

Eine neue Methode zur Trennung des Eisens vom Mangan.

Von Dr. O. Hackl.

I. Die Eisen-Mangantrennungen.

Die quantitative Trennung von Eisen und Mangan ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie, daher auch mit mehr oder weniger Erfolg bereits eine Unmenge von Verfahren vorgeschlagen wurden, von welchen sich jedoch in der Praxis nur einige wenige eingebürgert haben; und das verbreitetste gewichtsanalytische, das Acetatverfahren, erfreut sich, wie Mittasch in seiner Abhandlung¹⁾ über dasselbe bemerkt, wegen seiner Unregelmäßigkeiten auch keiner besonderen Beliebtheit. Diese Verfahren lassen sich einteilen in solche, welche gewichtsanalytisch die vollständige Trennung und darauffolgende direkte Bestimmung von Eisen und Mangan bezwecken (Gruppe A²⁾),

¹⁾ Z. f. anal. Ch. 1903, pag. 492, woselbst auch Literaturangaben zu finden sind.

²⁾ Hierher gehören eigentlich auch diejenigen, welche z. B. eine vollständige Abscheidung des Eisens bewirken, um nach eventuell bloß partieller Filtration nur das Mangan im Filtrat zu bestimmen, da diese auf denselben Grundlagen beruhen. Es ist auch ersichtlich, daß die oben gewählte Einteilung ebensowenig streng durchführbar ist wie eine andere, da z. B. die in der Ausführung der Mangantitration sehr ähnlichen Methoden von Kessler (Gr. A, Anm. 2, pag. 153) und Meineke (Gr. C, Anm. 4, pag. 154) dadurch auseinandergerissen werden; stellt man sie aber zusammen, so muß man die Einteilung nach der Art und Weise der Mangantitration durchführen und brächte dadurch wieder Methoden, welche die Eisenabscheidung gleichartig durchführen an verschiedenen Stellen, da eben alle Methoden Gemeinsamkeiten, nach anderen Gesichtspunkten betrachtet aber Verschiedenheiten aufweisen, je nachdem, welche Operation man als hauptsächlich und unterscheidend ansieht. Aus ähnlichen Gründen könnten die angeführten Methoden von Kessler und Meineke beide zur Gruppe A gerechnet werden, wenn man es nebensächlich sein läßt, ob der Eisenniederschlag vor der Manganbestimmung abfiltriert wird oder nicht, weil die Ausfällung des Eisens bei beiden nach zwei hierhergehörigen Methoden erfolgt, aber dagegen spricht der Umstand, daß keine der beiden die Bestimmung des Eisens anstrebt. Da derlei für praktische Zwecke nebensächlich ist, so habe ich die Kesslersche Methode auf Grund hauptsächlichster Berücksichtigung ihrer Art der Eisenabscheidung bei A angeführt, die von Meineke mit Rücksicht darauf, daß sie maßanalytisch nur das Mangan bestimmt bei C. So könnte man auch die Schöffel-Donathsche Titrationsmethode hierher rechnen, weil sie das Eisen mit Zinkoxyd abscheidet, dagegen spricht aber der Umstand, daß sie maßanalytisch ist. Das Persulfatverfahren ist nicht unter A angeführt, weil es bei einmaliger Ausführung keine vollständige Trennung erzielt. Dagegen wurde das Ätherverfahren hier aufgezählt; es gibt bei bloß einmaliger Durchführung zwar auch keine vollständige Trennung, wird aber hauptsächlich zu gewichtsanalytischen Bestimmungen angewendet.

die maßanalytische Bestimmung des Eisens bei Gegenwart von Mangan (Gruppe B), oder des Mangans bei Vorhandensein von Eisen (Gruppe C) und die kolorimetrische Bestimmung des Mangans bei Gegenwart von Eisen (Gruppe D). Vollständigkeit zu erreichen war mir unmöglich, bloß die wichtigsten in der wissenschaftlichen und technischen Analyse gebräuchlichen und vorgeschlagenen Methoden sind hier zusammengestellt, da eine Aufzählung der verschiedenen Abarten (z. B. der Manganfällungen nach Abscheidung des Eisens als basisches Acetat; der verschiedenen Modifikationen der Acetatmethode, vor welcher manchmal eine Fällung mit Ammoniak ausgeführt wird, die in manchen Fällen von anderen, auch wenn Ammoniumacetat verwendet wurde, nach der Acetatifällung vorgenommen wird, von anderen überhaupt weggelassen wird; der verschiedenen Kombinationen, z. B. der Persulfat- mit der Acetatmethode etc.) ins Unendliche führen würde; um so mehr, als fast jedes Laboratorium, fast jeder Chemiker dieselben mit größeren oder geringeren Abänderungen anwendet und eine scharfe Grenze zwischen „prinzipiellen Unterschieden“ und „geringfügigen Abweichungen“, in den Bedeutungen, in welchen diese Ausdrücke bei chemischen Verfahren gewöhnlich angewendet werden, sich nicht ziehen läßt.

A.

Die Succinat- (sowie Formiat- und Benzoesäure-) Methode¹⁾.

Die Acetatmethode²⁾, bezüglich deren die Untersuchungen von Mittasch zeigten, daß die zugesetzten Essigsäure- und Acetatsmengen in äquivalentem Verhältnis zueinander stehen müssen, wenn die Trennung quantitativ gelingen soll; nichtsdestoweniger bleibt die Mißlichkeit bestehen, welche alle bisherigen Methoden gemeinsam haben, die das Eisen als basisches Chlorid, -Acetat oder Succinat fällen, nämlich das große Volumen des Niederschlages und seine schleimige Beschaffenheit sobald er aufs Filter kommt; und bei schlechtziehendem Filter das „Durchgehen“ des Niederschlages infolge zu langen Auswaschens. Wenn nur Mangan zu bestimmen ist, respektive Eisen bereits maßanalytisch bestimmt wurde, so ist die partielle Filtration oft das einzige Mittel, welches diesen Übelständen abhilft. Der größte Nachteil dieser Methode sowie derjenigen mit Baryumkarbonat ist, daß sie bei Vorhandensein der Sulfate versagt, schon deshalb, weil der „Neutralisationspunkt“ nicht zu treffen ist, so daß dann die Fällung des Eisens mit einem Teil des Mangans durch Ammoniak vorher ausgeführt werden muß.

¹⁾ Rose, Handbuch d. analytischen Chemie, 1851, II. Bd., pag. 105; Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., 1. Bd., pag. 578; Jannasch, Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse, pag. 127; De Koninck-Meineke, Lehrbuch d. qual. u. quant. chem. Analyse, 1. Bd., pag. 584 u. 585.

²⁾ Fresenius, 1. Bd., pag. 577, 590; Jannasch, pag. 58; Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., 2. Bd., pag. 13; Classen, Ausgew. Methoden d. analytischen Chemie, 1. Bd., pag. 465; Post, Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., 1. Bd., pag. 536; Modifikation von Brunck-Funk: Hillebrand, Analyse d. Silikat- u. Karbonatgesteine, 2. Aufl., pag. 99, Anm.

Die Ammoniumkarbonatmethode¹⁾; fällt basisches Eisenchlorid.

Das Sulfatverfahren²⁾. Da meines Wissens die Streitfrage, ob hier das Eisen als basisches Chlorid oder als basisches Sulfat gefällt werde, noch nicht entschieden wurde, so stellte ich eine Untersuchung an (experimenteller Teil, Nr. 49), welche ergab, daß das Eisen als basisches Sulfat gefällt wird.

Das Zinkoxydverfahren³⁾, welches auch bei vielen maßanalytischen *Mn*-Bestimmungen angewendet wird und das Eisen als Hydroxyd fällt.

Das Baryumkarbonatverfahren⁴⁾, welches das Eisen als Hydroxyd fällt; bei Sulfaten nicht anwendbar.

Das Ätherverfahren⁵⁾, das auf der Tatsache beruht, daß Eisenchlorid in salzsaurer Lösung in Äther löslich, Manganchlorid aber unlöslich ist.

Die Hydroxylaminmethode⁶⁾, welche in ammoniakalischer Lösung das Eisen fällt.

Die Quecksilberoxydmethode⁷⁾ fällt das Eisen.

Elektrolytisch⁸⁾, wobei das Eisen fällt.

¹⁾ Classen, pag. 464; Lunge, pag. 15; Fresenius, pag. 575; Rose, pag. 111; De Koninck, pag. 585.

²⁾ Classen, pag. 468; Kessler, Z. f. anal. Ch. 1872, pag. 258; Lunge, pag. 15; De Koninck, pag. 585. Eine Anwendung dieses Verfahrens ist die Kesslersche maßanalytische $KMnO_4$ -, $SbCl_3$ -Methode zur *Mn*-Bestimmung, Fresenius, 2. Bd., pag. 441; ähnlich die Reichardsche As_2O_3 -Methode zur Titration des $KMnO_4$ -Überschusses, Classen, pag. 381.

³⁾ Lunge, pag. 16; De Koninck, pag. 587; als hierhergehörig könnte auch die Mangantitrationmethode mit $KMnO_4$ und $SbCl_3$ (Lunge, pag. 41) angesehen werden; ähnlich Kesslers Methode (vorige Anm.); auch das Schöffel-Donathsche Verfahren (Lunge, pag. 42).

⁴⁾ Fresenius, pag. 571; Rose, pag. 109 (mit $CaCO_3$); Jannasch, pag. 59; über *Ba*-, *Ca*-, *Zn*- und *Cd*-Karbonatverfahren: De Koninck, pag. 588.

⁵⁾ Lunge, pag. 10, 16; Classen, pag. 495; Rothe, Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten 1892, pag. 132; Stahl u. Eisen 1892, pag. 1052, 1893, pag. 333. Post, 1. Bd., pag. 531.

⁶⁾ Jannasch u. Rühl, J. f. prakt. Ch. 1905, B. 72, pag. 1; Jannasch, 2. Aufl., pag. 149; Chem.-Ztg., Rep. 1905, pag. 248.

⁷⁾ Volhard, Ann. Chem. Pharm. 1879, pag. 332; Classen, pag. 468; De Koninck, pag. 588.

⁸⁾ Classen, pag. 469; De Koninck, pag. 588. — Erwähnt seien noch: das Ammoniakverfahren. (De Koninck, pag. 583); das Ozonverfahren. (Jannasch u. Gottschalk, J. f. prakt. Ch. 1906, Bd. 73, pag. 519); die fast unbekannten Natriumkarbonat- (De Koninck, pag. 586; Meineke, Z. angew. Ch. 1888, pag. 327) und Natriumhydrokarbonatverfahren. (De Koninck, pag. 587; Särnström, B.- u. Hütt.-Z. 1881, pag. 425); das Kaliumoxalatverfahren v. Classen. (De Koninck, pag. 589—591); das „Cupferron“-Verfahren (mit Nitrosophenylhydroxylaminammonium; Baudisch, Ch.-Ztg., 33, 1298; Lunge-Berl, VI. Aufl., 2. Bd., pag. 803—5); das Nitroso- β -Naphtolverfahren. (De Koninck, pag. 577, 588); das Cyanidverfahren. (Dittrich, Ber. D. Chem. Ges. 36, 2330 (1903); Doelter, Mineralchemie, I. Bd., pag. 404 u. 405); das Jodid-Jodatverfahren. (Campbell, Chem. Zentr.-Bl. 1913, I. Bd., pag. 846).

B.

Das Chamäleonverfahren¹⁾.

Das Zinnchlorürverfahren²⁾.

Das Kaliumbichromatverfahren³⁾.

Erwähnt sei auch die jodometrische Methode. (De Koninck, 1. Bd., pag. 458.)

C.

Die Permanganatmethode mit ihren verschiedenen Abänderungen⁴⁾; Titration des *Mn* nach Ausfällung und eventueller Entfernung des Eisens.

Das Kaliumchloratverfahren in seinen Modifikationen⁵⁾; *Mn* wird als Superoxyd gefällt, in titrierter Ferrosulfat- oder Oxalsäurelösung gelöst, deren Überschuß mit $KMnO_4$ zurücktitriert wird.

Das Persulfatverfahren mit zahlreichen Abarten.

a) Abscheidung des *Mn* als Superoxyd⁶⁾.

b) Oxydation des *Mn* zu Übermangansäure und Titration mit Natriumarsenitlösung⁷⁾.

Das Bleisuperoxydverfahren⁸⁾; Oxydation in salpetersaurer Lösung, Titration mit H_2O_2 .

Das Wismutperoxydverfahren⁹⁾.

¹⁾ Classen, pag. 446—455; Lunge, pag. 33—35; Post, pag. 509—514; Fresenius, 2. Bd., pag. 410.

²⁾ Classen, pag. 457—459; Lunge, pag. 32; Post, pag. 503—509; Fresenius, 2. B., pag. 408.

³⁾ Fresenius, 2. Bd., pag. 410; Classen, pag. 456; Lunge, pag. 36.

⁴⁾ Classen, pag. 371—382 (Volhard, Meineke, Kessler); Wolff, „Stahl u. Eisen“, 1891, pag. 377; Post, pag. 514—517; Classen, pag. 472—479; Lunge, pag. 37—40; v. Reis (Classen, pag. 484); Fischer (Endtitration in essigsaurer Lösung), Z. f. anal. Ch. 1909, pag. 751; Chem. Zentral-Bl. 1910, pag. 478; Deiß, Ch. Zentr.-Bl. 1910, pag. 1292; Classen, „Theorie u. Praxis d. Maßanalyse“, pag. 357.

⁵⁾ Hampe, Ch.-Ztg. 1883, pag. 73; 1885, pag. 1478; Classen, pag. 479—483; Lunge, pag. 73—75; Post, pag. 573—575; De Koninck, pag. 588—589; Ukena, Stahl u. Eisen, 1891, pag. 381.

⁶⁾ v. Knorre, Z. f. angew. Ch. 1901, pag. 1149; Dittrich u. Hassel, Z. f. angew. Ch. 1902, pag. 1096; Post, pag. 575.

⁷⁾ Smith, Chem. News, 1904, pag. 237; Chem.-Ztg. 1904, Rep. 353; Stahl u. Eisen 1905, pag. 594; Rubricius, Ch.-Ztg. 1905, pag. 1017 u. Rep. 247; Wdowiszewski, Stahl u. Eisen, 28, 1067; Kanze, Ch.-Ztg. 1905, pag. 1017; Stahl u. Eisen 1908, pag. 1715 u. 1909, 1442.

⁸⁾ Deheyes, Stahl u. Eisen, 28, 1068; Jahresber. über d. Fortschr. d. Ch. 1878, pag. 1062; Schneider (Lunge, pag. 76, woselbst Nachweis der Originalarbeiten).

⁹⁾ Blair (Orthey, die Eisenhüttenchemie, 1907, pag. 35 u. 165).

D.

Das Persulfatsilbernitratverfahren¹⁾; ähnlich *Cb*.

Das Bleisuperoxydverfahren²⁾; ähnlich *C8*.

Schließlich sei noch auf die gasvolumetrische *Mn*-Bestimmung von Carnot hingewiesen³⁾.

II. Theoretischer Teil.

Die neue Methode beruht auf der Tatsache, daß aus neutraler Ferrosulfatlösung durch Kochen mit Kaliumchlorat das Eisen als basisches Ferrisulfat gefällt wird, während Manganoxydul in Lösung bleibt.

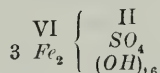
Diese Reaktion kannte bereits Berzelius, wie aus Graham-Ottos Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Aufl., 2. Abteilung, pag. 1129, hervorgeht, wo dieser Niederschlag als neuntelsaures Salz bezeichnet wird. Auch im Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut, 6. Aufl., 3. Bd., pag. 342, wird sie erwähnt. Soweit ich die neuere Literatur hierüber verfolgen konnte⁴⁾, scheint die Frage nach der Zusammensetzung dieses Niederschlages noch nicht gelöst zu sein; auch darüber ist meines Wissens noch nicht entschieden, ob die so erhaltenen Niederschläge identisch sind mit denjenigen, welche beim Kochen von Ferrisulfatlösung entstehen. Da für diese die Frage, ob sie bloß verschiedene Gemenge zweier basischer

¹⁾ Marshall, Chem. News 1901, pag. 76; Z. f. angew. Ch. 1901, pag. 549.

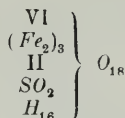
²⁾ Post, pag. 577; Lunge, pag. 76; Classen, pag. 487 (Ledebr).

³⁾ Lunge, pag. 75. — Über das Volhard-Wolffsche, Smithsche Chlorat- und Persulfatverfahren: Heike, Maßanalytische Manganbestimmungen, Stahl u. Eisen, 29, 1921—1930.

⁴⁾ Handb. d. anorg. Ch. v. Dammer, 1893, 3. Bd., pag. 328: „Verschiedene basische Ferrisulfate erhält man durch Zusatz von $KClO_3$ zur kalten und zur heißen Lösung (von Eisenvitriol) (Barreswill, J. Pharm. 1843) und durch Zusatz von H_2O_2 (Weltzien, A. 138, 129).“ Pag. 334 daselbst die Angabe, daß beim Kochen von Ferrisulfatlösung das neuntelsaure Salz $3 Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 4 H_2O$ ausfalle; das stimmt aber nicht mit den Valenz-Verhältnissen, welche die Formel $3 Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 8 H_2O$ verlangen würden, entsprechend der aufgelösten Formel



welche identisch ist mit der von Graham-Otto angegebenen:



auch Berzelius schreibt dem mit $KClO_3$ entstandenen Niederschlag dieselbe Formel $Fe_6(SO_4)(OH)_{16}$ zu. Das Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg, 1885, 3. Bd., pag. 527, gibt an, daß das durch H_2O_2 aus Vitriollösungen erhaltene basische Sulfat der Formel $2 Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 6 H_2O$ entspreche.

Sulfate (Pickering: Dammer, Handb. d. anorg. Ch., 1893, 3. Bd.) oder verschiedene einheitlich zusammengesetzte basische Sulfate sind, meines Wissens noch nicht beantwortet ist, und die Zahl der angegebenen basischen Ferrisulfate nicht klein ist; da ferner beim Kochen verdünnter Ferrisulfatlösungen so wie bei der in der Kälte eintretenden Oxydation von Eisenvitriollösungen an der Luft nach einigen Angaben Gemenge verschiedener basischer Sulfate ausfallen, nach anderen aber einheitliche Verbindungen entstehen, über welche sehr verschiedenartige Angaben gemacht werden, und in allen Fällen etwas Ferrisulfat infolge von Abspaltung freier Säure gelöst bleibt; beim Kochen von Ferrosulfatlösungen mit Kaliumchlorat die Oxydation und Ausfällung viel rascher erfolgt und bei niedrigerer Temperatur beginnt und auch hierbei Ferrisulfat gelöst bleibt: so dürften hier noch kompliziertere Vorgänge die Forschung erschweren.

Es galt nun, um diese Reaktion zu einer Trennungsmethode auszuarbeiten, möglichst vollständige Fällung zu erreichen, doch, wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, gelang dies unter alleiniger Anwendung von Kaliumchlorat nicht; die Menge der hierbei entstehenden freien Säure hält soviel Eisen in Lösung, daß darauf eine analytische Abscheidung nicht basiert werden könnte. Nach mehreren Versuchen zeigte sich, daß bei Zusatz von Zinkoxyd, welches entweder die entstehende Säure bindet oder das gelöst gebliebene Eisen des entstandenen Ferrisulfats ausfällt, eine vollständige Trennung des Eisens vom Mangan erreicht werden kann.

III. Experimenteller Teil ¹⁾.

Zur Prüfung der Ausfällung des Eisens durch $KClO_3$ in der Siedehitze wurde Eisenvitriol (Merck) verwendet, der frei von Mangan war, und, wie mehrere gewichtsanalytische Bestimmungen durch Oxydation mit Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammon ergaben, einen Durchschnittsgehalt von 20·3 % Fe hatte. Das verwendete Kaliumchlorat war frei von Eisen.

1. Zirka 0·5 g Eisenvitriol wurde in 50 cm³ H_2O gelöst, 0·5 g $KClO_3$ hinzugefügt (1:1:100) und aufgeköcht; der flockig-schleimige, licht-rotbraune Niederschlag ging teilweise durch das Filter (Weißband), das Filtrat war nach dem Absetzen gelb und gab mit gelbem Blutlaugensalz starke Fe''' -Reaktion.

2. 0·1 g E. V. und 0·2 g $KClO_3$ in 25 cm³ H_2O gelöst (1:2:250), zum Sieden erhitzt, 1 Minute lang gekocht, dann 10 Minuten absetzen gelassen und filtriert; Niederschlag licht und flockig, Filtrat trüb, starke Fe''' -Reaktion.

3. 1:2:250, 2 Minuten gekocht; Niederschlag nach dem Absetzen dunkler, körniger; Filtrat Fe''' -Reaktion.

¹⁾ In welchem nur die wichtigeren Versuche aufgenommen sind.

4. 1:1:200, 1 Minute gekocht; Filtrat trüb, Fe''' -Reaktion.

5. 1:1:200, 2 Minuten gekocht; Filtrat trüb, Fe''' -Reaktion.

6. 1:1:100, 2 Minuten gekocht; Filtrat trüb, Fe''' -Reaktion.
Nach tagelangem Absetzen in Eprouvetten und Abgießen der überstehenden klaren, farblosen Flüssigkeit war in dieser kein Fe''' durch gelbes Blutlaugensalz nachweisbar.

7. 1:4:500 (0.05 g E. V., 0.2 g $KClO_3$, 25 cm³ H_2O), 3 Minuten lang gekocht, durch Weißbandfilter filtriert; das klare und farblose Filtrat gab nur mehr schwache Fe''' -Reaktion.

8. 0.9386 g E. V. (20.3 % 0.1905 g Fe) in 500 cm³ H_2O gelöst, 4 g $KClO_3$ zugegeben und durch schwaches Erwärmen gelöst, dann erhitzt (wobei die Flüssigkeit allmählich trüb und schließlich undurchsichtig wird) und 5 Minuten lang unter Umrühren gekocht; absetzen gelassen, durch Weißbandfilter filtriert und mit heißem Wasser etwas gewaschen. Filtrat war klar und farblos, gab weder mit rotem noch auch gelbem Blutlaugensalz eine Reaktion. Der Niederschlag auf dem Filter wie auch der als dünner Überzug an dem Fällungs-Becherglas haftende Teil wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, in einer Porzellanschale mit Ammoniak das Fe''' gefällt und nach einigem Digerieren in der Wärme (zur Zerlegung entstandener basischer Sulfate) das Hydroxyd filtriert, bis zum Aufhören der $AgNO_3$ -Reaktion mit heißem Wasser gewaschen, verascht, geglüht und gewogen. Erhalten: 0.2585 g Fe_2O_3 0.18083 g Fe 19.27 % Fe.

Das Filtrat von der $KClO_3$ -Fällung wurde eingedampft und gab hierauf mit gelbem Blutlaugensalz Fe''' -Reaktion.

9. 1.0095 g E. V. (= 0.20493 g Fe) und 4 g $KClO_3$ in 500 cm³ H_2O gelöst, erhitzt, 10 Minuten wallend gekocht, eine Stunde lang auf dem Wasserbad stehen und dann 2 Stunden erkalten gelassen, nach welcher Zeit sich der Niederschlag noch nicht ganz abgesetzt hatte und sehr feinkörnig war; durch Weißbandfilter filtriert und ausgewaschen bis zum Verschwinden der ClO_3 -Reaktion. Der Niederschlag und die Reste im Becherglase wurden in warmer Salzsäure gelöst, worauf wie bei 8. die Fällung mit NH_3 etc. vorgenommen wurde. Erhalten: 0.2717 g Fe_2O_3 . . . 0.19007 g Fe . . . 18.83 % Fe. Das Filtrat von der $KClO_3$ -Fällung gab nach dem Eindampfen Fe''' -Reaktion.

10. 1.0491 g E. V. in 300 cm³ H_2O gelöst, dann eine zum Sieden erhitzte Lösung von 2 g $KClO_3$ in 100 cm³ H_2O zugegeben, erhitzt und 3 Minuten wallend gekocht. Nach dem Absetzen über Nacht war die überstehende Flüssigkeit klar und farblos; ein Teil des Filtrats gab mit $AgNO_3$ Cl -Reaktion, also wird das Chlorat zu Chlorid reduziert und ist Ursache der Oxydation. Andere Proben des Filtrats gaben mit Rhodankalium und auch mit gelbem Blutlaugensalz Reaktion auf Fe''' ; mit rotem Blutlaugensalz wurde keine Fe'' -Reaktion erhalten, also wurde alles Eisenoxydul oxydiert, aber ein Teil blieb in Lösung. Durch eine Probe wurde festgestellt, daß der verwendete Vitriol frei von Ferrisulfat ist.

11. Zirka 1 g E. V. in 150 cm³ H₂O gelöst, dazu eine heiße Lösung von 2 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O gegeben, 2 Minuten lang gekocht, dann 24 Stunden lang absetzen gelassen (der Niederschlag hatte sich schon nach einer Stunde völlig abgesetzt); eine Probe der klaren, farblosen überstehenden Lösung gab Fe⁺⁺⁺-Reaktion.

12. Zirka 1 g E. V. in 100 cm³ H₂O gelöst, dazu eine heiße Lösung von 2 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O gegeben, 1 Minute gekocht, dann kurze Zeit auf dem Wasserbad stehengelassen; eine Probe der überstehenden, klaren, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit gab starke Fe⁺⁺⁺-Reaktion.

Um zu entscheiden, ob die Ursache der unvollständigen Fällung in einer teilweisen Oxydation durch den Luft-Sauerstoff zu suchen sei, wurden folgende Versuche angestellt:

13. Zirka 0.5 g des oxydfreien Vitriols in 100 cm³ H₂O gelöst, Rhodankaliumlösung zugegeben und bis zum Kochen erhitzt, wobei eine ganz schwache Färbung eintrat, während bei Versuch 10 die KCyS-Probe im Filtrat tiefrote Farbe ergeben hatte; ein Teil der Flüssigkeit wurde beiseite gestellt und erst nach 2 Tagen trat der Beginn einer Rotfärbung ein, die Luftoxydation geht also langsam vor sich. Der übrigen Hauptmenge der Flüssigkeit wurde 1 g KClO₃ zugesetzt und dann 2 Minuten lang gekocht¹⁾; nachdem sich die Hauptmenge des Niederschlages abgesetzt hatte, war die überstehende Flüssigkeit rot; also wird durch das Kochen mit KClO₃ wohl alles Fe⁺⁺ oxydiert²⁾ (da das Filtrat keine Fe⁺⁺-Reaktion mit rotem Blutlaugensalz gab), der größte Teil als basisches Sulfat gefällt, während ein kleiner Teil gelöst bleibt.

14. 0.5 g E. V. in 100 cm³ H₂O gelöst, Rhodankaliumlösung zugegeben und 2 Minuten lang gekocht; da die Flüssigkeit nur eine schwachgelbliche Färbung annahm, so ist bewiesen, daß nicht Luftoxydation Ursache der unvollständigen Fällung ist, sondern daß das KClO₃ einen Teil des Ferrosulfats oxydiert, ohne ihn zu fällen.

15. Um zu entscheiden, ob das KClO₃ das Ferrosulfat vollständig oxydiert oder ob ein Teil als Ferrosulfat gelöst bleibt und erst während des Absetzens oxydiert wird und dadurch im Filtrat als Fe⁺⁺⁺ erscheint, wurden 3/4 g E. V. in 100 cm³ H₂O gelöst, eine Lösung von 1.5 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O zugegeben, 2 Minuten gekocht und sofort eine Probe abfiltriert (durch Blaubandfilter, um den Niederschlag sicher vollständig zurückzuhalten); das Filtrat gab mit rotem Blutlaugensalz keine Spur einer Fe⁺⁺-Reaktion, zeigte aber wohl wieder mit gelbem Blutlaugensalz Ferri-Eisen an. Es bewies dies anscheinend, daß durch KClO₃ alles Eisen vollständig oxydiert²⁾, aber nicht vollständig gefällt werde.

16. 0.5 g E. V. in 100 cm³ H₂O gelöst, 1 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O gelöst, die KClO₃-Lösung zum Sieden erhitzt und unter fort-

¹⁾ Vorher wurde, um zu entscheiden, ob etwa durch Kochen mit KClO₃ das KCyS zerstört werde, etwas KCyS-Lösung mit KClO₃ erhitzt und dann Eisenchlorid zugegeben, worauf die Fe⁺⁺⁺-Reaktion sehr stark eintrat; also wird das KCyS nicht zerstört.

²⁾ Versuch 41 zeigte, daß dies ein Trugschluß war.

währendem Kochen aus einer Bürette die Eisenvitriollösung tropfenweise (60 Tropfen pro 1 Minute) unter Umrühren zufließen gelassen; dann wurden Proben filtriert, welche klare und farblose Filtrate gaben, die mit gelbem Blutlaugensalz Fe''' anzeigten, mit rotem Blutlaugensalz nicht reagierten.

17. 0.5 g E. V. in 100 cm^3 H_2O gelöst, dazu eine Lösung von 5 cm^3 H_2O_2 (30 % Perhydrol Merck) in 20 cm^3 H_2O gegeben, erhitzt und 2 Minuten gekocht. Niederschlag schön flockig, Filtrat, klar und farblos, gab Fe''' -Reaktion.

18. Umgekehrte Fällung. 0.5 g E. V. in 100 cm^3 H_2O gelöst und aus einer Bürette in eine kochende Lösung von 5 cm^3 H_2O_2 (30 %) in 100 cm^3 H_2O eingetröpfelt; Proben des Filtrats gaben mit $KCyS$ Rotfärbung, mit gelbem Blutlaugensalz blauweiße Fällung und mit rotem Blutlaugensalz blaue Fällung; also blieb wieder ein Teil Fe''' in Lösung und sogar ein Teil Fe'' unoxidiert, was zu erwarten war, da während des Versuches die Sauerstoffentwicklung bedeutend nachließ.

19. Da festgestellt wurde, daß die basischen Sulfatniederschläge in verdünnter Essigsäure unlöslich sind (das Filtrat einer mit Essigsäure behandelten Probe des Niederschlags gab keine Spur einer Reaktion mit $KCyS$), so wurde versucht, die bei der Oxydation und Fällung freiwerdende Schwefelsäure, welche einen Teil Fe''' in Lösung hält, durch Zusatz eines Acetats unschädlich zu machen, insofern als dadurch die Schwefelsäure gebunden und dafür eine entsprechende Menge Essigsäure, welche die völlige Fällung nicht hindert, freiwerden könnte; und falls dies nicht gelingen sollte, so handelte es sich darum, ein Mittel zu finden, welches vorliegende saure Lösungen selbsttätig neutralisiert und während des Vorgangs der Säureabspaltung automatisch neutral erhält.

0.5 g E. V. in 100 cm^3 H_2O gelöst, etwas essigsaures Kalium zugegeben und 5 cm^3 H_2O_2 ; die Flüssigkeit wurde sofort tiefrot (Ferriacetat) und als erhitzt wurde, fiel das Eisen als basisches Acetat aus.

20. Es wurde versucht, durch Baryumkarbonat vollständige Fällung als basisches Sulfat zu erreichen. 0.5 g E. V. in 100 cm^3 H_2O gelöst, eine Lösung von 1 g $KClO_3$ in 50 cm^3 H_2O und etwas aufgeschlämmtes $BaCO_3$ zugegeben und gekocht. Der Niederschlag fiel sehr fein aus, so daß zur Klärung des Filtrats wiederholt filtriert werden mußte, worauf das farblose Filtrat Fe''' -Reaktion gab und auf erneuten $BaCO_3$ -Zusatz nichts mehr ausfallen ließ. Die Versuche mit $BaCO_3$ wurden nicht fortgesetzt, weil bei Vorhandensein der Sulfate auch Mangan ausfallen würde.

21. 0.5 g E. V. und 0.5 g $KClO_3$ in 200 cm^3 H_2O gelöst, aufgeschlämmtes Zinkoxyd zugegeben und 1½ Minuten gekocht; der entstandene Niederschlag war kleinflockig, das Filtrat nach einmaligem Filtrieren durch Weißbandfilter völlig klar und farblos und gab weder mit $KCyS$ noch auch mit gelbem und rotem Blutlaugensalz eine Eisenreaktion, wohl aber mit beiden letzteren Salzen die Zinkreaktionen.

22. 1 g E. V. in 200 cm³ H₂O gelöst, dazu eine Aufschlammung von 0.3 g ZnO in 50 cm³ H₂O und eine Lösung von 1 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O gegeben, erhitzt, 1 1/2 Minuten gekocht, 1/2 Stunde absetzen gelassen und durch Weißbandfilter filtriert; das völlig klare und farblose Filtrat gab mit KCyS keine Spur Fe''' zu erkennen. Der Niederschlag wurde beim Waschen mit heißem Wasser nicht kolloidal.

Zur Untersuchung, ob sich die Reaktion zu einer Eisen-Mangan-trennung eignet, wurde außer dem Eisenvitriol von 20.3 % Fe-Gehalt reiner Manganvitriol verwendet mit einem Mn-Gehalt von 25.0 %. Die gewichtsanalytische Bestimmung durch Fällung mit Ammonkarbonat ergab 25.07 % Mn, die gewichtsanalytische Bestimmung durch Fällung mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd nach Jannasch¹⁾ ergab 24.98 % Mn, eine maßanalytische Bestimmung nach Volhard (mit Permanganatlösung, deren Mn-Titer aus dem Fe-Titer berechnet wurde, welcher letzterer durch Titerstellung mit Mohrschem Salz bestimmt worden war, dessen Fe-Gehalt durch Oxydation und Fällung mit Ammoniak ermittelt wurde) 24.95 % Mn, eine Wiederholung derselben 25.02 % Mn.

Um zu entscheiden, ob Mn allein beim Kochen mit KClO₃ und ZnO gelöst bleibt, wurden die beiden folgenden Versuche angestellt:

23. 0.5 g Manganvitriol in 100 cm³ H₂O gelöst, eine Lösung von 0.5 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O zugegeben, erhitzt und 1 1/2 Minuten gekocht; es entstand kein Niederschlag.

24. 0.5 g Mn-V. in 100 cm³ H₂O gelöst und 0.5 g KClO₃ in 25 cm³ H₂O sowie 0.2 g ZnO mit 25 cm³ H₂O aufgeschlämmt zugesetzt und 1 1/2 Minuten gekocht; hierauf das ZnO abfiltriert, ausgewaschen und durch Kochen mit PbO₂ + HNO₃ auf Mn geprüft ergab kein Mangan, also bleibt dieses vollständig in Lösung.

Um nach Durchführung der Trennungsversuche das Fe im ZnO-haltigen Niederschlag und das Mn im ZnSO₄-haltigen Filtrat durch Titration mit Permanganat bestimmen zu können, wurde eine zirka zehntelnormale Permanganatlösung hergestellt (die auch zur Bestimmung des Mn im Manganvitriol verwendet wurde) und deren Titer sowie Korrektionsfaktor mit „chemisch reinem“ Mohrschen Salz ermittelt, wobei Wiederholungen übereinstimmende Resultate ergaben. Zur Kontrolle wurde die Titerstellung auch mit Oxalsäure vorgenommen, welche bei Wiederholungen ebenfalls übereinstimmende Resultate ergab, die jedoch von den mit Mohrschem Salz erhaltenen in unzulässigem Maße abwichen; ebenso ergab die Titerstellung mit Blumen-drath abweichende Resultate. Schließlich wurde im Mohrschen Salz durch Oxydation und Fällung mit Ammoniak der Eisengehalt bestimmt, wobei 14.50 % Fe resultierten (statt der theoretischen 14.25 %); unter Zugrundelegung dieses tatsächlichen Eisengehaltes wurde ein Titer von 0.005665 g Fe (entsprechend dem Korrektionsfaktor 1.0138) gefunden und daraus durch Multiplikation mit der theoretischen Zahl

¹⁾ Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse, pag. 27.

0.29527 der *Mn*-Titer: 0.001673 *g Mn*, der auch in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen direkter *Mn*-Titerbestimmungen durch Titration des 25.0% *Mn* enthaltenden Manganvitriols mit der Permanganatlösung (nach Volhard), wobei eine Bestimmung einen Titer von 0.001675 *g Mn*, eine andere 0.001671 *g Mn* ergab. Maßanalytische Bestimmungen des Eisengehaltes in dem nach den gewichtsanalytischen Bestimmungen 20.3% *Fe* enthaltenden Eisenvitriol mit Hilfe dieser Permanganatlösung ergaben unter Annahme des Titors von 0.005665 *g Fe* einen Gehalt von 20.3% *Fe*; die Abweichungen bei Wiederholungen blieben unter 0.04%. Daraus geht erstens hervor, daß oxydimetrische Titerstellungen mit „chemisch reinen“ Ursubstanzen, ohne deren Gehalt zu bestimmen, unsicher sind (zum Beispiel lieferte die Titerstellung bei Annahme der theoretischen Zusammensetzung des Mohrschen Salzes den Korrektionsfaktor 0.997 und mit Blumenbraut bei Annahme von 99.6% *Fe*-Gehalt gar 0.994!) und zweitens, daß es zur Bestimmung des *Mn* Titors von genügender Genauigkeit ist, denselben aus dem Eisentiter zu berechnen, wenigstens für die *Mn*-Bestimmungen nach Volhard.

25. 1.0047 *g E. V.* in 200 *cm*³ *H*₂*O* gelöst, 0.2 *g ZnO* aufgeschlämmt in 50 *cm*³ *H*₂*O* und eine Lösung von 0.5 *g KClO*₃ in 50 *cm*³ *H*₂*O* zugesetzt, erhitzt, 1 1/2 Minuten gekocht und gleich filtriert. Proben des völlig klaren Filtrats gaben sowohl mit *KCyS* wie auch gelbem Blutlaugensalz geringe *Fe'''*-Reaktion und mit rotem Blutlaugensalz *Fe''*-Reaktion, was nach dem Ansäuern mit *HCl* zum Lösen des mit *Zn* entstandenen Niederschlages erkannt wurde.

26. 1.0303 *E. V.* (= 0.20915 *g Fe*) in 200 *cm*³ *H*₂*O* gelöst, mit 0.4 *g ZnO* in 50 *cm*³ *H*₂*O* und 1 *g KClO*₃ in 50 *cm*³ *H*₂*O* versetzt, 1 1/2 Minuten gekocht, einige Minuten absetzen gelassen, filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen; Niederschlag und Reste im Becherglas in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, mit Soda alkalisch gemacht, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Zink reduziert und titriert. 36.8 *cm*³ Permanganat verbraucht . . . 0.20842 *g Fe* . . . 20.23% *Fe* erhalten.

27. Eisen-Mangantrennung. 1.0288 *g E. V.* (= 0.20885 *g Fe*) und 0.2666 *g Mn-V.* (= 0.06665 *g Mn*) in 200 *cm*³ *H*₂*O* gelöst, 0.4 *g ZnO* in 50 *cm*³ *H*₂*O* und 1 *g KClO*₃ in 50 *cm*³ *H*₂*O* zugegeben, unter Umrühren 1 1/2 Minuten gekocht, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen; Niederschlag in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit *Zn* reduziert und titriert (36.7 *cm*³ Permanganat verbraucht); erhalten 0.2079 *g Fe* 20.21% *Fe*. Das Filtrat wurde zur Zerstörung des Chlorats mit Salzsäure eingedampft¹⁾ und hierauf, um die Chloride in Sulfate zu überführen, mit Schwefelsäure eingedampft²⁾, mit *H*₂*O* aufgenommen, mit *Na*₂*CO*₃ bis zum Ausfallen des *Mn* versetzt, mit Salpetersäure angesäuert, 1 *g ZnSO*₄ zugesetzt und titriert (40.2 *cm*³); erhalten 0.06724 *g Mn* . . . 25.22% *Mn*.

¹⁾ Wobei der Rückstand gelblich gefärbt war, also Eisen enthielt, was auch beim späteren Versetzen mit *Na*₂*CO*₃ bemerkt wurde, da hierbei zuerst der flockige Eisenniederschlag ausfiel.

²⁾ Wahrscheinlich zu wenig, da die Endreaktion bei der *Mn*-Titration unscharf und das Resultat zu hoch ausfiel.

28. 1.0306 g E. V. (= 0.20921 g Fe) wurde wie oben mit $KClO_3$ und ZnO gefällt und wie bei Vers. 26 weiter behandelt und titriert (36.5 cm^3); erhalten 0.20677 g Fe 20.06 % Fe. Das Filtrat gab Fe''' -Reaktion und nach tagelangem Stehen einen geringen Niederschlag, der eisenhaltig war.

29. 1.0297 g E. V. (= 0.20903 g Fe) wie oben gefällt, aber nur 1 Minute gekocht; zur Titration 36.3 cm^3 Permanganat verbraucht; erhalten 0.20564 g Fe 19.97 % Fe.

30. Eisen-Mangantrennung. 1.0292 g E. V. (= 0.20893 g Fe) und 0.2669 g Mn-V. in $200\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ gelöst, wie oben gefällt, aber nur $\frac{1}{2}$ Minute gekocht; filtriert, ausgewaschen und titriert (36.2 cm^3); erhalten 0.20508 g Fe . . . 19.93 % Fe. Das Mn-haltige Filtrat wurde mit HCl abgedampft, wobei ein gelblicher Rückstand erhalten wurde, der mit $KCyS$ deutliche Fe''' -Reaktion gab, weshalb Mn gar nicht bestimmt wurde.

31. Eisen-Mangantrennung. 1.0299 g E. V. (= 0.20907 g Fe) und 0.2664 g Mn-V. (= 0.06660 g Mn) in $200\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ gelöst, 1.05 g $KClO_3$ in $50\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ und 0.42 g ZnO in $50\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ zugesetzt, $\frac{3}{4}$ Minuten lang wallend gekocht, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen; die Titration des Fe im Niederschlag (36.55 cm^3) ergab 0.20706 g Fe 20.10 % Fe. Filtrat zweimal mit HCl verdampft (Rückstand gelblich), dann mit H_2SO_4 eingedampft und wie bei Vers. 27 Mn titriert (40.1 cm^3); erhalten 0.067075 g Mn 25.18 % Mn (Endreaktion unscharf).

32. Eisen-Mangantrennung. 1.0299 g E. V. (= 0.20907 g Fe) und 0.2664 g Mn-V. (= 0.06660 g Mn) wie bei Vers. 31 gelöst etc., aber im Gooch-Tiegel filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Eisentitration (36.5 cm^3) ergab 0.20677 g Fe 20.08 % Fe; die Mangantitration (Rückstand wieder gelblich) ergab (39.9 cm^3) 0.066587 g Mn 25.05 % Mn.

33. Um zu entscheiden, ob das Eisen im Filtrat eine Folge geringer Löslichkeit des basischen Sulfats im Waschwasser sei oder das Eisen noch immer nicht vollständig ausgefällt werde, wurden 0.45 g E. V. und 0.15 g Mn-V. in $100\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ gelöst, 0.5 g $KClO_3$ in $25\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ und 0.2 g ZnO in $25\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ zugegeben, $\frac{3}{4}$ Minuten lang gekocht, filtriert, nicht gewaschen, Filtrat mit HCl eingedampft; der Abdampfückstand gab starke Fe''' -Reaktion, also blieb noch immer ein Teil Eisen in Lösung.

34. Dieselben Verhältnisse wie in Vers. 33, aber erst nach völligem Erkalten wurde filtriert und nicht nachgewaschen. Filtrat mit HCl eingedampft ergab deutliche Fe''' -Reaktion. Der basische Sulfatniederschlag wurde einigemal mit kaltem Wasser gewaschen, in ein Becherglas abgeklatscht, mit kaltem, destilliertem Wasser übergossen, 2 Stunden lang stehen gelassen, dann filtriert und das Filtrat mit HCl eingedampft; ergab keine Fe''' -Reaktion. Also ist der Niederschlag in kaltem Wasser unlöslich, doch wird nicht alles Eisen gefällt.

35. Doppelt verdünnte Lösung. 0.52 g E. V. und 0.15 g Mn-V. in 200 cm³ H₂O gelöst, 0.51 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O und 0.21 g ZnO in 50 cm³ H₂O zugegeben und ³/₄ Minuten gekocht. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen und Aufnehmen mit HCl-haltigem Wasser Fe^{'''}-Reaktion.

36. Umgekehrte Fällung. 0.5 g E. V. und 0.13 g Mn-V. in 100 cm³ H₂O gelöst und aus einem Tropftrichter in eine kochende Lösung von 0.5 g KClO₃ in 200 cm³ H₂O, worin 0.2 g ZnO verrührt worden waren unter stetem Umrühren eingetröpfelt (120 Tropfen pro 1 Minute). Filtrat eingedampft ergab starke Fe^{'''}-Reaktion. Der basische Sulfatniederschlag wurde mit Wasser etwas gewaschen, dann in ein Becherglas abgeklatscht, mit heißem Wasser übergossen und 2 Stunden lang auf dem Wasserbad stehen gelassen; das eingedampfte Filtrat gab keine Eisenreaktion. Die Fällung war noch immer unvollständig, der Niederschlag unlöslich in heißem Wasser.

37. Umgekehrte Fällung. 0.5 g E. V. und 0.13 g Mn-V. in 75 cm³ H₂O gelöst und aus einem Tropftrichter unter Umrühren in eine kochende Lösung von 0.5 g KClO₃ in 200 cm³ H₂O, in welche 0.3 g ZnO eingerührt waren, eingetröpfelt (45 Tropfen pro 1 Minute); Dauer 20 Minuten. Hierauf filtriert ohne zu waschen; das mit HCl eingedampfte Filtrat gab starke Fe^{'''}-Reaktion mit KCyS.

38. Umgekehrte Fällung. 0.5 g E. V. und 0.13 g Mn-V. in 50 cm³ H₂O gelöst und in eine mit 0.4 g ZnO versetzte kochende Lösung von 0.5 g KClO₃ in 200 cm³ H₂O eingetröpfelt (60 Tropfen pro 1 Minute) und noch einige Sekunden wallend gekocht; Dauer 8 Minuten. Filtrat eingedampft gab starke Fe^{'''}-Reaktion.

39. Wie Vers. 38 ausgeführt, aber nach dem Eintröpfeln noch 2 Minuten gekocht und über Nacht stehen gelassen. Die Flüssigkeit war dann farblos mit fein verteiltem ZnO. Herauspipettierte Proben gaben mit KCyS keine Reaktion; mit rotem Blutlaugensalz entstand die bräunliche Zinkfällung, welche durch HCl vollständig gelöst wurde, ohne daß ein blauer Niederschlag übrigblieb, also keine Fe^{'''}-Reaktion. Nun wurde filtriert und das mit HCl eingedampfte Filtrat gab deutliche Fe^{'''}-Reaktion. Wenn die Filtrate ohne HCl-Zusatz eingedampft werden, so scheidet sich ein bräunlicher Niederschlag aus, der, wie durch Eindampfen einer Lösung von 0.2 g Mn-V. und 0.75 g KClO₃ in 150 cm³ H₂O bewiesen wurde, von Mangan herrührt, da hierbei, nachdem die Lösung auf die Hälfte des Volumens konzentriert war, derselbe Niederschlag entstand.

Es mußte nun entschieden werden, ob das in Lösung bleibende Eisen als Oxyd- oder Oxydulsalz vorhanden ist, wozu jedoch die Filtrate untauglich sind, weil so verdünnt, daß die Reaktionen nicht mehr eintreten; während nach dem Konzentrieren wohl immer die Eisenoxydreaktion eintrat, aber nichts bewies, da sie ebensogut von Eisenoxydul, welches sich erst beim Eindampfen (mit KClO₃ und HCl!) oxydiert, herrühren konnte. Diese Frage wurde durch Versuch 41 eindeutig beantwortet, in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß bei Gegenwart von überschüssigem ZnO alles Eisenoxyd gefällt werden

müsse, daher kein Fe''' ins Filtrat gelangen könne. Vorher wurde noch die Wirkung stärkeren $KClO_3$ - und ZnO -Zusatzes beobachtet.

40. 0·5 g E. V. und 0·13 g $Mn-V.$ in $200\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ gelöst, hierauf eine Lösung von 0·7 g $KClO_3$ in $50\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ zugegeben, welcher 0·5 g ZnO zugesetzt worden waren, 2 Minuten gekocht, völlig erkalten gelassen und nach dem Filtrieren das Filtrat eingedampft; der Abdampfrückstand war schwach gelblich und gab nach dem Aufnehmen mit einigen Tropfen HCl -haltigen Wassers mit $KCyS$ eine deutliche, aber viel schwächere Fe'' -Reaktion als bei den vorhergegangenen Versuchen.

41. Bei den günstigsten quantitativen Bestimmungen des Eisengehaltes aus der basischen Sulfatfällung wurde zirka $0\cdot1\%$ Fe zu wenig erhalten (Vers. 27, $20\cdot21\%$ statt $20\cdot3\%$); 100 Teile Eisenvitriol gaben um 0·1 Teil Eisen zu wenig, welcher Teil in Lösung blieb; bei Anwendung von 0·5 g E. V. unter denselben Bedingungen wie jene, welche $0\cdot1\%$ Fe in Lösung hielten, wurde deutliche Fe''' -Reaktion im Abdampfrückstand des Filtrats erhalten, vor dem Eindampfen in einer Verdünnung von zirka 250 cm^3 aber keine Spur einer Reaktion wahrgenommen. $0\cdot1\%$ von 0·5 g entspricht einer Menge von $0\cdot0005\text{ g Fe}$, welche $0\cdot0018\text{ g Ferrisulfat } [Fe_2(SO_4)_3]$ äquivalent sind. Es wurden also $0\cdot0018\text{ g Ferrisulfat}$ in $250\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ gelöst und hier-von gaben sowohl kleine Proben wie auch die restliche Hauptmenge mit $KCyS$ deutliche Rotfärbung; daraus folgt, daß das bei der Fällung in Lösung gebliebene Eisen nur als Oxydul vorhanden sein kann, da es, wenn als Ferrisulfat gelöst, im Filtrat schon vor dem Eindampfen deutliche Fe''' -Reaktion gegeben hätte (z. B. bei Vers. 39), um so mehr in den Fällen, wo mehr als $0\cdot1\%$ Fe gelöst blieb.

42. Erhöhter $KClO_3$ -Zusatz. 0·52 g E. V. und 0·13 g $Mn-V.$ in $250\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ gelöst, eine mit 0·5 g ZnO versetzte Lösung von 0·9 g $KClO_3$ in $50\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ zugegeben, 2 Minuten gekocht, dann völlig erkalten gelassen; der Niederschlag hatte sich binnen wenigen Sekunden abgesetzt. Das eingedampfte Filtrat gab mit $KCyS$ eine so schwache Rotfärbung, daß die Flüssigkeit nach dem Verdünnen auf 100 cm^3 vollständig farblos erschien; die gelöste Eisenmenge konnte also nur mehr minimal sein (unter $0\cdot0002\text{ g Fe}$).

43. 0·5 g E. V. und 0·13 g $Mn-V.$ in $300\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ gelöst, eine mit 0·6 g ZnO versetzte Lösung von 1 g $KClO_3$ in $50\text{ cm}^3\text{ H}_2O$ zugegeben, erhitzt und 2 Minuten gekocht; der Niederschlag setzte sich sehr rasch ab und nach völligem Erkalten wurde filtriert, das Filtrat mit HCl eingedampft und auf Fe''' geprüft, wobei eine sehr schwache rötlichgelbe Färbung auftrat. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser dekantiert (was sehr gut gelingt, da er sich immer rasch absetzt), dann auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, in ein Becherglas abgeklatscht, mit heißem Wasser übergossen und 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt; nach dem Filtrieren wurde das Filtrat verdampft und auf Fe''' geprüft, wobei eine schwach rötlichgelbe Färbung eintrat; also ist der Niederschlag in heißem Wasser etwas löslich.

44. 0.5 g E. V. und 0.13 g Mn-V. in 300 cm³ H₂O gelöst, eine mit 0.6 g ZnO versetzte Lösung von 1.2 g KClO₃ in 50 cm³ zugegeben, erhitzt und 2 1/2 Minuten gekocht. Nach dem Absetzen und Erkalten über Nacht wurde das Filtrat mit HCl eingedampft und der erhaltene Rückstand gab mit KCyS nur mehr eine sehr schwach gelbliche Färbung. Ein Vergleichsversuch ergab, daß diese Menge Eisen ungefähr gleich der in 0.0001 g Ferrisulfat enthaltenen (also zirka 0.000028 g Fe) ist, da diese Menge in derselben Art geprüft den gleichen Farbtton gab. Der basische Sulfatniederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und in zwei Teile geteilt, wovon der eine nach 2 Stunden langem Stehen mit 200 cm³ H₂O, filtriert wurde und das Filtrat verdampft, worauf im Rückstand mit KCyS gar keine Reaktion erhalten wurde; der andere Teil wurde nach 2 Stunden langem Erhitzen mit 200 cm³ H₂O auf dem Wasserbad filtriert und der Rückstand des verdampften Filtrates gab mit KCyS schwach rötlichgelbliche Färbung. Also ist der Niederschlag in heißem Wasser etwas, in kaltem Wasser gar nicht löslich, weshalb mit kaltem Wasser gewaschen werden muß.

45. 1 g E. V. und 1 g Mn-V. in 500 cm³ H₂O gelöst, eine mit 1.3 g ZnO versetzte Lösung von 2.5 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O zugegeben, erhitzt und 3 Minuten gekocht; am nächsten Tag wurde filtriert und das eingedampfte Filtrat gab keine Spur einer Reaktion mit KCyS. Der Eisenniederschlag wurde mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Mn-Reaktion gewaschen, dann eine Probe des Niederschlages mit PbO₂ und HNO₃ auf Mn geprüft, wobei keine Spur Mn gefunden wurde. Also bleibt Mn auch bei der Fällung des Eisens vollständig in Lösung. Für 0.2 g Fe müssen 2.5 g KClO₃ und 1.3 g ZnO zugesetzt werden.

46. Maßanalytische Prüfung der Trennung.

1.0006 g E. V. (= 0.20312 g Fe) und 0.2662 g Mn-V. (= 0.06655 g Mn) in 500 cm³ H₂O gelöst, eine 1.3 g ZnO enthaltende Lösung von 2.5 g KClO₃ in 50 cm³ H₂O zugegeben, erhitzt und mit einem Uhrglas bedeckt, 3 Minuten wallend gekocht. Nach dem Absetzen und Erkalten filtriert, mit kaltem Wasser dekantiert und ausgewaschen bis zum Aufhören der Platindeckelprobe. Den Niederschlag auf dem Filter und die Reste im Becherglas im verd. HCl gelöst, abgedampft und mit Schwefelsäure bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe eingedampft, verdünnt, mit Zink reduziert und titriert (35.82 cm³); erhalten: 0.20292 g Fe . . . 20.28% Fe. Filtrat und Waschwasser mit HCl abgedampft, aufgenommen und nochmals mit HCl verdampft, dann mit Schwefelsäure bis zum Entweichen der Schwefelsäuredämpfe eingedampft, im Kolben mit Soda bis zum Ausfallen des Niederschlages versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und nach Volhard titriert (39.8 cm³); erhalten 0.06656 g Mn . . . 25.01% Mn.

47. Gewichtsanalytische Durchführung.

0.9985 g E. V. (= 0.2027 g Fe) und 0.9976 g Mn-V. (= 0.2494 g Mn) in 500 cm³ H₂O gelöst, 1.3 g ZnO und eine Lösung von 2.5 g KClO₃

in 50 cm^3 H_2O zugesetzt etc., wie bei Vers. 46. Niederschlag *A*, Filtrat *B*.

Niederschlag *A*, welcher alles Eisen sowie das überschüssige ZnO enthält, in HCl gelöst, verdampft, dann mit Schwefelsäure eingedampft, um das Zink in Sulfat zu überführen, da dann nach Weiß¹⁾ die Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff am besten gelingt, hierauf nach Verdünnung auf 300 cm^3 und Neutralisieren mit Ammoniak und Schwefelsäure aus schwach schwefelsaurer Lösung durch $\frac{3}{4}$ Stunden langes Einleiten eines starken Schwefelwasserstoffstromes in der Kälte das Zink gefällt, filtriert und das rein weiße, pulverige Zinksulfid mit ammoniumsulfathaltigem schwachen Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen; Filtrat samt Waschwasser nach H_2SO_4 -Zusatz eingedampft, mit H_2O aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und nachgewaschen, Filtrat in Porzellanschale mit HNO_3 oxydiert und Fe''' mit Ammoniak gefällt; erhalten 0.2892 g Fe_2O_3 . . . 0.20231 g Fe . . . 20.26% Fe .

Filtrat *B* samt Waschwasser, enthaltend Mangan und Zink, mit HCl verdampft, dann mit H_2SO_4 eingedampft und hierauf, wie bei obiger Trennung des Zn vom Fe , das Zn durch Fällung als ZnS vom Mangan getrennt; das Mn -haltige Filtrat unter HCl -Zusatz eingedampft, den Schwefel abfiltriert und im Filtrat nach Zusatz von Chlorammon das Mn durch Ammonkarbonat gefällt, durch ein Doppel-filter filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und als Mn_3O_4 gewogen; erhalten 0.3456 g Mn_3O_4 . . . 0.2490 g Mn . . . 24.96% Mn .

48. 0.9986 g E. V. (= 0.20272 g Fe) und 0.9985 g Mn -V. (= 0.24963 g Mn) wie bei Vers. 47 getrennt; der ZnO -haltige Eisen-niederschlag wurde in HCl gelöst und Fe von Zn mittelst der basischen Acetatmethode getrennt (das Filtrat vom basischen Eisenacetat war frei von Mn , also wurde bei der KClO_3 -Fällung kein Mn mitgerissen), das basische Acetat in HCl gelöst und Fe''' mit Ammoniak gefällt (das Filtrat hiervon war frei von Mn); da das erhaltene Resultat durch mitgerissenes Zink zu hoch ausfiel (0.2954 g Fe_2O_3), so wurde das geglühte Eisenoxyd in HCl gelöst, die Acetat- und Ammoniak-fällung wiederholt, worauf 0.2889 g Fe_2O_3 resultierten . . . 0.2021 g Fe . . . 20.24% Fe .

Das Mn - und Zn -haltige Filtrat vom basischen Eisensulfat wurde mit HCl zweimal verdampft, mit Wasser aufgenommen, Natriumacetat und einige Tropfen Essigsäure zugegeben und erhitzt (wobei die Flüssigkeit klar blieb, also keine merklichen Fe''' -Mengen vorhanden sein konnten), Mn durch Bromwasser gefällt, wenige Tropfen Alkohol zugegeben und erwärmt, bis der Bromgeruch verschwunden war, hierauf filtriert und mit heißem Wasser gewaschen; Filtrat und Waschwasser eingedampft, mit H_2O aufgenommen, mit essigsaurem Natrium und Essigsäure versetzt, das noch vorhandene Mn durch Bromwasser gefällt und den Niederschlag gewaschen; die beiden Niederschläge in verdünnter wasserstoffsuperoxydhaltiger Salzsäure gelöst, Mn durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd gefällt und als Mn_3O_4 gewogen. Da auch hier ein zu hohes Resultat erhalten worden war, so wurde

¹⁾ Hierüber Nissenson, „Die Untersuchungsmethoden des Zinks“.

das im Platintiegel geglühte Mn_2O_3 in verdünnter H_2O_2 -haltiger Salpetersäure gelöst, unter Salzsäurezusatz dreimal abgedampft, der Rückstand in $10\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ und 15 cm^3 Eisessig gelöst, in einen Tropftrichter gespült, um das Mn vom noch vorhandenen Zn nach Jannasch¹⁾ durch Eintröpfeln in ein kaltes Gemisch von 50 cm^3 konz. NH_3 , 50 cm^3 3%igem H_2O_2 und $50\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ zu trennen, die Fällung in der Porzellanschale, bedeckt mit Uhrglas, $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann filtriert; der Niederschlag wurde zunächst mit einer heißen Lösung von 30 g Ammonacetat in 70 g starkem Ammoniak, dann mit starkem, kochend heißen Ammoniak, hierauf mit heißem verdünnten Ammoniak und schließlich mit heißem Wasser bis zum Ausbleiben der Platindeckelprobe ausgewaschen, getrocknet, verascht und geglüht; erhalten: $0.3454\text{ g Mn}_2\text{O}_3 \dots 0.24886\text{ g Mn} \dots 24.92\% \text{ Mn}$.

49. Classen schreibt im ersten Band seiner „Ausgewählten Methoden“, pag. 468, über das Kesslersche Sulfatverfahren: „Es muß bemerkt werden, daß der Niederschlag von mehreren Autoren²⁾ als basisches Eisensulfat bezeichnet wird, obgleich sich diese Bezeichnung bei Kessler nicht findet. Der Niederschlag ist bis auf weitere Untersuchung, gerade so wie der beim Ammoniumkarbonatverfahren erhaltene, als basisches Eisenchlorid zu betrachten, wie dies aus Graham-Ottos Lehrbuch der anorg. Chemie (5. Aufl. von Michaelis) IV, 614 hervorgeht, wo von den Lösungen der basischen Eisenchloride hervorgehoben wird, daß dieselben auf Zusatz verschiedener Salzlösungen, u. a. von neutralen Alkalisalzen, gefällt werden.“

Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine verdünnte, zirka 0.25 g Fe enthaltende Eisenchloridlösung mit HCl angesäuert, mit Ammonkarbonat bis zum Eintritt der Trübung versetzt, hierauf eine Lösung von 0.5 g Natriumsulfat zugesetzt, nach dem Absetzen des ausgefallenen Niederschlages filtriert, dekantiert und mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der SO_4 - und Cl -Reaktion gewaschen. Eine Probe des Niederschlages wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat geprüft, wobei nicht die geringste Cl -Reaktion entstand; eine andere Probe in Salzsäure gelöst und mit Chlorbaryum geprüft, ergab starke $BaSO_4$ -Fällung; woraus hervorgeht, daß der nach dem Kesslerschen Verfahren erhaltene Niederschlag basisches Eisensulfat ist, das sich jedoch von dem nach dem $KClO_3$ -Verfahren erhaltenen dadurch unterscheidet, daß es großflockig ist und sich anfangs nur schwer auswaschen läßt.

Das Kaliumchloratverfahren zur Fällung des Eisens und Trennung vom Mangan läßt sich, wie der folgende Versuch 50 zeigte, bedeutend vereinfachen, was besonders für gewichtsanalytische Untersuchungen von Vorteil ist. Es läßt sich nämlich der ZnO -Zusatz, welcher bei gravimetrischer Untersuchung wegen der Komplikation der Trennungen lästig ist, dadurch völlig umgehen, daß man die Hauptmenge des Eisens durch alleinigen Zusatz von $KClO_3$ und Kochen fällt, und nun nach dem Kochen (nicht wie in Vers. 19 vorher), ohne vorher zu

¹⁾ Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse, pag. 43.

²⁾ Fresenius, Lunge, O. H.

filtrieren, etwas Natriumacetat zuzügt und nochmals kocht, wodurch auch der Rest ausgefällt wird. Und um Zink vollständig zu vermeiden, wäre es zu empfehlen, die Reduktion von als Oxyd vorhandenem Eisen durch Schwefelwasserstoff statt durch Zink vorzunehmen.

Da dieses Fällungsverfahren anfängliche Neutralität der Lösung voraussetzt, welche durch Neutralisieren saurer Lösungen mittels Alkalien oder Ammoniak nur sehr mühselig erreichbar ist, so wäre in solchen Fällen eine andere Modifikation empfehlenswerter, welche mit sehr geringen Zinkmengen auskommt; nämlich in die (durch Abstumpfen oder Abdampfen erhaltene) schwach saure Lösung ZnO einzutragen, bis ein kleiner Teil davon ungelöst bleibt, dann das $KClO_3$ zusetzen und kochen, dann Acetat zusetzen und nochmals aufkochen. Wahrscheinlich wird sich die Fällung und Trennung auch durch Kochen mit $KClO_3$ in sehr schwach schwefelsaurer Lösung und anschließendes Kochen nach Acetatzusatz bewerkstelligen lassen; es wurden zwar über diese beiden letzteren Modifikationen bisher noch keine Untersuchungen ausgeführt, doch ist es wahrscheinlich, daß ihre Durchführung auf keine prinzipiellen Schwierigkeiten stößt, da ihre gemeinsame Grundlage, wie folgender Versuch zeigte, eine vollständige Trennung des Eisens vom Mangan bei einmaliger Fällung erreichen läßt.

50. 0.5 g E. V. und 0.5 g Mn-V. in 250 cm³ H_2O gelöst, eine Lösung von 1.25 g $KClO_3$ in 25 cm³ H_2O zugegeben, erhitzt und 2 Minuten lang gekocht; hierauf eine Lösung von 1 g Natriumacetat in wenigen cm³ H_2O zugesetzt und noch 1 Minute lang gekocht. Nach dem rasch erfolgten Absetzen wurde die noch heiße Flüssigkeit filtriert, der anfangs kleinflockige, später körnige dunkelrotbraune Niederschlag anfangs mit kaltem, dann mit heißem Wasser ausgewaschen¹⁾, bis eine Probe des Waschwassers keine Mn-Reaktion mehr gab. Das Filtrat wie auch das kalte und heiße Waschwasser wurden jedes für sich aufgefangen und mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand des Filtrats gab mit $KCyS$ eine sehr schwache Rosafärbung, ebenso der des kalten Waschwassers, während der des heißen eine deutliche Rotfärbung ergab, woraus hervorgeht, daß auch dieser Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen werden muß; dies macht es wahrscheinlich, daß der durch Natriumacetat fallende Restniederschlag nicht basisches Acetat (welches in kaltem Wasser löslich), sondern auch basisches Sulfat ist. Der ausgewaschene Niederschlag gab bei der Prüfung mit PbO_2 und HNO_3 keine Spur Mn zu erkennen.

¹⁾ Zum Dekantieren mit kaltem Wasser eignet sich dieser Niederschlag nicht, doch geht das Auswaschen auf dem Filter sehr rasch vor sich, da er sich leicht aufwirbeln läßt, ohne die Poren zu verstopfen oder „durchzugehen“.

IV. Zusammenfassung der Resultate.

Nr. der Vers.	Angewendete Fe-Menge		Erhaltene Fe-Menge		Angewendete Mn-Menge		Erhaltene Mn-Menge	
	in ‰	in g	in ‰	in g	in ‰	in g	in ‰	in g
8	20·3	0·19054	19·27	0·18083	—	—	—	—
9	20·3	0·20493	18·83	0·19007	—	—	—	—
26	20·3	0·20915	20·23	0·20842	—	—	—	—
27	20·3	0·20885	20·21	0·2079	25·0	0·06665	25·22	0·06724
28	20·3	0·20921	20·06	0·20677	—	—	—	—
29	20·3	0·20903	19·97	0·20564	—	—	—	—
30	20·3	0·20893	19·93	0·20508	—	—	—	—
31	20·3	0·20907	20·10	0·20706	25·0	0·06660	25·18	0·067075
32	20·3	0·20907	20·08	0·20677	25·0	0·06660	25·05	0·066587
46	20·3	0·20312	20·23	0·20292	25·0	0·06655	25·01	0·06656
47	20·3	0·2027	20·26	0·20231	25·0	0·2494	24·96	0·2490
48	20·3	0·20272	20·24	0·2021	25·0	0·24963	24·92	0·24886

Aus den quantitativen Resultaten und denjenigen der qualitativen Untersuchungen ergibt sich, daß die Bedingungen, welche bei den drei letzten Trennungen (46, 47, 48) vorhanden waren, die günstigsten sind; daß heißt soll die Trennung mit $KClO_3$ und ZnO durchgeführt werden, so muß eine schwefelsaure, später neutrale Lösung von Ferro- und Mangansulfat vorliegen, und auf 0·2 g Fe mindestens 2·5 g $KClO_3$ und 1·3 g ZnO zugegeben werden, bei einer Verdünnung von 500 cm^3 . Die Durchführung auf gewichtsanalytischem Wege ist nicht empfehlenswert, da sie infolge der Trennung des Eisens und des Mangans vom Zink längere Zeit in Anspruch nimmt, wohl aber die maßanalytische Ausführung, da unter obigen Verhältnissen die Trennung glatt verläuft und nicht lange dauert. Das Auswaschen des basischen Eisensulfats muß mit kaltem Wasser vorgenommen werden und dauert trotzdem nicht so lange wie zum Beispiel das des basischen Acetats, da das auf diese Art erhaltene basische Sulfat sich leicht dekantieren und ohne schleimig zu werden oder kolloidal durchs Filter zu gehen auswaschen läßt. Bezüglich der gewichtsanalytischen Vereinfachungen verweise ich auf Versuch 50 und die demselben vorangehenden Bemerkungen¹⁾. Angezeigt ist dieses Verfahren besonders beim Vorliegen der Sulfate, da in solchem Fall die meisten anderen Verfahren, abgesehen von dem nicht näher studierten mit $NaHCO_3$, versagen. Muß das Eisen erst reduziert werden, so macht es nichts wenn die Reduktion nicht vollständig ist, denn das noch vorhandene Eisenoxyd wird bei Verwendung von ZnO mitgefällt.

Bezüglich der Zusammensetzung der basischen Ferrisulfate zeigt sich aus den ersten Versuchen, daß je konzentrierter die Lösung, je weniger $KClO_3$ zugesetzt und je kürzer gekocht wird, die entstandene

¹⁾ Sehr vorteilhaft wäre es, wenn sich das ZnO durch Kalzium- oder Kadmiumoxyd oder -Karbonat ersetzen ließe, worüber noch keine Untersuchungen angestellt wurden.

Fällung um so unvollständiger ist und um so mehr Neigung hat, durchs Filter zu gehen. Daraus sowie aus der verschiedenen Farbe der unter verschiedenen Fällungsbedingungen durch Kochen mit $KClO_3$ allein erhaltenen Niederschläge, aus den verschiedenen Ergebnissen des Versuchs 36 einerseits und der Versuche 43, 44, 50 anderseits, welche ersterer die Unlöslichkeit des dort erhaltenen Niederschlages in heißem Wasser erwies, die letzteren aber teilweise Löslichkeit der erhaltenen Fällungen in heißem Wasser zeigten, geht hervor, daß die unter verschiedenen Fällungsbedingungen entstandenen Niederschläge verschiedene Zusammensetzung haben, respektive verschiedene Gemenge sein dürften, daß also die Fällung des Eisens aus Ferrosulfatlösungen durch $KClO_3$ nicht immer einen gleichartig und zugleich einheitlich zusammengesetzten Niederschlag ergibt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt](#)

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [063](#)

Autor(en)/Author(s): Hackl Oskar

Artikel/Article: [Eine neue Methode zur Trennung des Eisens vom Mangan. 151-170](#)