a. Eine salzsaure Lösung von Zirconerde färbt bekanntlich Curcumpapier namentlich beim Trocknen orangefarben; Titansäure, welche unter denselben Umständen eine Braunfärbung des Papiers veranlasst, verhindert die Erkennung jener auf diesem Wege. Reducirt man aber die Titansäure durch Zink zu Titansesquioxyd, so wird deren schädliche Einwirkung auf die Reaction vollkommen aufgehoben und die Zirconerdereaction tritt dann vollkommen gut ein, nur darf man den Papierstreifen nicht zu lange trocknen, weil sonst das Titansesquioxyd in Titansäure übergeht und die Braunfärbung des Curcumafarbstoffs bewirkt.

b. Titansäure und Zirconerde werden durch überschüssiges schwefelsaures Kali in gleicher Art gefällt; reducirt man aber die Titansäure durch Zink zu Sesquioxyd, bevor man das schwefelsaure Kali zusetzt, so wird nur die Zirconerde niedergeschlagen. Man trage Sorge, dass die Flüssigkeit genügend concentrirt und nicht zu sauer sei, und dass die Einwirkung des Zinks noch langsam fort dauere, wenn das schwefelsaure Kali zugefügt wird. Man filtrirt rasch und wäscht den Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali aus. Nachdem man die gefällte Zirconerde auf geeignete Art in salzsaure Lösung gebracht hat, kann man sich durch Curcumpapier von ihrer Anwesenheit und durch Reduction mit Zink davon überzeugen, dass sie nur noch Spuren von Titansäure zurückhält. Es ist jedoch dem Verf. bis jetzt noch nicht gelungen, diese Methode mit der zu einer quantitativen Scheidung nöthigen Genauigkeit auszuführen.

Scheidung des Cers und Didyms von Lanthan. Cl. Winkler *) wendet mit gutem Erfolge die Methode, welche er zur volumetrischen Kobaltbestimmung empfohlen hat **), an, um Cer und Didym von Lanthan zu trennen. Er empfiehlt folgende Art zu operiren. Man löst das Gemenge von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd, wie man es durch Glühen der Oxalate erhalten hat, in heisser Chlorwasserstoffsäure, verdampft fast zur Trockne, nimmt mit kaltem Wasser auf, fügt eine genügende Menge auf nassem Wege bereiteten Quecksilberoxyds zu und lässt unter unausgesetztem Umrühren eine schwache Lösung von übermangansaurem Kali zutropfeln, so lange als dessen Farbe noch verschwindet. Sobald sich der hellbraune Niederschlag rein abgesetzt

*) Journ. f. prakt. Chem. 95. 410.

**) Diese Zeitschrift 3. Jahrg., S. 4.

Fresenius, Zeitschrift. IV. Jahrgang.

hat, giesst man die überstehende, von einem geringen Ueberschusse des Fällungsmittels schwach roth gefärbte Flüssigkeit durch ein Filter ab und wäscht den Rückstand durch Decantation aus. Derselbe enthält neben überschüssigem Quecksilberoxyd, Manganhyperoxyd, Ceroxyd und Didymhyperoxyd (?), während alles Lanthan nebst Spuren von Didym in der Lösung geblieben sind.

Um aus dem Niederschlag Cer und Didym abzuscheiden, entfernt man zunächst das Quecksilberoxyd durch Glühen, löst in warmer Salzsäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ab, löst die Sulfate in möglichst wenig kaltem Wasser, fällt durch Einlegen von schwefelsaurem Kali schwefelsaures Ceroxydul-Kali sammt der entsprechenden Didymverbindung, wäscht — um das Mangansulfat zu entfernen — mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali aus, löst in Wasser, fügt oxalsaures Ammon zu und gewinnt durch Glühen der ausgewaschenen und getrockneten Oxalate Cer- und Didymoxyd. — Aus der das Lanthan enthaltenden Flüssigkeit fällt man zunächst das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, schlägt aus dem Filtrat das Lanthanoxyd durch Oxalsäure nieder und gewinnt durch Glühen des ausgewaschenen Oxalats das Lanthanoxyd.

Der Verf. schliesst aus dem Umstande, dass dasselbe beinahe ganz weisse Salze gab, deren Lösungen auch bei starker Concentration vor dem Spectroskope nur die Linien Di a und Di b zeigte, unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit der Gladstone'schen Reaction, dass dem Lanthanoxyd nur sehr geringe Mengen von Didymoxyd beigemengt seien. Auf der andern Seite führt er als Beweis, dass mit Cer- und Didymoxyd kein Lanthanoxyd gefällt werde, an, dass das aus dem Rückstande dargestellte schwefelsaure Didymoxyd, mit überschüssiger Säure versetzt und bei gelinder Wärme verdunstet, nur die bekannten, grossen, rothen Krystalle ohne eine Spur von violblauen Nadeln lieferte, sowie dass der geglühte Niederschlag des Cer- und Didymoxyds bei Behandlung mit höchst verdünnter Salpetersäure (1 Salpetersäure : 100 Wasser) an diese eine Basis abtrat, welche, in Sulfat verwandelt und wie angegeben behandelt, ebenfalls nur grosse, rothe Krystalle, ohne die für das Lanthan charakteristischen Nadeln gab.

Wesentliche Bedingung zum Gelingen der Trennung ist die Gegenwart einer hinlänglichen Menge Cer. Aus einer cerfreien Didym- und Lanthanchloridlösung fällt bei Quecksilberoxydzusatz übermangansaures Kali nur einen geringen Antheil des vorhandenen Didyms. Im Uebrigen ist es nöthig, dass man mit salzsauren Lösungen arbeite, wie denn überhaupt auch bei dieser Methode alle die Regeln zur Geltung kom-

men, welche der Verf. bei Beschreibung der volumetrischen Kobaltbestimmung als wesentlich aufgestellt hat.

Maassanalytische Bestimmung der Titansäure. — Bestimmung der Titansäure, der Zirconerde und des Eisens in Gemengen. — F. Pisani *) empfiehlt die Titansäure in der Weise zu bestimmen, dass man dieselbe in salzsaurer Lösung mit Zink zu Sesquioxyd reducirt, diess mittelst einer titrirten Auflösung von übermangansaurem Kali wieder in Titansäure überführt und so seiner Menge nach bestimmt. Die Anwendung einer schwefelsauren Lösung von Titansäure ist aus dem Grunde weniger zweckmässig, weil sich daraus bei Erhöhung der Temperatur vor beendigter Reduction leicht ein Theil der Titansäure niederschlagen kann. Liegt daher eine schwefelsaure Lösung vor, so fällt man durch Ammon, wäscht den Niederschlag durch Decantation aus und löst ihn in Salzsäure. Die Reduction bewerkstelligt man in einem Kolben, in dessen Stopfen eine ausgezogene Röhre eingepasst ist, so dass die atmosphärische Luft abgehalten wird. Die Flüssigkeit muss genügend concentrirt und so angesäuert sein, dass eine ziemlich gleichmässige Wasserstoffentwicklung eintritt. Man beschleunigt die Operation durch gelindes Erwärmen, lässt, sobald die Violettfröbung der Flüssigkeit an Intensität nicht mehr zunimmt, vollständig erkalten, verdünnt mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, giesst die Flüssigkeit von dem Zink ab, spült Kolben und Zink ein oder zwei Mal nach und beeilt alsdann den Zusatz des übermangansauren Kali's. — Reducirt man eine Auflösung von Titanfluoralkalium durch Zink oder eine salzsaure Lösung von Titansäure nach Zusatz von Fluoralkalimetall, so färbt sich die Flüssigkeit nicht violett, sondern grünlich, wahrscheinlich, weil alsdann nicht Titansesquichlorür, sondern Titansesquifluorür entsteht. Das Resultat der Titrirung wird jedoch hierdurch nicht geändert.

Belege in Betreff der Genauigkeit hat der Verf. nicht beigelegt, und doch wäre diess sehr wünschenswerth gewesen, da der Zweifel gewiss gerechtfertigt ist, ob die nicht mehr zunehmende Steigerung der Flüssigkeitsfärbung sich als genügendes Mittel zur Erkennung der vollständig beendigten Reduction erweisen wird.

Findet sich Titansäure neben Zirconerde, so fällt man erst beide zusammen, bestimmt ihr Gewicht, bringt durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder durch Erhitzen mit Schwefel-

*) Compt. Rend. T. 59. 289.