Es wurde festgestellt, dass die Permanganatlösung folgenden Eisenmengen entspricht, wenn titriert wurde auf:

I. Oxalsäure . . .	0,00639 g Fe	} Als Mittel von mehreren Bestimmungen.
Ferrisulfat . . .	0,00639 g Fe	
II. Oxalsäure . . .	0,005554 g Fe	
Kaliumtetraoxalat .	0,005560 g Fe	
Ferrisulfat . . .	0,005557 g Fe	

Da die erhaltenen Resultate unter einander gut übereinstimmen, ist das Eisenoxysulfat zur Titerbestimmung der Kaliumpermanganatlösungen als vollkommen geeignet anzusehen.

Chemisches Laboratorium d. k. k. böhm. techn. Hochschule zu Prag.

Zum „allgemeinen Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff“.

Von

E. Ebler.

Ich beschrieb vor einiger Zeit¹⁾ für die häufiger vorkommenden Metalle einen qualitativen Trennungsgang, der insbesondere für die praktische Mineralanalyse bestimmt, Sulfidfällungen zur Gruppentrennung ganz vermeidend, mit Hydroxydfällungen bei Gegenwart von Hydrazin, Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Das völlige Aufgeben der Sulfidfällungen als Gruppentrennungsprinzip hatte naturgemäß zur Folge, dass sich bei dem neuen Verfahren die Metalle in ganz anderer Weise zu analytischen Gruppen zusammensetzen als bei den Sulfidmethoden. Dieser Umstand hat jedoch meines Erachtens keinerlei Nachteil, denn man vermeidet dabei alle Ungenauigkeiten, die jeder Sulfidfällung, zumal aus saurer Lösung²⁾ anhaften, und alle Unbequemlichkeiten, die mit der Handhabung des Schwefelwasserstoffs, insbesondere im Unterrichtslaboratorium, verbunden sind.

Einzelne Teile des neuen Verfahrens liessen sich, in geeigneter Weise verändert, mit grossem Vorteil als genaue und rasch zum Ziele führende Trennungsmethoden innerhalb der Gruppen des alten Schwefel-

¹⁾ E. Ebler, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48**, 61—85 (1905).

²⁾ Ebler, loc. cit. S. 61; vergl. L. Bruner und I. Zawadzki, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **65**, 136 (1910) und **67**, 454 (1910); vergl. auch Bruni und Padoa, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **14**, II, 525.

wasserstoffverfahrens verwenden. So ist seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium zur Trennung der Schwefelammoniumgruppe das »Wasserstoffsuperoxyd-Verfahren«¹⁾ im Gebrauche, das sich auch besonders bei der Analyse radioaktiver Stoffe zur Abscheidung des Urans und Tors und zur Vorbereitung für die Trennung der seltenen Erden bewährt hat.

Ein Trennungsgang innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe unter Verwendung von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen²⁾ bietet wegen Umgehung der sonst üblichen Schwefelammonium-Auskochung zur Extraktion der Sulfide des Zinns, Arsens und Antimons, allerdings nur bei nicht gleichzeitigem Vorhandensein von Platin und Quecksilber, wie N. Tarugi³⁾ später festgestellt hat, mancherlei Vorteile.

Im Jahre 1908 beschrieb Gg. Vortmann⁴⁾ seinen »Allgemeinen Gang der qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas«, bei welchem Verfahren es sich im Wesentlichen um einen Ersatz des Schwefelwasserstoffgases durch Schwefelnatriumlösungen handelt. Dadurch sind, ähnlich wie bei den älteren Verfahren von I. Klein⁵⁾, R. Schiff und N. Tarugi⁶⁾, M. Vogtherr⁷⁾, A. Rawitsch⁸⁾ u. a. m. die mit der Verwendung des gasförmigen Schwefelwasserstoffs verbundenen äusserlichen Unannehmlichkeiten vermieden, aber das auf Sulfidfällungen beruhende Trennungsprinzip und alle damit verbundenen Mängel⁹⁾ sind erhalten geblieben.

Eine eingehende Würdigung aller auf diesem Gebiete gemachten Versuche findet man in dem Buche von Ed. Donath: »Über den Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen chemischen Analyse«.¹⁰⁾

1) E. Ebler, diese Zeitschrift **47**, 555 (1908).

2) E. Knoevenagel und E. Ebler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 3067 (1902).

3) Gazz. chim. Ital. (1.) **26**, 425 (1896) und (2.) **33**, 171 (1903).

4) Als Buch bei Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1908.

5) Repert. d. anal. Chemie **7**, 629; Chem. Zentralblatt 1887, S. 1469.; vergl. auch diese Zeitschrift **28**, 90.

6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 3437 (1894); diese Zeitschrift **34**, 456.

7) Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. **8**, 228 (1898); diese Zeitschrift **39**, 44

8) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **30**, 761. Chem. Zentralblatt 1899, I, S. 376.

9) Ebler, Zeitschrift f. anorg. Chemie **48**, 61 (1905); vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 3055 (1902).

10) Leipzig 1909, Verlag von S. Hirzel; vergl. diese Zeitschrift **49**, 117.

Seit der ersten Veröffentlichung des Trennungsganges haben sich eine Anzahl Verbesserungen als zweckmäfsig erwiesen, bei deren Anwendung der beschriebene Trennungsgang in sehr kurzer Zeit und unter ausschliesslicher Verwendung quantitativ verlaufender, sauberer Reaktionen qualitative Metallanalysen auszuführen gestattet. Auf den Vorteil, der darin liegt, dass man durch die Verwendung von Hydroxylamin, Hydrazin und Wasserstoffsuperoxyd keine fixen Substanzen in die Analysen hineinbringt, ist schon früher hingewiesen worden.¹⁾

Unter steter Bezugnahme auf meine frühere Veröffentlichung¹⁾ will ich hier kurz diejenigen Abänderungen aufzählen, die sich als besonders zweckmäfsig erwiesen haben:

1. Die Auffindung und Abscheidung des Arsens.

Das Arsen verursachte bei dem Trennungsgang insofern eine Störung, als die Arsensäure in ammoniakalischer Lösung mit den Schwermetallen, den Erdalkalien und namentlich mit dem Magnesium unter Bildung in Ammoniak unlöslicher Arseniate zusammentritt. Ich hatte deshalb früher vorgeschlagen, das Arsen nach Entfernung des Silbers und der Phosphorsäure entweder nach der von Friedheim und Michaelis²⁾ modifizierten E. Fischer'schen³⁾ Methode im Chlorwasserstoffstrom abzudestillieren, oder mit Hydrazin unter Zusatz kleiner Mengen von Jodwasserstoffsäure zu arseniger Säure zu reduzieren, um dann sogleich die weitere Gruppenfällung mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid vorzunehmen. Eine weitere, durch die gleichzeitige Gegenwart von Arsen und Wismut verursachte Störung beruhte auf der Schwerlöslichkeit des Wismutarseniats in Salpetersäure.

Man kommt nun am besten und raschesten zum Ziele, wenn man vor jeder anderen Operation zunächst das Arsen aus der Analysesubstanz abdestilliert. Mit ganz besonderem Vorteil lässt sich die jüngst von P. Jannasch und T. Seidel⁴⁾ für quantitative Zwecke be-

¹⁾ E. Ebler, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48**, 61—85 (1905). Es ist auch der Umstand zu erwähnen, dass in den letzten Jahren die Preise für Wasserstoffsuperoxyd, Hydroxylaminsalze und seit F. Raschig's Hydrazinsynthese [Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 4586 (1907)] besonders für Hydrazinsalze geringere geworden sind.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **28**, 1414 (1895); diese Zeitschrift **34**, 528.

³⁾ Diese Zeitschrift **21**, 266 (1882).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **43**, 1218 (1910).

schriebene vereinfachte Destillation mit konzentrierter Salzsäure und Hydrazinsalz bei Gegenwart eines Bromides verwenden. Man destilliert unter Zusatz etwa der doppelten Menge Hydrazinbromides¹⁾ die Analysesubstanz so lange mit konzentrierter Salzsäure, bis kein Arsen mehr übergeht, wovon man sich zweckmäfsig durch eine Reaktion mit Schwefelwasserstoff oder durch Bettendorff's Probe überzeugt. In derselben Weise, oder durch Versetzen mit Magnesiamixtur nach dem Eindampfen mit Salpetersäure, weist man das Arsen in den Destillaten nach.

2. Komplexe Cyanverbindungen.

In der Mehrzahl der analytischen Lehrbücher wird empfohlen, komplexe Cyanverbindungen durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure zu zerstören. Dies ist nicht ratsam; denn ganz abgesehen davon, dass das Abrauchen mit Schwefelsäure eine lästige Operation ist, gehen dabei Quecksilber-, Zinn-, Antimon-, und Arsenhalogenide durch Verflüchtigung verloren, dann bilden sich unter dem kondensierenden Einfluss der siedenden Schwefelsäure in Säure unlösliche Chromite des Eisens und des Zinks vom Typus des Chromeisensteins, die wieder einer besonderen Aufschliessung mit Alkali bedürfen, ferner wird Porzellan und Glas von siedender Schwefelsäure so stark angegriffen, dass man in Quarz oder Platingefässen arbeiten muss, und schliesslich bietet sich auch wieder Gelegenheit zur Bildung schwer löslicher Sulfate. Zur Entfernung komplexer Cyanverbindungen benutzt man deshalb zweckmäfsiger konzentriertes Königswasser²⁾ (gleiche Raumteile rauchender Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure), womit man die Substanz etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss kocht. In unserem Falle hätte man den im Kolben verbliebenen Rückstand der Arsendestillation in

1) An Stelle von Hydrazinbromid kann man ein äquivalentes Gemisch von Hydrazinchlorid oder -sulfat und Kaliumbromid verwenden. Hydrazinbromid hat den Vorteil, dass man nichts Fixes in die Analysen bringt und keine Gelegenheit zur Bildung schwer löslicher Sulfate schafft. Diese Entfernung des Arsens ist übrigens zur Vereinfachung der Analyse auch beim gewöhnlichen Schwefelwasserstoffverfahren sehr zu empfehlen, denn man findet das Arsen viel sicherer, beugt einer eventuellen Verwechslung der Arsen- und Phosphorsäure vor und hat viel weniger lange Schwefelwasserstoff einzuleiten, als es beim etwaigen Vorhandensein von Arsen nötig ist.

2) E. Ebler, Zeitschrift f. anorgan. Chemie 48, 69 (1905).

dieser Weise zu behandeln.¹⁾ Zwar kann ein bleibender Rückstand noch Cyan enthalten; aber in der Lösung werden die komplexen Cyanide vollständig zerstört, und die Lösung ist sicher cyanfrei. Die eventuell noch im Rückstand verbliebenen Cyanverbindungen werden dann später gemeinsam mit den unlöslichen (geglühten) Oxyden durch eine Alkalibisulfatschmelze aufgeschlossen; und zwar dann ohne Gefahr der Verflüchtigung von Halogeniden oder der Bildung unlöslicher Chromite, weil Quecksilber, Arsen, Zinn, Antimon und Chrom, wenn letztere nicht schon ursprünglich in einer unlöslichen Form (Zinnstein, Chromeisenstein u. ä.) vorhanden waren, mit Königswasser in Lösung gehen. Nach dieser intensiven Behandlung mit konzentriertem Königswasser ist eine der beiden Säuren durch Kochen mit einem Überschusse der anderen zu entfernen.²⁾

Für den »Trennungsgang ohne Schwefelwasserstoff« wird die Salzsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure

1) Da konzentrierte und besonders rauchende Salpetersäure auf Hydrazinsalze — offenbar unter intermediärer Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure — äusserst stürmisch einwirkt, vermische man den (noch Hydrazinsalz enthaltenden) Destillationsrückstand vorsichtig mit dem Königswasser. — Zweckmäßig zerstört man vorher das Hydrazin durch etwas Brom.

2) Bei Anwendung des alten Schwefelwasserstoff-Verfahrens wird man die Salpetersäure durch Kochen mit einem Überschusse von konzentrierter Salzsäure entfernen. Es darf jedoch nicht, wie dies in vielen Lehrbüchern der analytischen Chemie angegeben ist, nun mit Salzsäure „bis fast zur Trockene“ gedampft werden, denn dadurch würde man wiederum flüchtige Halogenide vertreiben; sondern man kocht am besten bei aufgesetztem Luftkühlrohr mit Salzsäure gerade so lange, als noch Chlor entweicht. (Man prüft dies am besten durch die bleichende Wirkung der aus dem Kühler entweichenden Dämpfe auf Lackmuspapierstreifen). Dieses Verkochen der Salpetersäure mit Salzsäure dauert nun meistens so lange, dass sich die hinterbleibende Salzsäure auf den ungefähren Gehalt von etwa 20% HCl einstellt. Verdünnt man also mit Wasser auf das doppelte Volumen, so erhält man gerade die günstigste Konzentration zum Abfiltrieren des „unlöslichen Rückstandes“ und beim weiteren Verdünnen des Filtrates von diesem auf das drei- bis vierfache Volumen, erhält man, ohne Rücksicht auf einen etwa entstehenden Niederschlag basischer Salze, die geeignete, 2 bis 3% freie Salzsäure enthaltende Lösung zum Einleiten von Schwefelwasserstoff.

völlig entfernt.¹⁾ Der zuletzt erhaltene Rückstand wird mit heisser, verdünnter Salpetersäure aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Der abfiltrierte Rückstand wird, wie weiter unten²⁾ beschrieben, und die salpetersaure Lösung, wie früher³⁾ ausführlich beschrieben, behandelt.

3. Uran und die Erdalkalien.

Fällt man das in der früheren Abhandlung⁴⁾ mit F_9 bezeichnete Filtrat vom Cuprorhodanid, noch enthaltend Mangan, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt, Uran in Form komplexer Ammoniak-, beziehungsweise Hydrazin- und Hydroxylaminverbindungen und Magnesium, Kalzium, Strontium, Baryum⁵⁾, Kalium und Natrium, in der früher beschriebenen Weise mit Ammoniak und Schwefelammonium, aber stets unter Zusatz eines Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes, so gewinnt man neben der grösseren Genauigkeit, dass nun durch die Kohlensäure der Luft keine Erdalkalikarbonate mitgefällt werden⁶⁾, den weiteren Vorteil, dass das Uran als komplexe Hydroxylamin-Ammoniakverbindung der Uransäure

1) Das Abrauchen mit Salpetersäure hat in erster Linie den Zweck, das Zinn und Antimon vollständig in den Rückstand zu bringen [vergl. hierzu die Anmerkung auf S. 69 der früheren Abhandlung in Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48** (1905)]. — Auch bei Anwendung des alten Schwefelwasserstoffverfahrens ist es sehr zu empfehlen, das Zinn und Antimon auf die soeben beschriebene Weise ganz in den Rückstand zu bringen. Die völlige Erreichung dieses Zweckes ist zwar sehr zeitraubend, weil man sehr oft abrauchen muss, gewährt aber, wenn man, wie oben beschrieben, das Arsen vorher verflüchtigt hat, den Vorteil, dass man dann in der vom Rückstand abfiltrierten Lösung Zinn, Arsen und Antimon überhaupt nicht mehr zu berücksichtigen und damit eine der lästigsten und ungenauesten Operationen im alten Trennungsgange (Extraktion der Sulfide des Zinns, Arsens und Antimons mit Schwefelammonium aus den übrigen Sulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe) ganz vermeiden hat. Ohne das Arsen vorher verflüchtigt zu haben, ist diese Modifikation des Analysenganges, schon abgesehen davon, dass sie dann keine Ersparnis bedeutet, nicht zu empfehlen, denn es kann sich dann arsensaures Wismut bilden, das in Salpetersäure sehr schwer löslich ist und die weitere Behandlung des Rückstandes erschwert.

2) Siehe die folgende Abhandlung.

3) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48**, 61—85 (1905).

4) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48**, 81 (1905).

5) Es ist bisweilen von Vorteil, durch Zugabe von Schwefelsäure beim Auflösungsprozess (Verwendung von Hydrazinsulfat bei der Arsendestillation) dafür zu sorgen, dass das gesamte Baryum in den Rückstand gelangt.

6) E. Ebler, diese Zeitschrift **47**, 667 (1908).

in Lösung geht¹⁾ und sich dort als einziges Schwermetall bei den Erdalkalien und Alkalien befindet, von denen es sich, wie ich an anderer Stelle gezeigt habe¹⁾, leicht trennen lässt.

Für die weitere Trennung der Erdalkalien empfiehlt es sich, die früher beschriebene²⁾ Schnelltrennung mit konzentrierter Salzsäure zu verwenden, jedoch zum Abfiltrieren des Baryumchlorids aus der konzentrierten salzsauren Lösung eine Schnell-Filtriervorrichtung aus Asbest (Gooch-Tiegel oder Asbest-Filtrierröhrchen) zu verwenden, an Stelle der früher empfohlenen gehärteten Filter. Das Gelingen der Baryum-Strontium-Trennung vermittelt konzentrierter Salzsäure hängt von dem sofortigen schnellen Abfiltrieren des Baryumchlorids ab, und gerade in diesem Punkte liessen gehärtete Filter bisweilen im Stich.

4. Die Alkalimetalle.

Es ist sehr empfehlenswert, die Alkalimetalle auch bei diesem Trennungsgang ohne Schwefelwasserstoff in einer besonderen Substanzprobe zu bestimmen, entweder, wie früher schon empfohlen, durch Schmelzen oder Auskochen mit Baryt³⁾ im Nickelgefäß, oder nach dem Verfahren von J. Lawrence Smith⁴⁾ durch Glühen mit Chlorammonium und Kalziumkarbonat, welches Verfahren besonders für Silikate ausgearbeitet ist.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Diese Zeitschrift **47**, 676 (1908).

²⁾ E. Ebler, diese Zeitschrift **48**, 175 (1909).

³⁾ Gg. Vortmann, Allgemeiner Gang der qualitativen Analyse, Wien, 1908, S. 21; Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers, 2. Auflage 1909, S. 128.

⁴⁾ Amer. Journal of Science (2) **50**, 269 (1871); Amer. Chemist **1**, (1871); Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 82 (1871); diese Zeitschrift **11**, 85; siehe auch bei W. F. Hillebrand, Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine Leipzig 1910, S. 182.