Pipetten-Steigrohr C einsetzt, und bläst nun durch E Luft in die Pipette ein, aus welcher sodann die Flüssigkeit herausspritzt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Über die Bestimmung des Thoriums im Monazitsand ist von V. Borelli¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht worden, die von O. Hauser und F. Wirth²⁾ besprochen wird. Nach der von Borelli gegebenen Vorschrift, die in fast allen wesentlichen Punkten mit der bekannten abgekürzten Methode von E. Benz³⁾ übereinstimmt, soll man die Lösung der Monaziterden vorsichtig mit Ammoniak grösstenteils neutralisieren, dann kochend heiss mit festem Ammoniumoxalat behandeln, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und schliesslich noch etwa 5 g von diesem Reagens zugeben. Nach Umwandlung der Oxalate in Nitrate wird die Trennung des Thoriums von den übrigen seltenen Erden mit Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen.

Aus den Versuchen von Hauser und Wirth über das Verhalten des Thoriumoxalats bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säure und Ammoniumoxalat geht hervor, dass man bei dem angegebenen Verfahren die grössten Fehler begehen kann. Je nach der ungesättigt gebliebenen Säure und der Menge des zugesetzten Ammoniumoxalats wird von dem vorhandenen Thorium ein mehr oder weniger grosser Teil wieder in Lösung gehen. Es wäre sogar möglich, durch einen grossen Überschuss von Ammoniumoxalat alles Thorium in Lösung zu bringen, und man würde dann beim Ansäuern des Filtrats die Thorerde erhalten. Eine solche Trennung der Thorerde von den dreiwertigen Erden ist jedoch nicht sehr scharf und auch von Borelli nicht beabsichtigt. Die obigen Schwierigkeiten fallen weg, wenn man nicht mit Ammoniumoxalat sondern mit freier Oxalsäure fällt. Nur muss die Fällung in der Kälte geschehen, da sonst merkliche Mengen von Phosphaten mitfallen, die bei den weiteren Trennungsoperationen sehr lästig sind.

Auch die Trennung der Thorerde von den Ceriterden mittels Wasserstoffsuperoxyds ist zu beanstanden, da die Thorerde selbst durch zwei-

¹⁾ Annuario Soc. chim. Mil. 1908, S. 112.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 22, 484.

³⁾ Diese Zeitschrift 42, 445 (1903).

malige Fällung nicht vollkommen von Cer und Lanthan befreit werden kann. Eine völlig sichere Scheidung der Thorerde von den dreiwertigen Erden lässt sich nur durch Kochen ihrer Lösungen mit Thiosulfat erreichen. Nach diesem, schon von E. Hintz und H. Weber¹⁾ empfohlenen Verfahren erhält man durch zweimalige Fällung vollkommen reine Thorerde.

Zur Wiederauflösung, beziehungsweise zur Zerstörung der Oxalate hat Borelli verschiedene Vorschläge gemacht, die jedoch nach Hauser und Wirth keine Empfehlung verdienen. Letztere schlagen dagegen vor, die Oxalsäure durch Erhitzen mit starker Salpetersäure bei Gegenwart einiger Tropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung zu zerstören. Das Manganion wirkt hierbei als ein ausgezeichneter Sauerstoffüberträger, so dass sich eine restlose Oxydation der Oxalsäure schon in wenigen Minuten erreichen lässt.

Bei der Analyse eines Monazitsandes verwenden die Verfasser 15 bis 20 g und behandeln die ziemlich fein gepulverte Probe mehrere Stunden mit kochender, konzentrierter Schwefelsäure. Nach Beendigung des Aufschlusses raucht man am besten den grössten Teil der überschüssigen Schwefelsäure ab und nimmt die erkaltete Masse mit etwa 1000 *ccm* 4 bis 5-prozentiger Salzsäure auf. Die filtrierte, eventuell von Blei befreite Lösung fällt man in der Kälte mit einem Überschuss von Oxalsäure, rührt kurze Zeit um, lässt dann vollkommen absitzen und filtriert. Die, wie oben beschrieben, oder durch Glühen und Aufnehmen mit Salzsäure wieder in Lösung gebrachten Oxalate werden dann nach der Vorschrift von Hintz und Weber mit Thiosulfat weiter behandelt und diese Trennung wird noch einmal wiederholt.

Über die Fällung des Kobalts mit Kaliumnitrit hat L. L. de Koninck²⁾ Mitteilungen gemacht. Nach den Angaben, die sich in den analytischen Lehrbüchern finden, ist die Trennung des Kobalts vom Nickel nach dem bekannten Verfahren von Fischer in der Weise auszuführen, dass man die ziemlich konzentrierte Lösung der Salze beider Metalle mit Kalilauge alkalisch macht und mit einem geringen Überschuss von Essigsäure versetzt. Zu der klaren Flüssigkeit gibt man sodann eine konzentrierte, schwach essigsaure Lösung von Kaliumnitrit. de Koninck hat beobachtet, dass die Fällung unter diesen Bedingungen

¹⁾ Diese Zeitschrift **36**, 678 (1897).

²⁾ Bull. de la Soc.-chim. de Belgique **23**, 11 und 200; vom Verfasser eingesandt.