Über die Trennung der Metalle der Schwefelammonium-Gruppe.

Von

E. Ebler.

Die im Gange der qualitativen Analyse übliche Ausfällung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe durch Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung bei gelinder Wärme leidet an dem Übelstande, dass infolge Anziehung von Kohlensäure aus der Luft seitens der ammoniakalischen Lösung gleichzeitig anwesende Erdalkalimetalle, insbesondere Baryum, in geringer Menge mit den Metallen der Eisengruppe ausfallen. Bei schleimigen und infolgedessen langsam filtrierenden Schwefelammoniumniederschlägen macht sich dieser Umstand besonders störend geltend.

Die Methoden, bei denen vor der eigentlichen Schwefelammoniumfällung zunächst durch Ammoniak allein die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom ausgefällt werden, bergen in sich ausserdem noch durch den Umstand einen Fehler, dass aus ammoniakalischen Lösungen von Manganosalzen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs allmählich Manganihydroxyd, beziehungsweise Mangansuperoxydhydrat, ausfällt; durch diesen Umstand gelangt ein Teil des Mangans während des Filtrierens zum Eisen, Aluminium und Chrom.

Was nun die Trennungen innerhalb der Schwefelammoniumgruppe anbelangt, so ist die älteste und eingebürgertste Methode die, nach welcher der Schwefelammoniumniederschlag mit kalter, normaler Salzsäure

behandelt wird, wobei Kobalt- und Nickelsulfid ungelöst zurückbleiben, während die anderen Metalle als Chloride in Lösung gehen. Diese Methode ist indessen nur eine Anreicherungsverfahren und keine scharfe Trennung, weil die Erfahrung lehrt, dass immer etwas Nickel und Kobalt in Lösung geht, während geringe Mengen der übrigen Metalle beim Nickel- und Kobaltsulfid zurückbleiben.

Was die Trennungen der übrigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe anbetrifft, so sind die erprobten quantitativen Methoden, wie das Azetat-, das Formiat- und das Succinatverfahren, für rasch auszuführende qualitative Analysen, zumal für Anfänger, zeitraubend und umständlich und führen nur bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, wie Konzentration, Aziditätsgrad u. a. m., zu einer wirklich genauen Trennung.

Die Methoden, welche das Eisen und Mangan einerseits vom Aluminium, Chrom und Zink andererseits durch einen Überschuss von Natronlauge ohne Zusatz eines Oxydationsmittels trennen, leiden an der Ungenauigkeit, dass Alkalichromitlösungen, selbst bei einem grossen Überschuss von Alkali, in der Siedehitze unter Abscheidung eines Teils des Chromhydroxyds hydrolytisch gespalten werden, und dass Zinkat- und Chromitlösungen unter Bildung eines in Alkali schwer löslichen Zinkchromits reagieren können. Es wird aus diesem Grunde vielfach vorgeschrieben, die Chromitlösung in alkalischer Lösung mit Brom zu oxydieren; bei Gegenwart von Mangan entsteht jedoch nicht ausschliesslich Mangansuperoxydhydrat, sondern es wird erfahrungsgemäss ein Teil des Mangans durch das Hypobromit zu Permanganat oxydiert, welches letzteres alsdann in's Filtrat zum Aluminium, Chrom und Zink kommt.

Bei der Mehrzahl der in der analytischen Praxis und im Unterricht üblichen Methoden wird das Chrom vom Zink durch Ausfällen des ersteren als Baryumchromat in essigsaurer Lösung getrennt. Dieser Baryumchromatniederschlag ist feinpulvrig und schlecht filtrierbar und ausserdem stets mit wechselnden Mengen Baryumsulfats vermischt, dessen Anwesenheit die Beurteilung der Menge des vorhandenen Chroms und bei künstlicher Beleuchtung sogar bisweilen die Beurteilung der An- oder Abwesenheit von Chrom äusserst erschwert.

Ich beschreibe im Nachfolgenden eine Methode, welche auf jeden Fall frei von den oben erwähnten Mängeln ist, dabei rascher als die

übrigen Methoden zum Ziele führt und sich seit einer Reihe von Jahren¹⁾ im hiesigen Universitäts-Laboratorium durchaus bewährt hat.

Vergl. hierzu das Schema auf S. 669. Tabelle.

Das von Phosphorsäure, Flusssäure, Borsäure, komplexen Cyaniden und störenden organischen Substanzen in der üblichen Weise befreite Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe wird nach bekannter Art in warmer, schwach ammoniakalischer Lösung durch einen gerade genügenden Überschuss von Schwefelammonium — jedoch unter Zusatz von 1 bis 2 g Hydrazin- oder Hydroxylaminchlorid — gefällt. Der Zusatz dieser Chloride hat den Zweck, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Erdalkalien unter dem Einfluss der Luftkohensäure erfolgende teilweise Fällung von Erdalkalikarbonaten aus der ammoniakalischen Lösung zu verhindern. Durch einen einfachen Versuch kann man sich leicht überzeugen, dass schwach ammoniakalische Lösungen von Hydroxylamin- oder Hydrazinchlorid beträchtliche Mengen frisch gefällter Erdalkalikarbonate aufzulösen vermögen.²⁾ Selbstverständlich muss man dann später vor der eigentlichen Fällung der Erdalkalikarbonate das zugesetzte Hydroxylamin- oder Hydrazinsalz durch Abrauchen mit rauchender Salpetersäure oder durch Glühen wieder zerstören; dieser Abrauch- oder Glühprozess sollte eigentlich bei jeder Analyse auch ohne vorherigen Zusatz eines Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes zur Entfernung des grössten Teiles der Ammoniumsalze vorgenommen werden, denn die im Verlaufe der analytischen Operationen eingebrachten Ammonsalzmengen sind viel

1) Zuerst beschrieben unter der Bezeichnung „Wasserstoffsuperoxydtrennung“ in: Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers, Leipzig 1901, S. 218. Die Tatsache, dass die Methode ohne Quellenangabe in andere Lehr- und Übungsbücher der analytischen Chemie übergegangen ist, veranlasst mich zu der vorliegenden Veröffentlichung, welche gleichzeitig einige seit der ersten Ausarbeitung gemachte Erfahrungen in Form von Verbesserungen berücksichtigt. Zum Teil ist die Trennungsmethode auch enthalten in „Allgemeiner Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff“ von E. Ebler, Zeitschrift f. anorgan. Chemie 48, 61—85 (1905).

2) Die Frage, ob man sich bei dieser Löslichkeitsbeeinflussung die schon in wässriger Lösung vor sich gehende Bildung leicht löslicher Erdalkalisalze einer Hydrazin- oder einer Oximidokarbonsäure vorzustellen hat, oder ob sich diese Löslichkeitsbeeinflussung ohne Zuhilfenahme strukturehemischer Vorstellungen rein physikalisch erklären lässt, lasse ich vorläufig offen. Zu ihrer Entscheidung sind weitere Experimente notwendig.

grössere, als zur Verhinderung der Magnesiumfällung notwendig sind, und halten bei der Erdalkalikarbonatfällung nicht unbeträchtliche Mengen von Kalziumkarbonat in Lösung.¹⁾

Der die Sulfide von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink und die Hydroxyde des Aluminiums und Chroms enthaltende, gut ausgewaschene Niederschlag wird mit konzentrierter Salzsäure so lange gekocht bis aller Schwefelwasserstoff entwichen ist. Sollte dadurch noch keine vollständige Lösung eingetreten sein, so fährt man mit dem Kochen unter tropfenweisem Zusatz von konzentrierter Salpetersäure fort, bis alles klar gelöst ist. Man gebe die Salpetersäure aber nur zu, wenn mit Salzsäure allein keine Lösung eintritt, und auch dann erst, wenn aller Schwefelwasserstoff entwichen ist.²⁾ Die Lösung wird durch Eindampfen vollständig von der überschüssigen Säure befreit, und der Eindampfdruckstand sodann in möglichst wenig Wasser gelöst.³⁾ Diese Lösung giesst man nach dem Versetzen mit etwa 10 cc dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd langsam und tropfenweise, unter stetem Umrühren, in ein frisch bereitetes Gemisch von etwa 25 cc zwanzigprozentiger, reiner Natronlauge⁴⁾ und ebensoviel dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt nach dem Eintropfen die gesamte Mischung, bedeckt, noch etwa eine Viertelstunde auf dem lebhaft siedenden Wasserbade, um die Oxydation des Chromits zu Chromat zu einer vollständigen zu gestalten. Sodann wird mit etwa demselben Volumen Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen.

1) Vergl. hierzu E. Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers, Leipzig 1901, S. 135 u. 152, Anm. 1.

2) Durch zu frühe Zugabe der Salpetersäure wird ein Teil des Schwefelwasserstoffs unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, welcher in geschmolzenem Zustande die Sulfide einhüllt und dadurch deren weitere Lösung ganz beträchtlich verlangsamt und unter Umständen hindert.

3) Die freie Säure soll aus dieser Lösung möglichst entfernt werden, damit die später zuzusetzende Natronlauge die Hydroxyde von Aluminium, Chrom und Zink auflösen kann und nicht etwa zur Neutralisation der Säure benutzt wird.

4) Um den später zu führenden Aluminium-Nachweis sicher zu gestalten, verwende man nur ein von Aluminium und Kieselsäure freies Natron. Da konzentrierte Natronlauge aus Glasgefässen Kieselsäure auflöst, bereite man die Natronlauge unmittelbar vor dem Gebrauch.

Tabelle.
Schwefelammonium-Niederschlag

Der Niederschlag N₁ enthält das Eisen als Ferrihydroxyd, das Mangan als Mangansuperoxyhydrat, das Kobalt als Kobaltihydroxyd und das Nickel als Nickelohydroxyd.

Das Filtrat F₁ (Weiterbehandlung auf Seite 672) enthält das Aluminium als Natriumaluminat, das Zink als Natriumzinkat und das Chrom infolge des oxydierenden Einflusses des Wasserstoffsuperoxydes als Natriumchromat:

An Stelle des sich beim längeren Aufbewahren leicht zersetzenden und dadurch unbrauchbar werdenden Wasserstoffsuperoxyds kann man zweckmäÙig die jetzt im Handel in genügend reinem Zustande erhältlichen Perkarbonate¹⁾ anwenden, die vor dem Wasserstoffsuperoxyd auch den Vorzug gröÙerer Billigkeit haben. Kaliumperkarbonat setzt

¹⁾ E. I. Constan und A. v. Hansen, Zeitschrift f. Elektrochemie 3, 137 u. 445 (1896).

sich mit verdünnter Kalilauge schon bei -2° nach folgender Gleichung in Kaliumkarbonat und Wasserstoffsuperoxyd um:

Danach würde 1 g Wasserstoffsuperoxyd ungefähr 6 g Kaliumperkarbonat entsprechen. Mit Rücksicht darauf, dass sich ein Teil des in alkalischer Lösung entstehenden Wasserstoffsuperoxyds zersetzt, und dass das Kaliumperkarbonat wohl nie ganz frei von Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat ist, wendet man zweckmäßig etwa 7 bis 10 g Kaliumperkarbonat an; (berechnet für 1 g Analysensubstanz unter der Annahme, dass diese aus reinem Chrom bestünde). Die Hälfte des Kaliumperkarbonats löst man zweckmäßig in 40 cc 20-prozentiger, gekühlter Natronlauge auf, nimmt die Fällung in der oben beschriebenen Weise vor, gibt den Rest des Perkarbonats in zirka 10 cc kaltem Wasser gelöst zu und erwärmt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad.

Behandlung des Niederschlags N_1 .

Trennung von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt.

Der Niederschlag N_1 wird unter Erwärmen in konzentrierter Salzsäure gelöst²⁾, die Lösung mit etwa 10 cc 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und sodann, ohne den Überschuss von Salzsäure zu vertreiben, unter stetem Umrühren in ein Gemenge von etwa 20 cc konzentriertem Ammoniak und 20 cc 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd langsam eingetropft; nach beendigter Fällung muss die Flüssigkeit noch stark nach Ammoniak riechen.

Der Niederschlag N_2 enthält das Eisen als Ferrihydroxyd und das Mangan als Mangansuperoxydhydrat.

Das Filtrat F_2 (Weiterbehandlung auf Seite 671) enthält Nickel und Kobalt in Form komplexer Ammoniakverbindungen, und zwar das

¹⁾ E. P. Treadwell, Chemiker-Zeitung **25**, 1008 (1901).

²⁾ Bei Anwesenheit von Mangan oder Kobalt beobachtet man während des Lösens die Entwicklung von Chlorgas, weil die erwähnten Metalle in dem Niederschlag N_1 in Form von Superoxydhydraten enthalten sind.

Kobalt wegen der leichten Oxydierbarkeit seiner ammoniakalischen Lösungen durch Wasserstoffsuperoxyd in der dreiwertigen Form.

Den Eisen und Mangan enthaltenden Niederschlag N_2 löst man in Salzsäure, versetzt die Lösung in der Kälte mit etwa 1 g Salmiak und 1 g Hydroxylaminchlorid, übersättigt sodann mit Ammoniak und erwärmt die entstandene Fällung eine Zeit lang bedeckt auf dem Wasserbade.

Der Niederschlag N_3 , welcher das Eisen enthält, wird auf ein doppeltes oder sehr dichtes Filter abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, und nach den bekannten Methoden als Eisen erkannt.

Aus dem Filtrat F_3 wird durch etwas Schwefelammonium in der Wärme das Mangan als Mangan-Sulfid ausgefällt, abfiltriert, ausgewaschen, und als solches identifiziert.

Der Zusatz des Hydroxylaminchlorids hat den Zweck, die Oxydation der ammoniakalischen Mangano-Ammonsalzlösung durch den Luftsauerstoff zu verhindern; ohne Zusatz dieses Reduktionsmittels würden sich aus der ammoniakalischen Manganlösung schon während des Filtrierens nicht unbeträchtliche Mengen von Manganihydroxyd abscheiden.¹⁾

Durch den Zusatz des Hydroxylaminchlorids werden die Ferri-salze in saurer Lösung zu Ferrosalzen reduziert; auch aus deren ammoniakalischer Lösung fällt durch den oxydierenden Einfluss des Luftsauerstoffs allmählich ein Teil des Eisens als Ferrihydroxyd aus. Diese teilweise Fällung des Eisens wird durch einen Überschuss eines Hydroxylaminsalzes zu einer vollständigen gestaltet, denn Hydroxylaminsalze wirken offenbar unter intermediärer Bildung eines unbeständigen hydroxylaminhaltigen Zwischenproduktes und unter endgiltiger Bildung von Ferrihydroxyd scheinbar oxydierend auf ammoniakalische Lösungen von Ferrosalzen.²⁾

Das Filtrat vom Eisen und Mangan, F_2 , welches nur noch das Kobalt und Nickel in Form ihrer komplexen Ammoniakverbindungen enthält, kann in verschiedener Weise weiter behandelt werden. Es empfiehlt sich, durch Abdampfen mit rauchender Salpetersäure die

¹⁾ Vergl. E. Ebler, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48**, 65 (1905).

²⁾ Der Verlauf der Reaktion ist noch nicht ganz aufgeklärt. Vergleiche dazu F. Haber, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **29**, 2444 (1896); P. Jannasch und W. Cohen, Journ. f. prakt. Chemie (2), **72**, 1 (1905); E. Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen. Heidelberg 1905, S. 20 u. 76; E. Schott, Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins und Hydrazins. Inaug.-Dissertation Heidelberg 1908, S. 48 bis 51.

Ammoniumsalze zu zerstören;¹⁾ es hinterbleibt ein in Wasser leicht löslicher Rückstand von Kobalt- und Nickelnitrat, in welchem nach bekannten Methoden Kobalt und Nickel von einander getrennt, beziehungsweise nebeneinander erkannt werden können.

Mit besonderem Vorteil lässt sich hier die neuerdings von H. Grossmann und B. Schück²⁾ angegebene Nickel-Kobalt-Trennung mittels Dicyandiamidins benutzen, weil das Filtrat F_2 ohne weitere Vorbereitungen gemäß den von Grossmann und Schück gegebenen Vorschriften zur Ausfällung des Nickels verwendbar ist. Man fügt zu dem Filtrat F_2 etwa 2—3 g des Dicyandiamidinsalzes, entweder in fester Form oder bequemer in Lösung, versetzt sodann mit einem Überschuss 10-prozentiger Kalilauge bis zur bleibenden Gelbfärbung, worauf das Nickelsalz des Dicyandiamidins in hochkristallinischem Zustande auszufallen beginnt N_4 . Nach den Angaben von Grossmann und Schück und auch nach eigenen Erfahrungen ist die Fällung schon nach etwa 6 Stunden quantitativ; man lässt am besten über Nacht stehen, filtriert den Niederschlag ab, und weist in ihm nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser das Nickel nach den bekannten Methoden nach.

Aus dem Filtrat F_4 vom Nickel fällt durch einige Tropfen Schwefelammonium in der Wärme (oder auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff³⁾ das Kobalt als schwarzes Kobaltsulfid aus; der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und nach bekannten Methoden als Kobalt identifiziert.

Behandlung des Filtrats F_1 .

Trennung von Aluminium, Chrom und Zink.

Das Filtrat F_1 , welches das Aluminium als Natriumaluminat, das Chrom als Natriumchromat und das Zink als Natriumzinkat neben einem grossen Überschuss von freiem Alkali enthält, wird mit Chlorammonium so

¹⁾ E. Ebler, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48**, 83 und 85, Anm. 1, (1905); vergl. auch P. Jannasch, Journ. f. prakt. Chemie (2), **72**, 38, (1905). Das Zerstören der Ammonsalze durch Glühen ist weniger empfehlenswert, weil dabei in Säure und selbst in Königswasser schwer lösliche Rückstände von Kobalt- und Nickeloxiden entstehen.

²⁾ Chemiker-Zeitung **31**, 535, (1907); Zeitschrift f. angew. Chemie **20**, 1642. (1907); diese Zeitschrift **47**, 168.

³⁾ Grossmann und Schück. loc. cit.

lange gekocht, bis ein Geruch nach Ammoniak auch nach neuerlichem Zusatz von Chlorammonium nicht mehr auftritt; es fällt Aluminiumhydroxyd aus, während Chrom und Zink in Lösung bleiben:

In dem Niederschlag N_5 wird das Aluminium am besten und sichersten mikrochemisch durch Überführung in Caesiummalaun erkannt.¹⁾ Zu dem Zweck gibt man auf einen Objektträger einen Tropfen einer freien Schwefelsäure enthaltenden Lösung von saurem Caesiumsulfat und fügt eine kleine Menge des zu untersuchenden Niederschlags hinzu. Bei Anwesenheit selbst geringer Menge von Aluminium bilden sich in kurzer Zeit die charakteristischen, dem regulären System angehörigen, kombinationsreichen Kristalle von Caesiummalaun. Da die Kristalle sehr gross werden (bis zu $100 \mu\mu$) genügt zur Beobachtung ein schwach vergrösserndes Mikroskop.

Dieser mikrochemische Nachweis des Aluminiums ist dem in der analytischen Lehrbuchliteratur überall angegebenen Nachweise als Thénard's Blau durch Befeuchten des zu prüfenden Niederschlags mit Kobaltlösung und Glühen entschieden vorzuziehen; denn neben gröfserer Empfindlichkeit und der Möglichkeit, auch die Menge des vorhandenen Aluminiums beurteilen zu können, gewährleistet die mikrochemische Reaktion allein eine sichere Unterscheidung des Aluminiums von der Kieselsäure. Dies lässt sich von Thénard's Blau-Reaktion absolut nicht behaupten, denn auch Kieselsäure gibt nach dem Befeuchten mit Kobaltlösung ein blaues Glühprodukt, nämlich Kobaltsilikat, Smalte. Aber gerade an dieser Stelle der Analyse ist es wichtig, Aluminiumhydroxyd neben hydratischer Kieselsäure sicher erkennen zu können; denn wenn die zu analysierende Lösung Kieselsäure enthält, sei es, dass dieselbe in der Substanz enthalten ist oder aus den Reagenzien und dem Gefässmaterial eingeschleppt²⁾ wurde, so ist im Filtrat F_1

¹⁾ H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Auflage Hamburg und Leipzig 1899, S. 99; vergl. diese Zeitschrift **30**, 159.

²⁾ Eine wohl kaum zu vermeidende und bei genaueren Untersuchungen stets zu berücksichtigende Erscheinung. Handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen Aluminium neben grösseren Massen von Kieselsäure, so empfiehlt es sich, den Niederschlag (N_5) mit Flussssäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure im Platingefäss abzudampfen, und mit dem verbleibenden Rückstand die mikrochemische Reaktion auszuführen.

Natriumsilikat vorhanden, und beim Kochen dieses Filtrats mit Chlorammonium zwecks Ausfällung des Aluminiums fällt mit dem Aluminiumhydroxyd hydratische Kieselsäure aus, welche auch äusserlich dem Aluminiumhydroxyd täuschend ähnlich sieht.

Die Gefahr einer Vortäuschung von Aluminium infolge Bildung von Caesiumchromalaun durch nicht genügend ausgewaschenes Chrom ist vollkommen ausgeschlossen, denn selbst wenn sich durch nicht genügendes Auswaschen noch Spuren von Chrom in dem Aluminiumhydroxydniederschlag befinden sollten, so sind sie darin als Chromation enthalten, welches bekanntlich nicht imstande ist, einen Alaun zu bilden.

Das Filtrat vom Aluminiumhydroxydniederschlag, F_5 , welches noch Chrom und Zink enthält, wird zunächst mit Salzsäure angesäuert und sodann zur Reduktion des Chroms unter Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure so lange gekocht, bis die rotgelbe Färbung des Pyrochromations der smaragdgrünen Farbe des Chromi-ions Platz gemacht hat. Nun wird in der Siedehitze das Chrom als Chromhydroxyd ausgefällt, wobei ein allzu grosser Überschuss des Fällungsmittels zu vermeiden und gegebenenfalls durch Kochen zu vertreiben ist. Durch eine Perle oder eine alkalisch oxydierende Schmelze lässt sich das Chrom in dem Niederschlag (N_6) leicht in bekannter Weise als solches erkennen.

Aus dem Filtrat vom Chrom (F_6) wird durch einige Tropfen Schwefelammonium in der Siedehitze das Zink als Schwefelzink gefällt und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Oxydbeschlag, Rinmann's Grün, oder am besten mikrochemisch durch Überführung in Thallo-Zink-o-Phtalat als Zink identifiziert.¹⁾

Zur Reduktion der Chromsäure kann man anstatt der schwefligen Säure eine Lösung von Hydroxylaminchlorid verwenden, und zwar mit Vorteil; denn erstens umgeht man dabei eine unter Umständen durch Einwirkung der überschüssigen schwefligen Säure auf das später hinzu zu fügende Schwefelammonium stattfindende Ausfällung von Schwefel, welche Zinksulfid vortäuschen könnte, und zweitens lässt sich der bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid aus Chromisalzlösungen mit

¹⁾ H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse anorganischer Verbindungen. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig 1899, S. 54. H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. 4. Heft (Karbamide und Karbonsäuren). Hamburg und Leipzig 1897, S. 96.

Ammoniak ausfallende violette Chromniederschlag besser filtrieren und ist im Überschuss von Ammoniak viel weniger löslich als das grüne Chromhydroxyd.¹⁾

Die soeben beschriebene Trennungsmethode lässt natürlich mancherlei Abänderungen zu. So ist es bisweilen ratsam, vor der eigentlichen Schwefelammoniumfällung zunächst nur mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid und Salmiak das Aluminium, Chrom und Eisen auszufällen, diese, wie beschrieben, zu trennen, sodann im ammoniakalischen Filtrat mit Schwefelammonium in der Wärme die Sulfide der übrigen Metalle abzuscheiden und nun unter Weglassen der für das Eisen, Aluminium und Chrom notwendigen Operationen die beschriebene Trennung auszuführen. Vor der eigentlichen Schwefelammoniumfällung eine Ausfällung mit Ammoniak und Salmiak allein vorzunehmen, ist nicht ratsam, weil hierbei das Mangan nur höchst unvollständig und ohne den schützenden Einfluss des Hydroxylaminsalzes unter dem Einfluss der Luftkohlensäure immer etwas Erdalkalikarbonat mitfällt. Der Vorschlag endlich, die Ammoniakfällung, um die Abscheidung des Mangans zu einer vollständigen zu gestalten, unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auszuführen, ist gänzlich zu verwerfen, weil einerseits hierdurch bei gleichzeitiger Gegenwart von Baryum der grösste Teil desselben als Baryumsuperoxydhydrat mit ausfällt, und andererseits die Oxydation des Chroms durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd eine unvollständige ist; auch kann aus dem chromat-haltigen Filtrat durch Schwefelammonium nicht direkt das Chrom gefällt werden; denn Chromate sind, entgegen der in manchen analytischen Lehrbüchern enthaltenen Angabe, in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium nur höchst unvollkommen fällbar. Man muss die Chromsäure erst in saurer Lösung durch ein geeignetes Reduktionsmittel zu Chromisalz reduzieren, um das Chrom mit Schwefelammonium vollständig ausfällen zu können.

Die wegen ihrer radioaktiven Eigenschaften neuerdings so wichtig gewordenen Elemente Uranium und Thorium, welche analytisch auch in die Schwefelammoniumgruppe gehören, lassen sich, ebenso wie die anderen seltenen Erden, leicht in den soeben beschriebenen Trennungs-

1) P. Jannasch und F. Rühl, Journ. f. prakt. Chemie (2) **72**, 10, (1905).

gang einreihen. Ja gerade für die Analyse radioaktiver Stoffe, bei denen es auf das sichere Erkennen selbst geringer Mengen von Uranium und Thorium neben grösseren Mengen anderer Metalle ankommt, möchte ich das oben beschriebene Verfahren besonders empfehlen. Denn zunächst ist die Isolierung des Urans und dessen Trennung vom Thorium eine einfache und sichere, weil ammoniakalische Lösungen von Hydroxylaminchlorid das Uranylsulfid auflösen, beziehungsweise dessen Fällung durch Schwefelammonium gänzlich verhindern¹⁾. Das Uran kommt also bei Einhaltung der oben gegebenen Vorschrift — das ist Fällung des Schwefelammonniederschlags in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart eines Überschusses von Hydroxylaminchlorid — gar nicht in den Schwefelammonniederschlag, sondern befindet sich als komplexe Hydroxylamin-Ammoniak-Verbindung der Uransäure im ammoniakalischen Filtrat bei den Erdalkalien. Nach Zerstörung des überschüssigen Hydroxylamins durch Eindampfen des vorher angesäuerten Filtrats mit Brom oder mit rauchender Salpetersäure kann nunmehr durch Ammoniak allein, ohne Zusatz von Hydroxylaminchlorid, das Uran quantitativ als Ammoniumuranat gefällt werden. Im Filtrat vom Uran befinden sich die Erdalkalien und werden daraus durch Ammoniumkarbonat in der Hitze als Karbonate abgeschieden.

Was das Thorium anbelangt, so wird dessen Fällung durch Schwefelammonium durch die Gegenwart des Hydroxylaminchlorids in keiner Weise beeinflusst.²⁾ Es befindet sich als Thoriumhydroxyd quantitativ beim Eisen, zusammen mit den anderen seltenen Erden, und kann gemeinsam mit diesen vom Eisen in Form der Oxalate getrennt werden. Zur endlichen Reinabscheidung des Thoriums aus dem Gemisch von Oxalaten der seltenen Erden empfiehlt sich besonders die von Dennis³⁾

1) Auch das durch Ammoniak aus Uransalzlösungen ausfallende Ammoniumuranat löst sich, wie K. A. Hoffmann (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **15**, 75 (1897) feststellte, unter Bildung komplexer Hydroxylamin-Ammoniak-Verbindungen der Uransäure in überschüssigem Hydroxylaminchlorid auf; P. Jannasch und J. Schilling (Journ. f. prakt. Chemie (2), **72**, ff. [1905]) gründeten auf dieses Verhalten eine Anzahl quantitativer Trennungen des Urans.

2) P. Jannasch und J. Schilling, Journ. f. prakt. Chemie (2), **72**, 28 (1905).

3) Zeitschrift f. anorg. Chemie **13**, 412 (1897); diese Zeitschrift **38**, 49; vergl. auch: Dennis und Kortright, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **6**, 35, (1894); diese Zeitschrift **34**, 82 und Curtius und Darapsky, Journ. f. prakt. Chemie (2) **61**, 412 (1900).

angegebene Methode der Fällung von Thoriumhydroxyd mittels Kaliumazides aus neutraler Lösung.

Manche Analytiker beschreiben die Erkennung und die Abscheidung des Titans, dieses wegen seiner allgemeinen Verbreitung in Gesteinen und Mineralien analytisch so wichtigen Elementes, innerhalb der Schwefelammoniumgruppe. Es ist jedoch wegen der kolloidalen Eigenschaften der Titansäure praktischer, die Titansäure und auch die Kieselsäure noch vor dem eigentlichen Lösungsprozess in den unlöslichen Zustand überzuführen und dadurch diese beiden Substanzen aus dem Haupttrennungsgang auszuschcheiden. In dem unlöslichen Rückstand können Titansäure und Kieselsäure leicht nebeneinander erkannt werden.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

Notiz, betreffend die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Uranylsalzen.

Von

Otto Hauser.

Gelegentlich zahlreicher analytischer und präparativer Arbeiten drängte sich mir die Beobachtung auf, dass bei Gegenwart grösserer Mengen Uranylsalz die Abscheidung der seltenen Erden als Oxalate stets zu sehr unbefriedigenden Resultaten führt. Die seltenen Erden sind nach der ersten Fällungsoperation immer mit mehr oder weniger Uran verunreinigt, und merkliche Mengen von den ersteren werden von dem Uran durch die Trennungsoperation hindurchgeschleppt. Die Literatur gibt hierüber keinen Aufschluss; überall wird die Oxalatmethode zur genauen Abscheidung der Erden vom Uran empfohlen. Wie schon betont, ist aber die Methode gelegentlich sehr ungenau.

Diese Ungenauigkeit wird bewirkt einmal durch die Eigenschaft der Uranylsalzlösungen, auch in der Kälte die Erdoxalate reichlichst zu lösen, und weiterhin dadurch, dass aus solchen Lösungen beim Stehen ein Teil der Erden zusammen mit Uran als gemischte Oxalate in sehr schwer löslicher Form wieder auskristallisiert, und zwar entweder als Derivate des Uranyls, oder, wenn man im intensiven Licht hat stehen lassen, eventuell auch als Derivate des vierwertigen Urans.