

DIE DARSTELLUNG
DER
SELTENEN ERDEN

VON
DR. C. RICHARD BÖHM

ZWEITER BAND



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1905

Inhalt.

Sechster Abschnitt.

	Seite
Trennung der seltenen Erden von anderen Metallen	1
Alkalien, Magnesium, Aluminium, Gallium, Beryllium, Zink, Calcium, Strontium, Baryum, Mangan, Chrom, Eisen mittels:	
1) Oxalate	13
2) Succinate	16
3) Acetate	18
4) Tartrate und Citrate	18
5) Nitrosobetanaphthol	19
6) Ferrocyankalium und Cyankalium	21
7) Carbonate	21
8) Chloride.	21
9) Doppelfluoride	24
10) Sulfate	24
11) Alkalidoppelsulfate	25
12) Sulfite	25
13) Hyposulfite	27
14) Natriumnitrit	27
15) Kalium- bzw. Natriumazid	28
16) Schwefelammonium	28
17) Baryumcarbonat	28
18) Aluminiumhydroxyd	28
19) Wasserstoffsuperoxyd	29
20) Reduktion im Wasserstoffstrom	29
21) Maßanalyse	32
22) Elektrolyse	32
Kobalt, Nickel, Uran, Metalle der Schwefelwasserstoff- gruppe, Titan, Vanadin, Niob, Tantal, Silicium und Phosphor.	

Siebenter Abschnitt.

Das Abscheiden (Ausfällen) der seltenen Erden	47
I. Fällung der Oxalate	49
a) Füllen mit Oxalsäure	51
b) Füllen mit Ammonoxalat	54

	Seite
II. Das direkte Überführen der Oxalate in Nitrate, Sulfate, Carbonate, Hydroxyde und Oxyde.	58
1. Nitrate	59
2. Sulfate	61
3. Carbonate	62
4. Hydroxyde	62
5. Oxyde	62
6. Lösen der Oxyde	64
III. Das Füllen der Hydroxyde	65
1. Ammoniak	65
2. Ätzalkalien	67

Achter Abschnitt.

Das Aufschließen der wichtigsten Mineralien als Ausgangs- material für die Darstellung seltener Erden	69
1. Cerit mittels:	73
A. Salzsäure	74
B. Schwefelsäure	75
C. Alkalien	77
2. Gadolinit	77
3. Monazit, Monazitsand	82
4. Orthit (Allanit — Cerin)	102
5. Thorit (Orangit)	104
6. Zirkon	108
7. Eudialyt	115
8. Xenotim (Ytterspat)	116
9. Samarskit, Fergusonit, Euxenit, Äschynit, Yttrotitanit, Yttr- tantalit, Sipylit usw.	118

Neunter Abschnitt.

Wahl der Ausgangsmaterialien	127
--	-----

Zehnter Abschnitt.

Qualitative Analyse	134
-------------------------------	-----

Elfter Abschnitt.

Die quantitative Bestimmung des Cers, Praseodyms und Thoriums	138
Bestimmung des Cers	140
I. Jodometrisch	140
II. Mit Kaliumpermanganat	149
a) in sauren Lösungen	149

	Seite
b) in alkalischen oder neutralen Lösungen	154
1. mit Ferropyrrophosphat	154
2. mit Zinkoxyd	155
III. Mit Wasserstoffsuperoxyd nach v. Knorre.	155
Anwendung des Verfahrens	155
1. Glühkörperuntersuchung	156
2. Bestimmung des Cergehaltes im Thornitrat	156
3. Fluiduntersuchung.	157
4. Bestimmung des Cergehaltes im Monazitsand	157
IV. Kolorimetrisch	158
Bestimmung des Praseodyms.	160
1. Durch Reduktion im Wasserstoffstrom	160
2. Maßanalytisch	161
3. Spektralanalytisch	163
Bestimmung des Thoriums	163
A. Thiosulfatmethode	165
Quantitative Untersuchung des Thornitrats des Handels nach Fresenius und Hintz	169
B. Wasserstoffsuperoxydmethode	166
Thoriumbestimmung im Monazitsande nach Benz	166
Prüfung des Thornitrats	175
Glühkörperuntersuchung	182

Zwölfter Abschnitt.

Atomgewichts- bzw. Äquivalentgewichtsbestimmungs- Methoden der seltenen Erdmetalle.	187
I. Atomgewichtsbestimmung durch Gewichtsanalyse	189
1. Sulfatmethode	189
a) Die Synthese des Sulfats	189
b) Die Analyse des Sulfats	196
2. Acetylacetonatmethode nach Biltz	203
3. Oxalatmethode	205
II. Atomgewichtsbestimmung durch Titration	208
1. Oxalatmethode nach Krüss und Wild	208
2. Permanganatmethode.	211

Dreizehnter Abschnitt.

Die Atomgewichte der Elemente seltener Erden	214
I. Die Atomgewichte der Ceritelemente	215
1. Cerium.	215
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Ceriums von B. Brauner	224
2. Lanthan	227
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans	232
3. Didym	235
4. Neodym	238
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Neodyms	240

	Seite
5. Praseodym	241
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Praseodyms . .	242
6. Samarium	244
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Samariums . .	245
7. Scandium	246
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Scandiums . .	247
8. Decipium	247
II. Die Atomgewichte der Terbinelemente	248
1. Terbium	248
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Terbiums . .	249
2. Gadolinium	250
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Gadoliniums . .	251
III. Die Atomgewichte der Ytterelemente	252
1. Yttrium	252
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Yttriums . .	255
2. Erbium	256
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Erbiums . .	257
3. Thulium	258
4. Holmium	258
5. Dysprosium	258
6. Ytterbium	258
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Ytterbiums . .	259
7. Europium	261
8. Victorium	261
9. Euxenium	261
IV. Das Atomgewicht des Thoriums	262
Kritik der Atomgewichtsbestimmung des Thoriums von Nilson	268
V. Das Atomgewicht des Zirkoniums	271
Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Zirkoniums . .	272

Vierzehnter Abschnitt.

Die Wertigkeit der seltenen Erdelemente.

1. Valenz der Cerit- und Ytteritelemente	274
2. Valenz des Thoriums und Zirkoniums	283
3. Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System von Mendelejeff	288

Fünfzehnter Abschnitt.

Die Spektralanalyse

Einleitung	291
I. Die Absorptionsspektren der seltenen Erden	294
1. Didym	310
2. Neodym	327
3. Praseodym	332

	Seite
4. Samarium	339
5. Erbium	344
6. Holmium	350
7. Thulium	355
8. Dysprosium	357
9. Europium	358
10. Absorptionsspektren farbloser seltener Erden und anderer farbloser Körper im Ultraviolett	358
II. Die Emissionsspektren der seltenen Erden	363
1. Flammenspektren	365
2. Funkenspektren	371
1. Cer	373
2. Lanthan	374
3. Didym	375
4. Neodym	376
5. Praseodym	377
6. Samarium	378
7. Scandium	379
8. Terbium	380
9. Gadolinium	380
10. Yttrium	381
11. Erbium	382
12. Holmium	383
13. Thulium	384
14. Ytterbium	385
15. Europium	386
16. Thorium	387
17. Zirkonium	387
3. Spektren des umgekehrten Funkens	388
4. Bogenspektren	389
1. Cerium	392
2. Lanthan	392
3. Neodym	392
4. Praseodym	393
5. Samarium	393
6. Scandium	393
7. Gadolinium	394
8. Yttrium	394
9. Erbium	394
10. Holmium	395
11. Thulium	395
12. Ytterbium	396
13. Europium	396
14. Thorium	396
15. Zirkonium	396
5. Lumineszenzspektren	397

Sechzehnter Abschnitt.

	Seite
Radioaktives Thorium	407
1. Die Abscheidung eines radioaktiven Bestandteiles aus Mineralien, die seltene Erden enthalten	409
a) Aktives Blei und aktive seltene Erden aus Bröggerit	410
b) Aktives Blei, Baryum und seltene Erden aus Clevëit	412
c) Aktives Blei, aktive Thorerde und andere aktive seltene Erden aus Samarskit	412
d) Aktives Uran aus Euxenit	413
2. Die Abscheidung eines radioaktiven Bestandteiles aus Thoriumverbindungen	417
Chemische Eigenschaften des ThX	420
Die nicht trennbare Radioaktivität des Thoriums	421
Die Natur der Strahlen des Thoriums und des ThX	422
Allgemeine theoretische Betrachtungen von Rutherford und Soddy	425
Literatur über radioaktive Substanzen	427

Siebzehnter Abschnitt.

Die Verwendung der seltenen Erden	429
Autorenregister	444
Alphabetisches Sachregister	470
Berichtigungen	484

Sechster Abschnitt.

Trennung der seltenen Erden von anderen Metallen.

Im allgemeinen macht es keine besonderen Schwierigkeiten, die seltenen Erden von anderen Metallen zu befreien, so daß man mit Schwefelwasserstoff-, Ammoniak- und Oxalsäurefällungen den gewünschten Zweck erreicht. Für die quantitative Analyse derjenigen Mineralien, welche solche Erden enthalten, sind jedoch die Bedingungen für ein Gelingen der vollständigen Trennung oft ganz bestimmte, so daß es gerechtfertigt erscheint, im folgenden der quantitativen Analyse der Mineralien eine genaue Beschreibung der üblichen Trennungsmethoden voranzuschicken.

Alkalien. Von den Alkalien kann man die seltenen Erden leicht durch Ammoniak¹ befreien, jedoch ist es empfehlenswert und bei den Doppelsulfaten sogar erforderlich, den Niederschlag nach dem Auswaschen zu lösen und abermals mit Ammoniak abzuscheiden. Heißes Wasser beschleunigt das Auswaschen² der Hydroxyde. Ling³ und Wenghöffer⁴ prüften Thornitrat durch Ausfällen mit NH_3 auf Alkalien.

¹ Des Ammoniaks bedienten sich für Cerit- und Ytteriterden: 1864 Popp, L. A. 131, S. 180—181; 1875 Bührig, J. pr. (2), 12, S. 237; 1882 Brauner, Mhft. Ch. 3, S. 499; 1886 Nordenskiöld, C. r. (4) 103, p. 797; 1890 Bäckström, Z. f. K. 16, S. 83—86 bei der Analyse des Mosandrits und Johnstrupits; 1890 Cleve, Z. f. K. 16, S. 362—363 bei der Wöhleritanalyse; 1894 Dennis und Magee, Z. an. 7, S. 250 — Cer; 1900 Urbain, An. Chim. 19, p. 184. — Thorium: 1882 Nilson, Ber. 15, 2, S. 2525 — Zirkon; 1876 Hornberger, L. A. 181, S. 233; 1889 Bailey, Ch. N. 60, p. 6; Z. alyt. 1890, 29, S. 743; C. C. 1889, S. 311—312.

² Dennis und Magee (a. a. O.) wuschen ein Cer so lange aus, bis 1 l Waschflüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ.

³ Ling, Chem. Ztg. 1895, S. 1468.

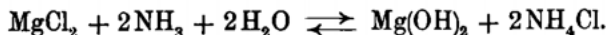
⁴ Wenghöffer, B. Pharm. 1897, Heft 3, S. 89.

Bei der Orthitanalyse schied Engström¹ die Alkalien gleich zu Anfang mit Schwefelammonium ab. Handelt es sich nur um Ammonsalze, so kann man auch mit Oxalsäure² fällen.³ Dieses Fällungsmittel darf aber keine Verwendung finden, sobald die Alkalien — Kalium und Natrium — zugegen sind, da hierbei Doppeloxalate entstehen, die nach dem Verglühen Alkalicarbonate einschließen, welche man erst mühsam mit Wasser extrahieren müßte. Bei den Doppelsalzen machte Scheerer⁴ zuerst diese Beobachtung. Bahr und Bunsen⁵ bestätigten die Angaben Scheerers, vgl. auch die Methode der Kaliumdoppelsulfate, Bd. I.

Caesium und Zirkon trennten Wells und Foote⁶ durch Fällen der Sulfatlösung mit Ammoniak, während Meyer und Jacoby⁷ bei der Analyse des Rubidiumcerinitrats Oxalsäure als Fällungsmittel verwendeten.

Durch Abscheidung der Hydroxyde mittels Ätzalkalien sollen die Niederschläge der Ytteriterden stets Alkali mehr oder weniger enthalten.⁸

Magnesium. Versetzt man eine neutrale Magnesiumsalzlösung bei Abwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak, so entsteht eine weiße gallertartige Fällung von Magnesiumhydroxyd. Die Fällung ist aber keineswegs quantitativ; in verdünnter Lösung, bei Anwendung von nur wenig überschüssigem Ammoniak, fällt nur ein sehr kleiner Teil, bei etwas größerem Überschuß an Ammoniak fällt mehr, und bei sehr großem Überschuß des letzteren fällt der größte Teil des Magnesiums als Hydroxyd aus, aber quantitativ wird die Fällung nie. Ganz anders verhält sich das Magnesium bei Gegenwart von Ammonsalzen; es entsteht in diesem Falle durch Ammoniak, auch wenn dieses in sehr großem Überschuß vorhanden ist, in der Kälte keine Fällung und in der Hitze eine solche nur bei sehr großer Ammoniakkonzentration. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



¹ Engström, Dissertation Upsala 1877; Z. f. K. 1879, 3, S. 191—193.

² Nach Koppel (Die Chemie des Thoriums) dürfen beim Thorium bis 10% HCl vorhanden sein.

³ Bührig, J. pr. 1875, (2) 12, S. 237.

⁴ Scheerer, Pg. A. 1840, 51, S. 467—468 u. 473; J. pr. 22, S. 463.

⁵ Bahr und Bunsen, L. A. 1866, 137, S. 1—2; J. pr. 1866, 99, S. 274.

⁶ Wells und Foote, Z. an. 1895, 10, S. 435.

⁷ Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, 27, S. 371; Jacoby, Dis., Berlin, S. 32.

⁸ Popp, L. A. 1864, 131, S. 180—181.

Bei Gegenwart von viel Ammonsalz verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links, und zwar quantitativ; bei Gegenwart von viel Ammoniak verläuft sie von links nach rechts, jedoch nie vollständig.

Die zweiwertigen Metalle der Schwefelammongruppe verhalten sich Ammoniak gegenüber ganz wie das Magnesium, anders dagegen die dreiwertigen Metalle dieser Gruppe, diese werden quantitativ als Hydroxyde durch Ammoniak, selbst bei Gegenwart von Ammonsalz gefällt.¹ Uran wird nicht als Hydroxyd, sondern als Ammoniumuranat gefällt.

Die Ursachen dieses eigentümlichen Verhaltens, welche früher mit komplexen Verbindungen in Zusammenhang gebracht wurden, klärte Lovén² auf, in neuester Zeit Treadwell³, Herz und Muhs.⁴

Aus diesen Gründen ist es direkt falsch, Magnesium von den seltenen Erden durch Ammoniak ohne den erforderlichen Zusatz von Ammonsalzen zu trennen, was manche Chemiker unberücksichtigt ließen.⁵ Engström⁶ behandelte bei der Orthitanalyse die Lösung zuerst mit Schwefelammonium, wodurch Magnesium in Lösung bleibt, falls genügend Ammonsalz vorhanden ist. Hermann⁷ fällt die Erden mit Phosphorsäure und will hiermit den gleichen Zweck erreicht haben.

Der Oxalsäure bedienten sich als Fällungsmittel für die seltenen Erden: Damour (a. a. O. Mangan, 1852), Blomstrand⁸, Muthmann und Roelig⁹, Urbain¹⁰, Meyer und Jacoby.¹¹

Die Fällung geschieht in sauren Lösungen und bei an-

¹ Treadwell, Qualitative Analyse, 1904, S. 48.

² Lovén, Z. an. 1896, 11, S. 404.

³ Treadwell, Z. an. 1903, 37, S. 326.

⁴ Herz und Muhs, Z. an. 1904, 38, S. 138.

⁵ Hermann, J. pr. 1844, 31, S. 90 — bei der Äschynitanalyse; Bahr und Bunsen, L. A. 1866, 137, S. 2; J. pr. 1866, 99, S. 274 — bei den Yttererden.

⁶ Engström, Dissertation Upsala 1877; Z. f. K. 1879, 3, S. 191—198.

⁷ Hermann, J. pr. 1843, 30, S. 197.

⁸ Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, 9, p. 160; Z. f. K. 1889, 15, S. 99—102.

⁹ Muthmann und Roelig, Ber. 1898, S. 1722; Roelig, Dissertation, Universität München, S. 39.

¹⁰ Urbain, An. Chim. 1900, 19, S. 184.

¹¹ Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, 27, S. 373—374 u. S. 385; Jacoby, Dissertation, Universität Berlin, S. 39 u. 70.

haltender Erwärmung; in neutralen Lösungen sowie mit Ammonoxalat entstehen bei der Analyse Fehler (Blomstrand, Monazit- und Xenotimanalyse; Meyer und Jacoby, Analyse von Ceriummagnesiumnitrat und Thoriummagnesiumnitrat).

Da Lanthanoxalat in Säuren leicht löslich ist, kann man für quantitative Zwecke diese Erde nicht mit Oxalsäure aus saurer Lösung fällen. Muthmann und Roelig (a. a. O.) empfehlen daher nach Zusatz von Chlorammonium die Fällung mit Ammonoxalat.

Falls kein Kalk zugegen ist, läßt sich die quantitative Bestimmung der Cerit- und Ytteriterden (Thorium und Zirkon nicht, da deren Oxalate in Ammonoxalat löslich sind) jedenfalls auch mit Ammonoxalat ausführen, wie dieses Treadwell¹ für Calcium und Magnesium angibt. Während 1 Teil Magnesiumoxalat in 1500 Teilen kalten und 1300 Teilen kochenden Wassers löslich ist, löst sich dasselbe leicht in überschüssigem Ammonoxalat unter Bildung eines komplexen Salzes. Daher muß die Trennung in stark verdünnter Lösung bei Gegenwart eines Überschusses von Ammonoxalat vorgenommen werden.

Aluminium. Für die Trennung der seltenen Erden von Thonerde kommt hauptsächlich das Verhalten der Oxalsäure in Betracht, entweder durch direkte Fällung der schwach sauren Lösungen mittels dieser Säure² oder durch Digestion der Hydrate mit derselben in der Wärme.³ Hillebrand konnte durch längeres Digerieren eines sehr reinen Didymhydroxydes mit Oxalsäure aus 1,0626 g = 0,0044 g Thonerde extrahieren. Nach Bührig⁴ soll man (Ce) mit einem großen Überschuß von Oxalsäure fällen; Ammonoxalat ist nach Blomstrand (a. a. O.) nicht anwendbar.

Hermann⁵ wollte durch Phosphorsäurezusatz⁶ eine

¹ Treadwell, Analytische Chemie 1903, S. 60 II. Teil.

² Engström, Dissertation Upsala 1877; Z. f. K. 1879, 3, S. 191–193 — Orthitanalyse, die Nitratlösung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert; Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, 9, p. 160; Z. f. K. 1889, 15, S. 99–102 — Monazit- und Xenotimanalyse; Loose, Dissertation München 1892, S. 13; Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612 — Monazitanalyse; Urbain, An. Chim. 1900, 19, p. 184.

³ Balch, J. pr. 1863, 88, S. 191; Am. J. Sc. (2) 23, Nr. 99, p. 348; Hillebrand, Pg. A. 1876, 158, S. 75.

⁴ Bührig, J. pr. 1875 (2), 12, S. 238.

⁵ Hermann, J. pr. 1843, 30, S. 197.

⁶ Hierbei dürften folgende Umstände zu berücksichtigen sein: Alkaliphosphate (Na_2HPO_4) geben eine gallertartige Fällung von Aluminium-

Trennung bewirken, H. Rose¹ hingegen auf Grund der Flüchtigkeit des Aluminiumchlorids in der Hitze, zu welchem Zweck die Yttererden mit Kohle gemischt in einer Chloratmosphäre erhitzt wurden.

Davis² gründet eine Trennungsmethode des Aluminiums und des Zirkoniums auf die Fällbarkeit des letzteren mit jodsaurem Alkali. Aus neutralen oder sehr schwach sauren Lösungen des Zirkoniums wird dasselbe durch jodsaures Alkali so vollständig gefällt, daß im Filtrat durch Ammoniak keine Spur nachweisbar ist, während Aluminium, wie bereits Berzelius³ erwähnt, an der Luft zerfließt und nicht fällbar ist.

Die Trennung soll wie folgt vorgenommen werden:

Die salzsaure Lösung (am günstigsten 0,1 %) wird mit kohlen-saurem Natrium versetzt bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages; diesen löst man in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und fügt dann jodsaures Natrium im Überschuß hinzu. Die Lösung erhitzt man hierauf etwa 15 Minuten, läßt 12 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag und wäscht ihn mit kochendem Wasser aus. Nach dem Lösen in heißer Salzsäure wird mit Ammoniak gefällt, filtriert, ausgewaschen und gegläht.

Wesentlich ist bei dieser Methode, daß jeder irgend erhebliche Säureüberschuß vermieden wird und die Lösung bei der Fällung nahezu neutral ist. Das entstehende Zirkoniumsalz soll ein Oxyjodat von wechselnder Zusammensetzung sein. Das Salz darf nicht direkt verglüht werden, da es hierbei verpufft und jodsaures Alkali zurückhält.

Baskerville⁴ hat eine Methode zur Trennung des Zirkons von Aluminium und Eisen angegeben, die darauf beruht, daß beim Kochen einer nahezu neutralen Lösung des Zirkonchlorids mit überschüssigem SO_2 das Zirkon ausgefällt wird. Aus Sulfat-

phosphat, welches in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich, aber leicht löslich in Kali- und Natronlauge ist. Kocht man die alkalische Lösung mit Ammoniumchlorid, so fällt ein Gemisch von Aluminiumphosphat und Aluminiumhydroxyd aus (Treadwell, Qualitative Analyse 1902, S. 69).

¹ H. Rose. Pg. A. 1843, (2) 59, S. 105—106).

² J. Thomas Davis jr., Am. Chem. J. 11, p. 26; C. C. 1889, 1, S. 454; Z. alyt. 1890, 29, S. 454—455.

³ Berzelius, Lehrbuch d. Chemie 1843—1848, 3, S. 479.

⁴ Baskerville, J. Am. Ch. Soc. 16, p. 475—476; C. C. 1894, 1, S. 499.

lösungen ist die Abscheidung nicht vollständig, deshalb muß man, wenn solche vorliegen, hieraus das Hydroxyd mit Ammoniak zuvor ausfällen, auswaschen und in Salzsäure lösen. Die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zirkonlösungen erhaltenen Niederschlags ist schwankend. Die Niederschläge enthalten weit geringere Mengen SO_2 , als dem normalen Sulfid $\text{Zr}(\text{SO}_3)_2$ entspricht.¹

Die Einwirkung der schwefligen Säure wurde schon frühzeitig von Berthier² studiert und für eine Trennung der Zirkonerde von Eisen verwendet (s. S. 25).

Die Löslichkeit des Aluminiumhydrats in Ätzalkalien verwendete man nur selten für eine Trennung des Aluminiums von den seltenen Erden. Jannasch-Locke³ und Lesinsky⁴ entfernten geringe Mengen Aluminium aus einem rohen Thoroxyd, indem sie dasselbe mit der 20—25fachen Menge NaOH im Silbertiegel zusammenschmolzen, zuerst bei mäßiger und zum Schluß gesteigerter Hitze.

Gallium. Dieses sehr selten vorkommende Element ist in seinen Verbindungen zwei- und dreiwertig. Die letzteren sind die wichtigeren.

In seinen Eigenschaften erinnert das Gallium an Aluminium. Das Hydroxyd ist in einem Überschuß von Kalilauge und Ammoniak, bezw. in Säuren löslich. Wegen der letzteren Erscheinung benutzt man als Fällungsmittel eine verdünnte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Ammoniumacetat, durch welche Gallium vollständig gefällt werden kann, wenn die Konzentration des Acetats nicht unverhältnismäßig groß genommen wird.

Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von Acetion weißes Galliumsulfid, Ammoniumsulfid tut dieses ebenfalls.

Durch Zink wird Galliumion in saurer Lösung nicht reduziert; diese Eigenschaft benutzt man, um es von anderen, dadurch fällbaren Kationen zu trennen. Eine für Gallium besonders charakteristische und empfindliche Probe ist das Verhalten zu Alkaliferrocyaniden, mit welchen es in neutraler bezw. saurer Lösung einen Niederschlag gibt.⁵

¹ Venable und Baskerville, J. Am. Ch. Soc. 17, p. 448—453; C. C. 1895, 2, S. 15.

² Berthier, An. Chim. 1833, 50, p. 362; L. A. 1833, 5, S. 246—258.

³ Jannasch-Locke, Z. an. 5, S. 283; C. C. 1894, 1, S. 13.

⁴ Lesinsky, Dis., Bern 1898, S. 8—9.

⁵ Wilh. Böttger, Qualitative Analyse 1902, S. 237—238.

Zur Trennung des Thoriums von Gallium empfiehlt Lecoq de Boisbaudran¹ folgende Methoden:

1. Man kocht die Chloridlösung mit kohlensäurefreiem Alkali wobei etwas Gallium in den Thoriumniederschlag geht, weshalb die Fällung wiederholt werden muß.

2. Zur stark salzsauren Lösung ($\frac{1}{3}$ Vol. konz. HCl) setzt man gelbes Blutlaugensalz, wodurch alles Gallium ausgefällt wird.

3. Enthält das Thorium nur Spuren Gallium, so versetzt man die Lösung mit Ammonacetat und Arsensäure und leitet H_2S ein, wodurch nur Gallium mit Spuren von Thorium gefällt wird.

Beryllium. Zum Unterschied von den seltenen Erden gibt Beryllerde sowohl mit Oxalsäure als auch mit oxalsaurem Ammon keinen Niederschlag, so daß man diese Eigenschaft vorteilhaft für eine Trennung verwenden kann.²

Nur der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß Berzelius³ durch Extraktion der gemischten Oxyde mit stark verdünnter Salpetersäure die Beryllerde entfernen wollte und H. Rose⁴ durch Sublimation der gemischten Chloride, wobei Berylliumchlorid sich vollständig verflüchtigen sollte. Damals konnte man wohl auf Grund dieser Reaktion die Gegenwart der Beryllerde in der alten Yttria konstatieren, für eine Trennung dürfte jedoch dieselbe um so weniger in Betracht kommen, da wir in der Oxalsäure ein vorzügliches Trennungsmittel besitzen.

Ätzkali fällt bekanntlich weißes, gallertartiges Berylliumhydroxyd, welches im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Berylliaten leicht löslich ist, während die seltenen Erden unter dieser Bedingung ungelöst zurückbleiben. Auch dieses Mittels bedienten sich ältere Chemiker zur Trennung der Beryllerde von den seltenen Erden, konnten jedoch nie vollständig die Beryllerde hiedurch entfernen.⁵

¹ Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1882, **94**, S. 1441; Ch. N. **45**, p. 207; J. 1882, S. 1296.

² Connell, Edinburgh new philosoph. Jour. **20**, p. 300; Scheerer, Pg. A. 1840, (3) **51**, S. 470, 474; Mosander, B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 151; Bahr, Bunsen, Koenig, L. A. 1866, **137**, S. 28, bei Analyse des Gadolinit und fanden = 6, 96% Beryllerde; Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612; Z. alyt. 1897, S. 213 — Monazit 1 g + 50 ccm Ammonoxalatlösung.

³ Berzelius, Schweig. Jour. **21**, S. 264; Scheerer, Pg. A. 1842, **56**, S. 502.

⁴ H. Rose, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 105—106.

⁵ Scheerer, Pg. A. 1840 (3), **51**, S. 477—493; das. 1842, **56**, S. 502; Connell, Edingburgh. new philosoph. Jour. **20**, p. 300.

Trotzdem verwendet in neuerer Zeit Glaser¹ Natronlauge bei der quantitativen Analyse des Monazitsandes — Zirkon von Beryllerde. Nach einstündigem Kochen des Filtrats soll die Beryllerde ausgefallen sein.

Nach Treadwell² erzeugt Kaliumsulfat mit Beryllsulfat eine schön kristallisierende Doppelverbindung $\text{Be}(\text{KSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche in einer konzentrierten Lösung von K_2SO_4 löslich ist. Diese Eigenschaft wäre demnach bei einer Trennung der Ceriterden, Thor- und Zirkonerde (Yttererden bilden bekanntlich auch lösliche Doppelsulfate) von Beryllerde event. zu berücksichtigen. Connell³ wies bereits darauf hin; die löslichen Doppelsulfate der Yttererden fällte er mit Oxalsäure, wie Bd. I, S. 413 angegeben, die Oxyde müssen aber mit H_2O ausgekocht, oder nach dem Lösen mit Ammoniak gefällt werden, um das Alkali zu entfernen.

Zink. Meyer und Jacoby⁴ fällten bei der Analyse des Zink-Thoriumnitrats die Erde mit Oxalsäure aus schwach saurer Lösung. Bührig⁵ hingegen ist der Meinung, daß die Trennung mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammon nicht quantitativ ist, d. h. Zink etwas mitfällt; er zog daher das Verhalten des Zinks gegenüber Schwefelwasserstoff vor.

Während Schwefelwasserstoff aus neutralen Mineralsalzlösungen nur unvollständig weißes Schwefelzink fällt ($\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{ZnS}$), da Schwefelzink in Mineralsäuren löslich ist, ist die Abscheidung des Zinks eine vollständige, sobald man diese Säuren durch Natriumacetatzusatz unschädlich macht — in Essigsäure ist Schwefelzink unlöslich. Man muß also bei der Trennung des Zinks von den seltenen Erden (was bei der Stolbaschen Cermethode — s. Bd. I, S. 137 — erforderlich ist) die Erdlösung mit Alkali (Natrium)acetat versetzen und Schwefelwasserstoff einleiten — alles Zink fällt dann als Sulfid aus.

Zu erwähnen ist das Verhalten des Zinks gegenüber Kalium- und Natriumhydrat, worin das Zinkhydrat als Zinkat löslich ist —

¹ Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612.

² Treadwell, Analytische Chemie 1902, I, S. 382.

³ Connell, Edinburgh. new philosoph. Jour. 20, p. 300; Scheerer, Pg. A. 1842, 56, S. 502.

⁴ Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, 27, S. 386; Jacoby, Dis., Berlin, S. 72.

⁵ Bührig, J. pr. 1875, (2) 12, S. 239.

analog dem Aluminiumhydrat. Ammoniak fällt aus ammoniumsalzfreien, neutralen Lösungen Zinkhydroxyd, leicht löslich in Ammoniumsalzen, und zwar aus den gleichen Gründen wie beim Magnesium (S. 2), Nickel, Cobalt, Mangan und Eisen. Zinkhydroxyd löst sich außerdem in Ammoniak.

Alkalicarbonat fällt weißes Zinkcarbonat, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels. Ammoniumcarbonat erzeugt ebenfalls Fällung, die aber im Überschuß desselben löslich ist. Anwesenheit von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung mit Ammoniumcarbonat.

Alkalische Erden — Calcium, Strontium und Baryum. Die alkalischen Erden werden durch Ammoniak, falls es frei von Kohlensäure ist, nicht gefällt; beim Stehen an der Luft zieht es immer Kohlensäure an und verursacht alsdann eine Trübung von Carbonat.

Da die seltenen Erden ohne Ausnahme durch Ammoniak vollständig ausgefällt werden, bedienten sich die meisten Forscher desselben zur Abscheidung des Kalks — Strontium und Baryum dürfte man selten begeben.¹

Die Fällung mit Ammoniak muß gut ausgewaschen werden², bis das Filtrat keine Reaktion auf Kalk gibt. Dennoch sind geringe Mengen Kalk, je nach der Konzentration der Erdlösung, im Niederschlag enthalten, worauf Scheerer³ bei der Zirkonerde zum ersten Male aufmerksam machte und das proportionale Ab-

¹ Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 135; B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 187 bis 188; Scheerer, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 332—333 — Wöhleritanalyse; Hermann, J. pr. 1844, **31**, S. 90 — Äschynitanalyse; das. 1864, **93**, S. 104 — Monazit; Kjerulf, L. A. 1853, **87**, S. 13 — Ceritanalyse; Damour und Saint-Claire Deville, C. r. **59**, p. 272 — Parisitanalyse; Popp, L. A. 1864, **131**, S. 186—181 — Yttererden; Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 2; J. pr. 1866, **99**, S. 274 — Yttererden; Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 237 — Ceriterden; Engström, Dis., Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, S. 191—193 — Orthitanalyse; Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2519 — Thorit; Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 1, S. 1666; Cleve, Z. f. K. 1890, **16**, S. 344 — Lavenitanalyse; S. 362—363 Wöhleritanalyse; Bäckström, Z. f. K. 1890, **16**, S. 83—86 — Mosandrit- und Johnstrupitanalyse; Loose, Dis., Universität München 1892, S. 13 — Ceriterden; Dennis und Kortright, Z. an. **6**, S. 36 — große Monazitmengen; Dennis und Magee, Z. an. 1894, **7**, S. 250 — reinigten Cer.

² Dennis und Magee (a. a. O.) wuschen Cer so lange aus, bis 1 Liter Waschwasser beim Eindampfen keinen Rückstand hinterließ.

³ Scheerer, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 232.

nehmen der Calciummengen mit der Anzahl der Fällungen zahlenmäßig feststellte. Beim Thorit fand Nilson¹ diese Angaben bestätigt, denn die sorgfältig ausgewaschenen Hydroxyde enthielten immer Spuren Kalk.

Um vollständig kalkfreie Präparate zu erhalten, ist es daher nötig, die Ammoniakfällung nach dem Auswaschen in Säure zu lösen und aus verdünnten Lösungen abermals mit Ammoniak die Erden niederzuschlagen, sowie jedesmal mit heißem Wasser sorgfältig zu waschen (Scheerer, Nilson a. a. O.).

Die Fällung mit Oxalsäure wurde nur wenig angewendet. Damour (a. a. O. Mangan) reinigte Thorerde; Rammelsberg² hatte die Ceriterden mit Oxalsäure gefällt, jedoch enthielten dieselben noch etwas Kalk, den er nach dem Glühen der Oxalate mit sehr verdünnter Salpetersäure extrahiert haben will, womit natürlich zugleich Didym und Lanthan in Lösung gingen. Diese Methode wurde bekanntlich 1843 von Mosander zum erstenmal angewendet. Jedenfalls hat Rammelsberg die Erdlösung nicht genügend sauer gemacht, denn die Oxalsäurefällung solcher (saurer) Lösungen sind nur durch Spuren Kalk verunreinigt.³ Jones⁴ reinigte ein Shapleighsches Praseodymnitrat von Kalk zur Atomgewichtsbestimmung mit einer kalkfreien und aus Alkohol kristallisierten Oxalsäure.

Behrens⁵ ist der Meinung, daß beim Fällen des rohen Monazit- bzw. Ceritaufschlusses mit Oxalsäure der größte Teil des Calciums mitfällt.

Drossbach⁶ rührte die Erdhydroxyde mit Oxalsäure und Salzsäure heiß zusammen, wobei sich Kohlensäure entwickelte, Oxalate schnell gebildet wurden und Kalk sowohl wie Eisen in Lösung gingen.

Weshalb Hermann⁷ zur Trennung des Kalks von den Ceriterden Phosphorsäure verwendete, ist nicht erklärlich, zumal schon Beringer (1842 a. a. O.) auf die Ammoniakmethode aufmerksam gemacht hatte.

¹ Nilson, Ber. 1882, 15, 2, S. 2519.

² Rammelsberg, Pg. A. 1859, 108, S. 46.

³ Bahr und Bunsen, L. A. 1866, 137, S. 1.

⁴ Jones, Am. Chem. Soc. 20, p. 348?

⁵ Behrens, Arch. Neer. 1901, Serie II, 6, S. 70; C. C. 1902, 1, S. 296.

⁶ Drossbach, Ber. 1901, S. 3506.

⁷ Hermann, J. pr. 1843, 30, S. 197.

Strontium und Baryum kann man als Sulfate abscheiden, da 1 Teil Strontiumsulfat sich in 6900 Teilen H_2O bei mittlerer Temperatur, das entsprechende Baryumsalz in 344000 Liter Wasser löst.¹ Bei Gegenwart von seltenen Erden wird immer ein Teil der letzteren mitgerissen, so daß dieses keine genaue Methode ist (Bühlig²).

Mangan. Das am meisten benutzte Trennungsmittel ist Oxalsäure, jedoch gelingt die Entfernung der letzten Spuren Mangan nur durch wiederholte Fällung aus schwach saurer Lösung.³ Mit Ammonoxalat fällt H. Rose.⁴ zu diesem Zweck Cerit- und Yttererden. Bühlig⁵ erhielt mit Oxalsäure sowie Ammonoxalat nicht befriedigende Resultate, weshalb er die Natriumdoppelsulfate für diesen Zweck empfahl.

Ammoniak fällt, wie bei Magnesium- und Ferrosalzen, aus ammoniumsalzfreier Lösung die Hälfte des Mangans als Hydroxyd. Ist genügend Chlorammonium zugegen, so fällt kein Hydroxyd, weil die Reaktion, wie beim Magnesium (S. 2) angegeben, von rechts nach links quantitativ verläuft. Bereits 1815 verwendete Berzelius⁶ diese Reaktion für eine Trennung der Yttererden von Mangan. Ein anderes Mal versuchte dieser Forscher den gleichen Zweck bei den Cerit- und Yttererden zu erreichen, indem er die Oxyde mit verdünnter Salpetersäure behandelte, wodurch Mangan- und Beryllerde, wenn letztere vorhanden waren, zurückblieben.⁷

¹ Kohlrausch und Rose, *Sb. B.* 1893, S. 453 und Treadwell, *Analyt. Chem.* 1902, 1, S. 54 und 56.

² Bühlig, *J. pr.* 1875, (2) 12, S. 237.

³ Berzelius, *Pg. A.* 1829, (2) 16, S. 395 — Thorium; Damour, *An. d. min.*, 1852, (5) 1, p. 587; *Pg. A.* 85, S. 555; *L. A.* 84, S. 237; *B. J.* 1852, S. 367 und 862 — Thorium; Bahr und Bunsen, *L. A.* 1866, 137, S. 1 — Gadolin; Engström, *Dis.*, Upsala 1877; *Z. f. K.* 1879, 3, S. 191—193 — Orthitanalyse; Nilson, *Ber.* 1882, 15, 2, S. 2520 und 2522 — Yttererden; Krüss und Nilson, *Ber.* 1887, 20, 2, S. 2137 — Thorit; Bäckström, *Z. f. K.* 1890, 16, S. 83—86 — Mosandrit und Johnstrupitanalyse; Glaser, *Chem. Ztg.* 1896, S. 612 — Monazit-analyse; G. Urbain, *An. Chim.* 1900, 19 p. 184; Meyer und Jacoby, *Z. an.* 1901, 27, S. 377; Jacoby, *Dis.*, Berlin, S. 47 — Mangancerinitatanalyse.

⁴ H. Rose, *J. pr.* 1863, 88, S. 205.

⁵ Bühlig, *J. pr.* 1875, (2) 12, S. 238—239.

⁶ Berzelius, *Gilb. An.* 1818, 59, S. 248.

⁷ Berzelius, *Schweig. Jour.* 21, S. 264; Scheerer, *Pg. A.* 1842, 56, S. 502.

Connell¹ fällte Mangan mit Schwefelammonium, nachdem er die Ytteritlösung mit Weinsäure versetzt hatte. Rammelsberg² fällte mit Schwefelammon den Eudialytaufschluß und extrahierte den Niederschlag so lange mit schwefliger Säure, bis er weiß aussah. Zirkonerde blieb zurück, Eisen und Mangan gingen in Lösung.

Die Doppelsulfate wurden von Winkler³ und Bührig⁴ für eine Trennung des Mangans verwendet (s. Kaliumdoppelsulfatmethode Bd. I).

Hermann⁵ versuchte mit Phosphorsäure den gewünschten Zweck zu erreichen — Ceriterden.

Cleve⁶ verfuhr bei den Analysen des Lavenits und Wöhlerits wie folgt:

Die Sulfatlösung, welche Zirkon- und Ceriterden, Eisen und Mangan enthielt, wurde mit Natriumacetat gefällt — ZrO_2 und Fe_2O_3 , die Lösung — Mangan- und Ceriterden — mit Brom oxydiert, es fiel Mangan aus, während die Ceriterden gelöst blieben (s. auch Eisen mit Schwefelammon S. 28).

Chrom kann man von den seltenen Erden nur mit Oxalsäure trennen, hierbei muß man aber dafür sorgen, daß die Reduktion eine vollständige und die Lösung genügend sauer ist. Handelt es sich um Chromate, wie z. B. um Fraktionen der Chromatmethode (s. Bd. I S. 265), so ist es am besten, wenn das trockne Salz mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure übergossen und hierauf, wenn die erste stürmische Reaktion vorüber ist, Alkohol hinzugefügt und nach dem Verdünnen mit Wasser kurze Zeit erwärmt wird. Die Reduktion verläuft auf diese Weise in einigen Minuten. Die grüne Lösung fällt man heiß mit einer solchen von Oxalsäure, da sich in der Kälte amorphe Oxalate bilden, welche schwer auszuwaschen und zu filtrieren sind. Nach zweimaligem Auswaschen mit heißem Wasser ist der Niederschlag chromfrei. Hier und

¹ Connel, Edinburgh new philosoph. Journ. 20, S. 300; Scheerer, Pg. A. 1842, 56, S. 502.

² Rammelsberg, Pg. A. 1844, (3) 63, S. 142—147.

³ Winkler, Z. alyt. 1865, 4, S. 418; J. pr. 1865, 95, S. 412 — Kaliumdoppelsalze der Ceriterden.

⁴ Bührig, J. pr. 1875, (2) 12, S. 238—239 — Natriumdoppelsalze der Ceriterden.

⁵ Hermann, J. pr. 1843, 30, S. 197.

⁶ Cleve, Z. K. 1890, 16, S. 344 u. 362—363.

da kommt es vor, daß Chrom mitfällt, besonders dann, wenn man mit Oxalsäure die Chromate reduziert hat. In einem solchen Falle hilft kein Auswaschen, man muß in konzentrierter Salzsäure lösen und die Fällung mit Oxalsäure wiederholen.

Handelt es sich um größere Mengen, so reduziert man mit SO_2 , indem man dasselbe in die Flüssigkeit einleitet. Sind Erden zu fällen (Yttererden oder Lanthan), deren Oxalate verhältnismäßig leicht in verdünnten Säuren löslich sind, so hat man genau auf den Säureüberschuß zu achten, um erstens ein Lösen der Erden und zweitens ein Mitfallen von Chrom zu vermeiden (Böhm, Postius s. Chromatmethode Bd. I S. 265).

Wenn Bührig¹ trotz doppelter Oxalsäurefällung seine Ceriterden nicht vollständig von Chrom befreien konnte, so lag dieses jedenfalls an den soeben geschilderten Verhältnissen.

Eisen. Solange man den Vorzug der Erdoxalate nicht kannte, vermochte man die seltenen Erden nicht eisenfrei zu erhalten. Die Zirkonerde machte aber eine besondere Ausnahme, indem selbst durch Oxalsäure die Reinigung nicht gelingen wollte, so daß für diesen Zweck die verschiedensten Methoden in Vorschlag gebracht wurden. Erst in neuester Zeit scheint diese Aufgabe durch die Arbeiten Baileys und anderer Chemiker gelöst zu sein, indem man im Wasserstoffsuperoxyd ein vorzügliches Fällungsmittel für Zirkon- und Thorerde erkannte.

Da die Literatur über Eisentrennung eine sehr große ist, sei im folgenden eine Klassifizierung der Methoden gegeben, indem mit der wichtigsten derselben begonnen wird.

1) Oxalate.

Man löst etwa $1\frac{1}{2}$ Teile vom Gewicht der in Lösung befindlichen Oxydmenge kristallisierte Oxalsäure in ihrem 10 bis 20fachen Gewicht heißen Wassers und gießt einen kleinen Teil der mit Salz- oder Salpetersäure stark angesäuerten heißen Lösung (worin das Eisen oxydiert ist, Bührig a. a. O.) zuerst in außerordentlich starker Verdünnung (etwa $\frac{1}{2}\%$ Oxyde enthaltend) hinzu. Die käseartig ausgeschiedenen und zu Klumpen zusammengeballten Oxalate darf man nicht sofort berühren, sondern wartet mit dem Umrühren einige Minuten. Hierauf fügt

¹ Bührig, J. pr. 1875, (2) 12, S. 238.

man eine neue Portion der konzentrierteren Erdlösung, etwa 3%, hinzu und wartet abermals, bis die Oxalate allein zerfallen, und fährt so fort. Befolgt man diese Vorschrift, welche im Kapitel „Fällen der seltenen Erden“ noch ausführlicher beschrieben ist, und wäscht die Oxalate gut mit etwas angesäuertem (HCl, HNO₃ oder Oxalsäure) Wasser aus, so erhält man gleich bei der ersten Fällung die Erden fast frei von Eisen, Mangan usw.¹ Die letzten Spuren Eisen und Mangan dürften sich durch sorgfältiges Wiederholen der Operation beseitigen lassen. Nach Wyruboff und Verneuil² ist es schwer, Eisen von Cer durch Oxalsäure bzw. deren Ammonsalz zu trennen — die geringsten Spuren verleihen dem Ceroxyd Rosa- oder Rotfarbe.³

Oxalsäure Alkalien (K_a und Na) dürfen nicht angewendet werden, da sich hierbei Doppeloxalate bilden und solche nach dem Verglühen durch Alkalicarbonat verunreinigt sind, worauf

¹ Nilson, Ber. 1882, 15, 2, S. 2520.

² Wyruboff und Verneuil, Bull. chim. 1897, [3] 17, p. 680.

³ Berzelius, Pg. A. 1829, (2) 16, S. 396 — Thorit; H. Rose, Pg. A. 1843, (2) 59, S. 103 — Yttererden; Damour, An. d. min. 1852, (5) 1, p. 587; Pg. A. 85, S. 555; L. A. 84, S. 237; B. J. 1852, S. 367 und 862 — Thorium; Bunsen, Vogler, Jögel, L. A. 1858, 105, S. 42 — Ceritaufschluß, Erden völlig eisenfrei (?); Rammelsberg, Pg. A. 1859, 108, S. 46 — Cerit, gänzlich eisenfreie Oxalate (?); Bührig, J. pr. 1875, (2) 12, S. 239—240 — Ceriterden, Eisen muß in Oxydform vorliegen; Engström, Dis. Upsala 1877; Z. f. K. 1879, 3, 191—193 — Orthitanalyse, die Nitratlösung wurde zuvor mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert; Frerichs und Smith, L. A. 1878, 191, S. 337 — Ceritaufschluß, Oxalate waren noch mit geringen Mengen anderer Metalle verunreinigt; Nilson, Ber. 1882, 15, 2, S. 2520 — Spuren von Eisen bleiben immer im Niederschlag; Smith, Am. Chem. J. 1883, 5, S. 44—51; Ber. 1883, 16, 2, S. 1887 — Samarskitanalyse; Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, 9, S. 160; Z. K. 1889, 15, S. 99 bis 102 — Monazit- und Xenotimanalyse, aus stark saurer Lösung bei anhaltender Erwärmung durch Oxalsäure und nicht oxalsäurem Ammon, da die nötige Neutralisation durch die Oxalsäure selbst hervorgebracht wird. Krüss und Nilson, Ber. 1887, 20, 2, S. 2137; das. 20, 1, S. 1666 — Thorit; Dennis und Kortright, Z. an. 1894, 6, S. 36 — große Monazitmengen; Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612 — Monazitanalyse; Fresenius und Hintz, Z. alyt. 1896, 35, S. 532 — Analyse technischer Thoriumpräparate; Loose, Dis., München 1897, S. 13 — Ceriterden; Delafontaine, Ch. N. 1897, 75, p. 229—230; C. C. 1897, 2, S. 98 — Fergusonit; Jones, J. Am. Ch. Soc. 1898, 20, S. 348 — ein Shapleighsches Praseodympräparat durch mehrfaches Fällen; G. Urbain, An. Chim. 19, p. 184.

Scheerer¹ zum erstenmal aufmerksam machte. Während Mosander² die Yttererden mit Kaliumbioxalat fällte, hatte Thomson³ es schon frühzeitig vorgezogen, die alte Trennungsmethode der Alkalisuccinate, welche unten näher beschrieben wird, durch die Fällung mit saurem oxalsaurem Ammon zu ersetzen, was einen wesentlichen Fortschritt bedeutete. Scheerer⁴ versetzte eine schwach saure Ytteritlösung mit essigsaurem Ammon, um die freie Mineralsäure beim Zusatz von Oxalsäure abzustumpfen, da die Ytteritoxalate in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Zuerst entstand kein Niederschlag; die vom essigsauren Eisen rotgefärbte Lösung wurde auf Zusatz von oxalsaurem Ammon entfärbt; ein weiterer Zusatz von oxalsaurem Ammon rief einen bleibenden, anfangs käsigen, später kristallinisch werdenden Oxalatniederschlag hervor. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag soll eisenfrei gewesen sein. Nach Smith (a. a. O. 1883) ist es gleichgültig, ob man für genannten Zweck Oxalsäure oder oxalsaures Ammon verwendet. Blomstrand (1887 a. a. O.) hingegen zieht die Fällung mit Oxalsäure, selbst für analytische Zwecke vor. Handelt es sich aber um die Ausfällung (quantitative) reiner Erdpräparate, so wird man zur Sicherheit natürlich sich des oxalsauren Ammons bedienen, worauf im Kapitel „Fällen der seltenen Erden“ besonders hingewiesen ist.

Eine andere Art der Oxalsäurebehandlung wendeten Dubois und Silveira⁵ an, indem sie den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag von Zirkonhydroxyd mit Oxalsäurelösung digerierten, wodurch Eisen extrahiert wurde. Da aber Berlin (a. a. O.) gefunden hat, daß oxalsaure Zirkonerde in Oxalsäure löslich ist, und in neuester Zeit Venable und Belden⁶ die große Löslichkeit des Zirkonhydroxydes in Oxalsäure nachgewiesen haben,

¹ Scheerer, Pg. A. 1842, 56 (2), S. 496—497; J. pr. 1842, 27, S. 76—77.

² Mosander, The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. Oct. 1843, S. 251; J. pr. 1843, 30, p. 291.

³ Thomson, Transact. of the Roy. Soc. of Edinb. 1811, 6, Part. II; Gilb. An. 1813, 14, S. 123—125.

⁴ Scheerer, Pg. A. 1840, 51, S. 467—468; J. pr. 1842, 27, S. 76—77.

⁵ Dubois und Silveira, An. Chim. 14, p. 111; auch Berzelius, Pg. A. 1825, (2) 4, S. 143—145; Berlin, J. pr. 58, S. 145.

⁶ Venable und Belden, J. Am. Ch. Soc. 20, p. 273—276; C. C. 1898, 1, S. 1095.

muß bei diesem Trennungsverfahren ein Überschuß von Oxalsäure möglichst vermieden werden.¹ Hierauf extrahierte Wöhler² Ytteritcarbonate mit Oxalsäure. Andere Forscher wiederum benutzten die Erdhydroxyde für diesen Zweck mit gutem Erfolge.³

Die gut ausgewaschenen Erdhydroxyde werden noch feucht in eine konzentrierte Oxalsäurelösung eingetragen und längere Zeit bei 100° C. erwärmt (Bahr und Bunsen a. a. O. Ytteriterden). Auch der Praktiker Drossbach (a. a. O. Monaziterden) rührte die Hydroxyde der Ceriterden mit heißer Oxalsäurelösung an, setzte jedoch etwas Salzsäure hinzu, wobei sich dieselben unter Kohlensäureentwicklung schnell in schweres Oxalat verwandelten, aus welchen sich die nicht unerheblichen Verunreinigungen von Eisen, Mangan, Kalk usw. leicht auswaschen ließen.

Offenbar bedeutet diese Modifikation beim Verarbeiten größerer Ausgangsmaterialien eine Zeitersparnis, denn man scheidet bekanntlich aus den Aufschlüssen die Erden zuerst mit Ammoniak ab, um Kalk und Alkalien zu entfernen, hierauf löst man meistens die ausgewaschenen Hydroxyde in einer Säure und fällt aus saurer Lösung die Erden mit Oxalsäure. Nach diesem Verfahren fällt die Manipulation des Lösens vollständig fort. Die geringen Mengen von Eisen und Mangan, welche die Oxalate noch enthalten, können später entfernt werden, wenn die in Frage kommenden Präparate auch den erforderlichen Reinheitsgrad bezüglich begleitender Erden besitzen, d. h., wenn die Materialmenge bedeutend reduziert ist. In einem solchen Falle dürfte zur endgültigen Reinigung die Fällung aus verdünnten Lösungen mit Oxalsäure, wie oben beschrieben, mehr zu empfehlen sein.

2) Succinate (bernsteinsäure Salze).

Bald nach der Entdeckung der alten Yttria fand Klaproth, daß bernsteinsäure Alkalien aus einer Auflösung derselben,

¹ Vgl. auch Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chem. 1871, 2, S. 329.

² Wöhler, J. pr. 1839, 18, S. 283.

³ Kerndt, J. pr. 1848, 43, S. 221; Kjerulf, L. A. 1853, 87, S. 13 — Ceriterden; Balch, J. pr. 1863, 88, S. 191; Am. J. Sc. (2) 23, Nr. 99, p. 348 — Orthit; Bahr und Bunsen-Koenig, L. A. 1866, 137, S. 28 — Ytteriterden; Urbain, An. Chim. 1900, 19, p. 184 — Monazit; Drossbach, Ber. 33, S. 3506 — Monazit.

welche Eisen enthielt, das letztere abschied.¹ Das Eisen muß sich in der Oxydform in Lösung befinden. Gadolin, Vauquelin², Berzelius³, Berlin⁴ und Hermann⁵ benutzten diese Methode ebenfalls bei Abscheidung des Eisens von den Gadoliniterden.

Da die bernsteinsäuren Alkalien die Ceriterden auch fällen, so darf man von diesem Reagens nur so viel zufügen, bis alles Eisen abgeschieden ist.⁶ Bei jedesmaligem Eintröpfeln von bernsteinsäurem Ammon zur neutralisierten Chloridlösung der Ceriterden entstand ein weißer käseähnlicher Niederschlag, der aber durch Umrühren sich wieder löste und nur einen blaßroten Niederschlag des bernsteinsäuren Eisens absetzte. Nachdem die Fällung des letzteren beendet war, unterbrach man den Alkalisuccinatzusatz. Zirkonerde verhielt sich wie die Ceriterden⁷, trotzdem hielt Klaproth diese Methode für die Ceriterden geeignet, hingegen für Zirkonerde ungeeignet.

Da Thomson im sauren oxalsäuren Ammon ein so vorzügliches Mittel zum Abscheiden der Erden gefunden hatte, empfahl er dasselbe an Stelle der Succinate. Seit jener Zeit bedient man sich ausschließlich der Oxalate, um die Erden schnell von anderen Metalle (Fe, Ca, Mn usw.) zu befreien, s. Oxalatmethode.⁸

Wir besitzen also in den Oxalaten ein unschätzbares Abscheidungsmittel für die seltenen Erden, so daß die Succinate als Abscheidungsmittel für Eisen nur noch geschichtliches Interesse haben.

In neuester Zeit empfiehlt Behrens (1901) die Succinate als Trennungsmittel für die seltenen Erden (s. Mikrochemische Reaktionen Bd. I S. 96).

¹ M. Ekeberg, K. Vet. Ak. Hdl. 1302, I. p. 68; An. Chim. 43, p. 228; Gilb. An. 1803, 14, S. 247; Klaproth, Beitr. 1802, 3, S. 62—63; das. 1807, 4, S. 174; das. 1810, 5, S. 174.

² Vauquelin, K. W. 1810, 5, S. 689.

³ Berzelius, Gilb. An. 1818, 59, S. 247.

⁴ Berlin, K. Vet. Ak. Hdl. 1835, p. 209; B. J. 1837, 16. Jahrg., S. 101; Pg. A. 1838, 43, S. 106.

⁵ Hermann, J. pr. 1844, 31, S. 90.

⁶ Klaproth, A. Gehl., 1804, 2, S. 308; Beitr. 1807, 4, S. 146 und 152; Hisinger und Berzelius 1804, A. Gehlen 2, S. 403—404.

⁷ Klaproth, Beitr. 1802, 3, S. 270—271.

⁸ Thomson, Gilb. An. 1813, 14, S. 123—125; Thomsons Annal of Philosophy 1816, Nr. 23, p. 356; Klaproth, K. W. Suppl. 1816, 1, S. 455.

3) **Acetate.**

Alkaliacetate erzeugen bekanntlich in kalter neutraler Ferri-salzlösung (bei Abwesenheit von Weinsäure, Citronensäure, Äpfel-säure usw.) eine dunkelbraune Färbung; beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab. Beringer¹ trennte auf diese Weise Eisen von den seltenen Erden. Scheerer² benutzte Natriumacetat nur zum Abschwächen der Mineralsäure, da die Ytteritoxalate leicht in verdünnten Säuren löslich sind. Zirkonerde läßt sich hierdurch nicht völlig von Eisen reinigen.³

4) **Tartrate** (weinsteinsäure Salze) und **Citrate** (citronensäure Salze).

Versetzt man eine Zirkonlösung unter Umschütteln allmählich mit Weinsäurelösung, so entsteht nach kurzer Zeit eine starke weiße Fällung von Zirkontartrat, die in viel überschüssiger Weinsäure nur träge löslich ist. Spielend leicht löst sich dagegen der Niederschlag von Zirkontartrat in überschüssigem Ammoniak.

Hierauf beruht das schon seit langer Zeit bekannte Verfahren der Trennung von Zirkon und Eisen, bei welchem man die Lösung beider Metalle mit Weinsäure versetzt, darauf mit Ammoniak alkalisch macht und das Eisen durch Schwefelammonium als Sulfid fällt; dabei bleibt Zirkon in Lösung und kann im Filtrat von Schwefeleisen bestimmt werden, indem man die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne dampft, den Rückstand zur Zerstörung der Weinsäure bei Luftzutritt glüht und die letzten Kohlenreste nach dem Befeuchten mit konzentrierter Ammonnitratlösung verbrennt; die Zirkonerde bleibt dann als solche zurück.⁴ Während Scheerer⁵ diese Methode für Ytterterden wenig geeignet hält und die Fällung mit oxalsaurem

¹ Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 134—135; B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 187—188.

² Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 467—468; J. pr. 1842, **27**, S. 76—77.

³ Linnemann, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 335; Ber. 1885, **18**, Ref. S. 460.

⁴ v. Knorre, Z. agw. 1904, Heft 21, S. 676.

⁵ Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 467—468; das. 1842, **56**, S. 496—497.

Ammon bevorzugt, scheint diese von Berzelius¹, Rammelsberg², Chandler³ und Hornberger⁴ für Zirkonerde verwendete Methode für analytische Zwecke brauchbar zu sein, denn Cleve⁵ trennte bei der Analyse des Lavenits mit ihrer Hilfe Eisen von Zirkon und Titan. Nach Geisow und Horkheimer⁶ ist diese Methode für quantitative Zwecke ungeeignet.

Pissarjewsky⁷ fällte das Eisen nach Erdmanns⁸ Angaben mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bei Gegenwart von Citronensäure (Thorium).

5) Nitrosonaphthol.

Da sich Eisen und Aluminium durch Nitrosonaphthol un-
gemein scharf trennen lassen⁹, so lag es nahe, die Trennung von
Eisen und Zirkon auch hiermit zu versuchen, obgleich Atkin-
son und Smith¹⁰ bei Gelegenheit einer Arbeit über die Trennung
von Eisen und Beryllium durch Nitrosonaphthol¹¹ angeben, daß
Uran- und Cerosalze, Lanthanammonnitrat, Praseodym- und Neo-
dymnitrat, Terbium- und Erbiumsalze, Wolframate und Molyb-
date durch Nitroso- β -naphthol nicht, dagegen Zirkoniumchlorid
und Ceriammoniumnitrat zum Teil gefällt würden. Immerhin
erschien es nicht ausgeschlossen, daß die Ausfällung des Zirkons
sich unter gewissen näher zu erforschenden Bedingungen verhin-
dern ließe. Nach vielen Bemühungen gelang es auch v. Knorre¹²
eine Methode auszuarbeiten, welche eine bequeme Bestimmung
des Eisens und Zirkons in Gemischen gestattet.

Bei Anwesenheit von Weinsäure (s. oben) läßt sich nämlich das
Eisen durch Nitrosonaphthol quantitativ abscheiden, ohne daß

¹ Berzelius, Pg. A. 1825 (2), 4, S. 143.

² Rammelsberg, Pg. A. 1844, (3) 63, S. 142—147 — Eudialyt.

³ Chandler, Pg. A. 1857, 102 [3], S. 447.

⁴ Hornberger, L. A. 1876, 181, S. 234.

⁵ Cleve, Z. K. 1890, 16, S. 344.

⁶ Geisow und Horkheimer, Z. an. 32, S. 372.

⁷ Pissarjewsky, Z. an. 1900, 25, S. 388.

⁸ Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. 1898, S. 601.

⁹ Ilinski und v. Knorre, Ber. 18, S. 2728—2734.

¹⁰ Atkinson und Smith, J. Am. Ch. Soc. 17, p. 688; Classens
ausgewählte Methoden 1, S. 718.

¹¹ vgl. auch Schleier, Chem. Ztg. 16, S. 420.

¹² v. Knorre, Z. agw. 1904, Heft 20, S. 641—647; Heft 21, S. 676—678.

Zirkonerde dem Eisenniederschlag beigemengt ist. Da sich das Ferrinitrosonaphthol besser als Schwefeleisen (s. unten) filtrieren und außerdem direkt durch Veraschen in Eisenoxyd überführen läßt, so dürfte die Fällung des Eisens durch Nitrosonaphthol in vielen Fällen der durch Schwefelammonium vorzuziehen sein.

Zur Fällung des Eisens in weinsaurer Lösung verfährt man zweckmäßig wie folgt:

Die das Zirkon und Eisen enthaltende Lösung wird mit Weinsäure und darauf mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. War Weinsäure in genügender Menge vorhanden, so muß beim Übersättigen mit Ammoniak eine vollkommen klare Lösung entstehen, auch wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Ammoniak stark getrübt erschien. Darauf verdünnt man auf etwa 200 ccm, säuert mit Salzsäure schwach an, fügt 10 bis 20 ccm Essigsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt unter Umrühren heiß mit überschüssigem, in heißer Essigsäure gelöstem Nitrosonaphthol. Nach vollständigem Erkalten wird das Ferrinitrosonaphthol abfiltriert, ausgewaschen und verascht.

Die Bestimmung der Zirkonerde im Filtrat könnte durch Ammoniakfällung bewirkt werden. Da aber zu diesem Zweck das Eindampfen des Filtrats und das Zerstören der Weinsäure durch Glühen etwas langwierige Operationen sind, so wird es im allgemeinen bequemer sein, in einem aliquoten Teile nur das Eisen, wie eben beschrieben, durch Nitrosonaphthol zu fällen.

Erscheint die über dem Eisenniederschlag stehende Flüssigkeit klar und intensiv gelb gefärbt, so ist das Eisen quantitativ gefällt.

Verzichtet man auf die Zirkonbestimmung im Filtrate vom Eisenniederschlag, so kann man zur Kontrolle der vollständigen Ausfällung des Eisens einen Teil des Filtrats mit Ammoniak übersättigen, etwas Schwefelammonium hinzufügen und erwärmen: bei Abwesenheit von Eisen tritt keine Fällung von Schwefeleisen ein; ein weiterer Teil des Filtrats wird mit einem Tropfen verdünnter Kobaltchlorid- oder Sulfatlösung versetzt; nach kurzer Zeit muß eine Ausscheidung von schön rotgefärbtem Kobaltinitrosonaphthol erfolgen, als Beweis für das Vorhandensein überschüssigen Nitrosonaphthols.

Während die Anwesenheit der Oxalsäure in der Kälte die Ausfällung des Eisens als Ferrinitrosonaphthol vollkommen verhindert, wird in der Siedehitze das Eisen quan-

titativ gefällt, wenn man vorher mit Salzsäure ansäuert. Die quantitative Fällung erfolgt bei Anwesenheit von Weinsäure auch ohne daß ein stärkeres Ansäuern mit Salzsäure erforderlich ist, wie dieses bei Anwesenheit der Oxalsäure der Fall sein muß, wenn alles Eisen fallen soll.

Die Bestimmung des Eisens bei Gegenwart von Weinsäure mit Nitrosonaphthol ist bequemer und daher derjenigen mit Oxalsäure vorzuziehen.

6) Ferrocyankalium und Cyankalium.

Da Blutlaugensalz (Kali zootinicum) aus einer eisenhaltigen Zirkonlösung zuerst Eisen fällt, wollte Klaproth¹ diese Reaktion zur Trennung benutzen, jedoch nicht für die Analyse, sondern nur präparativ. Vor der Trennung mußte aber das Eisen in der Lösung reduziert werden.

7) Carbonate.

Gruner² trennte Zirkonerde von Eisen durch einen Überschuß von kohlensaurem Kali. Bereits nach Klaproths³ Untersuchung fiel hierbei Zirkonerde immer mehr oder weniger mit Eisen aus. Berzelius⁴ kam zu demselben Resultat, ebenso Hermann und in neuester Zeit Geisow und Horkheimer.⁵

8) Chloride.

Die Flüchtigkeit des Eisenchlorids beim Erhitzen wurde ebenfalls für eine Trennung des Eisens von den Cerit-⁶, Ytteriterden⁷ und Zirkonerde⁸ verwendet. Da die letztere Erde ebenfalls ein flüchtiges Chlorid besitzt, wurde die geglühte Zirkonerde, welche bekanntlich sehr schwer in Lösung zu be-

¹ Klaproth, Beitr. 1795, 1, S. 224—225; das. 1802, 3, S. 73—74 Cyankalium; das. S. 270—271 — Blutlaugensalz.

² Gruner, Gilb. An. 1803, 13, p. 495.

³ Klaproth, Beitr. 1802, 3, S. 71—72; A. Gehl. 1804, 2, S. 314—315.

⁴ Berzelius, Pg. A. 1825, (2) 4, S. 142; B. J. 1826, 5. Jahrg., S. 110.

⁵ Geisow und Horkheimer, Z. an. 32, S. 372.

⁶ Klaproth, K. W. 1807, 1, S. 579.

⁷ H. Rose, Pg. A. 1843, (2) 59, S. 105—106.

⁸ Klaproth, Beitr. 1802, 3, S. 270—271.

kommen ist, mit 3 Teilen Salmiak versetzt, die Mischung mit Salzsäure zur feuchten Masse angerieben, wieder getrocknet und Salmiak in einen Kolben absublimiert. Hierbei hatten sich jedoch nur unbedeutende Mengen Eisenchlorid verflüchtigt, auch die Resultate von den Cerit- und Ytteriterden entsprachen nicht den Erwartungen.

In einer Mischung von rauchender Salzsäure (spez. Gew. = 1,17), absolutem Alkohol und Äther ist ZrCl_4 fast gar nicht löslich, die Chloride der anderen Metalle bis auf geringe Mengen löslich. Nach Entfernung von Ag, Cu, Bi, Sn erhielt Linnemann¹ auf diese Weise eine Zirkonerde, welche noch kleine Mengen schwer zu beseitigender, anderer Metalle enthielt. Nach vorstehender Methode ist eine absolute Reinigung des Zirkons, speziell von Eisen nicht zu erreichen.

Browning² bediente sich zur völligen Abscheidung des Eisens von den Ceriterden einer von Dennis und Magee³ angegebenen Methode zur Darstellung des Cerchlorürs. In eine konzentrierte Cerchlorürlösung, erhalten durch Lösen von Cerchlorür in Salzsäure und Eindampfen, welche sich in einer von einer Kältemischung umgebenen Waschflasche befand, wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Dasselbe wird schnell absorbiert, worauf sich kristallinische Massen ausscheiden, in den Laugen befindet sich das Eisen.

Gooch und Havens⁴ hatten nachgewiesen, daß es möglich ist, Eisenoxyd in einem starken Salzsäurestrom als Chlorid zu verflüchtigen. Bei 180–200° verlief die Einwirkung auf das Eisenoxyd glatt. Havens und Way⁵ verwenden diese Eigenschaft auch zur Trennung des Eisens von der Zirkonerde.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht in gleicher Weise wie bei der Trennung des Eisens vom Aluminium. In einem Porzellanschiffchen befindet sich eine abgewogene Menge des Gemisches. In einer geräumigen Glasröhre, die von einem Verbrennungssofen aufgenommen wird, erhitzt man das Schiffchen beim Hindurchleiten eines trocknen Stromes chlorhaltiger Chlorwasserstoffsäure, der durch Eintropfen von Schwefelsäure in ein Ge-

¹ Linnemann, *Mhft. Ch.* 1885, **6**, S. 335; *Ber.* 1885, **18**, Ref. S. 459–460.

² Browning, *Z. an.* 1900, **22**, S. 297–298.

³ Dennis und Magee, *Z. an.* 1894, **7**, S. 260.

⁴ Gooch und Havens, *Z. an.* 1899, **21**, S. 21.

⁵ Havens und Way, *Z. an.* 1899, **21**, S. 389–391.

misch starker Salzsäure mit Kochsalz und Mangandioxyd hergestellt wird. Man erhitzt auf 200—300°; bei ca. 200° kann in einer Stunde etwa 0,1 g Eisen vollständig verflüchtigt werden. Bei höheren Temperaturen geht die Reaktion schneller vor sich, jedoch können hierdurch mechanische Verluste eintreten. Es ist daher vorteilhafter, erst zum Schluß die Temperatur zu erhöhen. Bei einem Gemenge von Fe_2O_3 und ZrO_2 erhielten die Verfasser sehr zufriedenstellende Resultate.

Da aus einer ätherischen Lösung von Zirkonchlorid und Eisenchlorid bei Zusatz einer kleinen Menge Wasser Zirkonoxychlorid, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, frei von Eisen ausfällt, verwendete Mathews¹ dieses Verhalten für eine Trennung, indem er die gemischten Chloride in Wasser löste, zur Trockne dampfte und mit absolutem Äther sowie einem Strom trockenem Chlorwasserstoff behandelte. Die so erhaltene Lösung wurde schnell filtriert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Zirkonhydroxyd soll keine Spur Eisen enthalten haben und wurde durch Glühen direkt in ZrO_2 übergeführt. Die ätherische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand mit wäßriger Salzsäure aufgenommen und das gesamte Eisen mit Ammoniak ausgefällt und bestimmt. Diese Methode soll auch für die Trennung des Eisens von Thorium und den Ceritelementen geeignet sein.

Durch Kristallisieren des Chlorids bzw. Oxychlorids (s. Bd. I, S. 207) werden beim Zirkon bedeutend bessere Erfolge erzielt. Beim Eindampfen einer Zirkonchloridlösung bis auf einen kleinen Rest scheidet sich das Zirkonsalz ab, während in der Mutterlauge der größte Teil Eisen zurückbleibt. Durch Wiederholen der Kristallisation wollen Linnemann (a. a. O.) und Bailey² reine Zirkonpräparate erhalten haben. Venable³ kristallisierte ebenfalls das Zirkonchlorid aus Salzsäure; nach 20—30 Kristallisationen soll das Zirkon den genügenden Reinheitsgrad für eine Atomgewichtsbestimmung gehabt haben. Die Ausbeute ist gering (Hauser, priv. Mitt.). Chevreul⁴ formte aus dem ausgewaschenen kristallisierten Alkaliaufschluß des Zirkons mit konzentrierter Salzsäure einen Teig und behandelt diesen so lange mit konzentriertem HCl, bis das Abfließende nicht mehr auf Schwefel-

¹ Mathews, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 846—858; C. C. 1899, **1**, S. 63.

² Bailey, Ch. N. **60**, p. 6; Z. alyt. 1890, **29**, S. 743.

³ Venable, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 119—128; C. C. 1898, **1**, S. 709.

⁴ Chevreul, An. Chim. **13**, p. 245; Schw. Jour. **29**, S. 144.

ammonium reagierte, wobei Zirkon ungelöst geblieben sein soll, alles Eisen jedoch gelöst; nach Berzelius geht auch etwas Zirkon in Lösung.

9) Doppelfluoride.

Zur Trennung der Zirkonerde von Eisen empfiehlt Marignac die Doppelfluoride s. Bd. I, S. 454.

10) Sulfate.

Ekeberg hatte erkannt, daß die Sulfate der Ytteriterden durch Hitze schwerer zersetzt werden als das entsprechende Eisensulfat. Diese Eigenschaft benutzte dieser Chemiker bei der Analyse des Gadolinit, um Eisen von den Yttererden zu trennen. Klaproth¹ machte aber darauf aufmerksam, daß der von Ekeberg befolgte Weg zu keiner genauen Trennung und Kenntnis des Verhältnisses dieser beiden Bestandteile (Yttererde = Kollektiverde) des Gadolinit führt. Für präparative Zwecke konnten jedoch Bunsen, Vogler und Jegel² diese Methode bei dem Verarbeiten größerer Ceritmengen mit Vorteil verwenden. Wenn es auf einen Verlust von Erden nicht ankommt, so kann man die Rohsulfate eine Viertelstunde auf schwache Rotglut erhitzen, um den größten Teil des Eisens und Calciums zu entfernen. Ersteres bleibt beim Lösen der Masse als Eisenoxyd oder als basisches Ferrisulfat zurück.³

Das Umkristallisieren der Sulfate beseitigt ebenfalls die größten Mengen Eisen, worauf Marx bereits 1828 hingewiesen hatte (s. Sulfatmethode Bd. I, S. 317). Während die seltenen Erden in Form ihrer entwässerten Sulfate sich in kaltem Wasser leicht lösen, in der Hitze aber als hydratische Verbindungen ausscheiden, macht Zirkon eine Ausnahme. Hiortdahl⁴ reinigte deshalb sein Zirkonsulfat, indem er dasselbe in heißem Wasser löste und zur Kristallisation eindampfte; hierbei bleibt wie bei den übrigen Erden das Eisen in den Laugen.

¹ Klaproth, Beitr. 1802, 3, S. 59—61.

² Bunsen, Vogler und Jegel, L. A. 1858, 105, S. 41.

³ Behrens, Arch. Neer. 1901 (Serie II), 6, S. 70.

⁴ Hiortdahl, C. r. 1866, 61, p. 175; L. A. 1866, 137, S. 34.

11) Alkalidoppelsulfate.

Diejenige Erde (ZrO_2), welcher die letzten Spuren Eisen am hartnäckigsten anhaften, wollte Berzelius¹ dadurch reinigen, daß er die neutralen Zirkonlösungen mit Kaliumsulfat fällte, wobei das Eisen in der Auflösung zurückblieb. Scheerer² übertrug diese Methode auf die Ceriterden und fand, daß dieselbe an bestimmte Bedingungen geknüpft ist (s. Alkalidoppelsulfatmethode Bd. I, S. 414). Schmidt³ arbeitete auch nach diesem Verfahren, zog jedoch das Fälln des Eisens mit aufgeschlämmtm Baryumcarbonat vor.

12) Sulfite.

Bekanntlich bietet bei der Darstellung reiner Zirkonerde die Hauptschwierigkeit das Entfernen des Eisens.

Da nur bei Gegenwart der höheren Oxydationsstufe das Eisen durch Alkalien und Alkalicarbonate zu gleicher Zeit mit der Zirkonerde ausfällt, so hat man darauf zu achten, daß die zu fällenden Lösungen zuvor genügend mit reduzierenden Mitteln behandelt werden.

Bei Schwefelwasserstoff hat man einen Überschuß dieses Reagens anzuwenden und vor der Fällung H_2S zu entfernen, um die Bildung von Schwefeleisen zu verhindern. Den Niederschlag kann man mit essigsäurehaltigem Wasser auswaschen, welches das event. mitgefallene Eisenoxyd auflöst. Dieses Verfahren soll gute Resultate liefern, wenn man beim Auswaschen die Oxydation des Eisens verhindert.⁴

Die Reduktion mit schwefliger Säure ist vorzuziehen. Das nach der einen oder anderen Methode aufgeschlossene Zirkonmineral (s. S. 108) wird gut ausgewaschen und der Rückstand kalt mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das Filtrat engt man zur vollständigen Entfernung der Kieselsäure ein und erhält nach dem Absondern der SiO_2 eine Lösung von Zirkonerde und Eisen. Die sehr verdünnte Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoff;

¹ Berzelius, Pg. A. 1825 (2), 4, S. 143.

² Scheerer, Pg. A. 1840, 51, S. 467—468 u. 471; J. pr. 1841, 22, S. 462; Pg. A. 1842, 56, S. 496—497; J. pr. 1842, 27, S. 78.

³ Schmidt, L. A. 1852, 83, S. 329—330.

⁴ Berthier, An. Chim. 1833, 50, p. 362; L. A. 1833, 5, S. 246—258.

entsteht eine Fällung, so rührt dieselbe von Kupfer oder Silber her, falls man im Silbertiegel mit Ätznatron den Aufschluß vorgenommen hatte. Event. filtriert man hiervon ab und setzt Ammoniak im Überschuß zu, wodurch Zirkonerde mit Eisen zusammen ausgefällt wird, welches den Niederschlag schwärzt. Jetzt läßt man absetzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit, welche viel Schwefelammonium enthält, und versetzt den Niederschlag mit einer hinreichenden Menge schwefliger Säure, so daß man deren Geruch wahrnimmt. Alles Schwefeleisen wird gelöst und Zirkonerde bleibt als weißer Rückstand. SO_2 in großem Überschuß angewendet, löst Zirkonerde etwas auf; läßt man aber die filtrierte Flüssigkeit bis zum völligen Verschwinden von SO_2 kochen, so wird sämtliche Zirkonerde, ohne Beimengung von Eisen, gefällt.¹

Rammelsberg² arbeitete nach dieser Methode und fand, daß die so erhaltene Zirkonerde noch Kalk, Alkali und wenig Kieselsäure enthielt, welche Verunreinigungen nach bekanntem Verfahren abgeschieden wurden. Nach Geisow und Horkheimer³ soll hierbei die Schwefelabscheidung störend wirken und die Methode umständlich sein.

Nach Berthier (a. a. O.) soll auch schon ein Zusatz von schwefligsaurem Ammon zur Zirkonlösung eine Trennung bewirken; Hermann⁴ prüfte diese Angaben und erhielt eine durch Eisen gelb gefärbte Zirkonerde. Henneberg⁵ hingegen will die Erde rein erhalten haben; da er aber in der Flüssigkeit Kali hatte, enthielt dieselbe etwas Alkali.

Verwendet man eine Zirkonchloridlösung, so fällt beim Kochen schon durch schweflige Säure allein die Erde aus, falls man basische neutrale Lösungen benutzt. Liegt das Zirkon als Sulfat vor, so hat man durch Ammoniakfällung hieraus das Hydroxyd zuvor herzustellen und den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen. Da Eisen unter diesen Umständen in Lösung bleibt, verwendeten Mitchell und Baskerville⁶ diese

¹ Berthier a. a. O., 1833.

² Rammelsberg, Pg. A. 1844, (3) 63, S. 142—147.

³ Geisow und Horkheimer, Z. an. 32, S. 372.

⁴ Hermann, J. pr. 1844, 31, S. 76—77; B. J. 1846, 25. Jahrg., S. 148.

⁵ Henneberg, J. pr. 38, S. 508.

⁶ Mitchell und Baskerville, J. Am. Ch. Soc. 16, p. 475—476; C. C. 1894, 1, S. 499.

Methode für eine Trennung von Eisen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge entsprach nicht derjenigen eines normalen Sulfits, sondern der Gehalt an SO_2 war geringer.¹ Aluminium bleibt hierbei ebenfalls in Lösung.

13) Hyposulfite.²

Die von Chancel³ empfohlene Trennungsmethode der Thonerde von Eisenoxyd mittels unterschwefligsauren Natriums läßt sich nach Stromeyer⁴ auch auf die Trennung der Zirkonerde und Titansäure anwenden.

Eine Lösung enthielt $0,265 \text{ ZrO}_2$ und $0,203 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Nach dieser Methode erhielt man $0,264 \text{ ZrO}_2$ und $0,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Die Zirkonerde soll hiernach völlig eisenfrei erhalten werden.

Für analytische Untersuchungen scheint diese Methode brauchbar zu sein, denn Cleve⁵ bediente sich derselben bei der Wöhleritanalyse zur Bestimmung der Zirkonerde und des Eisens. S. auch Hermann⁶ und Bd. I, S. 253.

14) Natriumnitrit.

Erdmann⁷ hatte beobachtet, daß Thorium aus reinen Auflösungen durch Natriumnitrit als Hydroxyd gefällt wird. Böhm fand die gleiche Eigenschaft beim Zirkon und konnte diese Reaktion mit großem Vorteil für eine Reinigung dieser Erde von Eisen verwenden.

¹ Venable und Baskerville, J. Am. Ch. Soc. 17, p. 448—453; C. C. 1895, 2, S. 15.

² $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ färbt neutrale Ferrisalze violettrot, die Farbe verschwindet aber rasch und die Lösung enthält dann Ferrosalz und Natriumtetrathionat. Die Zusammensetzung des rotviolettgefärbten Körpers ist unbekannt (Treadwell a. a. O., 1, p. 92). Diese Beobachtung wurde bereits von Fordos und Gelis (L. A. 1858, 108, S. 237) gemacht.

³ Chancel, J. pr. 74, S. 471; C. r. 46, p. 987; L. A. 1858, 108, S. 237—239.

⁴ Stromeyer, L. A. 113, S. 127; J. pr. 1860, 80, S. 379—380.

⁵ Cleve, Z. f. K. 1890, 16, S. 362—363.

⁶ s. auch Hermann, J. pr. 97, S. 330.

⁷ Erdmann, priv. Mitteilung; s. auch dessen Lehrbuch d. anorgan. Chem. 1900, 2. Aufl., S. 583.

15) **Kalium- bzw. Natriumazid** — stickstoffwasserstoffsaurer Alkali.

Dennis und Kortright (s. Bd. I, S. 243) bedienten sich dieser Reagentien bei der Reindarstellung der Thorerde, wobei Thorerde ebenso wie durch Natriumnitrit als Hydroxyd abgeschieden wird und Eisen in Lösung bleibt.

16) **Schwefelammonium.**

Mosander¹ fällt die Verunreinigungen von Eisen usw. mit verdünntem Schwefelammonium, bis der Niederschlag der Ytterit-hydroxyde keinen Stich ins Bläuliche zeigte.²

Zirkon, Yttererden usw. von Eisen trennte Glaser³, indem er die mit Ammoniak neutralisierte Chloridlösung in eine solche von Ammoncarbonat und Schwefelammonium goß. Die Metalle der vierten Gruppe — Eisen, Mangan usw. — fielen aus, während die Erden gelöst blieben.

Bei Gegenwart von Weinsäure wurde öfter Schwefelammonium als Fällungsmittel für Eisen verwendet (s. unter Weinsäure S. 18).

17) **Baryumcarbonat.**

Da aufgeschlämmtes Baryumcarbonat Ferrisalze fällt, benutzte Schmidt⁴ diese Eigenschaft zur Trennung der Ceriterden von Eisen. Kjerulf⁵ hatte ebenfalls mit Baryumcarbonat eine Trennung des Eisens vorgenommen, zog jedoch die Behandlung der Cerithydroxyde mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung vor (s. S. 13).

18. **Aluminiumhydroxyd.**

Vauquelin⁶ hatte beobachtet, daß Alaunerde eine Lösung von Zirkonchlorid beim Erwärmen zersetzt. Die Alaunerde löste

¹ Mosander, The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. Oct. 1843, p. 251; J. pr. 1843, 30, S. 291.

² s. auch Beitr. 1802, 3, S. 75.

³ Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612.

⁴ Schmidt, L. A. 1852, 83, S. 329—330.

⁵ Kjerulf, L. A. 1853, 87, S. 13.

⁶ Vauquelin, An. Chim. 22, p. 201; Trommsdorffs Jour. de Pharm. 5, Lt. II, p. 244; K. W. 1809, 4, S. 478.

sich, die Flüssigkeit erhielt ein milchiges Ansehen und wurde gallertig. Enthielt die Zirkonlösung Eisen, so blieb dieses in Lösung und der Niederschlag soll reine Zirkonerde gewesen sein. Der Verfasser empfiehlt daher dieses Verhalten zur Trennung des Zirkons von Eisen. Obgleich es zu damaliger Zeit nur wenig einigermaßen brauchbare Methoden für diesen Zweck gab, fand Vauquelins Rat keine Beachtung.

19) Wasserstoffsuperoxyd.

Wenn man rohes Zirkonsulfat in Wasser löst und die verdünnte Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, erhält man Zirkonniederschläge, die gut ausgewaschen völlig frei von Eisen sein sollen.¹ Geisow und Horkheimer², Piccini u. a. m. haben hierfür ebenfalls ein Verfahren mit H_2O_2 ausgearbeitet und befinden sich die näheren Angaben hierüber im Kapitel „Trennungsmethode mittels Wasserstoffsuperoxyd“ Bd. I, S. 148.

20) Durch Reduktion im Wasserstoffstrom.

Die Trennung der Zirkonerde von Eisen durch die reduzierende Eigenschaft des Wasserstoffs geschieht nach Rivot ebenso genau und mit derselben Leichtigkeit wie die des Eisenoxys von der Thonerde.

Ein Gemenge von 0,660 g Eisenoxyd und 0,377 g Zirkonerde verlor beim Glühen im Wasserstoffstrom 0,205 g, entsprechend 0,667 Eisenoxyd. Durch Wägung ergaben sich 0,375 ZrO_2 und 0,668 Fe_2O_3 .³

Diese Zahlen sollten beweisen, daß die Trennung der beiden Oxyde nach der angegebenen Methode sehr genau ist, und daß man die Zusammensetzung des Gemenges aus dem durch Wasserstoff verursachten Gewichtsverlust bestimmen kann, wenn man denselben gleich dem Sauerstoff des Eisenoxys betrachtet. Im anderen Falle stellt man nach der Extraction des reduzierten Eisens mit verdünnter Salzsäure durch Wägung die Verhältnisse fest.

Die Genauigkeit ist jedoch abhängig von den Mengenverhält-

¹ Bailey, L. A. 1886, **232**, S. 354.

² Geisow und Horkheimer, Z. an. **32**, S. 372.

³ L. E. Rivot, An. Chim. 1850, (3) **30**, p. 188; J. pr. **51**, S. 341; L. A. **78**, S. 211.

nissen der Oxyde. Daniel und Leberle¹ haben versucht, die günstigsten aufzusuchen. Für die Reduktion wurden die Oxyde im Achatmörser zerrieben und in einem Schiffchen am besten bei 120° im Thermostaten getrocknet. Im Reduktionsrohr war dem Schiffchen eine Eisenspirale vorgelegt. Meist war das reduzierte Eisen stark pyrophorisch, eine Fehlerquelle, die durch Wägung in einer mit Wasserstoff gefüllten, beiderseits geschlossenen Glasröhre vermieden wurde. Als Resultat der Untersuchung zeigte sich, daß mit Abnahme des Zirkongehalts die Größe der Fehlbeiträge einem Minimum zustrebt, aber selbst bei dem günstigsten berücksichtigten Grenzfall von 50 Äqu. Fe: 1 Äqu. Zr nur bescheidenen Ansprüchen an Genauigkeit genügen würde.

Demgegenüber muß auffallen, daß Gutbier und Hüller² dieselbe Methode angewandt und als ausgezeichnet befunden haben. Es könnte daran gedacht werden, daß eine Fehlerkompensation eingetreten sei. Diese kann aber nach Daniel und Leberle (a. a. O.) erst bei einem Mischungsverhältnis, wie es von Gutbier und Hüller überhaupt nicht in Betracht gezogen ist, stattfinden. Von den pyrophorischen Eigenschaften wird in der letzterwähnten Arbeit gar nicht gesprochen.

An einem prinzipiellen Fehler leidet das Rivotsche Verfahren insofern, als ein Mehrfaches des experimentell bestimmten Gewichts ($O:Fe_2O_3$) im Endresultat erscheint und daher ganz besondere analytische Genauigkeit verlangt werden muß. Über die Replik vgl. die Literatur.³

Jannasch, Locke⁴ und Lesinsky⁵ bedienten sich dieser Methode bei der Analyse des Thorits, um Eisen von Thorerde zu trennen und verfahren dabei wie folgt:

Die gut ausgewaschenen Hydroxyde wurden bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel bei gelinder Glühhitze verascht, sehr fein gepulvert und im Wasserstoffstrom reduziert. Ursprünglich war das Gemisch rötlichbraun gefärbt, nahm aber bei der Reduktion eine schwarze Farbe an, da viel Eisen zugegen war. Die

¹ Daniel und Leberle, Z. an. 1903, 34, S. 393; C. C. 1903, 1, S. 996—997.

² Gutbier und Hüller, Z. an. 1902, 32, S. 92; C. C. 1902, 2, S. 913.

³ Gutbier, Z. an. 1903, 36, S. 302; Daniel, Z. an. 1903, 37, S. 475.

⁴ Jannasch, Locke, Z. an. 1893, 5, S. 283; C. C. 1894, 1, S. 13.

⁵ Lesinsky, Dissertation, Bern 1898, S. 9.

Reduktion führt man am besten in dem von W. Remmler und P. Jannasch¹ konstruierten Sulfurierungsapparate aus.

Bei der Reduktion erwies es sich als nötig, anhaltend und nicht schwach zu glühen, um sicher alles Eisenoxyd zu reduzieren, denn bei Anwendung zu geringer Hitzgrade bleibt etwas Eisenoxyd bei der Thorerde zurück. Nach vollendeter Reduktion läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, worauf man den schwarzen Glührückstand aus dem Reduktionsapparate direkt in verdünnte, einige Tropfen Salpetersäure enthaltende Salzsäure (1:3) schüttet und danach auf dem Wasserbade hinreichend lange erwärmt. Nimmt man verdünntere Salzsäure, als die angegebene, so gelangt etwas Thorerde infolge feinerer Zerteilung in das Filtrat. Außer dem Eisen gehen bei dieser Behandlung mit Salzsäure die in dem Gemisch event. enthaltenden Cerit- und Ytteriterden in Lösung, so daß diese Methode nur auf schwer lösliche Oxyde, wie Zirkon-, Thor- und Cerverde, bezw. einem Erdgemisch mit über 50% CeO_2 Anwendung finden kann. Die ungelöst zurück gebliebene Thorerde war noch gelblich gefärbt und setzte sich schnell in der Flüssigkeit zu Boden; sie wurde abfiltriert und mit der verdünnten Salzsäure 1:3 ausgewaschen. Nur mit Wasser behandelt, löste sich dieselbe unter Bildung einer rötlichgelb opalisierenden Flüssigkeit vollständig auf. Bereits Berlin² hatte beobachtet, daß ein Unterschied in den Eigenschaften des durch Glühen des Oxalats und Hydroxyds erhaltenen Thoroxys besteht, was Bahr³ und Cleve⁴ bestätigten. Nach Ansicht des letzteren handelt es sich bei dem aus Hydroxyd gewonnenen Produkt um eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen Thordioxyds, welche Cleve Metathoroxyd nannte. Hieran schlossen sich die Arbeiten von Locke, Stevens, Wyruboff und Verneuil, sowie Drossbach, welche für und gegen diese Ansicht sprachen (vgl. *Metathorium* Bd. I, S. 34).

Da die so erhaltene Thorerde noch nicht genügend rein war, wurde sie mit Natriumbisulfat geschmolzen und hierauf mit Ammonoxalat usw. behandelt.

¹ W. Remmler und P. Jannasch, *Ber.* **26**, S. 1423.

² Berlin, *Pg. A.* 1852, **85**, S. 556; *L. A.* **84**, S. 238; *B. J.* 1852, S. 367 u. 862.

³ Bahr, *L. A.* 1864, **132**, S. 227; *J.* 1864, S. 207.

⁴ Cleve, *Bull. chim. (2)* **21**, p. 116; *J.* 1874, S. 261.

21) Titrimetrisch.

Streit und Franz¹ fällten Zirkonerde und Eisen gemeinsam aus, bestimmten das Gewicht des verglühten Rückstandes und titrierten nach dem Lösen desselben das Eisen in bekannter Weise. Aus der Differenz wurde die Zirkonerde berechnet.

22) Durch Elektrolyse.

Falls die Einrichtungen im Laboratorium zur Ausführung von Elektrolysen vorhanden sind, soll das von A. Classen² beschriebene Verfahren die am meisten einwandfreien Resultate liefern³, wenn es sich um Trennung des Eisens von Zirkonerde handelt.

Die Trennung soll nicht die geringsten Schwierigkeiten bieten, wenn man mit Hilfe von Ammonoxalat (ohne Kaliumoxalat) lösliche Doppelverbindungen herstellt, für einen Überschuß von Ammonoxalat Sorge trägt und das Eisen durch einen schwachen Strom ausscheidet. Starke Ströme sind aus dem Grunde nicht anzuwenden, weil hierdurch die Flüssigkeit erhitzt und das durch Elektrolyse sich bildende Ammoniumhydrocarbonat, welches die Zirkonerde in Lösung hält, zersetzt wird. Hierdurch kann es kommen, daß Zirkonerde ausfällt, ehe das Eisen durch den Strom reduziert wird.

Kobalt und Nickel. Bei Anwesenheit von genügend Ammonsalz erzeugt Ammoniak wie bei Magnesium, Ferro- und Mangan-salzen keine Fällung. Beringer⁴ bediente sich dieser Reaktion bei der Trennung der Erden von Kobalt.

Bührig⁵ hingegen verwendete die hierzu besser geeignete Methode der Schwefelwasserstoffbehandlung in schwach essig-saurer Lösung bei Gegenwart von Alkaliacetat, wobei Kobalt und Nickel als schwarze Sulfide gefällt werden. Bei Gegenwart von

¹ Streit und Franz, J. pr. 1869, 108, S. 75—77.

² A. Classen, Ber. 1881, 14, 2, S. 2782—2783; Z. alyt. 1883, 22, S. 420.

³ A. Gutbier und G. Hüller, Z. an. 1902, 32, S. 92.

⁴ Beringer, L. A. 1842, 42, S. 135; B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 187—188.

⁵ Bührig, J. pr. 1875 (2), 12, S. 239.

Mineralsäuren oder viel Essigsäure findet bekanntlich keine Abscheidung statt.

Meyer und Jacoby¹ analysierten nach dieser Methode Kobalt- und Nickelcerinitrat.

Zur Analyse wurden die auf Thon getrockneten Kristalle mit Salpetersäure wiederholt eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure wurde das Nickel oder Kobalt unter Druck als Sulfid gefällt, dieses mit Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und unter Zusatz von Ammonoxalat elektrolysiert. Aus dem Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung wurde nach dem Kochen und Zusatz von verdünnter Salzsäure das Cer als Oxalat gefällt und dieses verglüht.

Die Analyse der betreffenden Thoriumdoppelnitrate wurde direkt durch Elektrolyse ausgeführt. Die wäßrige Lösung (ca. 1,5 g des Salzes enthaltend) wurde mit 8 g Ammonoxalat versetzt und elektrolysiert. Nach der völligen Abscheidung² des Nickels bzw. Cobalts dampfte man die Lösung ein und verglühte den Rückstand.

Ein anderes Mal wurde in der mit 40 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1,10) versetzten Lösung des Salzes in 500 ccm Wasser das Thorium als Oxalat gefällt. Das Filtrat wurde nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure aufgenommen und, nachdem der Überschuß der Säure vertrieben war, die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Ammoniak neutralisiert. Unter Zusatz von Ammonoxalat wurde das Nickel oder Kobalt elektrolytisch abgeschieden (s. auch Trennung des Eisens von Zirkonerde durch Elektrolyse S. 32).

Die Oxalatfällung soll sich als völlig frei von Nickel und Kobalt erweisen. Bührig (a. a. O.) jedoch behauptet, dieses selbst

¹ Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, 27, S. 375 u. 387; Jacoby, Dissertation, Berlin, S. 45 u. 74—75.

² Da sich Thorhydroxyd bei der Elektrolyse öfter abscheidet, spült man die Elektrolysierschale nach Beendigung der Elektrolyse mit verdünnter Salzsäure, hierauf aber mit Wasser aus. Will man die großen Wassermengen nicht verdampfen, so kann man mit Ammoniak das Thorium als Hydroxyd bzw. durch entsprechenden Mineralsäurezusatz als Oxalat fällen, wie dieses S. 49 beschrieben ist.

durch großen Zusatz von Oxalsäure und oxalsaurem Ammon nicht erreicht zu haben.

Uran. Die gebräuchlichste und beste Methode zur Trennung der seltenen Erden von Uran ist die Fällung der Erden aus saurer Lösung mit Oxalsäure.¹ Nach Nilson (a. a. O.) sollen jedoch Spuren Uran immer im Niederschlag bleiben. Scheerer² fällte Yttererden mit oxalsaurem Kali, was nicht empfehlenswert ist, abgesehen von dem Mitfallen von Alkali, denn Uran läßt sich besser mit reiner Oxalsäure in Lösung halten (Bühlig a. a. O.). Nach Smith (a. a. O.) ist es gleichgültig, ob Oxalsäure oder deren Ammonsalz für diesen Zweck benutzt wird.

Schwefelammonium fällt braunes Uranylsulfid, welches in verdünnten Säuren und Ammoncarbonat löslich ist, daher benutzte H. Rose³ bei der Analyse des Samarskits dieses Verhalten für eine Trennung. Die mit Ammoniak neutralisierte Chloridlösung wurde mit Schwefelammonium und Ammoncarbonat versetzt; gleichzeitig fügte man etwas Ammonoxalat hinzu, um die Erden zu fällen, da dieselben in Ammoncarbonat löslich sind. Im Filtrat befand sich Uran und etwas Zirkon (s. auch Eisen mit Schwefelammon S. 28).

Da Uran in seinem chemischen Verhalten viel Ähnlichkeit mit Thorium hat, außerdem nach Nordenskiöld⁴, Nilson⁵, Rammelsberg⁶, Hillebrand⁷, Melville⁸ und Blomstrand⁹ isomorph mit demselben ist, lag es nahe, die von Jannasch¹⁰ gemachte Beobachtung für eine Trennung dieser Elemente zu verwenden, nämlich durch Hydroxylamin unter gewissen Bedingungen

¹ Berzelius, Pg. A. 1829, 16, S. 396; Damour, An. min. 1852, (5) 1, p. 587; Pg. A. 85, S. 555; L. A. 84, S. 237; B. J. 1852, S. 367 u. 862; Bühlig, J. pr. 1875, (2) 12, S. 240; Nilson, Ber. 1882, 15, 2, S. 2520; Smith, Am. Chem. J. 1883, 5, p. 44—51; Ber. 1883, 16, 2, S. 1887; Krüss und Nilson, Ber. 1887, 20, 2, S. 2137; Delafontaine, Ch. N. 1897, 75, S. 229—230; C. C. 1897, 2, S. 98.

² Scheerer, J. pr. 1842, 27, S. 76—77.

³ H. Rose, Pg. A. 1863, (1) 118, S. 502.

⁴ Nordenskiöld, Geol. För. Förhdl. 3, Nr. 7, p. 226—229.

⁵ Nilson, Ber. 1882, 15, 2, S. 2520.

⁶ Rammelsberg, Sb. B. 1886, S. 603; Ber. 20, S. 412.

⁷ Hillebrand, Z. an. 3, S. 249—251; Ch. N. 65, S. 230.

⁸ Melville, Am. Chem. J. 14, p. 1—9.

⁹ Blomstrand, J. pr. 137, S. 191—228.

¹⁰ Jannasch, Ber. 1893, 26, 2, S. 1786.

die Ammoniakfällung zu verhindern. Schon früher hatte dieser Chemiker¹ bei der Trennung des Quecksilbers von Uran bemerkt, daß letzteres auf Zusatz von Hydroxylamin durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Thorium wird bei Gegenwart von Hydroxylamin quantitativ durch Ammoniak gefällt.

Zur Ausführung der Analyse wendeten Jannasch² und Schilling 0,25—0,5 g Thoriumnitrat und die gleiche Menge Uranyl-nitrat an, lösten das Gemisch in heißem Wasser und versetzten mit 3—4 g Hydroxylamin. Die heiße Lösung wurde mit ca. 5—10 ccm konzentrierter NH_3 ausgefällt, wobei sich eine starke Gasentwicklung bemerkbar machte, so daß es empfehlenswert ist, hohe bedeckte Bechergläser zu verwenden. Die Fällung wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und der Niederschlag abfiltriert, derselbe erwies sich jedoch als nicht ganz rein und machte nach dem Lösen (auf dem Filter) in verdünnter heißer Salzsäure eine zweite Fällung erforderlich. Nun war die Trennung quantitativ. In letzterem Falle genügt der Zusatz von einer geringen Menge Hydroxylamin, um alles Uran völlig in Lösung zu halten.

Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, gegläht und gewogen. Das alles Uran enthaltende Filtrat ist einzutrocknen, bis zum Verjagen der Ammonsalze zu glühen, der Rückstand in Salzsäure zu lösen und die Flüssigkeit zu filtrieren. Hierauf erfolgt die Fällung des Urans in der Siedehitze durch überschüssiges Ammoniak als Ammoniumuranat. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag gibt beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz U_3O_8 und letzteres bei seiner Reduktion im H-Strome das beständigere UO_2 . Unter Umständen genügt auch ein Eintrocknen der ursprünglichen Uranlösung im gewogenen Tiegel — und bloßes vollständiges Ausglühen des Rückstandes.

Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. — Molybdän, Wismut, Blei, Zinn, Kupfer, Silber usw. Da die seltenen Erden gegen Schwefelwasserstoff nicht reagieren, gelingt die

¹ Jannasch, Ber. 31, S. 2385.

² Schilling, Dis., Heidelberg 1901, S. 136; Jannasch, Lehrbuch d. analyt. Chemie 1904, S. 162.

Trennung dieser Metalle leicht.¹ Kupfer und Silber dürfte man begegnen, wenn man in Silbertiegeln den Mineralaufschluß vorgenommen (Berthier s. Zirkonaufschluß), Platin bei Anwendung von Platingefäßen, wie Brauner (1903) neuerdings beim weißen Cerdioxyd nachgewiesen hat (s. Bd. I, S. 219).

Titan. Sämtliche Titansalze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten. Man macht hiervon Gebrauch, um Titan nicht nur von Aluminium, Eisen und Chrom zu trennen, sondern auch die seltenen Erden hiervon zu befreien, indem man die Oxyde bzw. Mineralien dieser Metalle mit Natrium- oder Kaliumpyrosulfat bzw. H_2SO_4 aufschließt, die erhaltene Schmelze in kaltem Wasser löst² und zum Sieden erhitzt. Es fällt alles Titan als körnige, leicht zu filtrierende Metatitansäure aus³, während die übrigen Metalle (bei starker Verdünnung) als Sulfate in Lösung bleiben.

Bei Anwendung von Schwefelsäure, wie solche beim Aufschließen des Monazits stattfindet, geht mehr Titan in Lösung, da man die Lösungen sehr stark sauer und konzentriert halten muß, um ein Ausfallen der Phosphate zu vermeiden. Fällt man die Erden bei Einhalten richtiger Verhältnisse mit Oxalsäure, wie dieses S. 49 — Fälln der Erden mit Oxalsäure — be-

¹ Bührig a. a. O., 1875; Kjerulf, L. A. 1853, 87, S. 12—18 — Molybdän und Wismut bei der Ceritanalyse durch wiederholte Fällung; Hermann, J. pr. 1864, 93, S. 109—114 — Monazit — Zinn; Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, 9, p. 160; Z. K. 1889, 15, S. 99—102 — Monazit- und Xenotinanalyse, zur Entfernung des Bleis mußte in der Wärme wiederholt mit H_2S gefällt werden; Bodmann, Z. an. 1901, 27, S. 259 — Wismut.

² Leitet man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um sie in stetiger Bewegung zu erhalten, so erfolgt die Lösung der Schmelze ungleich rascher.

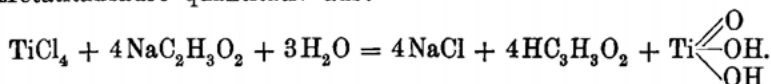
³ Besonders schnell gelingt die Abscheidung, wenn man $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde in einem lebhaften, durch Wasser gewaschenen Kohlensäurestrom kocht. Jannasch [Gewichtsanalyse 1904, S. 316] s. auch Boudouard [Bull. chim. 1898 [3], 19, p. 10—13; C. C. 1898, 1, S. 435 — bei der Monazitanalyse, kochte kurze Zeit mit Königswasser.] Benz (Z. agw. 1902, S. 308) erreichte den gleichen Zweck schon durch bloßes Kochen der verdünnten Lösung, wie oben angegeben. Glaser, (Chem. Ztg. 1896, 2, S. 612) kochte bei der Monazitanalyse 4—7 Stunden; später wurde nach Zusatz von etwas schwefligsaurem Natrium Schwefelwasserstoff erst in die heiße, dann abgekühlte Lösung bis zur Sättigung eingeleitet. Dieses Verfahren soll vor dem ersteren den Vorzug verdienen.

geschrieben ist, so kann man sich auf die vollständige Entfernung des Titans verlassen, s. auch Niob und Tantal S. 42.

Da diese Reaktion, wie alle hydrolytischen Spaltungen, eine umkehrbare ist, so ergeben sich von selbst die Bedingungen für ein Gelingen der Trennung: Man muß die freie Säure möglichst abstumpfen, viel Wasser und hohe Temperatur anwenden.¹

Während Hermann² auf diese Weise die Titansäure abschied, verwendeten Streit und Franz³ dasselbe Prinzip der hydrolytischen Spaltung und gingen vom Acetat aus.⁴

Alkaliacetate fallen nämlich bei Siedehitze alles Titan als Metatitansäure quantitativ aus:



Es bildet sich hierbei jedenfalls zuerst das Titanacetat, das durch Wasser vollständig hydrolytisch gespalten wird.⁵

Gibt man zu einer Zirkonerde und Titan enthaltenden Lösung ein etwa gleiches Volumen Essigsäure und kocht, so fällt ebenfalls alle Titansäure, während alles Zirkon, Eisen usw. in Lösung bleibt. Bedingung für eine genaue Bestimmung ist, mit Sulfatlösungen zu arbeiten, weil mit Sicherheit nur aus ihnen durch Kochen alle Titansäure gefällt wird.

Die von Berzelius⁶ und Pisani⁷ angewandte Methode der Kaliumdoppelsulfate (s. Bd. I, S. 413), welcher sich auch Boudouard⁸ in neuester Zeit bediente, ist nicht für eine quantitative Trennung bestimmt.

Für diesen Zweck arbeiteten Streit und Franz ein Titrierverfahren mit Chamäleon aus; zuvor wird die Titansäure zu Sesquioxid mit Zink reduziert. Nach diesen Chemikern (a. a. O.) soll diese Bestimmungsform bei Befolgung der vorgeschriebenen

¹ Treadwell, *Analyt. Chem.* 1902, **1**, S. 99—100.

² Hermann, *J. pr.* 1844, **31**, S. 90.

³ Streit und Franz, *J. pr.* 1869, **108**, S. 75—77.

⁴ s. auch Rose-Finkener, *Analyt. Chem.* 1871, S. 323.

⁵ Treadwell, a. a. O.; Gooch, *Z. analyt.* 1887, **26**, S. 242; das. 1901, **40**, S. 800.

⁶ Berzelius, *K. Vet. Ak. Hdl.* 1829, St. 1; *An. Chim.* **16**, p. 385; *B. J.* **10**, S. 98.

⁷ Pisani, *C. r.* 1864, **59**, p. 301; *J. pr.* **97**, S. 118; *Z. analyt.* 1865, **4**, S. 417; *J.* 1864, S. 705.

⁸ Boudouard, *Bull. chim.* 1898 (3), **19**, p. 10—13; *C. C.* 1898, **1**, S. 435.

Handgriffe¹ bezüglich der Verdünnung usw. ein Resultat liefern, welches noch einen Fehler von 5% zuläßt.

Vermischt man eine Chloridlösung von Zirkon und Titan (5,5 Zirkonerde, 6 Titansäure und 2000 H₂O) mit einer Lösung von 40 Teilen kristallisiertem oxalsauren Ammon, so entsteht eine klare Lösung. Beim Eingießen derselben in eine solche von Ammoncarbonat scheidet sich Titan ab, jedoch $\frac{1}{6}$ bleibt mit der Zirkonerde in Lösung. Diese von Hermann² stammende Methode soll nach Streit und Franz (a. a. O.) wertlos sein, da, wie soeben angeführt, einmal Zirkonerde mit in den Niederschlag, das andere Mal Titan in Lösung mit der Zirkonerde geht.

Die Bestimmung des Titans auf kolorimetrischem Wege nach A. Weller³ gründet sich darauf, daß saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffsuperoxyd eine intensive gelbe Färbung geben, und zwar nimmt die Gelbfärbung mit der Menge der Titansäure zu und wird durch einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert. Ungenaue Resultate dagegen erhält man bei Anwesenheit von Fluorwasserstoff (Hillebrand). Es darf daher Wasserstoffsuperoxyd, welches aus Baryum und Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt worden ist, hierzu nicht verwendet werden. Ferner dürfen weder Chromsäure, noch Vanadin- und Molybdänsäure zugegen sein, weil sie ebenfalls mit Wasserstoffsuperoxyd Färbungen geben. Die Anwesenheit geringer Eisenmengen beeinträchtigt die Reaktion nicht, größere Mengen machen die Reaktion unsicher wegen der gelben Färbung ihrer Lösungen. Fügt man aber zu stark gelb gefärbten Ferrisalzlösungen Phosphorsäure, so werden sie entfärbt, und in dieser Lösung kann

¹ Die Ti-Zr-Lösung muß als salzsaure vorliegen, da in schwefelsaurer Lösung vor beendeter Reduktion leicht infolge von zu großer Temperaturerhöhung eine teilweise Fällung eintreten kann. Daher muß man Sulfatlösungen zuvor mit Ammoniak ausfällen und das gut ausgewaschene Hydroxyd in HCl lösen. Die Reduktion wird möglichst bei Abschluß der Luft vorgenommen, auch ist darauf zu sehen, daß die Flüssigkeit ein ziemlich kleines Volumen einnimmt und genügend angesäuert ist, so daß eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung stattfindet. Gegen Ende der Reduktion wird etwas erwärmt und, wenn die Farbe der Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt, läßt man erkalten, verdünnt mit ausgekochtem kaltem Wasser, dekantiert die Flüssigkeit vom Zink in ein anderes Glas, wäscht 2—3 mal nach und versetzt nun schnell mit Chamäleon. 1 Äq. Eisenoxydul, womit man den Titer der KMnO₄-Lösung stellt, entspricht 1 Äq. Titansäure.

² Hermann, J. pr. 1866, 97, S. 338—339.

³ s. Treadwell a. a. O. 2, S. 76—77.

das Titan ungehindert nachgewiesen werden. Die Lösung, welche kolorimetrisch untersucht werden soll, muß mindestens 5% Schwefelsäure enthalten; ein Überschuß der Säure beeinträchtigt die Reaktion nicht. Was die Empfindlichkeit der Reaktion betrifft, so geben 0,00005 g TiO_2 , als Sulfat in 50 ccm gelöst, noch eine deutlich sichtbare Gelbfärbung.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer normalen Titansulfatlösung, die man sich am besten bereitet, indem man 0,6003 g mehrmals umkristallisiertes und schwachgeglühtes Titanfluorkalium, entsprechend 0,2 g TiO_2 , in einem Platintiegel wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure, nach Zusatz von wenig Wasser, abraucht, den Trockenrückstand in wenig konzentrierter Schwefelsäure löst und mit 5% kalter Schwefelsäure auf 100 ccm verdünnt. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,002 g TiO_2 .

Die eigentliche Bestimmung führt man wie folgt aus:

Man bringt 50 ccm der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten, auf Titansäure zu prüfenden Flüssigkeit in einen Neßlerzylinder¹ und daneben eine Reihe anderer Neßlerzylinder mit bekannten Mengen der Normallösung, die man mit Wasser bis zur Marke füllt, versetzt je mit 2 ccm einer 3%igen fluorwasserstofffreien Wasserstoffsuperoxydlösung (welche man kurz vor dem Gebrauch durch Auflösen von käuflichem Kaliumpercarbonat in verdünnter Schwefelsäure bereitet) und vergleicht die Farbe der untersuchten Lösung mit der der Normallösungen. Diese Methode kann nur benutzt werden, um kleine Mengen Titansäure, wie sie in manchen Gesteinen Äschynit, Eudialyt, Polymignit, Wöhlerit, Lavenit, Mosandrit, Johnstrupit usw. vorkommen. Ein Vergleich der Nuance an intensiv gefärbten Lösungen ist unsicher (Treadwell a. a. O.).

Bäckström² bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Mosandrits und Johnstrupits, Cleve³ bei derjenigen des Lavenits und Wöhlerits.

Delafontaine⁴ schied mittels H_2O_2 Titan von Zirkonerde ab.

¹ Bäckström verwendete einfache Bechergläser von gleichem Durchmesser.

² Bäckström, Z. K. 1890, 16, S. 83—86.

³ Cleve, Z. K. 1890, 16, S. 344 u. 362—363.

⁴ Delafontaine, Ch. N. 75, p. 229; J. 1897, 1, S. 1039.

Die Entfernung des Titans von den seltenen Erden gelingt sehr gut durch Fällung der letzteren aus saurer Lösung mit Oxalsäure. Ist auch Phosphorsäure zugegen, wie dieses bei Aufschließen des Monazitsandes der Fall ist, so hat man hierbei auf bestimmte Konzentrationsverhältnisse zu achten, die im Kapitel „Fällen der seltenen Erden“ S. 49 beschrieben sind.

Nach Demarçay¹ wird aus der flußsauren Lösung von Zr und Ti zuerst siedend heiß, dann bei immer niedriger Temperatur mit Ammoniak Ti gefällt. Zuletzt scheidet man Zirkonerde mit Kalihydrat ab, da sie auch in der Kälte durch Ammoniak bei Gegenwart von Fluorammonium nur teilweise ausfällt.

Vanadin. Zum Nachweis von Vanadin in Mineralien empfiehlt Hillebrand² das folgende Verfahren:

5 g feingepulvertes Mineral werden mit einer Mischung von 20 g Na_2CO_3 und 3 g NaNO_3 vor dem Gebläse geschmolzen. Man extrahiert mit Wasser, reduziert das gebildete Manganat durch Alkohol und filtriert. Die wäßrige Lösung wird mit Salpetersäure beinahe neutralisiert (die hierzu nötige Menge HNO_3 ermittelt man durch einen blinden Versuch), fast zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitrat, wobei Merkurophosphat, -arseniat, -chromat, -molybdat, -wolframat und -vanadat, nebst viel basischem Merkurcarbonat gefällt werden. Man kocht, filtriert, trocknet, entfernt den Niederschlag vom Filter und äschert im Platintiegel ein, schmilzt den Rückstand mit sehr wenig Na_2CO_3 und zieht mit Wasser aus. Gelbe Farbe der Lösung zeigt Chrom an. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fällt Spuren von Pt, Mo, As durch H_2S , am besten in einer kleinen Druckflasche, filtriert, kocht im CO_2 -Strom aus, verdampft und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbade, löst in 2—3 ccm Wasser und fügt einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu: braungelbe Färbung zeigt Vanadin an.

Volk³ analysierte Thoriumvanadat, indem er dasselbe in verdünnter Salzsäure löste, die Lösung ziemlich weit verdampfte, mit viel Wasser aufnahm und in eine ebenfalls verdünnte Am-

¹ Demarçay, C. r. 100, p. 740; J. 1885, 2, S. 1929—1930.

² Hillebrand, J. Am. Ch. Soc. 1898, 6, p. 209; s. Treadwell, Analyt. Chem. 1902, 1, S. 404—405.

³ Volk, Z. an. 6, S. 165.

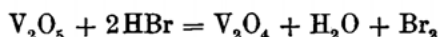
moniaklösung eintrug — Thorerde fiel als voluminöses Hydrat aus. Es war erforderlich, diese Operation in sehr verdünnter Lösung vorzunehmen, da sonst mit der Thorerde zu gleicher Zeit Vanadinsäure ausfällt. Nach dem Filtrieren und vollständigem Auswaschen des Hydrats wurde dasselbe, um event. noch vorhandene geringe Mengen von Vanadinsäure zu entfernen, in wenig Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Thoroxalat ergab nach dem Verglühen die Menge Thorerde an.

Alle Vanadinsäure enthaltenden Filtrate vereinigte man, zersetzte durch Salpetersäure Oxalsäure in einer Porzellanschale und dampfte die Lösung in einer Platinschale ein. Die Salpetersäure oxydiert zugleich das durch den Einfluß der Oxalsäure und Salzsäure gebildete Vanadintetroxyd.

Nach vollständigem Eintrocknen und Glühen zur Gewichtskonstanz kommt die Vanadinsäure als solche zur Wägung.

Auch auf maßanalytischem Wege kann man die Vanadinsäure bestimmen¹, und zwar nach Reduktion zu Tetroxyd mittels SO_2 durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat. Volck (a. a. O.) verfuhr hierbei wie Krüss und Ohnmais², indem er vor Aus-titrierung des Tetroxydes die überschüssig zugesetzte schweflige Säure durch Einleiten von Kohlensäure vertrieb.

Die Reduktion der Vanadinsäure oder deren Salze mit konzentrierter Salzsäure kann man nicht für eine Bestimmung verwenden. Nach Holverscheidt³ wird die Vanadinsäure aber durch Bromwasserstoffsäure glatt reduziert nach der Gleichung:



zu blauem Vanadylsalz. Fängt man das frei gewordene Brom in Jodkalium auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\text{N}/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung, wovon 1 ccm = 0,00912 g V_2O_5 entspricht, so läßt sich das Vanadin mit großer Schärfe bestimmen. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 0,3—0,5 g des Vanadats mit 1,5—2 g Bromkalium in den Zersetzungskolben des Bunsenschen Apparats, fügt 30 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verfährt in bekannter Weise.

¹ L. A. 240, S. 56.

² Krüss und Ohnmais, L. A. 263, S. 68.

³ Holverscheidt, Dis., Berlin 1890; s. Treadwell a. a. O., 2, S. 464—465.

Auch das gewichtsanalytische Verfahren zur Bestimmung der Vanadinsäure neben Molybdän von C. Friedheim¹ liefert gute Resultate.

Niob und Tantal.² Während das Niob drei Oxyde Nb_2O_3 , Nb_2O_4 und Nb_2O_5 besitzt, bildet das Tantal nur zwei Oxyde Ta_2O_4 und Ta_2O_5 . Nb_2O_3 und Ta_2O_3 sind ausgesprochene Säureanhydride. In geglühtem Zustande sind diese beiden Oxyde in Säuren unlöslich, auch lassen sie sich durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat nicht aufschließen; Tantal verpflüchtigt sich aber durch Glühen mit Fluorammonium. Als Säureanhydride verwandeln sich die Pentoxyde, mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen, in Alkaliniobate, bezw. Tantalate.

Kaliumhexaniobat und -tantalat sind in Wasser und Kalilauge löslich, die Natriumsalze nur in Wasser, nicht aber in Natronlauge.

Mineralsäuren fällen aus diesen Auflösungen wieder die Metallsäuren aus und zwar: bringt Schwefelsäure in der Kälte, auch in verdünnten Alkalitantatlösungen eine Fällung von Tantalsäure hervor, die durch Kochen fast quantitativ wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst die durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Tantalsäure beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten fällt beim Verdünnen mit Wasser die Tantalsäure wieder aus — Unterschied von Niobsäure.

Salz- und Salpetersäure erzeugen in konzentrierten Tantalösungen anfangs eine Fällung, die sich im Überschuß zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst.

Niobsäure löst sich hingegen nur wenig in den überschüssigen Säuren. Aus der salzsauren Tantallösung fällt Schwefelsäure schon in der Kälte die Tantalsäure wieder aus, die Abscheidung ist jedoch nicht quantitativ, auch nicht beim Kochen. Niobsäure löst sich unter diesen Verhältnissen beim Erhitzen auf und die Lösung bleibt auch nach dem Verdünnen mit Wasser klar.

Behandelt man Niobsäure mit kochender Salzsäure, so löst sich nur wenig davon auf; gießt man die Säure vom Rückstand ab, so löst sich dieser in Wasser, ein Verhalten, welches an das der Metazinnsäure erinnert.

¹ Friedheim, Ber. 23, S. 353.

² Auszug aus Traedwell, Analyt. Chem. 1901, 1, S. 398—400.