Ergänzende Bemerkungen zur Ausführung der Hydroxylaminmethoden;

von

Paul Jannasch.

Unter den voranstehenden Trennungen sind in erster Linie diejenigen hervorzuheben, welche gegen früher besondere praktische Vorteile gewähren, wie diejenigen von Mangan und Eisen, Chrom und Mangan, Eisen und Magnesium, Aluminium und Zink usw., während einige andere, wie Eisen und Kupfer, Chrom und Kupfer usw. aus reinem wissenschaftlichem Interesse und aus Vollständigkeitsprincip Aufnahme fanden. Wer beispielsweise alle die Ungenauigkeiten eines Acetat¹⁾ oder Ammoncarbonatverfahrens²⁾ kennen gelernt hat, wird sicherlich die präzis arbeitenden Hydroxylaminmethoden für Eisen und Mangan, Eisen und Uran u. dgl. als einen Fortschritt begrüßen. Wie wenig exakt ausprobiert viele gewohnheitsmäßig zur Anwendung kommende Methoden in Wahrheit sind, zeigte mir eine vor Jahresfrist mit Herrn Dr. G. Devin³⁾ zusammen angestellte Suche nach der besten Trennungsart von Aluminium und Zink, wobei uns das Acetatverfahren vollkommen im Stich ließ, während sich nur die Succinatmethode als zuverlässig bewährte. Aber auch da, wo wir wirklich tadellose Trennungen, wie diejenige des Chroms von Aluminium, Eisen, Mangan usw. durch Wasserstoffsuperoxyd besitzen (s. w. o. S. 11), wird unter Umständen eine vorhandene Auswahl in der Methode vollkommen sein.

Sehr wichtig ist ferner die Eigenschaft des Hydroxylamins, das Magnesium bei der Ammoniakfällung besser in Lösung zu halten. Es bereitet bekanntlich das Mitreißen von Magnesia bei der Aluminium-Eisen-Fällung in der Silikatana-

¹⁾ Siehe meinen „Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse“, 2. Aufl., S. 72.

²⁾ Daselbst S. 429.

³⁾ Inaug.-Dissert. von G. Devin, Heidelberg 1898, S. 29.

lyse häufig recht erhebliche Schwierigkeiten. Im höchsten Grade ausgeprägt fand ich diese lästige Eigenschaft bei den Analysen von Basalten, worauf einer meiner Schüler¹⁾ schon vor geraumer Zeit aufmerksam gemacht hat. Diesem merkwürdigen Verhalten können allein die bis zu 10 % und mehr betragenden Fehlbeträge der älteren Analysen zugeschrieben werden, aber nicht den relativ geringfügigen, gleichzeitig in dem Gestein vorhandenen Mengen an Phosphorsäure, zumal ja die Ammoniakniederschläge eine ausgiebige Behandlung mit kochendem Wasser, in welchem das mitgefällte Magnesiumammonphosphat leicht löslich ist, erfahren. Durch entsprechende Zusätze von Hydroxylaminsalzen stehen somit der Silikatanalyse zweckmäßige Verbesserungen in Aussicht, die mich zurzeit beschäftigen. Auch bleibt hierbei alles etwa vorhandene Mangan endgültig bei der Magnesia, und halte ich letztere Form seiner Abscheidung für rationeller als dessen Fällung zusammen mit dem Eisen durch Wasserstoffsuperoxyd usw., was neuerdings M. Dittrich empfahl.²⁾

Es erübrigt noch einige Worte über die bei der Hydroxylaminmethode meist nur einmal erforderliche Ammoniakfällung zu sagen. Selbstverständlich hat man aber auch hier das im allgemeinen Geltende nicht ganz außer acht zu lassen, da die Größe der Substanzmenge, mangelnde Übung und weiteres von störendem Einfluß sein können. So viel steht schon jetzt fest, daß das Hydroxylaminverfahren sicher und leicht arbeitet, wo die bloßen Ammoniakfällungen und andre bekannte Trennungen schwerfällig zum Ziele führen, man denke nur an eine 3—4malige Ammoniakfällung zur exakten Trennung der Tonerde und des Eisens von den Alkalien³⁾, an die mehrmaligen Wiederholungen des Calciumoxalatniederschlages bei der Trennung reichlicherer Quantitäten von Kalk und Magnesia⁴⁾,

¹⁾ E. Möller: Petrograph. Untersuchung einiger Gesteine der Rhön. Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 1888, Bd. I, S. 83 u. 84.

²⁾ Ber. 35, 4072 (1903).

³⁾ Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse a. a. O., S. 310, 314 u. 327; ferner N. Jahrb. f. Mineralogie usw. 1888, Bd. I, S. 196.

⁴⁾ A. a. O. S. 320.

an die Hartnäckigkeit, mit welcher das Kali dem Calciumoxalat¹⁾ anhaftet usw.

Die geringe Mühewaltung, die zudem das Wiederlösen der Niederschläge behufs ihrer erneuten Fällung mit sich bringt, dürfte wohl niemals ein Hindernis für die Anwendung der Hydroxylaminmethode bilden. Außerdem achte ich fortgesetzt auf Verbesserungen der Filtriereigenschaften der in Rede stehenden Niederschläge. Mit Ausnahme der Eisenfällung, von welcher mitunter Spuren durch das Filter gehen können, sind sämtliche Hydroxylaminfällungen den gewöhnlichen Ammoniakfällungen in ihren Filtriereigenschaften überlegen, indem sie sich rasch vollständiger, mitunter sogar erstaunlich schnell auswaschen lassen und am Schluß des Aussüßens nicht schleimiger d. h. undurchlässiger werden. Auch die Gemische von Al-Fe-Hydroxyden (Ammoniak-Hydroxylaminfällung) bei der Silikatanalyse filtrieren meist merkwürdig rasch bis zum Schluß der Auswaschung ab.

Eine offenbar wertvolle und deshalb weiter zu verfolgende Eigenschaft der Eisenhydroxylaminfällung hatte ich vor einiger Zeit zu beobachten Gelegenheit. Nimmt man nämlich dieselbe nach dem Zusatz eines Hydroxylaminsalzes mit Ammoniak zunächst nur in der Kälte vor und erhitzt alsdann erst diesen Niederschlag mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad, so filtriert das derart ausgeschiedene Eisen ausnehmend schnell, ein Verhalten, welches der Praktikant nicht genugsam schätzen wird. Ob unter solchen Versuchsverhältnissen auch die Trennungen in gleicher Weise so glatt und sicher wie in der kochenden Flüssigkeit ausfallen, können natürlich erst die noch vorzunehmenden Versuche entscheiden.

An Stelle der Hydroxylaminsalze bzw. der freien Base habe ich auch bereits eine Reihe vergleichender Versuche mit Hydrazin oder dessen Salzen ausführen lassen. Es zeigte sich aber hierbei des öfteren ein recht verschiedenes Verhalten gegenüber dem Hydroxylamin. Hierüber werde ich später nähere Angaben machen.

¹⁾ A. a. O. S. 318. — Hat man Tonerde-Kalk-Granaten mit Soda oder noch unrationeller mit einem Gemisch von Kalium-Natrium-Carbonat aufgeschlossen, so muß das später im Gange der Trennung gewonnene Calciumoxalat mindestens 3–4 mal von neuem gelöst und gefällt werden, um es alkalifrei zu bekommen.