

haltbare und für Wasser gut durchlässige Gefässe, deren Wirksamkeit grösser ist als die von Pergamentbechern.

Über die Herstellung von Kollodiummembranen für Druckdialyse und Ultrafiltration von bestimmter abgestufter Durchlässigkeit haben G. Stanley Walpole¹⁾ und William Brown²⁾ Mitteilungen gemacht. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf diese vorwiegend für das Arbeiten mit Toxinen bestimmten Angaben.

Weitere Angaben über die Herstellung von Dialysiermembranen finden sich noch in den Patenten von B. Hömberg, C. Brahm und H. Mühsam³⁾, welche als Ausgangsprodukte Naturstoffe, z. B. das im Handel vorkommende, aus Seealgen stammende Algin verwenden und die in geeigneter Weise vorbehandelten Kolloide dann in die gewünschte Form bringen.

L. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Cer. Zum Nachweis des Cers eignet sich nach den Beobachtungen von F. Wirth⁴⁾ sehr gut alkalische Ammontartratlösung, da sich eine solche bei Gegenwart von Cer infolge von Oxydation sofort gelb bis braun färbt. Man versetzt die zu prüfende neutrale Lösung mit 5 *ccm* 10 % iger Ammoniumtartratlösung sowie mit 5 *ccm* verd. Ammoniak. Bei Lösungen von über 0,1 % Gehalt an Cer tritt die Reaktion bereits in der Kälte ein, sonst ist es erforderlich, zu erhitzen. Wasserstoffsuperoxyd gibt mit konz. alkalischen Certartratlösungen eine Fällung von braunem Cerperoxyd, während in verd. Lösungen eine Braunfärbung eintritt, die noch bei Anwesenheit von 0,0002 *g* CeO₂ in 100 *ccm* der Lösung zu erkennen ist.

Über die Permanganatmethode zur Bestimmung des Cers und zur Trennung desselben von anderen seltenen Erden liegen folgende zwei Abhandlungen vor.

Die unter anderem in der Arbeit von Hauser und Wirth⁵⁾ eingehend besprochene Methode beruht darauf, dass in alkalischer Lösung Cer durch Permanganat vollständig als Cerihydroxyd, gemengt mit Mangandioxydhydrat, gefällt wird.

Die alkalische Cerlösung unterliegt leicht schon einer Oxydation durch den Luftsauerstoff, so dass man leicht weniger als die theoretische Menge von Permanganat verbraucht. Aus diesem Grunde haben R. J. Meyer und A. Schweitzer⁶⁾ vorgeschlagen, die Cerlösung in die alkalische Permanganatlösung bis zur Entfärbung einfließen zu lassen.

¹⁾ Biochem. Journ. **9**, 284 (1916); durch Chem. Zentrbl. **87**, II, 1173 (1916). — ²⁾ Ebenda S. 310, bezw. 1174 und Biochem. Journ. **11**, 40 (1917); durch Chem. Zentrbl. **88**, II, 210 (1917). — ³⁾ D. R. P. Kl. 12 d. Nr. 269115 v. 16. 4. 13 und Nr. 274963 vom 19. 9. 13; durch Chem. Zentrbl. **85**, I, 587 (1914) und **85**, II, 180 (1914). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **37**, 773 (1913). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. **48**, 679 (1909). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. **48**, 683 (1909).

V. Lenher und C. C. Meloche¹⁾ haben Versuche darüber angestellt, welche Neutralisationsmittel sich bei der Titration der Cerlösung mit Permanganat am besten eignen. Sie fanden Zinkoxyd und Magnesia am besten. Auch mit Borax und Natriumbikarbonat erhielten sie gute Resultate. Natriumkarbonat ist weniger geeignet. Natriumazetat, -silikat, -phosphat, -wolframat und -arsenat sind ungeeignet.

Verwendet man ein unlösliches Neutralisationsmittel wie Zinkoxyd, so schadet auch ein erheblicher Überschuss nichts. Lösliche alkalische Stoffe sollen nur in solcher Menge zugesetzt werden, dass sie nur etwa zur Fällung von $\frac{2}{3}$ des Cers ausreichen, da bei der Reaktion selbst Manganhydroxyd gebildet wird, das seinerseits ebenfalls Säure abstumpft. Titriert man nach dem Neutralisieren rasch mit Permanganat in der Kälte oder fügt man die Hauptmenge des Permanganats vor dem Zusatz des Neutralisationsmittels zu, so lässt sich die Oxydation durch den Luftsauerstoff vermeiden. Am Ende ist die Titration in der Wärme auszuführen. Die Rötung muss auch nach dem Aufkochen bestehen bleiben.

Zur Scheidung des Cers von den anderen seltenen Erden kann man sich der gleichen Reaktion bedienen.

Führt man sie in alkalischer Lösung aus, so besteht die Möglichkeit, dass auch andere Erden in nicht unbeträchtlichem Maße in den Niederschlag übergehen.

Diesen Übelstand vermeidet das Verfahren von E. J. Roberts²⁾, der mit einer neutralen und einer alkalischen Permanganatlösung arbeitet. Zuerst fügt er zu der fast neutralen Cernitratlösung (bzw. Nitratlösung der seltenen Erden) Permanganat hinzu bis zur eintretenden Rotfärbung und hierauf zur kochenden Lösung langsam das Gemisch von Permanganat und Alkali unter Einhaltung einer dauernden schwachen Azidität. Durch Lösen des Niederschlags in starker Salzsäure und Fällern als Oxalat kann man das Cer von dem mitgefallenen Mangan trennen. Führt man das Oxalat in Nitrat über und wiederholt die Fällung, so erhält man ganz reines Cer. Die schwach saure Lösung kann man von den letzten Cerspuren befreien, wenn man sie genau neutral macht.

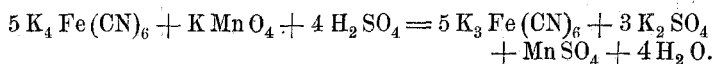
Eine kurzhandige und genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Cers beschreibt F. J. Metzger³⁾. Sie besteht darin, Cerösulfat in schwefelsaurer Lösung mit Natriumwismutat zu oxydieren, im Filtrat vom überschüssigen Wismutat eine gemessene Menge Ferrosulfat zuzusetzen und das unveränderte Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat zurückzutitrieren. An Lösungen sind dazu notwendig:

1. eine $\frac{n}{40}$ -Kaliumpermanganatlösung,
2. 10 g Mohrsches Salz und 50 ccm konz. Schwefelsäure im Liter.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 66 (1916). — ²⁾ Chem. News **103**, 303, (1911). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **31**, 523 (1909).

Der Eisentiter der Permanganatlösung, mit 3,08415 multipliziert, ergibt den Titer für CeO_2 . Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Zu 50 *ccm* der Cernitratlösung werden 20 *ccm* konz. Schwefelsäure zugesetzt und bis zum Entweichen von Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 2 *g* Ammoniumsulfat zugefügt und mit 80 *ccm* Wasser verdünnt. Hierauf erhitzt man mit 1 *g* Natriumwismutat zum Kochen. Nun kühlt man wieder ab, gibt 50 *ccm* 2% ige Schwefelsäure hinzu, filtriert durch einen Goochtiiegel und wäscht mit 100—200 *ccm* 2% iger Schwefelsäure. In die so vorbereitete Lösung bringt man Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt bis zum Umschlag der Farbe von gelb in farblos, worauf man mit Permanganat zurücktitriert.

Ph. E. Browning und H. E. Palmer¹⁾ berichten über eine maßanalytische Bestimmung des Cers in Gegenwart anderer seltener Erden mittels Kaliumferricyanids, die den Vorzug grosser Einfachheit hat. Die Methode beruht auf der Oxydation des Cerosalzes in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid zu Cerisalz nach der Gleichung: $2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CeO}_2$. Das nun gebildete Ferrocyankalium kann gemäß der folgenden Reaktion mit Permanganat titriert und berechnet werden:



Für die Ausführung der Analyse benutzt man Cerosulfatlösungen, denen eine abgemessene Menge der Ferricyanidlösung und ausserdem zur vollständigen Fällung Kalilauge zugegeben wird. Das gefällte Hydroxyd wird filtriert, worauf Filtrat und Waschwasser, im Volumen von 200—250 *ccm*, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit n-Kaliumpermanganat titriert werden.

Vor der Benutzung ist es erforderlich, das Ferricyankalium auf einen etwaigen Gehalt an Ferrocyankalium mit Permanganat zu prüfen. In der Regel beträgt der Verbrauch nur einige Tropfen, welche Menge bei der Analyse in Abzug zu bringen ist.

Die Trennung des Cers von den übrigen seltenen Erden führen C. James und L. A. Pratt²⁾ mit Hilfe von Kaliumbromat aus. Wird eine neutrale oder schwach saure Lösung der Nitrate der seltenen Erden mit Kaliumbromat und Marmor zum Kochen erhitzt, so wird das Cer vollkommen als basisches Cerinitrat, gemischt mit wechselnden Mengen basischen Ceribromats, gefällt. Das dabei erhaltene Cer ist bei sorgsamem Arbeiten frei von sonstigen seltenen Erden. Der Marmor wirkt hier als säurebindendes Mittel und soll in rissefreien Stücken angewandt werden. Die Verf. versuchten die Verwendung von gepulvertem Marmor, Magnesit, Zinkkarbonat, Zinkoxyd, Blei-

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **59**, 71 (1908). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 1326 (1911).

karbonat und fanden, dass durch diese Reagenzien die Lösungen leicht alkalisch werden und die Oxydation des Cers durch das Bromat verhindert wird.

Zur Ausführung einer quantitativen Trennung versetzen James und Pratt 10 *ccm* einer Lösung, die ungefähr 0,4 g CeO_2 entspricht, mit 5 g Kaliumbromat, verdünnen auf etwa 100 *ccm*, geben ein glattes Marmorstückchen hinzu und kochen. Nach einigen Minuten entsteht ein gelber Niederschlag, und es entweicht freies Brom. Man entnimmt nun mit einer Pipette eine kleine Menge der klaren Flüssigkeit und prüft mit Wasserstoffsuperoxyd, ob die Fällung eine vollständige ist. Ist das Filtrat frei von Cer befunden worden, so filtriert man den Niederschlag, wäscht ihn mit einer 5%igen Lösung von Ammoniumnitrat und bringt ihn in das Fällungsgefäß zurück. Das Filtrierpapier und der Niederschlag wird durch Behandeln mit Salpetersäure und ein wenig Kaliumbromat oxydiert. Es hat sich als durchaus notwendig erwiesen, das Papier vollkommen zu oxydieren, da sonst das Cer erst durch stundenlanges Kochen gefällt werden kann. Nachdem man die Lösung behufs Entfernung der überschüssigen Säure gekocht hat, nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und behandelt in derselben Weise wie vorher mit Kaliumbromat und Marmor. Das Kochen wird wieder so lange fortgesetzt, bis die Prüfung der klaren Lösung keine Cerreaktion mehr zeigt. Der Niederschlag wird aufs Filter gebracht, mit Ammoniumnitrat gewaschen, in das Fällungsgefäß zurückgebracht und in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird filtriert, zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Cer als Oxalat gefällt. Die Wägung geschieht als CeO_2 .

Die mitgetheilten Resultate sind etwas höher, als der angewandten Cermenge entspricht.

Brzeziner.

Selen. Zum Nachweis sehr kleiner Mengen seleniger Säure in der Schwefelsäure hat E. Schmidt¹⁾ das Kodeinphosphat empfohlen. Er weist darauf hin, dass bereits Mecke²⁾ eine selenhaltige Schwefelsäure als empfindliches Reagens auf Alkaloide, insbesondere auf Morphin und Kodein, benutzt hat, und bedient sich der Umkehrung dieser Meckeschen Reaktion. Gelegentlich kommt selbst in der reinen Schwefelsäure des Handels ein minimaler Gehalt an seleniger Säure vor. Bringt man etwa 10 *ccm* einer solchen Schwefelsäure mit ungefähr 0,01 g Kodeinphosphat zusammen, so zeigt sich schon bei Anwesenheit von 0,00005 g H_2SeO_3 nach Verlauf von einer Minute eine Grünfärbung, die später in Blaugrün übergeht. Die bekannten Reaktionen auf selenige Säure mit Hilfe von schwefliger Säure oder mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (Bettendorfsches Reagens) sind weniger empfindlich als vorliegende. Ebenso steht der Nachweis der selenigen Säure mit Natriumhydrosulfit nach J. Meyer und

1) Arch. der Pharm. 252, 161 (1914). — 2) Diese Ztschrft. 39, 468 (1900).