befinden. Das Beryllium würde somit in eine Horizontalreihe mit dem Kohlenstoff, Bor und Magnesium in den Mendelejeff'schen Tabellen gehören. Diese vier Elemente haben unter einander homologe Spectren, in welchen rothe Linien fehlen.

Eine neue Methode zur Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe von einander hat Clemens Zimmermann*) auf die Anwendung des Rhodanammoniums gegründet. Zunächst beschreibt er

I. Die Trennung des Zinks

von den übrigen Metallen der Gruppe. Diese Trennung gelingt leicht in der Weise, dass man die ursprünglichen Metallsalzlösungen mit kohlensaurem Natron gerade neutralisirt, bis eben ein geringer Niederschlag entsteht und dann, nach Zusatz von Rhodanammoniumlösung, Schwefelwasserstoff einleitet; es wird in diesem Falle nur das Zink als Schwefelzink gefällt. Die übrigen Metalle der Gruppe aber bleiben in Lösung, da die gebildete Rhodanwasserstoffsäure die Bildung ihrer Schwefelverbindungen verhindert. Die Ausführung der Methode geschieht in folgender Weise:

Man setzt zu der zu behandelnden Flüssigkeit, die ausser Zinkoxydsalz eine beliebige Anzahl der übrigen Metalle der vierten Gruppe enthalten darf, während Eisen und Uran in der Form von Oxydverbindungen zugegen sein müssen, falls sie sauer reagirt, vorsichtig doppelt-kohlensaures Natron — eine möglichst neutrale Lösung ist Hauptbedingung für das Gelingen der Trennung — bis eben eine geringe Trübung eintritt.***) Man fügt sodann einen Ueberschuss einer nicht zu verdünnten Rhodanammoniumlösung zu, spült die Wände des Gefässes (man bedient sich am besten eines Erlenmeyer'schen Kolbens) sorgfältig mit Wasser ab, erwärmt auf etwa 60—70° C. und leitet dann einen sehr mässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu wiederholten malen nicht zu lange ein, bis der Geruch nach diesem Gase auch bei einigem Stehen der Flüssigkeit an der Luft nicht mehr verschwindet. Während des Einleitens bemerkt man zuerst nur das Auftreten einer milchig-weissen Trübung der Flüssigkeit; erst nach längerer Zeit scheidet sich in immer dichter werdenden Wolken das Schwefelzink vollkommen ab. Man lässt nun das Gefäss in mässiger Wärme stehen, bis

*) Liebig's Annalen d. Chemie **199**, 1.

**) Ist Eisenoxydsalz vorhanden, so bietet die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids leicht die Möglichkeit, das Alkalischwerden der Flüssigkeit zu vermeiden, da durch überschüssiges Alkali die rothe Färbung verschwindet.

sich alles Schwefelzink zu Boden gesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist, was nach etwa 6 Stunden eintritt. Man filtrirt sodann, wäscht das weisse Schwefelzink mit schwefelwasserstoff- und rhodanammoniumhaltigem Wasser aus, trocknet es und wägt es entweder nach H. Rose nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als Schwefelzink oder man führt es nach J. Volhard durch Lösen in Salzsäure und Behandlung mit geschlämmtem Quecksilberoxyd *) in Zinkoxyd über und wägt es als solches.

Im Filtrate werden vor allem die Rhodanverbindungen mittelst Salpetersäure zerstört, die der in einem langhalsigen, geräumigen Kolben befindlichen Flüssigkeit in kleinen Portionen so lange zugesetzt wird, bis jede Reaction, insbesondere eine von etwa vorhandenem Eisen herrührende Roth- und darauf eintretende Entfärbung ausbleibt. Sollte sich gelbes Perschwefelcyan bei dieser Behandlungsweise abscheiden, so filtrire man dasselbe ab. Die in der so behandelten Flüssigkeit vorhandenen Schwermetalle werden nach den bereits bekannten Methoden getrennt.

Da die Herstellung einer möglichst neutralen Flüssigkeit, wie vorhin betont wurde, für das Gelingen der Trennung wesentlich, aber auch sehr umständlich und mehr oder weniger zeitraubend ist, so empfiehlt Zimmermann **) nachträglich die im Folgenden beschriebene Anwendung der Rhodanwasserstoffsäure, durch welche die Operation des genauen Neutralisirens umgangen wird: Die Flüssigkeit, welche die zu scheidenden Metalle enthält, wird entweder mit einer Lösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt, oder lediglich annähernd neutralisirt; im ersten Falle löst man den entstandenen Niederschlag in Rhodanwasserstoffsäure, im zweiten setzt man der Lösung noch etwas Rhodanammoniumlösung zu. Hierauf wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, gelinde auf dem Wasserbad erwärmt und weiter verfahren wie vorhin angegeben.

Zur Darstellung der Rhodanwasserstoffsäure empfiehlt der Verfasser Bleizuckerlösung mittelst Rhodanammoniumlösung zu fällen (2 Thle. Bleisalz auf 1 Thl. Ammoniumsals) unter beständigem Schütteln des Kolbens. Das entstandene Rhodanblei wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, hierauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Rhodan-

*) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 288.

) Liebig's Annalen **204, 226.

wasserstoffsäurelösung von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirt. Während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs muss der Kolben wiederum von Zeit zu Zeit tüchtig geschüttelt werden, um die Zersetzung des Rhodanbleis zu beschleunigen. Die entstandene Rhodanwasserstoffsäure wird durch Einblasen von Luft vom Schwefelwasserstoff befreit; ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,005 und 1,03; man wendet eine Säure von 1,01 spec. Gew. an.

II. Scheidung des Eisens von Nickel und Kobalt.

Die Lösung, welche Eisenoxysalz und Nickel- oder Kobaltoxydulsalz oder beide zugleich enthält, wird mit Rhodanammoniumlösung im Ueberschuss versetzt, wobei die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids auftritt; sodann wird tropfenweise eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron zugegeben, bis eben die rothe Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist. Es wird hierdurch alles Eisen als vollkommen nickel-, kobalt- und alkalifreies Eisenoxydhydrat gefällt; letzteres wird mit siedendem Wasser, dem etwas Rhodanammoniumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen, alsdann getrocknet geglüht und hierauf als Oxyd gewogen.

Mit dem Filtrate verfährt man wie mit der entsprechenden, bei der Bestimmung des Zinks erhaltenen Flüssigkeit. Die Trennung von Nickel und Kobalt führte der Verfasser nach der Liebig'schen Methode (mit Hülfe von Quecksilberoxyd) mit sehr befriedigendem Erfolge aus.

III. Scheidung des Eisens vom Uran.

Diese Trennungsmethode beruht, wie die vorige, einerseits auf der vollständigen Fällbarkeit des Eisenoxydes aus einer überschüssigen Rhodanammonium enthaltenden Lösung durch doppeltkohlensaures Natron, andererseits auf der Löslichkeit des Uranoxydes in einer solchen Flüssigkeit.

Nachdem man etwa vorhandene Eisenoxydul- oder Uranoxydulverbindungen in Oxydsalze verwandelt hat, bringt man die Lösung in's Kochen, versetzt sie mit überschüssiger Rhodanammoniumlösung und fügt dann nach und nach wässeriges kohlensaures Natron zu, bis eben die rothe Farbe des Rhodaneisens verschwunden ist. Das sich rasch absetzende Eisenoxydhydrat wird hierauf filtrirt, mit siedendem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Reaction auf Rhodanammonium mehr gibt und nach dem Trocknen geglüht und gewogen. Durch besondere Versuche hat sich der Verfasser davon überzeugt, dass die auf die beschriebene

Weise durchgeführte Trennung beider Metalloxyde eine vollständige ist, und daher keine doppelte Fällung verlangt.

Im Filtrate wird wieder zunächst auf die schon beschriebene Weise die Rhodanverbindung zerstört; hierauf wird Ammon bis zur Neutralisation und Schwefelammonium,*) zur Ausfällung des Uranoxyds, zugegeben; der entstandene Niederschlag von Uranoxysulfuret wird gekocht,**) wodurch er in Schwefel und Uranoxydul zerfällt, abfiltrirt, getrocknet und geglüht. Das Uran wird nun entweder als Uranoxyduloxyd gewogen, oder im Wasserstoffstrom in möglichst starker Hitze in Uranoxydul übergeführt, wobei auch während des Erkaltsens noch ein starker Wasserstoffstrom einzuleiten ist.

Die Abscheidung des Urans als Uranoxydammon durch alleinige Fällung mittelst Ammons vermied der Verfasser, weil der entstehende Niederschlag einen später nur mit grosser Mühe zu entfernenden Gehalt an Natron niedergerissen haben würde.

Für seine eben mitgetheilten Methoden macht der Verfasser Schnelligkeit und Vollständigkeit der Scheidung geltend und führt eine grosse Anzahl höchst befriedigender Belege an.

Ueber die eigenthümliche Reaction der Uranoxydsalze auf Curcumafarbstoff und Lackmus, welche schon von Buchholz***) beobachtet wurde, macht Clemens Zimmermann†) folgende die Angaben von Buchholz theils ergänzende theils in Frage stellende Mittheilungen:

Ein Streifen Curcumapapier in eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd getaucht, welche auf 80 cc Wasser 2 g Salz enthielt und auf Lackmus schwach sauer reagirte, färbte sich sehr stark braun; durch Lösungen von schwefelsaurem und essigsaurem Uranoxyd von gleichem Salzgehalt, von welchen erstere stark saure und letztere äusserst schwach saure Reaction zeigte, wurde er deutlich braun gefärbt. Wurden die Lösungen genannter drei Oxydsalze so verdünnt, dass sie in 1 cc 0,01 g und noch weiter, dass sie in 1 cc 0,001 g enthielten, so war die Reaction auf Curcumapapier noch immer deutlich zu erkennen; selbst bei 0,0001 g Salzgehalt im Cubikcentimeter liess sich die durch salpetersaures Uran-

*) Vergl. H. Rose, diese Zeitschr. 1, 411.

**) Verg. Remelé, diese Zeitschr. 4, 385.

***) Gmelin, Handb. d. Chem. 1844, 2, 603.

†) Liebig's Annalen 204, 224.