

Eine einfache und genaue Methode zur Untersuchung von pyrophoren Cereisenlegierungen.

Von

Dr. Hans Arnold.

Über die analytische Untersuchung von pyrophoren Cereisenlegierungen ist bisher nur wenig bekannt geworden. In seiner interessanten Monographie über die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen gibt Kellermann in einem Abschnitt einige kurze Anweisungen. Danach fällt man die seltenen Erden als Oxalate aus und bestimmt das Eisen, sowie die etwaigen übrigen Komponenten, im Filtrat. So nahelegend diese Methode ist, so hat sie doch einige Übelstände. Vom praktischen Standpunkt aus betrachtet, interessiert die Kenntnis des Eisengehalts mehr als die des Cergehalts; denn die Fabrikanten haben das Interesse, den Eisengehalt möglichst hoch zu wählen, um an teurem Cermetall zu sparen. Auf der anderen Seite aber sind sie durch das berühmte Patent Auer's beschränkt¹⁾, das im Jahre 1910 von der Nichtigkeitsabteilung des Patentamts dahin abgeändert wurde, dass dem Freiherrn Auer von Welsbach die Verwendung von pyrophoren Metallegierungen, bestehend aus einem oder mehreren der Metalle der Edelerden mit einem Zusatz von etwa 30 % eines Schwermetalls, besonders von Eisen, Kobalt und Nickel, einzeln oder zusammen geschützt wurde. Die Konkurrenz hat also das Interesse, einerseits möglichst viel Eisen zu verwenden, andererseits aber darf sie das Patent Auer's nicht verletzen. Aus diesem Grunde scheint eine Methode zur schnellen Bestimmung des Eisens ohne vorherige Ausfällung der seltenen Erden wünschenswert. Ausser diesem praktischen Gesichtspunkt ist noch ein rein wissenschaftlicher maßgebend. Die Oxalate der Ceriterden brauchen längere Zeit zu ihrer Abscheidung²⁾. Selbst nach mehrstündigem Stehen ist die Abscheidung noch nicht völlig quantitativ. Fällt man nach Zerstörung der Oxalsäure das Eisen mit Ammoniak aus, so lassen sich im Eisen stets noch einige Zehntel Prozent Ceriterden nachweisen. Die Bestimmung dieser geringen Menge Cer ist eine zeitraubende Arbeit, da beim Auflösen des hoch geglühten Eisenoxydniederschlags nur ein

¹⁾ Deutsches Reichspatent 154807.

²⁾ Vergleiche die sehr sorgfältigen Untersuchungen über die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden von Hauser und Wirth, diese Zeitschrift 47, 389 (1908).

Teil der Ceriterden unlöslich zurückbleibt, während der andere Teil mit dem Eisen in Lösung geht.

Aus diesem Grunde schien mir eine erneute analytische Untersuchung wünschenswert, wobei mich das Bestreben leitete, nicht nur eine wissenschaftlich einwandfreie, sondern auch für die Praxis bequeme und genaue Methode auszuarbeiten. Die praktische Nachprüfung der in der Literatur angegebenen Verfahren zur Trennung der seltenen Erden und der ihnen verwandten Elemente, wie Zirkon und Titan, liess mir die Übertragung der alten Berzelius'schen Methode, die Ausfällung des Eisens mit Schwefelammonium aus ammoniakalisch-weinsaurer Lösung, aussichtsreich erscheinen¹⁾. Diese Methode ist zur Trennung des Zirkons und Eisens oft nachgeprüft worden. C. Richard Boehm hat die Literatur mit gewohnter Sorgfalt zusammengestellt²⁾. Nach Berzelius haben Rammelsberg³⁾ und nach ihm Chandler⁴⁾ diese Methode benutzt. Hornberger⁵⁾ betont ausdrücklich, dass zur Trennung von Zirkon und Eisen die Berzelius'sche Methode die befriedigendsten Resultate lieferte. Im Gegensatz dazu berichteten Geisow und Horkheimer⁶⁾ ungünstig über die Methode, allerdings ohne nähere Belege für diese Ansicht zu geben. Sie erwähnen nur kurz, dass die Fällung mit Schwefelammonium und die Extraktion der Zirkonerde mit weinsaurem Ammonium für quantitative Zwecke ungeeignet sei. Gewöhnlich werde die Schwefelammoniumfällung mit mäßig konzentrierter schwefliger Säure gewaschen, wobei sich abgesehen von der Umständlichkeit eine Schwefelabscheidung in störender Weise bemerkbar mache. Hierzu ist anzuführen, dass bereits Berzelius statt mit schwefliger Säure auch mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen hat und dadurch die gerügten Übelstände ohne weiteres vermeidet. In neuester Zeit haben sich nochmals von Knorre⁷⁾ und Dittrich und Pohl⁸⁾ mit der Methode beschäftigt. von Knorre glaubte die Methode dahin modifizieren zu sollen, dass er anstatt der Fällung mit Schwefelammonium aus ammoniakalisch-weinsaurer Lösung

1) Poggendorff's Annalen IV, 143 (1825).

2) C. Richard Boehm, Die Chemie der seltenen Erden II, 18 (1905).

3) Poggendorff's Annalen 63, 142—147 (1844).

4) Poggendorff's Annalen 102, 447 (1857).

5) Liebig's Annalen 181, 243 (1876).

6) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 32, 372.

7) Zeitschrift f. angew. Chemie 17, 676 (1904).

8) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 43, 236 (1905); diese Zeitschr. 45, 55 (1906).

das Eisen mit Nitrosonaphtol aus salzsaurer und essigsaurer weinsäurehaltiger Lösung ausfällt. Er begründete dies damit, dass der Niederschlag besser filtrierbar wäre als der Eisensulfidniederschlag. Ich habe diese Angaben bei meinen Untersuchungen nicht bestätigen können, im Gegenteil, wie weiter unten gezeigt werden wird, gefunden, dass bei Einhaltung richtiger Arbeitsbedingungen der Eisensulfidniederschlag filtrierbar ist, und zwar in kürzester Zeit, und ohne dass er durchs Filter läuft.

Dittrich und Pohl endlich reduzieren die Lösung vor der Ausfällung des Eisens mit Schwefelwasserstoff. Sie führen an, dass es nicht nötig und auch nicht ratsam sei, die Fällung längere Zeit stehen zu lassen oder gar gelinde zu erwärmen, weil dadurch der Niederschlag schleimig und schlecht filtrierbar wird. Bereits nach einer viertel bis einer halben Stunde soll der Niederschlag abfiltriert werden. Diese Angabe konnte einer näheren Prüfung nicht standhalten. Es zeigte sich vielmehr, dass der Eisensulfidniederschlag zur quantitativen Abscheidung eine bestimmte Zeit braucht, und dass ein gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad förderlich ist, um ihn leicht filtrierbar zu machen. Folgende Zahlen mögen dies belegen:

Aus 0,5843 g Cereisenlegierung wurden abgeschieden:

Nach $\frac{1}{4}$ Stunde 0,1054 g Fe_2O_3 , entsprechend 12,62 % Eisen

« $\frac{1}{2}$ « 0,0065 « « « 0,78 « «

« 1 « 0,0040 « « « 0,48 « «

Nach eineinhalb- bis zweistündigem Stehen war das Eisensulfid jedesmal quantitativ bei einer Einwage von 0,5—1 g Legierung ausgefällt und hatte sich zu Boden gesetzt, während die überstehende klare Flüssigkeit gelb gefärbt war. Eine vorhergehende Reduktion des Eisens mit Schwefelwasserstoff ist bei den stets kupfer- und öfters auch antimonhaltigen pyrophoren Legierungen nicht angängig. Eine solche besondere Reduktion ist auch nicht notwendig, da sie vom Schwefelammonium selbst besorgt wird. Will man indessen einen Überschuss an Schwefelammonium vermeiden, so kann man dies sehr bequem durch Zusatz von etwa $\frac{1}{2}$ g Hydrazinsulfat erreichen.

Ich wende mich jetzt den Cereisenlegierungen zu und gebe im Folgenden eine genaue Beschreibung des Arbeitsganges. 0,5—1 g der Legierung werden in einem Becherglas mit etwas Wasser überschichtet und dann in Bromsalzsäure gelöst. Das Brom verhindert Verluste an Silizium durch Bildung von Siliziumwasserstoff. Nach dem Vertreiben

des Broms scheidet man die Kieselsäure durch Eindampfen und Erhitzen im Trockenschrank in bekannter Weise ab. Man tut gut, sich durch eine Vorprobe zu überzeugen, ob die Legierung Antimon enthält. Ist dies der Fall, so setzt man etwa $\frac{1}{2} g$ Kaliumchlorid hinzu, um eine Verflüchtigung von Antimonchlorid zu vermeiden, und achtet sehr sorgfältig darauf, dass die Temperatur im Trockenschrank nicht zu hoch steigt. Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure fügt man 3—5 g Weinsäure zu und giesst dann die Lösung in etwa 50 ccm konzentriertes Ammoniak. Auf diese Weise erhält man eine völlig klare Flüssigkeit, während man, wenn umgekehrt das Ammoniak in die Säurelösung gegossen wird, zunächst einen Niederschlag von Certartrat erhält, der sich nun schwer wieder völlig klar auflöst. Die ammoniakalisch weinsäure Lösung erwärmt man nun auf etwa 60° und lässt allmählich 15 bis 30 ccm Schwefelammoniumlösung zutropfen, wobei man die Flüssigkeit mit einem Glasstab kräftig umrührt. Die Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser anstelle von Schwefelammonium ist nicht ratsam, weil man bei den stets erheblichen Eisenmengen ein zu grosses Flüssigkeitsvolumen erhalten würde. Den Sulfidniederschlag, der ausser Eisen das meist vorhandene Kupfer und das bisweilen verwandte Zink enthält, lässt man auf dem bedeckten Wasserbad unter häufigem Umrühren $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden absitzen. In dieser Zeit ist die Ausfällung völlig beendet, und der Niederschlag hat sich in leicht filtrierbarer und nicht schleimiger Form zu Boden gesetzt. Man filtriert ihn durch Blaubandfilter und wäscht ihn mit warmem, schwefelammonhaltigem Wasser, dem etwas Ammoniak und weinsaures Ammonium zugefügt wird. Der Niederschlag lässt sich durch etwa fünfzehnmaliges Auswaschen leicht völlig von Cer befreien und läuft auch nicht durchs Filter. Nur versäume man es nie, Becherglas und Trichter stets mit einem Uhrglas bedeckt zu halten, da die nicht von Flüssigkeit bedeckten Eisensulfidteilchen sich sonst an der Luft oxydieren und dann beim Wiederaufbringen des Waschwassers in sehr feiner Form ausfallen und das sogenannte Durchlaufen des Niederschlags bewirken. Den Sulfidniederschlag kann man direkt im gewogenen Tiegel veraschen; ist Zink zugegen, so muss das Verkohlen des Filters sehr vorsichtig unter Zusatz von Salpetersäure vorgenommen werden. Die geglühten Oxyde löst man in Salzsäure, scheidet das Kupfer in 4-prozentiger saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ab und scheidet das Eisen vom Zink mit Ammoniak. Will man nur den Eisengehalt bestimmen, so kann man den Sulfidniederschlag

direkt in Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat auflösen und das Eisen nach einer der bekannten Methoden titrieren.

Es kann als weiterer Vorteil der Methode bezeichnet werden, dass man das Eisen gleichzeitig vom Aluminium, das fast stets den Legierungen absichtlich zugesetzt wird, getrennt hat, da es aus weinsaurer Lösung mit Schwefelammonium nicht ausfällt. In dem bisherigen Verfahren lag hier eine erhebliche Schwierigkeit. Aus der stark eisenhaltigen Lösung liessen sich die Ceriterden selbst nach 12-stündigem Stehen nicht völlig quantitativ abscheiden, sondern es blieben etwa 0,2 bis 0,7 % in Lösung und fielen im Filtrat durch Ammoniak mit dem Aluminium und Eisen aus. Die Trennung kleiner Mengen Cer und Aluminium von viel Eisen ist aber, wie erwähnt, eine schwierige und zeitraubende Arbeit.

Folgende Zahlen mögen dies belegen: Eine Legierung, die nur Ceritmetalle und Eisen enthielt, wurde einmal in der Weise analysiert, dass das Cer mit Oxalsäure gefällt und nach 12 Stunden abfiltriert wurde. Im Filtrat wurde das Eisen bestimmt. Die Zahlen der erhaltenen Eisenwerte finden sich in der Tabelle unter Nr. I. Unter Nr. II sind die wahren Eisenwerte nach Auflösen des Eisenoxyds und Entfernung des Cers, unter Nr. III sind die nach meiner Methode gefundenen Zahlen zusammengestellt.

		I	II	III
1. Legierung	{ % Fe	13,89	13,68	13,63
	{ « «	14,00	13,59	13,58
2. Legierung	{ « «	20,93	20,57	20,66
	{ « «	20,81	20,61	20,57

Erwähnt sei noch, dass sehr viele der Legierungen Mangan enthalten, das mit dem Eisen als Sulfid ausfällt. Es ist daher bei genauer Untersuchung des Sulfidniederschlags zweckmäßig, das Eisen zu entfernen, und zwar geschieht dies am besten durch Extraktion mit Äther nach dem eleganten Verfahren von Rothe¹⁾. Die Trennung der gemeinschaftlich mit dem Eisen als Sulfide ausgefallenen Metalle wie Kupfer, Blei, Zink, Kadmium, Mangan geschieht dann in bekannter Weise.

Das Filtrat der Sulfide lässt man noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade stehen, um sich zu vergewissern, dass die Abscheidung

¹⁾ Mitteilung der Kgl. techn. Versuchsanstalt 1892, S. 123; diese Zeitschrift 40, 809 (1901).

quantitativ gewesen ist. Kann man das Filtrat erst nach einigen Stunden oder am nächsten Tag weiter verarbeiten, so stellt man es unter eine Glasglocke und erzeugt durch ein paar Tropfen konzentrierten Ammoniaks eine Ammoniakatmosphäre. Auf diese Weise vermeidet man die Unsicherheit, die durch Abscheidung eines Schwefelniederschlages sonst entstehen würde.

Im Filtrat des Sulfidniederschlages gilt es nun vor allen Dingen, die Weinsäure zu entfernen. Die Zerstörung derselben durch Glühen bedingt, von allen weiteren Schwierigkeiten abgesehen, dass die Cerit-oxyde wieder aufgeschlossen werden müssen. Daher schlagen Dittrich und Pohl¹⁾ vor, die Weinsäure durch Erhitzen mit angesäuerter Kaliumpersulfatlösung zu oxydieren. Das Ammonsalz ist nicht anwendbar, weil die Lösung beim Eindampfen zu stark schäumt. Die Oxydation geht aber recht träge vor sich; es ist mehrstündiges Erhitzen auf dem Sandbad erforderlich, um das Kaliumpersulfat nicht zu schnell zu zersetzen, und trotzdem braucht man noch erhebliche Mengen nämlich etwa 8 g auf 5 g Weinsäure. Weit vorteilhafter arbeitet man mit dem auch viel billigeren Kaliumchlorat. Es genügt, die im Rundkolben aus Jenaer Glas stark konzentrierte Lösung mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure und 2 g Kaliumchlorat zu versetzen und etwa eine Stunde auf dem Sandbad zu erhitzen. Alsdann dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand nochmals mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure auf, fügt noch 1 g Kaliumchlorat hinzu und wiederholt das Erhitzen auf dem Sandbad noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Weinsäure ist alsdann völlig zerstört.

Auch das von Rothe beschriebene Verfahren²⁾ leistet gute Dienste. Rothe verwendet für 1 g organische Substanz etwa 5 ccm Schwefelsäure und 10 bis 20 ccm Salpetersäure. Im vorliegenden Falle ist es zweckmäßig, etwa 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden. Dampft man nach zweistündigem Erhitzen auf dem Sandbad die Masse im Rundkolben ein, so erhält man das erstemal einen ganz festen schwarzen Rückstand, der sich aber bei weiterem halbstündigem Erhitzen auf dem Sandbad glatt oxydieren lässt. Immerhin ist die Anwendung von Salpetersäure und Kaliumchlorat vorzuziehen, da die Oxydation schneller geht und man das lästige Verjagen der grossen Mengen Schwefelsäure sparen kann.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Chemiker-Zeitung 33, 679 (1909).

Den fast zur Trockne verdampften Rückstand nimmt man mit reichlich Wasser und etwas Säure wieder auf und fällt die Ceriterden in bekannter Weise mit Oxalsäure aus. Den Niederschlag filtriert man nach zwölfstündigem Stehen und leitet dann nach Zerstörung der Oxalsäure mittels Salpetersäure Schwefelwasserstoff ein, um etwa vorhandenes Antimon auszufällen. Im Filtrat vom Antimon fällt man mit Ammoniak das Aluminium aus, bei dem sich manchmal noch einige Zehntel Milligramme Eisen befinden. Diese geringen Mengen, die niemals $\frac{1}{10}\%$ erreichten, sind wahrscheinlich erst durch die zahlreichen folgenden Operationen hineingearbeitet worden. Jedenfalls fand sich bei einem mit aller Sorgfalt durchgeführten Versuch, bei dem ganz besonders reine Reagenzien verwandt wurden, keine Spur Eisen. Überraschender Weise gelingt die Trennung des Eisens vom Aluminium ausserordentlich gut. Es können bis zu 20 mg Aluminiumoxyd neben etwa 200 mg Eisenoxyd vorhanden sein, ohne dass das Aluminium mitgerissen wird. Solche Mengen Aluminium sind aber in der Praxis nie vorhanden, da ich bisher noch nicht mehr als 1,2% Aluminium in den pyrophoren Legierungen gefunden habe.

Im Folgenden gebe ich nun die Analyse einiger von mir nach der beschriebenen Methode untersuchten pyrophoren Legierungen:

	I	II	III	IV	V
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
Mischmetall ¹⁾	63,89	75,14	78,20	75,59	76,46
Eisen	35,48	19,11	20,42	15,88	21,47
Aluminium	0,05	0,25	—	1,02	—
Mangan	0,50	0,39	—	0,36	—
Zink	—	2,70	—	1,61	—
Kupfer	0,04	0,04	0,08	4,79	0,45
Blei	—	0,27	0,28	0,39	0,20
Antimon	—	—	—	—	0,78
Magnesium	—	1,16	—	0,41	—
Silizium	0,11	0,87	1,07	0,16	0,66
Phosphor	0,018	Spuren	0,037	—	—
Kohlenstoff	0,137	0,110	0,085	—	—
	100,21	100,04	100,17	100,21	100,02

¹⁾ Das ist: Metalle der seltenen Erden (Cer, Lanthan, Didym u. s. w.)
 darin I II III IV V
 Cer 38,63% 37,74% 42,10% 48,99% 39,09%

Die Methode verlangt eine recht sorgfältige Ausführung, liefert aber bei einiger Übung sehr genaue und zuverlässige Resultate. Herr B. Jakob hat mich bei Ausführung der Analysen mit Eifer und Geschick unterstützt.

Scheidetrichter mit Schliff.

Von

Prof. Dr. A. Bolland in Krakau.

Der in Figur 30 abgebildete Scheidetrichter mit Schliff, dessen Kugel aus zwei Teilen besteht, bezweckt die Erleichterung, beziehungsweise Ermöglichung, des Ausschüttelns voluminöser Substanzen, wobei an Zeit und Mühe gespart wird. Das Ausschütteln geschieht exakter als gewöhnlich, da die Substanzverluste vermieden werden, welche beim Überführen aus dem Gefäße in den Scheidetrichter vorkommen können. Dieser Scheidetrichter kann auch mit einer Vorrichtung kombiniert werden, welche das Abziehen der oberen Schicht der Ausschüttelungsflüssigkeit ohne Entleeren der unteren Schicht ermöglicht.

Beide Scheidetrichter sind durch D. R. G. M. geschützt und werden von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig in den Handel gebracht.

Fig. 30.

