Methode zu charakterisieren, geben wir hier die Arbeitsvorschrift von Metzger und Marrs für die Manganbestimmung in Stahl und Eisen in möglichst wortlicher Übersetzung wieder.

»Ungefähr 1 g der Probe wird in 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1:1) in einer bedeckten Schale aufgelöst, man kühlt ein wenig ab, fügt 1 g Ammonpersulfat hinzu und läßt stehen bis das Aufbrausen nachgelassen hat. Man kocht lebhaft einige wenige Sekunden, entfernt den Deckel der Schale und verdampft zur Trockene (jedoch ohne daß der Rückstand backt); man versetzt mit 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1:2) und 30 cm<sup>3</sup> Wasser und kocht, bis die Lösung klar wird. Man kühlt ab, übergießt in einen Wachsbecher, fügt 5 g Ammonfluorid und 25 cm<sup>3</sup> Flußsäure hinzu, verdünnt mit Wasser bis auf ein Volum von 100 bis 150 cm<sup>3</sup> und titriert. Die Lösung ist farblos und der Endpunkt sicher zu erkennen.«

<sup>1</sup> Journ. of Industr. a. Engin. Ch. 3 (1911), 333, 5 (1913), 125.

<sup>2</sup> L. c., S. 560.

Hinzuzufügen wäre noch, daß die angeführten Beleganalysen fast durchwegs zu hohe Werte ergeben, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß erst ein größerer Überschuß von Kaliumpermanganat in der immerhin etwas rötlich gefärbten Lösung ohne Spektroskop mit Sicherheit feststellbar ist. Dieser Fehler dürfte sich dadurch beseitigen lassen, daß man die Titerlösung auf ein Produkt mit bekanntem Mangangehalt nach der Fluoridmethode einstellt. Die Methode wurde auch zur Bestimmung geringer Mengen Mangans in Erzen und Gesteinen angewendet. Über den Einfluß eines Calcium-, beziehungsweise Aluminium- oder Chromgehaltes der Probe findet sich in den angeführten Arbeiten keine Erwähnung.

Der Zweck unserer weiteren Versuche war zu untersuchen, ob unsere Methode auch bei Gegenwart verschiedener analytisch wichtiger Metalle anwendbar wäre. In erster Linie wird sie naturgemäß bei Gegenwart von Metallen, welche gefärbte Salze ergeben, anzuwenden sein, welche letztere die normale Beobachtung des Farbumschlages bei den gewöhnlich üblichen Titrationsmethoden oft empfindlich stören.

Wir wandten demzufolge die Methode zunächst bei Gegenwart von Kupfer, Nickel und Kobalt an. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die verwendete zehntelnormale Permanganatlösung wurde mit Natriumoxalat nach Soerensen gestellt, der Mangangehalt der benutzten Manganchlorür-, beziehungsweise Manganosulfatlösung gravimetrisch als Manganosulfat bestimmt. Zur Herstellung der Lösungen wurden chemisch reine Kahlbaum-, beziehungsweise De Haën-Präparate verwendet. Die Wiedergabe der Resultate in den Tabellen erfolgt wie in der ersten Arbeit.

Tabelle I.

Versuchs-Nr.	g Mn verwendet grav. bestimmt	g Metall zugesetzt	g Mn gefunden	Differenz	verwendete Säure
1.	0·07424	0·7400 Cu	0·07390	— 0·00034	HNO <sub>3</sub>
2.	0·15223	0·0940 Cu	0·15220	— 0·00003	HCl
3.	0·15223	0·0940 Cu	0·15223	0·00000	HCl
4.	0·06624	0·1540 Ni	0·06628	0·00004	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5.	0·06624	0·1540 Ni	0·06619	— 0·00005	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6.	0·06624	0·5040 Ni	0·06632	0·00008	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
7.	0·06624	0·5040 Ni	0·06632	0·00008	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
8.	0·19872	0·0560 Ni	0·19856	— 0·00016	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
9.	0·07424	0·4200 Ni	0·07424	0·00000	HCl
10.	0·06920	0·1512 Co	0·06895	— 0·00025	HCl
11.	0·06920	0·1512 Co	0·06939	0·00019	HCl
12.	0·06920	0·4998 Co	0·06920	0·00000	HCl
13.	0·07424	0·2500 Co	0·07412	— 0·00012	HCl

Wie ersichtlich, zeigen die titrimetrisch erhaltenen Resultate eine gute Übereinstimmung mit den gravimetrischen Werten. Das

Absorptionsspektrum der angewandten farbigen Lösungen stört in keinem Falle merklich die Beobachtung des Endpunktes mit dem Spektroskop. Bei Gegenwart von Kobalt wurde die Anwendung des letzteren auch bei der Methode von Volhard-Wolf schon vor längerer Zeit empfohlen. Kupfer muß als Kuprisalz vorhanden sein, Kobalt und Nickel werden, wie bei der Volhard-Wolf-Methode, auch bei der Fluoridmethode nicht oxydiert. Die verzeichneten Differenzen sind positiv und negativ. Sie geben sich direkt als Versuchsfehler zu erkennen und zeigen keinerlei Gesetzmäßigkeit, welche auf einen Fehler der Methode schließen lassen würde.

In Tabelle II sind die Versuche zusammengefaßt, welche durchgeführt wurden, um festzustellen, ob die Gegenwart von Antimon und Arsen die Manganbestimmung stört. Wie sich aus den Resultaten ersehen läßt, kann auch hier nicht von einer Störung gesprochen werden. Bei den Versuchen verwendeten wir als Zusätze stark salzsaure Antimonpentachloridlösung und Natriumarseniat.

Während bei Gegenwart von Antimon die Reaktion wesentlich langsamer als normal verläuft, drückt die Anwesenheit von Arseniat die Reaktionsdauer einschließlich der vorgeschriebenen Wartezeit nach Erreichen des Endpunktes bis auf 12 bis 15 Minuten herab. Eine echte Katalyse scheint hier

Tabelle II.

Versuchs-Nr.	g Mn verwendet grav. bestimmt	g Metall zugesetzt	g Mn gefunden	Differenz	verwendete Säure
14.	0·06920	0·1092 Sb	0·06914	— 0·00006	HCl
15.	0·06920	0·1092 Sb	0·06936	0·00016	HCl
16.	0·15223	0·1740 As	0·15220	— 0·00003	HCl
17.	0·11533	0·0067 As	0·11524	— 0·00009	HCl
18.	0·11533	0·0174 As	0·11524	0·00009	HCl

nicht vorzuliegen, da die Geschwindigkeitszunahme der Reaktion mit der Menge des Arseniates wächst. In Tabelle III sind einige Versuche angeführt, welche dies deutlich zeigen.

Tabelle III.

Versuchs-Nr.	g Mn ver- wendet	g As zu- gesetzt	Versuchs- dauer
19.	0·09226	0·0087	20 Min.
20.	0·09226	0·0174	15 »
21.	0·09226	0·0348	15 »
22.	0·06920	0·0870	13 »
23.	0·06920	0·1740	12 »

Wir haben die Absicht, noch genaue Versuche über den Mechanismus dieser beschleunigenden Wirkung des Arsens

anzustellen, die, wie später noch ausführlich erwähnt werden wird, bei Ausführung einer elektrometrischen Titrationsmethode wertvolle Dienste leisten kann und dies insbesondere, da vorläufige Versuche zeigten, daß auch Arsenationen unter den bei der Fluoridmethode eingehaltenen Bedingungen stark komplexbildend auf Manganion wirken. Es mag hier noch auf einen Zusammenhang mit der Tatsache aufmerksam gemacht werden, daß die arsenige Säure eines der wenigen Reduktionsmittel ist, die das Permanganat in saurer Lösung bis zum dreiwertigen Mangan reduziert.<sup>1</sup>

Einer weiteren Untersuchung wurde noch die Wirkung von Zink, Uran, Quecksilber, Kadmium, Magnesium und Barium, beziehungsweise die ihrer Salze auf unsere Reaktion unterzogen. Wie die folgende Tabelle zeigt, ist auch bei Gegenwart dieser Metallsalze eine Manganbestimmung nach der Fluoridmethode möglich.

Tabelle IV.

Versuchs-Nr.	g Mn verwendet grav. bestimmt	g Metall zugesetzt	g Mn gefunden	Differenz	Verwendete Säure
24.	0·06920	0·1560 Zn	0·06939	0·00019	HCl
25.	0·06920	0·1560 Zn	0·06920	0·00000	HCl
26.	0·06920	0·4880 Zn	0·06939	0·00019	HCl
27.	0·06624	0·1530 U	0·06641	0·00017	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
28.	0·19869	0·0510 U	0·19869	0·00000	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
29.	0·07424	0·2000 Hg	0·07406	— 0·00017	HNO <sub>3</sub>
30.	0·06920	0·6825 Hg	0·06916	0·00004	HNO <sub>3</sub>
31.	0·13840	0·2730 Hg	0·13868	0·00028	HNO <sub>3</sub>
32.	0·06920	0·2800 Cd	0·06936	0·00016	HNO <sub>3</sub>
33.	0·13840	0·1120 Cd	0·13868	0·00028	HNO <sub>3</sub>
34.	0·07424	0·3150 Ba	0·07412	— 0·00012	HCl
35.	0·15223	0·0630 Ba	0·15179	— 0·00044	HCl
36.	0·06920	0·0800 Mg	0·06958	0·00038	HCl
37.	0·09226	0·1600 Mg	0·09167	0·00059	HCl

Bei Gegenwart größerer Mengen von Magnesium zeigt sich die Bildung eines weißen Niederschlages, welcher die Beobachtung des Endpunktes etwas stört. Auch hier verläuft die Reaktion langsamer, jedoch sind diese Störungen nicht wesentlich. Bei Gegenwart der anderen in Tabelle IV angegebenen Metalle geht die Reaktion durchaus normal vor sich.

Die in den Tabellen I, II und IV angeführten Versuche zeigen im allgemeinen bessere Übereinstimmung als die nach der Volhard-Methode erhaltenen Werte. Sie lehren gleichzeitig auch, daß ohne

<sup>1</sup> Lenssen, Journ. f. prakt. Ch. 78 (1859), 196; Kessler, Pogg. Annal. 118 (1863) 55 u. a.

weiteres eine besondere Titerstellung der Permanganatlösung entfallen kann. Die titrimetrisch erhaltenen Werte sind direkt mit den gravimetrischen verglichen und gestatten so eine einwandfreie Beurteilung der Fehler. Diese sind wieder positiv und negativ, was eine Bestätigung für den quantitativen Ablauf der Reaktion 1 auch bei Gegenwart der angeführten Metallsalze bedeutet. Zu achten ist nur auf die Verschiedenheit des Nachlaufes in der Bürette bei der kürzere Zeit in Anspruch nehmenden Titerstellung des Permanganats nach Soerensen und bei unserer Methode, die mit der vorgeschriebenen Wartezeit immerhin zirka 20 Minuten, mitunter auch länger dauert. Nach dem Vorhergesagten ist die Manganbestimmung in flußsaurer Lösung daher ohne weiteres anwendbar zur Bestimmung des Mangans in allen seinen Legierungen mit Eisen, daher in Roheisen und in den meisten Spezialstählen. Auch die Manganbestimmung in reinen Manganerzen, welche keinen oder nur sehr geringen säurelöslichen Calcium- und Aluminiumgehalt zeigen, ist durchführbar.

Nicht anwendbar in ihrer jetzigen Gestalt ist unsere Methode bei Gegenwart von Calcium, Aluminium, Chrom und Wismut. Das letztere stört stark durch das Ausfallen basischer Salze, das sich nicht vermeiden läßt, da man die Azidität der Lösung nicht so weit steigern kann, daß die Bildung der basischen Wismutsalze unterbleibt. Sehr geringe Mengen von Aluminium beeinflussen die Manganbestimmung nicht, während schon wesentlich kleinere Calciummengen empfindliche Fehler verursachen. Der Grund hiefür liegt in der Bildung des unlöslichen Calciumfluorids, beziehungsweise eines Doppelfluorids, an dessen Zusammensetzung sich vermutlich auch Manganionen beteiligen. Zahlreiche Versuche, ein Konzentrationsverhältnis zu finden, bei welchem die Bildung löslicher Doppelfluoride eintreten würde, blieben ohne Erfolg.

Wir haben eine größere Anzahl von Versuchen durchgeführt, um die Natur des Minderverbrauches an Permanganat zu klären. Dieser tritt schon bei Gegenwart so geringer Calciummengen auf, welche an und für sich durch Niederschlagsbildung die Beobachtung des Farbenumschlages mit dem Spektroskop noch nicht stören. Aus der in Tabelle V angegebenen Versuchsreihe geht hervor, daß die Menge des nicht reagierenden Manganosalzes bei geringen Calciumsalzzusätzen ungefähr proportional der vorhandenen Calciummenge wächst.

Tabelle V.

Verwendet: 0·07424 g Mn, theoretischer Permanganatverbrauch = 16·85 cm<sup>3</sup>.

Versuchs-Nr.	g Ca zugesetzt	cm <sup>3</sup> n/10—KMnO <sub>4</sub> verbraucht
38.	0·0021	16·70
39.	0·0043	16·61
40.	0·0064	16·51
41.	0·0086	16·40
42.	0·3210	13·65
43.	0·3210	14·95

Das Verhältnis zwischen Calcium und Mangan im Niederschlag bleibt unter diesen Bedingungen (Versuch 38—41) stets ungefähr 6 : 1. Derartige Doppelsalze sind nicht bekannt. Doppelsalze von Kaliumfluorid und Manganofluorür haben als in Säuren leicht lösliche Niederschläge Gay Lussac und Thénard sowie Berzelius erhalten. Ebenso wird von Letztgenanntem auch eine Verbindung zwischen Manganofluorid und Natriumfluorid beschrieben, welche in Wasser nahezu unlöslich sein soll. Über die Existenz von Calcium-Mangandoppelfluoriden scheint nichts bekannt zu sein. Das bei geringen reagierenden Mengen fast konstante Verhältnis von Calcium und Mangan im Niederschlag läßt eine Doppelsalzbildung in unserem Falle vermuten, jedoch ist sicher, daß bei großen Calciummengen Adsorptionserscheinungen in den Vordergrund treten. In diesem Falle ist die der Oxydation entzogene Manganmenge schwankend (Versuch 42, 43) und bei weitem geringer als in den Versuchen 38—41. Es dürfte sich sonach bei den Störungen durch die Gegenwart von Calcium wohl um ein Zusammenwirken beider Einflüsse, der Doppelsalzbildung und der Adsorption handeln, welche letztere bei größeren Niederschlagsmengen überwiegt.

Die Störungen infolge des Aluminiumzusatzes sind ähnlicher Art. Hier handelt es sich im wesentlichen um das Auftreten und die Bildung eines milchigen weißen Niederschlages, der sich schwer absetzt und an dessen Zusammensetzung bis zu einem gewissen Grade auch aus dem Glas gelöste Kieselsäure beteiligt zu sein scheint. Parallel läuft eine stark störende Verlangsamung der Reaktion. In sehr geringen Mengen stört jedoch Aluminium nicht. Ob auch in diesem Falle Adsorptionswirkungen eine Rolle spielen, konnte nicht sichergestellt werden, ist doch nach den Resultaten der diesbezüglich angestellten Versuche wahrscheinlich.

Im Gegensatz zu den eben besprochenen Störungen erklärt sich der schädigende Einfluß von Chromverbindungen durch die Intensität und den Wellenbereich ihres Absorptionsspektrums. Die für die Erkennung des ersten Permanganatüberschusses in Frage kommenden Spektralgebiete sind bei Gegenwart von Chrom- und Chromationen stets mehr oder weniger ausgelöscht. Die Intensität der Lichtabsorption von Chromat ist, wie bekannt, in hohem Maße vom Molekularzustand in der Lösung abhängig und damit auch von der Azidität. Es ließen sich also wohl Konzentrationsgebiete finden, bei welchen die Absorption in den zur Beobachtung des Permanganatüberschusses notwendigen Spektralbereiche (488 bis 572  $\mu\mu$ ) so weit zurückgeht, daß die Beobachtung überhaupt nicht oder nur sehr wenig gestört wird. Es ist jedoch nicht möglich, allgemein und einfach durchführbare Vorschriften zu geben, bei welchen eine sichere Erkennung des Permanganatüberschusses gelingen könnte.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wir Versuche angestellt haben, um den Ersatz der Flußsäure durch andere komplexbildende

Anionen, wie Silicofluorid, Phosphat und Arseniationen zu ermöglichen. Auch Versuche, um die Flußsäure nur teilweise zu ersetzen, wurden durchgeführt. In den meisten Fällen stört das Absorptionsspektrum des entstandenen Manganisalzes und außerdem verläuft besonders bei Gegenwart von Silicofluoridionen die Reaktion außerordentlich langsam. Eine Ausnahme bildet nur das Arseniat-anion bei Gegenwart von Flußsäure, jedoch macht die Farbtintensität des Komplexes eine direkte Titrationsmethode auf dieser Grundlage unmöglich.

Die Verwendung des Spektroskops zur Erkennung des Endpunktes, welche bei unserer Methode notwendig ist, kann wohl keinen Nachteil gegenüber den anderen Manganbestimmungsmethoden bedeuten, bei denen zahlreiche Nebenoperationen auszuführen sind, die den Gang der Bestimmung verlängern und erschweren, wie Döring<sup>1</sup> es meint. Ein entschiedener Nachteil der Fluoridmethode ist dagegen, wie bereits erwähnt, die Undurchführbarkeit der Trennung des Mangans vom Calcium und Aluminium. Die Verwendung anderer Anionen als der Fluoridionen, die in erster Linie die Ursache dieser Störungen sind, hat sich für die direkte Manganbestimmung als undurchführbar erwiesen. Es stehen aber zwei andere Wege offen, um diese Nachteile ebenfalls zu beseitigen und die Manganbestimmungsmethode auf Grundlage der Reaktion 1 allgemein verwendbar zu gestalten. Es läßt sich erstlich eine elektrometrische Titrationsmethode ausarbeiten, welche auf der Tatsache beruht, daß pro Mol hinzugefügten Permanganates acht Wasserstoffionen freigesetzt werden und außerdem ist auch eine potentiometrische Methode möglich,<sup>2</sup> bei welcher die Ausgangslösung gegen eine austitrierte Lösung oder die Normalelektrode geschaltet werden kann. Versuche hierüber sind im Gange. Wir hoffen, auf diesem Wege die oben angeführten Nachteile der Methode zu beseitigen und auch die festgestellte beschleunigende Wirkung der Arseniationen zu verwerten, was besonders in Fällen notwendig werden könnte, wo durch die Gegenwart anderer Metalle, welche die Manganosalzoxydation verlangsamten, eine solche Reaktionsbeschleunigung erwünscht, beziehungsweise nötig wird.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, daß die Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung nach unserer bereits beschriebenen Methode bei Gegenwart der meisten analytisch wichtigen Metalle durchführbar ist. Eine Ausnahme bilden Calcium, Aluminium, Chrom und Wismut.

2. Bei Gegenwart von Calciumionen wurde die Bildung eines unlöslichen Doppelfluorides von Calcium und Mangan wahrscheinlich

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 46 (1922) 1047.

<sup>2</sup> Siehe Anmerkung bei der Korrektur.

gemacht und daneben weitgehende Adsorptionswirkungen des Calciumfluorids festgestellt. Die letztgenannten wurden auch bei Gegenwart von Aluminiumsalzen wahrscheinlich gemacht.

3. Bei Gegenwart von Arsenationen wurde eine Reaktionsbeschleunigung festgestellt, welche es als aussichtsreich erscheinen läßt, unter Verwendung der erstgenannten als Ersatzmittel für Flußsäure die Methode auszubauen.

4. Versuche, die Flußsäure ganz oder teilweise durch Silicofluorid-, Phosphat- und Arsenationen zu ersetzen, erwiesen die Undurchführbarkeit einer direkten Mangantitration in diesen Fällen.

5. Es wurde erläutert, daß die Reaktion 1 geeignet ist, die Grundlage einer elektrometrischen und potentiometrischen Manganbestimmungsmethode zu bilden, welche Methoden einen Ersatz der Flußsäure durch andere komplexbildende Anionen und eine Verwertung der beschleunigenden Wirkung von Arseniat ermöglichen würden.

Zum Schlusse erfüllen wir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande dieses Instituts, unserem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Karl Frenzel für das uns stets entgegengebrachte fördernde Interesse unseren verbindlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

---

### Anmerkung bei der Korrektur.

Die Ausarbeitung einer elektrometrischen Bestimmungsmethode des Mangans in flußsaurer Lösung ist inzwischen durch E. Müller und O. Wahle<sup>1</sup> erfolgt. Sie wird bei geringerer Azidität und bei einer Temperatur von 80° und unter sonst den unsern nahezu gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Auch eine nacheinander mögliche, gleichfalls elektrometrische Bestimmung von Eisen und Mangan haben die beiden ebengenannten Autoren<sup>2</sup> angegeben. Die Genauigkeit der Methode ist die gleiche wie bei der Manganbestimmung nach Volhard-Wolff. Etwas störend scheint ferner die langsame Einstellung des Potentials dann zu wirken, wenn nur mehr geringe Mengen Manganionen in der Lösung vorhanden sind, eine Erscheinung, die auf den langsamen Ablauf der Reaktion (1) unter diesen Bedingungen zurückzuführen ist und die beiden Genannten zu Temperatursteigerungen bis 80° zwingt. Das gleiche konnten auch wir bereits in unserer ersten Arbeit feststellen.

---

<sup>1</sup> Zentralbl. f. anorg. Ch. 129, 33 (1923).

<sup>2</sup> Ebenda. 130, 63 (1923).

Es könnte möglicherweise gelingen, diesem Übelstande durch Anwendung eines Katalysators abzuhelpfen. Dies wäre auch deshalb sehr wertvoll, da wir bereits in der ersten Arbeit<sup>1</sup> feststellen konnten, daß bei derartig hohen Temperaturen, wie sie Müller und Wahle anwenden müssen, bereits eine Spaltung des Mangankomplexes in zwei- und vierwertiges Mangan erfolgt. Dies kann unter Umständen die Ursache von unscharfen Maxima bei der potentiometrischen Titration sein. Über diesbezügliche Versuche wird bald berichtet werden können.

---

<sup>1</sup> L. c.