

## Zur qualitativen Analyse der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe und der Phosphorsäure\*).

Von Prof. Dr. WERNER FISCHER und Dr. WALTER DIETZ  
gemeinsam mit Dr. KARL BRÜNGER und Dr. HANS GRIENFELSEN.

(Eingeg. 9. Juli 1936.)

Anorganische Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.

Inhalt: Einleitung. — I. Prüfung einiger Trennungsvorgänge und Grundzüge eines neuen Analysenganges. — II. Die Phosphorsäure in der qualitativen Analyse. — III. Der vollständige Trennungsgang: a) Allgemeines, b) Vorbemerkungen, c) Arbeitsvorschrift, d) Probe-Analysen. — Schlußbemerkungen.

### Einleitung.

Die Aufgabe, in einem einfachen qualitativen Analysengang die wichtigeren Elemente nachzuweisen, wenn sie in Mengen von 0,1% zugegen sind, ist noch nicht allgemein gelöst, ja manche Elemente können oft nicht einmal aufgefunden werden, wenn sie zu >1% in der Probe vertreten sind. Das ist um so auffälliger, als wir heute über außerordentlich empfindliche Nachweisreaktionen verfügen, die zum Teil <1/1000 mg zu erfassen gestatten. Der Grund dafür liegt in folgendem, worauf übrigens selten mit dem nötigen Nachdruck hingewiesen wird: Die Nachweisreaktionen sind fast nie für nur ein Element spezifisch und werden oft durch die Gegenwart anderer Elemente in ihrer Empfindlichkeit mehr oder weniger stark herabgedrückt, auch wenn diese keine störenden Reaktionen geben. Dem Nachweis müssen deshalb im allgemeinen Abtrennungen dieser störenden Elemente vorhergehen; dabei werden aber — z. B. durch Adsorption — auch die nachzuweisenden Elemente oft vollständig entfernt und so dem Nachweis entzogen, selbst wenn sie von Haus aus in der 100- bis 1000fachen der zum Nachweis ausreichenden Menge vorhanden waren. Ein weiterer Ausbau der qualitativen Analyse hat also bei den Trennungsreaktionen, nicht bei den Nachweisreaktionen einzusetzen.

Mit dem Ziele, einen Beitrag zu diesem Ausbau zu liefern, haben wir uns angesichts des großen Umfangs des Problems auf einen wichtigen Ausschnitt, nämlich die Elemente der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe, beschränkt. Es wurden zunächst einige übliche Trennungsreaktionen auf ihre Leistungsfähigkeit geprüft; da diese zum Teil wenig befriedigten, wurden neue Wege gesucht und erprobt. Zugleich bemühten wir uns, verschiedene technische Schwierigkeiten, wie sie z. B. bei der Phosphorsäureabscheidung auftreten, möglichst zu verringern.

Selbstverständlich mußten dabei alle Elemente, die sich in der Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe finden können, einschließlich der fälschlich „selten“ genannten Elemente, berücksichtigt werden<sup>1)</sup>, denn Ti und V z. B. sind bekanntlich häufiger und nicht weniger wichtig als etwa Co. Die immer wieder veröffentlichten Vorschläge neuer Trennungsgänge, die sich nur auf die wenigen Elemente der „Schulanalyse“ beschränken, sind meist wertlos; denn sie versagen alle bei Gegenwart der anderen Elemente, mit denen der Analytiker im allgemeinen aber stets zu rechnen hat.

Nun gibt es allerdings vor allem einen durch außerordentlich umfangreiches und ausführliches Versuchsmaterial gestützten, alle Elemente umfassenden Analysengang von Noyes und Bray<sup>2,3)</sup>. Doch entspricht dieser zum

Teil nicht den Forderungen, die wir an einen qualitativen Arbeitsplan stellen möchten (s. folgenden Absatz); vor allem hofften wir, die oft umständlichen und zeitraubenden Operationen ohne Einbuße an Leistungsfähigkeit durch einfachere ersetzen zu können. Andererseits aber waren gerade die Untersuchungen von Noyes und Mitarbeitern für uns eine sichere Grundlage, auf der wir weiter aufbauen konnten.

Die grundsätzlichen Gesichtspunkte — im wesentlichen nach W. Biltz<sup>4)</sup> —, die uns bei der Aufstellung eines qualitativen Analysenplanes leiteten, waren folgende: Die Arbeit muß verhältnismäßig rasch durchführbar sein; andernfalls würde eine quantitative Analyse mehr Vorteile bieten. Vorbedingung für rasche Durchführbarkeit ist das Arbeiten mit kleinen Mengen (etwa 0,1–0,2 g) und einfachen Geräten, im wesentlichen Reagensgläsern. Trennungen sollen nur insoweit durchgeführt werden, als es zur Vermeidung von Störungen notwendig oder zur Erhöhung der Empfindlichkeit erwünscht ist. Sie brauchen nicht quantitativ zu verlaufen (wollte man das erreichen, so wäre ein unverhältnismäßig großer Arbeitsaufwand notwendig); aber es soll erstens auch von geringfügigen Bestandteilen ein zum Nachweis ausreichender Anteil möglichst an eine bestimmte Stelle geführt werden, so daß der Nachweis nur einmal geführt zu werden braucht; zweitens muß genau bekannt sein, welche Wege die wegen unvollkommener Trennung „falsch“ laufenden Anteile eines Elementes nehmen und ob sie auf diesem Wege nicht den Nachweis anderer Elemente stören können. Gerade über diese Frage ist überraschend wenig bekannt, und wir haben deshalb auf diesen Punkt besonderes Gewicht gelegt. — Die bedeutendste Schwierigkeit bei der Abtrennung kleiner Mengen eines Elementes liegt in der Erscheinung der Mitfällung. Wir haben ihre Auswirkung durch die Auswahl der Trennungs- und Nachweisreaktionen und ihrer Reihenfolge möglichst unschädlich zu machen gesucht; insbesondere haben wir in einigen Fällen Trennungen durch Ausschütteln mit Äther oder durch Verflüchtigung angewendet; diese Operationen sind grundsätzlich frei von jenem Fehler und sicher noch sehr ausbaufähig; mit ausführlicheren Untersuchungen auf diesem Gebiet sind wir zurzeit beschäftigt. Andererseits haben wir uns die Mitfällung gelegentlich zum vollständigen Niederschlagen gewisser Elemente zunutze gemacht.

### I. Prüfung einiger Trennungsvorgänge und Grundzüge eines neuen Analysenganges.

Der Übersichtlichkeit halber beschränken wir uns zunächst auf die Elemente: Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn (neben Erdalkalien und Alkalien) und ordnen erst im Abschnitt III die weiteren zu unserer Gruppe gehörenden Elemente vollständig ein.

Das am weitesten verbreitete Verfahren zur Trennung der Elemente, die nach Abscheidung der H<sub>2</sub>S-Gruppe in Lösung bleiben, ist wohl die gemeinsame Fällung mit NH<sub>3</sub>- und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Lösung (s. Schema A); es findet sich

\* Im Auszug vorgetragen auf der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten, Basel, Dezember 1935. Diese Ztschr. 49, 31 [1936]. — Dieser Beitrag ist auch als Sonderdruck in kleinem Format (Preis 1,50 RM) beim Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, erhältlich.

<sup>1)</sup> Nur die tatsächlich seltenen Elemente Ga und In ließen wir außer Betracht.

<sup>2)</sup> A. A. Noyes u. W. C. Bray, A System of qual. Analysis, New York 1927.

<sup>3)</sup> A. A. Noyes, W. C. Bray u. E. B. Speer, J. Amer. chem. Soc. 30, 481 [1908].

<sup>4)</sup> W. Biltz, Ausführg. qual. Analysen, 4. Aufl. Leipzig 1930.

schon bei *H. Rose*<sup>5)</sup>. Die weitere Aufteilung pflegt man durch Trennung mit  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  vorzunehmen. Nach einem anderen Schema (B), das auf *Cl. Winkler* zurückgehen dürfte, wird mit  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  nacheinander getrennt gefällt und so bereits eine Teilung in Untergruppen erreicht; die übliche weitere Trennung ist aus der Tafel zu ersehen.

Über diese verschiedenen Trennungen liegen zahlreiche Untersuchungen vor<sup>6)</sup>. Während dabei meist geprüft wurde, wie sich eine bestimmte größere Menge eines Elements zwischen Niederschlag und Filtrat verteilt, wenn gewisse andere Elemente gefällt werden, untersuchten wir die für die qualitative Analyse besonders wichtige Frage, wieviel von einem Element mindestens zugegen sein muß, damit man es nach Abtrennung von bestimmten Mengen anderer Elemente noch nachweisen kann. Die Ausführung der Trennungen und Nachweisreaktionen erfolgte dabei in der Weise und bei den Konzentrationsverhältnissen, wie sie weiter unten in der Arbeitsvorschrift wiedergegeben sind.

Trennungsschema A.

Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erddalk., Alkal. + $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$		
Niederschlag: Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn + $\text{HCl}$ lösen, + $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$		Filtrat: Erddalk., Alkal.
Niederschlag: Fe, Mn, Co, Ni	Filtrat: Al, Cr, Zn	

Trennungsschema B.

Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erddalk., Alkal. + $\text{NH}_3$			
Niederschlag: Al, Cr, Fe, (Mn) + $\text{HCl}$ lösen, + $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$		Filtrat: Mn, Co, Ni, Zn, Erddalk., Alkal. + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	
Filtrat: Al, Cr	Ndschl.: Fe, (Mn)	Ndschl.: Mn, Co, Ni, Zn + kalte, verd. $\text{HCl}$	Filtrat: Erddalk., Alkal.
		Rückstand: Co, Ni	Lösung: Mn, Zn

Bei Schema A läßt sich so jedes Element mit Ausnahme des Zn und der Erddalkalien nachweisen, wenn es in der Menge von 0,1 mg (z. T. noch weniger) neben 100 mg eines der anderen Elemente vorliegt; dabei ist die Frage, wie die Gruppen: Fe, Mn, Co, Ni bzw. Al, Cr, Zn weiter getrennt werden, von untergeordneter Bedeutung. Zn wird jedoch bei der  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung<sup>7)</sup> vom Niederschlag merklich adsorbiert, am stärksten, wie bekannt, vom  $\text{MnO}_2$ . Im Filtrat von 100 mg Mn als  $\text{MnO}_2$  sind erst 2 mg Zn durch Fällung als  $\text{ZnS}$  eben erkennbar, während unter den gleichen Bedingungen in Abwesenheit von Mn schon <0,1 mg Zn einen deutlichen Niederschlag liefert. Bez. der Erddalkalien vgl. weiter unten.

Bei Schema B läßt sich diese störende Zn/Mn-Trennung ganz umgehen, da diese Elemente getrennt von den anderen auffallen und dann mit einer geeigneten Reaktion in Gegenwart des Mn auf Zn geprüft werden kann. Für diesen Vorteil muß aber ein erheblicher Nachteil in Kauf genommen werden: Die Hydroxyde von Al, Fe und besonders Cr reißen bei der Fällung mit  $\text{NH}_3$  nicht nur, wie es geläufig ist, Mn, sondern auch  $\text{Co}^8)$ , Ni und Zn in z. T. erheblichen Mengen mit<sup>9)</sup>. Neben 100 mg Fe oder Al (als Chloride in 20 cm<sup>3</sup>, + 0,8 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

<sup>5)</sup> *H. Rose*, *Handb. d. anal. Chem.*, 6. Aufl., I, 136, Leipzig 1867.

<sup>6)</sup> Auf deren vollständige Aufzählung wir hier verzichten müssen. Vgl. insbesondere *Noyes u. Bray*<sup>2)</sup> (dort weitere Literaturangaben) und die hier folgenden Zitate.

<sup>7)</sup> *Noyes, Bray u. Speer*<sup>3)</sup>, S. 484, 544; vgl. auch *E. H. Swift u. R. C. Barton*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 4155 [1932].

<sup>8)</sup> Das Co wird nach *Lundell u. Knowles*<sup>4)</sup> dabei nicht wie Mn in höherer Wertigkeitsstufe (*F. P. Treadwell*, *Lehrb. d. anal. Chem.*, Bd. I, S. 176, Anm. 3, Leipzig 1927), sondern als  $\text{Co}(\text{OH})_2$  mitgefällt.

<sup>9)</sup> Vgl. z. B. *Noyes u. Bray*<sup>2)</sup>, S. 153 u. 389; *G. E. F. Lundell u. H. B. Knowles*, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 676 [1923]; *H. Swift u. R. C. Barton*, ebenda **54**, 2219 [1932].

müssen, wie wir feststellten, mindestens 0,5–1 mg Ni, 1–3 mg Co oder ~0,5 mg Zn zugegen sein, ehe man diese Elemente im Filtrat der  $\text{NH}_3$ -Fällung nachweisen kann; dabei waren, wie besonders geprüft wurde, die benutzten Nachweisreaktionen so empfindlich, daß sie positiv ausfielen, wenn einige  $\frac{1}{100}$  mg der betreffenden Elemente in das Filtrat gelangt waren. Noch viel stärker mitfällend wirkt  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , und zwar bei Fällung aus violetter Chromchloridlösung schwächer als aus grüner. Unter den obigen Bedingungen mußten neben 100 mg Cr (als grünes Chlorid) mindestens 10 mg Zn oder 20–30 mg Co oder Ni zugegen sein, ehe man diese Elemente im Filtrat nachweisen konnte. – Hinsichtlich der anderen Elemente leistet das Schema B das gleiche wie A. – Auf die Trennung der Sulfide von Co, Ni, Mn und Zn durch Extraktion mit verdünnter, kalter Salzsäure wird später (S. 723) noch eingegangen.

Das Mitfällen von Erddalkalien dürfte bei Schema A und B annähernd gleich stark auftreten, zumal das am stärksten wirksame Element, Cr, in beiden Fällen als Hydroxyd gefällt wird. Vgl. S. 721.

Die Nachweisgrenzen liegen also bei Schema A etwas günstiger als bei B. Doch wäre es einseitig, allein danach ein Urteil fällen zu wollen. Es ist z. B. ein wesentlicher Vorteil von B, daß vor der  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung wenigstens der Hauptteil von großen Mn-, Co- und Ni-Mengen bereits entfernt worden ist; die Abtrennung größerer Cr-Mengen gelingt so besser, vor allem aber wird dadurch das Arbeiten sehr erleichtert, wenn die weiteren zu unserer Gruppe gehörenden Elemente wie P, V, U, Ti usw. zugegen sind. Ein sehr schwerwiegender Nachteil für Schema A ist ferner der umfangreiche alkalische Sulfidniederschlag mit seinen lästigen Eigenschaften wie schlechter Filtrierbarkeit usw., die nicht nur in der Hand des Anfängers zu großen Schwierigkeiten führen.

Wir haben nun gefunden, daß man die Vorteile beider Verfahren auf einfache Weise vereinigen kann (s. Schema C). Wir nehmen zunächst die Mitfällung bei der  $\text{NH}_3$ -Fällung („1.  $\text{NH}_3$ -Fällung“) in Kauf (der Gang der adsorbierten Elemente ist im Schema geklammert angegeben). Bei der  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung des Niederschlags gehen die mitgefällten Anteile von Mn, Co, Ni und wegen des stets vorhandenen Carbonatgehaltes des Ätznatrons auch die der Erddalkalien quantitativ in den Niederschlag. Fällt man diesen nochmals mit  $\text{NH}_3$  („2.  $\text{NH}_3$ -Fällung“), aber in Gegenwart von viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und mit großem Überschuß von konzentrierter  $\text{NH}_3$ -Lösung<sup>10)</sup>, so kann man jetzt eine praktisch vollständige Trennung der Mn-, Co-, Ni- und Erddalkalireste vom Fe erzielen. Damit erreicht man eine bessere Trennung nicht nur wegen der – oft empfohlenen – Wiederholung der  $\text{NH}_3$ -Fällung, sondern besonders deswegen, weil ein Teil der mitfällend wirkenden Elemente, besonders Cr, inzwischen abgetrennt ist und weil nunmehr nach Entfernung der amphoteren bzw. sauren Elemente für die Trennung günstigere Bedingungen (hohe  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und  $\text{NH}_3$ -Konzentration) angewandt werden können, was an der Stelle der 1.  $\text{NH}_3$ -Fällung nicht zulässig wäre. – Die Filtrate der beiden  $\text{NH}_3$ -Fällungen werden vereinigt weiter behandelt (vgl. S. 729, V. 21a).

Dieses Verfahren hat zwei Nachteile: Erstens wird das Zn in 2 Teile aufgespalten (s. Schema C); doch ist gerade der Zn-Nachweis bei Schema A und B mindestens ebenso ungünstig, und auch bei dem Trennungsgang von *Noyes* muß an zwei Stellen auf Zn geprüft werden. Es hat sich aber gezeigt, daß bei Schema C auch in ungünstigen Fällen (s. Probeanalysen S. 730) der an der üblichen Stelle neben Co, Ni, Mn vorhandene Anteil des Zn zum Nachweis ausreicht, wenn man im Anschluß an *Geilmann*<sup>11)</sup> durch

<sup>10)</sup> Vgl. *Ardagh u. Bongard*, *J. Ind. Eng. Chem.* **16**, 297 [1924].

<sup>11)</sup> *W. Geilmann*, *Glastechn. Ber.* **8**, 404 [1930]. Sehr kleine Zn-Mengen kann man aus dem  $\text{ZnS}/\text{HgS}$ -Niederschlag nur unvollkommen mit  $\text{HCl}$  ausziehen; es ist günstiger, den gesamten Niederschlag in Königswasser zu lösen; die Hg-Salze stören den Zn-Nachweis nicht. Näheres vgl. V. 24 IV, S. 729.

### Trennungsschema C.

Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk., Alkal. + $\text{NH}_3$ (1. $\text{NH}_3$ -Fällung)	
Niederschlag: Al, Cr, Fe, (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk.) + $\text{HCl}$ lösen, + $\text{NaOH}$ + $\text{H}_2\text{O}_2$	Filtrat: → { Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk., Alkal.
Filtrat: Al, Cr, (Zn)	Niederschlag: Fe, (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk.) + $\text{HCl}$ lösen, + $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ + konz. $\text{NH}_3$ (2. $\text{NH}_3$ -Fällung)
Ndschl.: Fe	Filtrat: (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk.)

Nachfällen mit  $\text{HgCl}_2$  für vollständige Abscheidung auch kleiner Zn-Mengen sorgt und die sehr empfindliche<sup>12)</sup>, sichere und leicht ausführbare Kristallreaktion mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  zur Identifizierung benutzt. — Zweitens werden durch die 2.  $\text{NH}_3$ -Fällung große Mengen  $\text{NH}_4$ -Salze eingeführt. Die Fällung durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wird dadurch nicht beeinträchtigt (s. S. 723), wohl aber die übliche Fällung der Erdalkalien mit Ammoncarbonat. Da diese aber schon bei Gegenwart der stets unvermeidlichen Ammonsalzmengen schlecht ist (neben 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 20 cm<sup>3</sup> müssen ~1 mg Ca bzw. ~3 mg Ba zugegen sein, ehe mit verdünnter Ammoncarbonatlösung eine Fällung eintritt), ist für eine empfindliche Prüfung auf Erdalkalien doch ein Abbrauchen der Ammonsalze kaum zu umgehen und deshalb ihre Vermehrung nicht besonders störend<sup>13)</sup>.

Diesen nicht schwerwiegenden Nachteilen stehen aber außer den schon erwähnten Vorteilen noch zwei weitere gegenüber: Erstens werden nach Schema C die bei der 1.  $\text{NH}_3$ -Fällung mitgerissenen Erdkalianteile zurückgewonnen und dem Nachweis zugeführt, während sie bei A und B verloren gehen; zweitens läßt sich mit Schema C eine besonders einfache Behandlung der Phosphorsäure verbinden, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll.

Die nach Schema C zu erreichenden Nachweisgrenzen betragen für jedes der 7 Elemente <0,1 mg neben 100 mg eines anderen.

## II. Die Phosphorsäure in der qualitativen Analyse.

Bei der Fällung von  $\text{Fe}^{3+}$  mit  $\text{NH}_3$ -Lösung fällt bekanntlich Phosphorsäure als  $\text{FePO}_4$  mit aus. Wir fanden, daß zu einer ausreichenden Entfernung der Phosphorsäure aus der Lösung das 3-4fache der äquivalenten Fe-Menge genügt. Sind gleichzeitig Erdalkalien und Mg zugegen, so werden diese nicht viel stärker mitgefällt, als sie in Abwesenheit der Phosphorsäure durch Hydroxyde von Fe usw. mitgerissen werden.

Diese Tatsachen erlauben es, auf die lästige Abtrennung der Phosphorsäure völlig zu verzichten und aufbauend auf Trennungsschema C folgendermaßen zu verfahren (s. Schema D): Man prüft zunächst einen Teil der Lösung auf Gegenwart von Fe. Dann setzt man eine ausreichende Menge  $\text{FeCl}_3$  zu und fällt wie üblich mit  $\text{NH}_3$ -Lösung<sup>14)</sup>.

<sup>12)</sup> Die Dithizonreaktion ist hierfür weniger geeignet, da sie durch Co gestört wird; vgl. Bem. 24, S. 729.

<sup>13)</sup> Bequem scheint man nach dem Verfahren von A. Scheinkmann, Z. analyt. Chem. 83, 185 (1931), zum Ziele zu kommen, bei dem die Ammonsalze vor dem Erdalkalinachweis entfernt werden, dafür aber kein erneutes Abbrauchen vor dem Alkalinachweis notwendig ist. Doch müssen zu sicherer Handhabung der Methode die Bedingungen noch genauer festgelegt werden.

<sup>14)</sup> Dabei würde ein  $\text{NH}_3$ -Überschuß, der ja aber schon zwecks vollständiger Fällung von Al, Cr usw. vermieden werden muß, etwas lösens auf die Phosphorsäure sowie auf Phosphorwolfräm- und Vanadinsäure wirken.

### Trennungsschema D.

P, Al, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk., Alkal. Prüfung auf Fe + $\text{FeCl}_3$ + $\text{NH}_3$ (1. $\text{NH}_3$ -Fällung)	
Niederschlag: P, Al, Cr, Fe, (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk.) + halbkonz. $\text{HCl}$ + Äther	Filtrat: → { Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk., Alkal.
äther. Schicht: Fe verwerfen	wäßrige Schicht: P, Al, Cr, (Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk.)
+ $\text{NaOH}$ + $\text{H}_2\text{O}_2$	
Filtrat: P, Al, Cr, (Zn)	Niederschlag: (Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk.) + $\text{HCl}$ lösen, + $\text{NH}_4\text{Cl}$ + konz. $\text{NH}_3$ (2. $\text{NH}_3$ -Fällung)
Ndschl.: (Fe)	Filtrat: (Mn, Co, Ni, Zn, Erdalk.)

Die so ausgefallte Phosphorsäure geht bei der anschließenden  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung zum größten Teil — besonders wenn man das Eisen vorher ausäthert — in das alkalische Filtrat, in dem sie dann übrigens in noch kleinerer Menge nachweisbar ist, als auf dem üblichen Wege (vgl. Bem. 7, S. 726). Die mit  $\text{NH}_3$  mitgefällten Anteile der Erdalkalien bleiben bei der  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung im Niederschlag<sup>15)</sup> und werden durch die anschließende 2.  $\text{NH}_3$ -Fällung zum großen Teil ihrer normalen Nachweisstelle zugeführt. — In ganz entsprechender Weise können auch Phosphorwolfräm- und Vanadinsäure behandelt werden.

Die Vorteile des Verfahrens brauchen wohl kaum betont zu werden: Es ist im Gegensatz zu fast allen anderen Vorschlägen leicht einwandfrei durchzuführen und bedeutet einen wesentlichen Zeitgewinn; nur 2 rasch ausführbare Operationen: Ausäthern des Eisens und 2.  $\text{NH}_3$ -Fällung, sind erforderlich; wie erwähnt, bieten aber gerade diese beiden Trennungen über den besonderen Fall der Gegenwart von Phosphorsäure hinaus noch in anderen Richtungen Vorteile.

**Belegversuche.** Versetzt man in einem Volumen von 25 cm<sup>3</sup> bei Gegenwart von 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (d. h. unter den Bedingungen von V. 2, S. 725), folgende Elemente mit  $\text{NH}_3$ -Lösung, bis die Mischung schwach nach Ammoniak riecht, so sind im Filtrat enthalten:

zu fällende Elemente in mg	im Filtrat mg
100 $\text{Fe}^{3+}$ + 50 $\text{PO}_4^{3-}$	0,4 $\text{PO}_4^{3-}$
100 $\text{Fe}^{3+}$ + 50 $\text{PO}_4^{3-}$ + 50 $\text{WO}_4^{2-}$	1,2 $\text{WO}_4^{2-}$
100 $\text{Fe}^{3+}$ + 60 $\text{VO}_3^{3-}$	~0,1 $\text{VO}_3^{3-}$
100 $\text{Fe}^{3+}$ + 30 $\text{VO}_3^{3-}$	~0,01 $\text{VO}_3^{3-}$

4wertiges V verhält sich nicht ungünstiger als 5wertiges.

Fällt man mit  $\text{NH}_3$ -Lösung — immer unter den gleichen Bedingungen wie oben —

folgende Mengen in mg	bei Gegenwart von mg	so finden sich im Filtrat mg
1. 100 $\text{Fe}^{3+}$	9,1 Ca	6,6 Ca
2. 100 $\text{Cr}^{3+}$ (als grünes Chlorid)	9,1 Ca	4,4 Ca
3. 100 $\text{Fe}^{3+}$ + 50 $\text{PO}_4^{3-}$	9,1 Ca	2,3 Ca (+ 2,0 = 4,3)
4. 100 $\text{Fe}^{3+}$ + 10	9,8 Mg	7,8 Mg
5. 100 $\text{Fe}^{3+}$ + 50 $\text{PO}_4^{3-}$	9,8 Mg	5,8 Mg

Man ersieht aus Versuch 2 nochmals, daß  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  stärker adsorbiert als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Die  $\text{FePO}_4$ -Fällung adsorbiert zwar noch etwas stärker (3.); aber wenn man nach Schema D weiter verfährt, findet man im Filtrat der 2.  $\text{NH}_3$ -Fällung nochmals

<sup>15)</sup> Halten allerdings ein wenig Phosphorsäure fest (vgl. Bem. 4, S. 725); doch haben wir nicht beobachtet, daß dadurch irgendeine Störung hervorgerufen wurde (s. Probeanalysen, S. 730).

<sup>16)</sup> Vgl. L. J. Curtman u. N. Mermelstein, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 34 [1934].

2,0 mg Ca (oben geklammert angegeben), so daß die gesamte zum Nachweis zur Verfügung stehende Ca-Menge bei unserer Arbeitsweise in Gegenwart von Phosphorsäure von der gleichen Größenordnung ist, wie bei der sonst üblichen (Schema A oder B) in Abwesenheit von Phosphorsäure. Bei Mg liegen die Verhältnisse ähnlich.

Fällt man — wieder unter den obigen Bedingungen — 100 mg  $\text{Fe}^{3+}$  + 50 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  mit  $\text{NH}_3$ -Lösung in Gegenwart von 0,5 mg Ca oder Mg, so sind im Filtrat die Nachweisreaktionen auf diese Elemente (mit Oxalat bzw. Chinalizarin + KOH) nur wenig schwächer, als wenn bei der  $\text{NH}_3$ -Fällung nur 100 mg  $\text{Fe}^{3+}$  — in Abwesenheit von Phosphorsäure — abgetrennt werden.

Bei allen diesen Versuchen wurden die Waschwässer nicht zum Filtrat gegeben, sondern verworfen, da ihre teilweise Verwendung, die bei qualitativen Arbeiten üblich ist, nicht zu streng vergleichbaren Ergebnissen geführt hätte. Bei der Ausführung von Analysen werden also noch etwas größere Anteile der Erddalkalien dem Nachweis zugeführt. Im gleichen Sinne günstig wirkt durch Verminderung der Adsorption bei gleicher  $\text{NH}_3$ -Salzkonzentration! — eine Vergrößerung des Fällungsvolumens der 1.  $\text{NH}_3$ -Fällung, die in Sonderfällen angezeigt sein kann.

Zu einem Vergleich mit anderen Methoden können wir bei der außerordentlich umfangreichen Literatur über die Behandlung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse nur auf einige wichtige Punkte eingehen.

Wir haben unter anderem 4 gleiche Mischungen von je: 50 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  (als  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), 10 mg Fe, 0,1 mg Al, 0,2 mg Mn und 80 mg Ca (als Chloride) nach verschiedenen Verfahren analysiert mit folgendem Ergebnis:

Verfahren	Zeit- bedarf in min	Ausfall d. Nachw.			
		Fe	Al	Mn	Ca
1. Unser Schema D . . . . .	40	++	++	+	++
2. Sn + $\text{HNO}_3$ ; dann Schema B . . . . .	80	—	—	—	++
3. $\text{SnCl}_4$ + $\text{H}_2\text{O}$ ; dann Schema B . . . . .	75	++	+	+	++
4. Fe-Acetat-Verf., weiter ähnlich Schema B . . . . .	50	++	+	+	++

Dazu ist zu bemerken: Bei 2. wurde darauf geachtet, daß die Masse beim Kochen mit Sn und  $\text{HNO}_3$  keinesfalls bis zur Trockne eingengt wurde; trotzdem wurden  $\text{Fe}^{17}$ , Al und Mn durch Adsorption dem normalen Nachweis vollständig entzogen. Sorgt man für Anwesenheit eines größeren  $\text{HNO}_3$ -Überschusses, so wird die Adsorption geringer, aber die Zinnsäure meist so schlecht filtrierbar, daß der beträchtliche Zeitbedarf dieses Verfahrens noch mehr vergrößert wird. Verfahren 3 wurde nach der Vorschrift von Gattermann<sup>18)</sup> ausgeführt; die Adsorption ist hier geringer, das Beispiel ist aber hinsichtlich der Zeit zufällig besonders günstig ausgefallen; denn es gelingt — vor allem bei unbekannter Phosphorsäuremenge — meist nicht, das richtige Mengenverhältnis von  $\text{SnCl}_4$  zu Phosphorsäure einzustellen, und man erhält dann eine fast unfiltrierbare Suspension. Bei allen Zinnsäureverfahren werden ferner stets ziemlich beachtliche Mengen  $\text{Ti}^{17}$  und, wie wir fanden, Phosphorwolframsäure und Vanadinsäure<sup>19)</sup> vollständig mit der Phosphorsäure adsorbiert; ihr Nachweis in den mehrere Gramm betragenden Zinnsäuremengen dürfte zumindest un bequem, wenn überhaupt möglich sein. — Das Fe-Acetat-Verfahren, im Anschluß an die Vorschrift von Noyes und Bray<sup>2)</sup> durchgeführt, ähnelt dem unsrigen am meisten, auch im Zeitbedarf. Es ist ihm aber unterlegen, 1. weil es umständlicher ist und sich im qualitativen Maßstab nur schwierig in exakter Weise und mit sicherem Erfolg ausführen läßt, 2. weil die Elemente U, Be, Cr, Zr und seltene Erden sich je nach den Umständen zwischen Niederschlag und Filtrat aufteilen<sup>2,3)</sup> und 3. weil dabei die Mitfällung

zweiwertiger Elemente wohl in noch stärkerem Maße erfolgt als bei der  $\text{NH}_3$ -Fällung<sup>20)</sup>.

Bezüglich der zahlreichen weiteren Methoden verweisen wir auf die ausführliche experimentelle Kritik von Ishimaru<sup>21)</sup>, dessen Ansicht wir uns im wesentlichen anschließen. Das danach günstigste Verfahren, die Fällung als  $\text{BiPO}_4$  aus salpetersaurer Lösung, ist aber auch noch umständlicher als das unsrige und bei Gegenwart von viel Fe nicht anwendbar. Die für letzteren Fall von Ishimaru vorgeschlagene Fällung der Phosphorsäure mit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dürfte bei Gegenwart der von ihm nicht berücksichtigten Elemente Ti usw. kaum anwendbar sein; außerdem ist es nach seiner Arbeitsvorschrift ohne Pufferung nicht möglich, die notwendige Acidität richtig einzuhalten, und der Niederschlag benötigt meist Stunden zum Absitzen.

### III. Der vollständige Trennungsgang.

#### a) Allgemeines.

Eine Übersicht über den Analysengang, den wir unter Erweiterung des Schemas D auf die Elemente<sup>22)</sup> Be, W, U, V, Zr, Ti und seltene Erden ausgearbeitet haben, ist im Trennungsschema K gegeben. Es ist in 28 Einzelvorschriften (V. 1, 2 usw.) zerlegt, die unter c) eingehend beschrieben werden. Dort werden in Fußnoten und Bemerkungen bei jeder Operation ihre Leistungsfähigkeit, Störungsmöglichkeiten und Wege zu deren Vermeidung auf Grund von unseren Versuchen und Literaturangaben behandelt, und zwar ausführlich, weil diese Dinge über unser spezielles Trennungsschema hinaus allgemeine Bedeutung besitzen. Über viele Punkte sind weitere Einzelheiten bei Noyes und Bray<sup>2,3)</sup> zu finden, ohne daß an jeder Stelle erneut darauf hingewiesen ist. — Zum Schluß sind unter d) Probeanalysen angeführt, die die Leistungsfähigkeit unseres Schemas erkennen lassen.

Einige Überlegungen und Versuchsergebnisse, die uns bei der Auswahl der Trennungs- und Nachweisreaktionen leiteten, seien, soweit sie nicht in den „Bemerkungen“ bei der Arbeitsvorschrift abgehandelt sind, vorangestellt. Dabei müssen wir auf die Wiedergabe der zahlreichen negativen Ergebnisse mit anderen Trennungsversuchen verzichten.

Die übliche  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung haben wir trotz ihrer Schwächen beibehalten, da wir keinen besseren Ersatz von gleicher Einfachheit fanden (vgl. Bem. 4, S. 725); dafür mußten die Fehler dieser Operation im weiteren Arbeitsgang berücksichtigt und ausgeschaltet werden. — Für die Aufarbeitung des alkalischen Filtrates (Al-Gruppe) liegt außer der Vorschrift von Noyes und Bray<sup>2)</sup> noch eine Abwandlung derselben von Ato<sup>23)</sup> vor. Beide bedienen sich der umständlichen  $\text{NaHCO}_3$ -Trennung in einer Druckflasche und einer Fällung mit  $\text{Pb}^{2+}$ , bei der nicht weniger als 5–10 g

<sup>20)</sup> Bez. Mn vgl. Lundell u. Knowles<sup>9)</sup>, besonders S. 679, Versuche Nr. 4–7.

<sup>21)</sup> S. Ishimaru, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 24, 426 bis 516 [1935].

<sup>22)</sup> Bez. Ga und In vgl. 4). Es ist vorausgesetzt, daß alle nicht im Schema auftretenden Elemente vorher abgetrennt sind. Gelegentlich ist aber auch auf Störungen durch diese Elemente hingewiesen. Bez. Mo vgl. 34). Als Anionen haben wir außer den obigen Elementen, die Anionen bilden, nur  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in Betracht gezogen. W ist nur berücksichtigt, sofern es als säurelösliche Phosphorwolframsäure vorliegt, da man es sonst stets vor Eintritt in den Analysengang als  $\text{WO}_3$  abscheiden wird. Zr und Phosphorsäure können wegen der Unlöslichkeit des Zr-Phosphates in Säuren nur einzeln in unserer Gruppe auftreten.

<sup>23)</sup> S. Ato, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo. Nr. 277, 14, 287 [1930]. Gegen diesen Trennungsgang wären außer den obigen Bedenken noch folgende zu erheben: P und W sind nicht berücksichtigt. Bei der Hydrolyse in Essigsäure zur Abtrennung des Ti werden kleine Mengen Al vollständig adsorbiert. Al und Be fallen durch Cr, V und U verunreinigt an; man muß deshalb auf den empfindlichen Nachweis dieser Elemente mit organischen Reagenzien verzichten.

<sup>17)</sup> Nach W. Mecklenburg, Z. analyt. Chem. 52, 293 [1913], werden Fe und Ti oft praktisch vollkommen adsorbiert. — Die von diesem Autor vorgeschlagene Verwendung von Zinnsäure-Gel weist bez. der Adsorption die gleichen Nachteile wie Verfahren 2 und 3 auf und benötigt noch größere Zinnsäuremengen als diese.

<sup>18)</sup> L. Gattermann u. H. Schindhelm, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 2416 [1916]; Z. analyt. Chem. 56, 205 [1917].

<sup>19)</sup> Vgl. Noyes u. Bray<sup>2)</sup>, S. 280.

Bleisalze zur Abscheidung von 0,1–0,2 g Cr bzw. V eingeführt werden. Die anschließend notwendige Entfernung dieser außerordentlich großen Bleimengen ist natürlich schwierig; außerdem werden dabei kleine Mengen anderer Elemente durch Adsorption leicht dem Nachweis entzogen [z. B. konnten wir nach *Noyes* und *Bray* in einer Mischung von 300 mg Al, 300 mg Cr, 100 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ , 100 mg  $\text{VO}_4^{3-}$ , 6 mg (= 0,75 %) U und 10 mg (= 1,25 %)  $\text{WO}_4^{2-}$  kein U und W mehr nachweisen, während nach unserer Vorschrift — überdies in wesentlich kürzerer Zeit — noch 0,2 mg (= 0,15 %) U und 0,1 mg (= 0,07 %)  $\text{WO}_4^{2-}$  neben 50 mg Al, 50 mg Cr, 20 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  und 20 mg  $\text{VO}_4^{3-}$  nachweisbar sind; dazu ist noch zu bemerken, daß die erstere Analyse (von P. 101 ab; s. Fußnote 2) unter Fortlassung, die letztere aber (ab V. 2) unter Einschluß der Gruppentrennungen durchgeführt wurde.] Wir haben die  $\text{NaHCO}_3$ -Trennung sowie die Pb-Fällung vermieden; statt dessen nutzen wir die Fällbarkeit der durch Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  erhältlichen niederen Wertigkeitsstufen von Cr, V und U mit NaOH aus (V. 5) und fällen Phosphat und Wolframat in alkalischem Medium mit  $\text{BaCl}_2$  (V. 6), wobei kein großer Ba-Überschuß notwendig ist und mitfallendes  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  nicht stören.

Eine aussichtsreiche Abtrennungsmethode für U schien die Ätherextraktion aus stark salpetersaurer Lösung zu sein (vgl. Fußnote 23); doch haben wir das Ausäthern aus salzsaurer Rhodanidlösung vorgezogen, weil bei ersterem Verfahren beim Abdampfen des  $\text{HNO}_3$ -haltigen Äthers (trotz Verwendung peroxydfreien, über Na aufbewahrten Äthers) oft Reaktion unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyden erfolgte<sup>23)</sup>. Bei der Prüfung anderer Elemente auf ihr Verhalten beim Ausäthern aus salpetersaurer Lösung stellten wir fest, daß höchstens Spuren Cr und Fe, einige Prozent V<sup>2+</sup><sup>24)</sup> und — wie zu erwarten — ein erheblicher Teil der Phosphorwolframsäure in den Äther gehen. Aber neu ist unseres Wissens die Beobachtung, daß dabei Phosphorsäure selbst ausschüttelbar ist<sup>25)</sup>. Aus 1–2%igen Phosphorsäurelösungen in Salpetersäure verschiedener Konzentration gingen bei einmaligem Ausschütteln mit dem gleichen Volumen Äther, der zuvor mit Salpetersäure der betreffenden Konzentration gesättigt worden war, folgende Anteile der vorhandenen Phosphorsäure in den Äther<sup>26)</sup>: aus 20%iger  $\text{HNO}_3$  etwa 5 %, aus 34%iger  $\text{HNO}_3$  etwa 8 %, aus 68%iger aber etwas über 50 % der Phosphorsäure; die letzte Zahl gilt auch noch bei wesentlich kleineren Phosphorsäurekonzentrationen. — Wendet man dieses Ausschütteln auf den Niederschlag von V. 6 an und prüft den Abdampfrückstand des Äthers mit Ammonmolybdat unter dem Mikroskop, so kann man die Nachweisgrenze der Phosphorsäure noch weiter herabdrücken.

Bez. der Vorteile unseres Trennungsvorschlages für Zr, Ti und seltene Erden vgl. Bem. 18, 19, 20.

Während sich bei der Extraktion der Sulfide von Zn, Mn, Co, Ni mit kalter verd. Salzsäure die Auflösung kleiner Co- und Ni-Mengen nicht vermeiden läßt<sup>27, 28, 29)</sup>, hofften wir,

durch Extraktion mit Essigsäure das Mn allein in Lösung zu bringen; das geht jedoch nur schlecht<sup>30)</sup>. Eine für qualitative Zwecke vorzügliche Trennung erhielten wir aber, wenn wir den frisch mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gefällten, in der Fällungslösung noch suspendierten Niederschlag vor der Filtration mit Essigsäure behandelten. Gleichzeitig wird der dabei ungelöst bleibende Niederschlag von Zn-, Co-, Ni-Sulfiden zu einer sehr gut filtrierbaren Form zusammengeballt<sup>31)</sup>. Weitere Vorteile dieses Verfahrens s. Bem. 23 und 28. — Durch Nachfällen mit  $\text{HgCl}_2$  können sehr kleine Zn- oder Mn-Sulfidmengen, die als Niederschlag nicht mehr erkennbar sind, trotz der vorliegenden hohen Ammonsalzkonzentration noch mit Sicherheit dem Nachweis zugeführt werden.

## b) Vorbemerkungen.

Im folgenden werden die im Chem. Ztrbl. üblichen Abkürzungen benutzt. Außerdem bedeuten: F. = Filtrat, V. = Vorschrift, Bem. = Bemerkung. Unter verd. (= verdünnt) Lsgg. sind allgemein mit großer Toleranz annähernd 2fach äquivalentnormale Lsgg. verstanden; wenn es auf genauere Einhaltung einer Konz. ankommt, ist das besonders betont. Als konz. Säuren usw. sind bezeichnet: Etwa 38%ige Salzsäure, 65%ige Salpetersäure, 96%ige Schwefelsäure, 25%ige  $\text{NH}_3$ -Lsg.; halbkonz. bedeutet eine Mischung von 1 Vol. konz. Säure usw. mit 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die handelsüblichen Reagenzien „zur Analyse“ erwiesen sich mit wenigen Ausnahmen (s. auch S. 730) als so rein, daß unerwünschte Elemente nicht in nachweisbarer Menge eingeschleppt wurden. Ininnerhin ist es bei den zum Teil sehr niedrigen Nachweisgrenzen unseres Arbeitsganges notwendig, vor der Verwendung der Reagenzien Blindproben anzustellen, und zwar indem man den vollständigen Analysengang von Anfang an mit den entsprechenden Reagenzienmengen durchführt.

Vor allem gilt das für den Al-Nachweis, doch war selbst das NaOH („zur Analyse“, von *Merck*) so rein, daß bei den Blindproben nur ein Nd. erhalten wurde, der der Ggw. von höchstens einigen  $\frac{1}{1000}$  mg Al entsprach. Allerdings ist dazu unbedingte Voraussetzung, daß sämtliche vorhergehenden Operationen (ausgenommen Arbeiten in saurer Lsg. in der Kälte) in Platin- oder Quarzgeräten durchgeführt werden, denn Glasgeräte geben schon bei kurzem Kochen mit verd. ammoniakalischen oder stärker sauren Lsgg. störende Mengen Al (und andere Elemente) ab, während Alkalilaugen natürlich noch viel stärker angreifen. Wir benutzten Reagensgläser und Trichter<sup>31)</sup> aus durchsichtigem Quarzglas; erstere sind auch sonst, z. B. beim Einkochen einer Lsg., wegen ihrer Farblosigkeit und größeren Haltbarkeit vielfach von Vorteil. Man benötigt nur 3–4 Reagensgläser und 1 Trichter. Die Vorräte an Säuren kann man ohne Gefahr des Einschleppens von Al in Glasflaschen aufheben, weil diese — allerdings erst nach einiger Benutzungsdauer — bei Raumtemperatur kein Al mehr abgeben; alkalische Lsgg. dürfen jedoch nur in Quarzgeräten aufbewahrt werden.

Bei den angestrebten kleinen Nachweisgrenzen ist es weiterhin unerlässlich, aschefreie Filter zu verwenden. Wir arbeiteten, wenn in den Vorschriften nichts anderes vermerkt ist, mit Weißbandfiltern von *Schleicher* und *Schüll*. Kleine Nd.-Mengen werden zur Vorsicht meist zweckmäßig durch engporige (Blauband-) Filter filtriert. In vielen Fällen können Filtrationen mit Vorteil durch Zentrifugieren ersetzt werden.

Alle Ndd. sollen mindestens 2mal, umfangreichere Ndd. häufiger mit heißem Wasser gewaschen werden, wenn nichts anderes vorgeschrieben wird. Die letzten Waschwässer werden verworfen, ausgenommen die Fälle, in denen sehr kleine Volumina zu filtrieren sind. Alle Ndd. sollen unmittelbar nach dem Auswaschen zur Weiterverarbeitung aufgelöst werden, damit Alterung vermieden wird. Das Auflösen der Ndd. erfolge allgemein mit möglichst wenig Lösungsmittel, zweckmäßig durch Hin- und Herfiltrieren; oft, besonders bei kleinen

<sup>23)</sup> Vgl. *E. Wilke-Dürfurt*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. I, 1, 143 (1920).

<sup>24)</sup> Nach *C. A. Pierlé*, J. Ind. Eng. Chem. 12, 60 (1920), soll Äther aus dem Trockenrückstand einer salpetersauren Lösung nur U, kein V lösen; wenn, wie bei uns, noch Cr daneben vorhanden ist, läßt sich der glasurartig an der Gefäßwand haftende Rückstand aber nicht mit Äther extrahieren.

<sup>25)</sup> Nur über die viel ungünstigere Verteilung der Phosphorsäure zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und Äther liegen Angaben von *Berthelot* u. *André*, Ann. chim. phys. [7] 11, 210 [1897], vor. Vgl. ferner *Grasselli* *Chemical Co.*, Chem. Ztrbl. 1935, I, 127.

<sup>26)</sup> Nach Versuchen von *Karl Hilscher*.

<sup>27)</sup> *Noyes* u. *Bray*<sup>2)</sup>, S. 201; *Noyes*, *Bray* u. *Speer*<sup>3)</sup>, S. 483, 528; *W. H. Cone*, *M. M. Renfrew* u. *H. W. Edelblute*, J. Amer. chem. Soc. 57, 1434 [1935].

<sup>28)</sup> Deshalb schließen wir eine NaOH-Fällung (V. 23) an.

<sup>29)</sup> Vgl. *A. Thiel* u. *H. Geßner*, Z. anorg. allg. Chem. 86, 56 [1914];

<sup>30)</sup> Vgl. *F. Feigl*, Qual. Analyse mit Tüpfelreakt., Leipzig 1931.

<sup>31)</sup> Trichter aus organischen Preßmassen können an heiße verd. Säuren Stoffe abgeben, die bei manchen nachfolgenden Reaktionen zu störenden Farberscheinungen Anlaß geben.

## Trennungsschema F: 1.33, 34)

P, W, Al, Be, Cr, V, U, Fe, Zr, Ti, La, Zn, Co, Ni, Mn, EA Prüfung auf Fe (V. 1) + FeCl <sub>3</sub> + NH <sub>3</sub> (V. 2)									
Niederschlag: P, W, Al, Be, Cr, V, U, Fe, Zr, Ti, La, (Zn, Co, Ni, Mn, EA) + HCl + Äther (V. 3)								Filtrat: → { Zn, Co, Ni, Mn, EA Fortsetzung s. Schema E 2.	
äther. Schicht: Fe. Verwerfen		wäßrige Schicht: P, W, Al, Be, Cr, V, U, Zr, Ti, La, (Fe, Zn, Co, Ni, Mn, EA) + NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (V. 4)							
Filtrat: P, W, Al, Be, Cr, V, U, (Zn) + HCl; + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + NaOH (V. 5)						Niederschlag: Zr, Ti, La, (Fe, Zn, Co, Ni, Mn, EA) + HCl; + NH <sub>4</sub> Cl + konz. NH <sub>3</sub> (V. 17)			
Filtrat: P, W, Al, Be + BaCl <sub>2</sub> (V. 6)				Niederschlag: Cr, V, U + HCl + KSCN + Äther (V. 12)					
Niederschlag: P, W teilen:		Filtrat: Al, Be + HCl + NH <sub>3</sub> : Nd. + HCl (V. 9) teilen:		wäßr. Schicht: Cr, V + NaOH (V. 14)		äther. Schicht: verglühen + HNO <sub>3</sub> + K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : (V. 13) U		Filtrat: (Zn, Co, Ni, ) Mn, EA)	
+ HNO <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> : (V. 7) P	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Hydro- chinon: (V. 8) W	+ Aliz.S (V. 10) Al	+ NaOH + Chinaliz. (V. 11) Be	+ NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> S: (V. 15) V	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + Diphenz. (V. 16) Cr	Niederschlag: Zr, Ti, La, (Fe) + halbkonz. HCl + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (V. 18)			
						Ndschl: Zr	Filtrat: Ti, La, (Fe) + konz. NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (V. 19, I)		
							Filtrat: identifiz. nach V. 19, II: Ti	Niederschlag: La, (Fe, Ti) + HCl + HF (V. 20)	
							Ndschl.: La	Filtrat: (Fe, Ti) Prüfg. nach V. 20a: (Ti)	

Nd.-Mengen oder wenn in Säuren bestimmter Konz. gelöst werden soll, empfiehlt es sich, vorher das im Trichterstiel noch befindliche Waschwasser zu entfernen. Das Rinngen von Lsgg. kann rasch und bequem durch Einkochen im Reagensglas vorgenommen werden<sup>4)</sup>, ein altbewährter Kunstgriff, der aber weitgehend in Vergessenheit geraten ist. Allerdings gelingt das ohne „Stoßen“ nur dann, wenn die Flüssigkeitshöhe im Reagensglas nicht mehr als 2–3 cm beträgt; man verwende entsprechend weite Probierrohre und evtl. zunächst nur einen Teil der Lsg.

Das Ausschütteln mit Äther nahmen wir in stärke-wandigen Reagensgläsern mit eingeschliffenem Stopfen und unten angeschmolzenem Capillarrhahn vor. Um die Explosionsgefahr beim evtl. Abdampfen des Äthers zu vermeiden, ist stets peroxydfreier Äther<sup>32)</sup> zu verwenden.

## Trennungsschema F: 2.

Zn, Co, Ni, Mn, EA. + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + Essigsäure (V. 21)				
Niederschlag: Zn, Co, Ni + verd. kalte $\text{HCl}$ (V. 22)		Filtrat: Mn, EA + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (V. 27)		
Lösung: Zn, (Co, Ni) + $\text{NaOH}$ (V. 23)		Rückstand: Co, Ni	Ndschl.: Mn + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / $\text{KNO}_3$ schmelzen: (V. 28) <b>Mn</b>	
Filtrat: Zn identifiz. nach V. 24: <b>Zn</b>	Nd.: (Co, Ni)			Filtrat: <b>EA</b>
	+ $\text{HCl}/\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN}$ + Äther/Amylalkohol (V. 25):			
	äther. Schicht: <b>Co</b>	wäßr. Schicht: <b>Ni</b> + $\text{NH}_3$ + Di- methylgl. (V. 26) <b>Ni</b>		

<sup>32)</sup> Etwa nach A. Rieche u. R. Meister, diese Ztschr. 49, 101 [1936]. Aufbewahrung über Na-Draht, nicht FeSO<sub>4</sub>, da das Fe bei den späteren Reaktionen stören würde.

## c) Arbeitsvorschrift.

**V. 1.** Das F. der H<sub>2</sub>S-Gruppenfällung wird eingedampft, bis es H<sub>2</sub>S-frei ist, und mit etwas HNO<sub>3</sub> zur Oxydation des Fe aufgekocht.

I. 1 Tropfen dieser Lösung wird in der Kälte mit festem Alkalirhodanid bis zur Sättigung versetzt; Rotfärbung der Lsg.: Ggw. von Fe. Die übrige Lsg. wird mit NH<sub>3</sub>-Lsg. fast neutralisiert<sup>a)</sup> und mit so viel festem NH<sub>4</sub>Cl versetzt, daß sie etwa 1–2 g Ammonsalze insgesamt enthält.

II. Ist diese Reaktion auf Fe nicht eindeutig oder will man auf sehr kleine Mengen Fe prüfen, so wird dafür gesorgt, daß das Volumen der Lsg. nach Oxydation mit HNO<sub>3</sub> etwa 5 cm<sup>3</sup> beträgt. Nach Zugabe von so viel konz. Salzsäure, daß die Lsg. etwa 20%ig an HCl ist, wird gekühlt und mit 1–2 cm<sup>3</sup> peroxydfreien<sup>32)</sup> Äthers geschüttelt, der zuvor mit halbkonz. Salzsäure gesättigt worden ist. Die ätherische Schicht (s. Bem. 3) wird abgetrennt, etwas eingedunstet und mit festem Alkalirhodanid wie unter I. geprüft. Die wäßrige Schicht wird vom Äther befreit und mit NH<sub>3</sub>-Lsg. fast neutralisiert<sup>a)</sup>; sie enthält dann die nötige Menge Ammonsalze.

a) und aufgekocht, falls die NH<sub>3</sub>-Lsg. nicht carbonatfrei ist.

b) Man kann das dazu benötigte Vol. der NH<sub>3</sub>-Lsg. abmessen, um einen Anhalt über die entstandene NH<sub>4</sub>-salzmenge zu haben.

Bem. 1. Die Prüfung nach I. versagt fast nur, wenn neben Co wenig Fe vorliegt; Cr, Ni und V stören durch ihre Eigenfarbe nur in großem Überschuß, viel Ti in stark salzsaurer Lsg. gibt bei Sättigung mit Rhodanid eine gelbe bis orange Färbung; stärkere HNO<sub>3</sub> kann eine Rhodanidlsg. rot färben; alle anderen hier in Betracht

<sup>33)</sup> EA = Erdalkalien. — Die seltenen Erden und Th verhalten sich gleich dem La. — Teilt sich ein Element zwischen Nd. und P., so ist in wichtigeren Fällen der Weg des kleineren Teiles des Elementes durch sein Symbol in Klammern angegeben.

<sup>34)</sup> In der H<sub>2</sub>S-Gruppe der Fällung entgangenes Mo fällt bei V. 2 mit aus, geht bei V. 3 zum größten Teil in den Äther, nur in kleinen Anteilen begleitet es V, Cr, U und W. Es würde deren Nachweis und den des Fe in V. 1 mehr oder weniger stören; s. die Bem. zu den betreffenden Nachweisen.



gezogenen Elemente stören nicht. — Bei der Arbeitsweise II können auch in den bei I ungünstigen Fällen noch einige  $\frac{1}{1000}$  mg Fe erkannt werden (Vorsicht vor eingeschleppten Spuren!); nur bei großem Überschuß von V kann der in den Äther übergehende Anteil (s. Bem. 3) wie bei I stören; man trenne dann mit NaOH oder starker  $\text{NH}_3$ -Lsg. — Mo würde bei I und II ebenfalls Rotfärbung ergeben, also Fe vortäuschen können. (Evtl.  $\text{SnCl}_2$ -Zusatz oder: Mo und Fe ausäthern, mit NaOH trennen.)

**V. 2.** Die Lsg. von V. 1 wird mit einer ausreichenden Menge  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. versetzt<sup>a)</sup> (das Vol. soll dann  $\sim 25 \text{ cm}^3$  betragen), unter mehrfachem Aufkochen mit verd. carbonatfreier<sup>b)</sup>  $\text{NH}_3$ -Lsg. tropfenweise gefällt, bis sie schwach danach riecht, und filtriert; vollständiges Auswaschen überflüssig. Das F. wird sofort schwach essigsauer gemacht<sup>c)</sup>.

a) Zur Mitfällung von Phosphor-, Phosphorwolfram- und Vanadinsäure. Bei einer Analysenprobe von 200 mg mit einem Gehalt von  $\sim 25\%$  an diesen Säuren genügen  $5 \text{ cm}^3$  einer  $\frac{1}{3}$ -molaren  $\text{FeCl}_3$ -Lsg.; vgl. die Zahlen auf S. 721; enthält die Probe viel Al, Cr, Ti usw., so benötigt man entsprechend weniger Fe. Auf die seltenen Fälle eines höheren Gehaltes an P, V oder W wird man durch die Vorproben aufmerksam; man setzt dann mehr Fe zu oder fällt besser zweimal nacheinander mit entsprechend kleineren Fe-Zusätzen; das letztere Verfahren ist auch da am Platze, wo es darauf ankommt, die letzten  $\frac{1}{10}$  mg von mittleren Mengen jener Elemente sicher auszufällen.

b) Schon ein geringer Carbonatgehalt wirkt stark lösend auf U, ein größerer erschwert die Abscheidung des Cr und fällt Erdalkalien mit.

c) Um die Ausfällung von Mn als Braunstein beim Stehen der Lsg. zu verhindern.

Bem. 2. Über Störungen usw. vgl. S. 720/721.

**V. 3.** Der Nd. von V. 2 wird in möglichst kleiner, abgemessener Menge (meist genügen  $3-5 \text{ cm}^3$ ) konz. Salzsäure unter Erwärmen vom Filter gelöst<sup>a)</sup>, weiter mit so viel konz. Salzsäure bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, daß die insgesamt angewandte Salzsäure etwas mehr als die Hälfte ( $\sim 60\%$ ) des entstandenen Gesamtvolumens ausmacht, gekühlt, und mit einem der entstandenen Lsg. gleichen Vol. Äther extrahiert, der zuvor mit halbkonz. HCl geschüttelt worden ist. Die ätherische Schicht wird verworfen (s. Bem. 3).

a) Wenn viel Ti oder Zr zugegen ist, kann hier etwas ungelöst zurückbleiben; doch geht stets eine zum Nachweis ausreichende Menge in Lsg.

Bem. 3. In die ätherische Schicht (bei V. 3 und V. 1) gehen<sup>a)</sup> außer dem Fe evtl. vorhandenes Ga,  $\text{Ti}^{3+}$  und Mo zu über  $90\%$ , V, Zn und In nur in geringen Anteilen, etwas stärker Phosphorsäure<sup>b)</sup> und Phosphorwolframsäure<sup>c)</sup>; alle anderen hier vorkommenden Elemente bleiben vollständig in der wäßrigen Schicht. Auf Ga, Ti und Mo kann man erforderlichen Falles in der ätherischen Schicht, etwa nach Noyes und Bray<sup>d)</sup>, prüfen. P und W bleiben in ausreichendem Maße in der wäßrigen Schicht, um später bei V. 7 und 8 nachgewiesen zu werden. — Ein kleiner Rest Fe bleibt in der wäßrigen Schicht und ist erwünscht, da er bei den folgenden Fällungen die Abscheidung von Ti und anderen Elementen begünstigt.

**V. 4.** Die wäßrige Schicht von V. 3 wird nach Entfernung des gelösten Äthers durch Einkochen von der Hauptmenge der Säure befreit, etwas verdünnt und mit frischer NaOH-Lsg. fast neutralisiert. Man gießt dann die heiße Lsg. vorsichtig unter kräftigem Schütteln zu einem Gemisch von NaOH-Lsg. und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die NaOH-Menge bemißt man so, daß die Endlösung  $1,5-2 \text{ n}$  an NaOH ist (bequemes Dosieren des NaOH in Plätzchenform). Bei  $100-200 \text{ mg}$  Substanz soll das Gesamtvolumen etwa  $15-20 \text{ cm}^3$  betragen, bei kleineren Mengen entsprechend weniger. Im allgemeinen genügt es, wenn so viel  $3\%$ iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegen ist, daß es  $\frac{1}{3}$  des Gesamtvolumens ausmacht<sup>a)</sup>. Die Lsg. wird gekocht, bis der Geruch nach  $\text{NH}_3$ <sup>b)</sup> sicher verschwunden ist, mindestens aber  $1 \text{ min}$ , und filtriert<sup>c)</sup>.

a) Ist viel Cr zugegen, was man bereits vorher an der Farbe der Lsgg. erkannt hat, nimmt man mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  und wiederholt die Fällung.

b) Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei W. F. Hillebrand u. G. E. F. Lundell, Applied inorganic Analysis, S. 107. New York 1929. Noyes u. Bray<sup>d)</sup>.

c) Nur wenn — wie bei unserer Arbeitsweise — viel Fe zugegen ist; vgl. Schikorr, Chem. Ztrbl. 1927, I, 924.

d) In Abwesenheit von Phosphorsäure geht kein W in den Äther.

b) Herrührend von bei V. 2 nicht ausgewaschenen Ammonsalzen; es würde bei V. 5 die Cr-Fällung stören.

c) Bei der weiteren Verarbeitung des alkal. F. bis V. 6 ist die Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Luft zu vermeiden, also bei längerem Stehenlassen das Gefäß zu verschließen; andernfalls könnten Al und Be durch Hydrolyse ausfallen.

Bem. 4. Fe, selt. Erden<sup>a)</sup> und die hier vorhandenen Anteile von Co, Ni, Mn werden praktisch vollständig abgeschieden. Die Erdalkalien, die sich ebenfalls in geringem Umfange hier finden können, werden durch den stets vorhandenen Carbonatgehalt des NaOH (evtl. Prüfung auf  $\text{CO}_3^{2-}$ ) gefällt. — Zr und Ti gehen zunächst als Peroxyverbindungen in Lsg. und fallen erst beim Kochen<sup>b)</sup>, aber nicht immer vollständig. Andererseits fällt bei zu langem Kochen auch U, das als Peruranat in das F. gehen soll, als Uranat aus<sup>c)</sup>. Bei kleinen U-Mengen besteht diese Gefahr nicht, da der Carbonatgehalt des NaOH sie trotz der starken Alkalität der Lsg. in ausreichendem Maße als komplexes Carbonat unabhängig von der Kochdauer in Lsg. hält. — Entsteht viel Nd. (dies ist bei unserem Schema auf die seltenen Fälle der Ggw. von viel Ti, Zr oder selt. Erden beschränkt) oder sind Erdalkalien hier zugegen, so muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß von allen zu lösenden Elementen ein Anteil adsorbiert wird. In dieser und anderer Hinsicht günstiger, aber umständlicher ist eine alkalisch oxydierende Schmelze<sup>d)</sup>.

**V. 5.** Das F. von V. 4 wird mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure abgestumpft, mit verd. Salzsäure tropfenweise versetzt, bis es eben sauer ist<sup>a)</sup>, evtl. etwas eingengt und dann mit  $3 \text{ cm}^3 2 \text{ n-HCl}$  je  $20 \text{ cm}^3$  Lsg. versetzt<sup>b)</sup>. Man setzt wenig  $\text{SO}_2$ -Lsg. zu, bis die Lsg. danach riecht, kocht, bis der  $\text{SO}_2$ -Geruch verschwunden ist, kühlt, versetzt mit  $0,5 \text{ g}$  festem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ <sup>c)</sup>, schüttelt gut durch, setzt dann so viel festes NaOH zu, daß die Alkalität etwa  $1,5-2 \text{ n}$  ist, kocht kurz auf<sup>d)</sup>, filtriert<sup>e)</sup> in einem Zuge möglichst rasch bei Siedehitze und wäscht unverzüglich mit wenig heißem,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -haltigem, alkalischem  $\text{H}_2\text{O}$ . Alle Waschwässer werden verworfen.

a) Dabei kann eine weiße Trübung von  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  auftreten (s. Bem. 4), die aber nicht stört.

b) Ist die Lsg. zu sauer, so wird das später zuzusetzende  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  unter S-Abscheidung zersetzt und unwirksam; ist sie zu schwach sauer, dann verläuft die Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  unvollständig.

c) Das ist sicher ausreichend für  $100 \text{ mg}$  V oder U.

d) Bei Ggw. von Cr bildet sich zuerst eine grüne Lsg.; man hängt dann das Reagensglas verschlossen einige Min. in ein siedendes Wasserbad, bis das  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  möglichst vollständig abgeschieden ist.

e) Sieht das F. noch grün aus, so hängt man es nochmals verschlossen etwa  $\frac{1}{2} \text{ h}$  in ein siedendes Wasserbad und filtriert dann bei Siedehitze durch ein neues Filter.

Bem. 5. Der  $\text{SO}_2$ -Zusatz soll Cr zur 3-, V zur 4wertigen Stufe reduzieren und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Reste zerstören. Man benötigt so keine störend große Menge  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , das nur noch die Reduktionen<sup>a)</sup>  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$  und  $\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{4+}$  zu bewirken braucht. — Mit NaOH fallen dann die Hydroxyde von  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{U}^{4+}$ . Da sich die beiden letzteren leicht durch den Luftsauerstoff zu löslichen Verbindungen oxydieren lassen, muß rasch und vorsichtig gearbeitet werden. Insbesondere können kleine V-Mengen (Größenordnung  $0,1 \text{ mg}$ ) bei Unachtsamkeit vollständig in Lsg. gehen, vor allem wenn Cr und U fehlen; man kann dann  $\frac{1}{10}$  des F. von V. 5 nebst dem 1. Waschwasser nach V. 15 auf V prüfen und erfährt so bei der großen Empfindlichkeit dieses Nachweises auch noch kleine Mengen sicher (Störung durch viel Phosphorwolframsäuren, vgl. Bem. 15). Bei der Fällung kleiner U- und Cr-Mengen haben wir keine Schwierigkeiten beobachtet. — In anderer Hinsicht erfordert die Fällung großer Cr-Mengen Aufmerksamkeit; die Hydrolyse des Chromits verläuft zwar in verd. Laugen in der Siedehitze quantitativ<sup>b), c)</sup>, aber je nach den Umständen mit verschiedener Geschwindigkeit. Deshalb ist in ungünstigen Fällen längere Erhitzung im Wasserbad notwendig. Bei Abkühlung kann die Hydrolyse zurückgehen, deshalb muß möglichst heiß und rasch filtriert werden. — Die evtl. in das F. gelangenden kleinen Anteile von Cr, V und U werden bei V. 6 gefällt; nur das V stört dann in geringem Maße den W-Nachweis. — Die Anteile von Zr und Ti, die bei V. 4 in das F. gelangten, fallen meist vollständig mit Cr, V und U, stören aber bei der Aufarbeitung des Nd. nicht. P, W, Al, Be gehen in das F. und werden höchstens vom Nd. etwas adsorbiert.

a) Vgl. H. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 567 [1902]; J. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 225, 343 [1935]; I. S. Sterba-Böhme u. M. Melicher, Chem. Ztrbl. 1936, I, 2721.

b) Vgl. E. Zintl u. Ph. Zaimis, diese Ztschr. 41, 544 [1928].

c) Vgl. O. Brunck, Liebigs Ann. Chem. 336, 281 [1904]; V. Kolschütter u. H. Rozzi, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1472 [1901].

d) Vgl. R. Scholder u. R. Püsch, Z. anorg. allg. Chem. 220, 413 [1934].

**V. 6.** Das F. von V. 5 wird mit 2—3 Tropfen verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. versetzt<sup>a)</sup>, aufgeköcht und in einem Zuge durch ein engporiges Filter filtriert; Auswaschen überflüssig; der Nd. wird verworfen. Das F. wird siedend mit gesättigter<sup>b)</sup>  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. bis zur vollständigen Fällung versetzt (es genügen meist 3—5  $\text{cm}^3$ )<sup>c)</sup>, filtriert und gut gewaschen.

<sup>a)</sup> Je nachdem, ob noch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  vorhanden ist oder nicht, fällt  $\text{FeS}$  oder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Es ist gleichgültig, welche von beiden Möglichkeiten eintritt. Sollte das Fe aber ausnahmsweise als dunkelbraune Lsg. durchlaufen, so scheidet man es durch einen geringen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Zusatz ab.

<sup>b)</sup> In dieser hohen Konz., um die Alkalität der Lsg. nicht zu stark herabzusetzen.

<sup>c)</sup> Sofern das verwandte NaOH nicht zuviel Carbonat enthält, oder inzwischen aus der Luft angezogen hat, was zu vermeiden ist.

Bem. 6. Da bereits Spuren Ti bzw. Mg bei den von uns verwandten Nachweisreaktionen Ggw. von W bzw. Be vortäuschen würden, wird eine Fe-Fällung eingeschaltet, die die letzten Reste Ti und Mg und evtl. Cr sicher mitreißt. — Phosphor- und Wolframsäure fallen in dem stark alkalischen Medium quantitativ als Ba-Salze, bei kleinen Mengen begünstigt durch die mitfällende Wirkung von  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaS}_2\text{O}_4$  und  $\text{BaSO}_4$ , die hier stets ausfallen, während Al, auch bei kleinen Mengen, in ausreichendem Maße in das F. geht; Be wird etwas stärker adsorbiert. Um die Hydrolyse von Beryllat und Aluminat möglichst zu verhindern, kann man während der Fällung der Ba-Salze noch etwas festes NaOH zugeben.

**V. 7.** Etwa die Hälfte des Nd. von V. 6 wird mit wenigen  $\text{cm}^3$  verd.  $\text{HNO}_3$  gekocht und vom  $\text{BaSO}_4$  abfiltriert; die Lsg. wird auf einige Tropfen eingekocht, gekühlt, von evtl. auskristallisiertem  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dekantiert und in 1—2  $\text{cm}^3$  50—70° heißer, nötigenfalls frisch filtrierter Ammonmolybdatslsg.<sup>b)</sup> eingegossen und stehengelassen. Gelbe Fällung beweist Ggw. von I phosphat.

<sup>a)</sup> Die Lsg. ist dann an  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  gesättigt; das stört den Phosphatnachweis aber nicht.

<sup>b)</sup> Die viel  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  enthält; wir benutzten die nach H. u. W. Biltz (Ausführung quant. Analysen, Leipzig 1930; S. 189) bereitete Lsg.

Bem. 7. Zwar ist bei V. 3 und evtl. V. 4 und 5 ein Teil der Phosphorsäure verlorengegangen; dafür liegt der Rest hier in stark angereicherter Form vor, so daß hier rund um eine Zehnerpotenz kleinere Mengen erkannt werden können als bei der üblichen Prüfung in einem Teil des F. der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe.

**V. 8.** Der Rest des Nd. von V. 6 wird samt Filter im Tiegel verascht und gegläht, im Reagensglas mit 2—3  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zu kräftigem Rauchen erhitzt<sup>a, b)</sup> (Vorsicht wegen Siedeverzug! Weites Reagensglas), unter Feuchtigkeitsausschluß (etwa durch Aufsetzen eines weiteren umgekehrten Reagensglases) abkühlen gelassen<sup>c)</sup> und mit 1—2  $\text{cm}^3$  einer Lsg. von 10 g Hydrochinon in 100  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermischt. Rotbraunfärbung beweist Ggw. von W.

<sup>a)</sup> Bleibt  $\text{BaSO}_4$  ungelöst, so läßt man die heiße Lsg. absetzen, dekantiert von der Hauptmenge  $\text{BaSO}_4$  und setzt evtl. noch etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu dem abgessenen Teil.

<sup>b)</sup> Tritt dabei Braunfärbung auf (organische Substanz), so wird durch Zugabe weniger Körnchen Persulfat entfärbt und gekocht bis zur Zerstörung des Persulfats (1—2 min genügen). Unzerstört gebliebenes Persulfat würde mit Hydrochinon ebenfalls eine Braunfärbung ergeben, die aber im Gegensatz zu der durch W hervorgerufenen erst einige Zeit nach dem Hydrochinonzusatz erscheint. — Eine helle Gelbfärbung an dieser Stelle (vor dem Hydrochinonzusatz), die durch Persulfat nicht zerstört wird, oder schwache Grünfärbung kann von etwas V herrühren (s. Bem. 8).

<sup>c)</sup> Benutzt man ein Quarzglas, so kann man sofort unter der Wasserleitung kühlen.

Bem. 8. 0,02 mg  $\text{WO}_3^{2-}$  geben noch eine sehr deutliche Braunfärbung, größere Mengen beim Vermischen mit der Hydrochinonlsg. ein leuchtendes Rot, das sich bald nach Braun verfärbt. Ti gibt in noch kleinerer Menge die gleichen Farberscheinungen, muß also vorher entfernt sein (vgl. Bem. 6). —  $\text{V}^{5+}$  färbt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb; beim Hydrochinonzusatz schlägt die Farbe nach Grün um; die kleinen V-Mengen, die hierhergelangen können, vermögen aber die Rotbraunfärbung von 0,1 mg  $\text{WO}_3^{2-}$  nicht zu verdecken. —  $\text{Mo}^{3+}$  gibt — je nach den Umständen — intensive rote, braune oder blaue Färbungen<sup>d)</sup>. Nb gibt eine gelbbraune, Ta eine rein gelbe Färbung, beide von geringerer Intensität als die von W oder Ti. Ferner stört Perrhenat<sup>e)</sup>. — Je 50 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ , Al, Be oder je 30 mg U, La, Zr, Mn,

Zn stören die Erkennung von 0,02 mg  $\text{WO}_3^{2-}$  bzw. 0,01 mg Ti nicht.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  stört erst, wenn seine Menge die Löslichkeit übersteigt,  $\text{BaSO}_4$  selbst dann kaum. Cr, Co, Ni, Fe geben mit Hydrochinon in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine Farbrktt., stören aber in größerem Überschuß durch ihre Eigenfarbe bzw. Fe durch eine weiße Trübung (in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unlösliches Sulfat); doch lassen sich noch 0,02 mg  $\text{WO}_3^{2-}$  bzw. 0,01 mg Ti erkennen neben 1 mg Cr oder Co oder 5 mg Ni oder Fe.

Wir ziehen diese Reaktion dem Nachweis mit  $\text{SnCl}_2$  vor, weil letzterer weniger empfindlich ist, vor allem in Ggw. von Phosphorsäure.

**V. 9.** Das F. von V. 6 wird mit  $\frac{1}{2}$   $\text{cm}^3$  Perhydrol zur Zerstörung des  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Restes kurze Zeit gekocht, mit konz. HCl abgestumpft, mit verd. HCl eben angesäuert, nochmals kurze Zeit gekocht, vom ausgefallenen  $\text{BaSO}_4$  abfiltriert und mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lsg. gefällt wie V. 2. Es wird filtriert, auch wenn kein Nd. zu erkennen ist, und zwar dann vorsichtshalber durch ein engporiges Filter. Das sorgfältig gewaschene Filter wird mit wenig heißer verd. HCl mehrfach extrahiert; falls viel Nd. vorliegt, wird er mit möglichst wenig halbkonz. HCl gelöst.

Bem. 9. Dadurch werden die Fremdsalze, die bei V. 10 und 11 stören könnten, entfernt.

**V. 10.** Ein Teil der Lsg. von V. 9 wird im Pt- oder Quarzschälchen zur Befreiung vom Säureüberschuß auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft, je nach Menge in  $\sim 5$   $\text{cm}^3$  (nicht weniger)  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, und bei Raumtemperatur mit dem gleichen Vol. einer frisch filtrierten Alizarin-S-Lsg. nach Prätorius<sup>43)</sup> versetzt. Nach etwa 10 min<sup>a)</sup> wird filtriert<sup>b)</sup>, das Filter zum Waschen einmal mit kalter starker  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. bis zum Rand gefüllt. Hellroter (s. Bem. 10) Belag auf dem Filter: Al.

<sup>a)</sup> Bei Ggw. von viel Be oder bei extrem kleinen Al-Mengen später.

<sup>b)</sup> So läßt sich ein geringer Nd. viel sicherer erkennen als in der tief gefärbten Lsg.

Bem. 10. Bereits eine mäßige Alkalisalz-Konz. kann den Farbstoff selbst ausflocken (Farbe: 8, s. unten); deshalb darf der Säureüberschuß nicht durch Neutralisieren mit NaOH entfernt werden. Ein geringer Säureüberschuß schadet nicht, da er durch die hohe Ammonacetat-Konz. der Reagenslsg. abgestumpft wird. — Störungen durch Be haben wir bei unserer Arbeitsweise nie beobachtet; es lassen sich  $<0,05$  mg Al neben 100 mg Be sicher erkennen. — Je  $>10$  mg  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{WO}_3^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^{3-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , Zn, Mg, Ca, Sr, Ba sowie kleine Mengen Kieselsäure stören den Nachweis von 0,01 mg Al nicht, wohl aber Fe, selt. Erden, Ti, Zr, U, die schon in sehr kleinen Mengen ebenfalls Ndd. liefern<sup>44)</sup>, die aber alle bläulich (nach Ostwalds 24teiliger Farbskala: 9—11, nur Ti steht mit 8 dem Al-Nd. nahe, ist aber noch deutlich unterscheidbar) als der des Al (Farbe:  $\sim 7$  pc) sind und sich dadurch bemerkbar machen würden. Bei den vorausgegangenen Trennungen sind diese Elemente aber sicher entfernt. — Die Adsorption des Al bei den vorausgegangenen Trennungen ist gering, so daß man auch kleine Mengen stets sicher erfaßt.

Wir ziehen obige von Prätorius<sup>45)</sup> stammende Abänderung des Atackschen<sup>46)</sup> Al-Nachweises vor, weil sie einen tiefer gefärbten, umfangreicheren Nd. liefert und erst die sichere Unterscheidung von Be gestattet. Oxydationsmittel wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  können, besonders in mineralaurer Lsg. (Attack) und in der Wärme, den Farbstoff zerstören und schmutzige Fällungen ergeben; der Vorschlag, unmittelbar im F. der  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Trennung nach Attack zu prüfen, ist deshalb gefährlich!

**V. 11.** Der Rest der Lsg. von V. 9 wird mit so viel NaOH versetzt, daß die Alkalität etwa 0,3 n ist<sup>a)</sup>, das Vol. soll etwa 10—15  $\text{cm}^3$  betragen. Dann fügt man 10—15 Tropfen einer 0,01%igen Lsg. von Chinalizarin in 96%igem Alkohol hinzu. Die Ggw. von Be verändert den violetten Farbton der alkalischen Chinalizarinlsg. nach kornblumenblau. Vergleich mit Blindprobe.

<sup>a)</sup> Löst sich dabei — wenn viel Al oder Be zugegen ist — nicht alles wieder, so gibt man tropfenweise verd. NaOH-Lsg. zu, bis die Lsg. klar ist.

<sup>43)</sup> Vorschrift zur Bereitung der Lösung bei A. Stock, P. Praetorius, O. Prieß, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1578 [1925].

<sup>44)</sup> Vgl. J. H. de Boer, Chem. Weekbl. 21, 404 [1924].

<sup>45)</sup> P. Praetorius, Festgabe für Hans Goldschmidt, von O. Neuß, Leipzig 1921. S. 55.

<sup>46)</sup> F. W. Attack, J. Soc. chem. Ind. 34, 936 [1915].

<sup>42)</sup> G. Heyne, diese Ztschr. 44, 237 [1931].



Bem. 11. Viel Al und Phosphat stören nicht<sup>47)</sup>; neben viel Zn<sup>47)</sup> oder Na-Salzen oder je 10 mg  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{WO}_3^-$  läßt sich <0.1 mg Be noch erkennen. In Abwesenheit von Be verändern diese Salze z. T. allerdings den Farbton der alkalischen Chinalizarin-Lsg. etwas nach rötlich<sup>48)</sup>, da aber bei Ggw. von 0.1 mg Be die normale blaue Farbe auftritt, wird der Unterschied im Farbton noch deutlicher. — Mg würde Be vortäuschen, ist aber vor V. 11 sicher entfernt (Unterscheidungskrt. siehe <sup>47)</sup>).  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und — langsamer —  $\text{H}_2\text{O}_2$  bleichen den Farbstoff, sind aber bei V. 9 entfernt worden. — Kleine Mengen Be können bei den vorhergegangenen Trennungen in alkalischem Medium durch Adsorption vollständig zurückgehalten worden sein (s. Probe-Analysen, S. 730). Im Zweifelsfalle stelle man eine Sonderprobe an, etwa nach *Rienäcker*<sup>48)</sup>.

**V. 12.** Der Nd. von V. 5 wird mit möglichst wenig heißer halbkonz. Salzsäure unter Zusatz weniger Tropfen verd.  $\text{HNO}_3$ <sup>a)</sup> vom Filter gelöst, die Lsg. wird auf wenige Tropfen eingekocht und mit viertelkonz. Salzsäure auf 5—10 cm<sup>3</sup> verdünnt. Auf je 3 cm<sup>3</sup> Lsg. gibt man nach Kühlung<sup>b)</sup> 1 g  $\text{KSCN}$ <sup>c)</sup> zu. Sofort<sup>b)</sup> wird dreimal mit je dem der vorhandenen Lsg. gleichen Vol. peroxydfreien Äthers (s. S. 724) ausgeschüttelt und der Äther jedesmal durch ein Heberrohr mit der Wasserstrahlpumpe in eine kleine Saugflasche gesaugt.

<sup>a)</sup> Zur Oxydation von U<sup>+</sup> (zu U<sup>4+</sup>) und V (zu V<sup>4+</sup>) genügt; beides verläuft sehr leicht.

<sup>b)</sup> Sonst erleidet das  $\text{KSCN}$  stärkere Zersetzung.

<sup>c)</sup> Nicht  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; das  $\text{NH}_4$  würde die Cr-Fällung bei V. 14 stören.

Bem. 12. 50 mg U in 15 cm<sup>3</sup> einer Lsg., die 30%ig an  $\text{KSCN}$  und 3%ig an HCl ist, gehen bei 3maligem Ausschütteln mit je 15 cm<sup>3</sup> Äther zu  $\sim 3/4$  in diesen über. V (in Ggw. von Rhodanid 4wertig) geht dabei nur zu wenigen Prozent in den Äther. Cr<sup>3+</sup> (und ebenso Zr- und Ti-Reste) bleiben vollständig in der wäßrigen Schicht. Erhöhung der Säurekonz. begünstigt den Übergang des U in den Äther, etwas auch den des V. Bei V. 5 durch Adsorption mitgefällte Phosphorwolframsäure geht z. T. mit in den Äther.

**V. 13.** I. Die ätherische Schicht<sup>a)</sup> von V. 12 wird unter Luftdurchsaugen bei Raumtemperatur konzentriert, der Rest auf dem Wasserbade in einem kleinen, glasierten Porzellantiegel zur Trockne gedampft (Vorsicht<sup>b)</sup>). Die dabei zurückbleibenden schmutzig gelbroten Umwandlungsprodukte des Rhodanids werden vollständig verglüht. Der Rückstand wird mit wenig konz.  $\text{HNO}_3$  erwärmt; falls ein schwarzer Rest ungelöst bleibt, dekantiert man in einen anderen Tiegel; die Lsg. wird auf dem Wasserbade (nicht über freier Flamme) zur Trockne gebracht<sup>b)</sup>; dann schwenkt man den Tiegel mit etwas salzsaurer K. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg.<sup>c)</sup> aus. Rotbrauner Nd., der meist an der Tiegelfwand haftet: Ggw. von U.

II. Enthält die Analysenprobe V, so findet sich etwas an dieser Stelle<sup>d)</sup> und stört durch Bildung eines dunkelgrünen Nd. mit K. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Man entfernt das V, indem man den Glührückstand nach I. vor der Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  mit einer Spatelspitze  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, den Tiegel in einen größeren Schutziegel (mit Deckel) bringt und das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit nicht zu heißer, aber den Schutziegel möglichst ganz umspülender Flamme langsam abraucht<sup>e)</sup>. Falls notwendig, wiederholt man diese Operation, bis der evtl. Rückstand V-frei<sup>d)</sup> ist. Zur Zerstörung von verkohlten Staubteilchen glüht man dann kurze Zeit ohne den Schutziegel unter Luftzutritt und behandelt mit  $\text{HNO}_3$  usw. weiter nach I.

<sup>a)</sup> Sollte diese durch Fe verunreinigt sein und rot aussehen so wird der Trockenrückstand wie beschrieben geglüht und mit  $\text{HNO}_3$  aufgenommen; diese Lsg. wird in überschüssige verd.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. eingegossen, gekocht und filtriert. Das F. wird in einem Tiegel auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, man dampft die Ammonsalze fort, nimmt mit  $\text{HNO}_3$  auf und arbeitet wie oben beschrieben.

<sup>b)</sup> Ist hier kein sichtbarer oder ein nicht rein gelber Rückstand vorhanden, so spült man den Tiegel gut bis zum oberen Rand mit einem Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  aus, bringt diesen auf Tüpfelpapier und, nachdem er eingesaugt ist, auf die Mitte des Flecks 1 Tropfen der Ferrocyanidlsg. nach <sup>c)</sup>. Rotbrauner Fleck: Ggw. von U.

<sup>47)</sup> H. Fischer, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 5, 2, 99 [1926]; Z. analyt. Chem. 73, 54 [1928].

<sup>48)</sup> Vgl. O. Rienäcker, ebenda 88, 29 [1932].

<sup>49)</sup> W. F. Hillebrand, U. S. geol. Survey Bul. Nr. 78, 43 [1891], trennt ähnlich, aber etwas umständlicher im  $\text{HCl}$ -Strom.

<sup>c)</sup> Zu wenig und zu viel  $\text{HCl}$  beeinträchtigen den Nachweis<sup>2, 23)</sup>, und zwar kommt es, wie wir fanden, auf das Verhältnis von  $\text{HCl}$  zu  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  an; gute Ergebnisse erzielen wir mit einer Lsg., die 25 g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 5 cm<sup>3</sup> 2 n-HCl je Liter enthält. Ein NaCl-Gehalt der Lsg., wie ihn *Noyes* und *Bray* benutzen, ist bei unserer Ausführungsform der Rkt. überflüssig.

<sup>d)</sup> Die Ggw. von V erkennt man, wenn man den Tiegel, nachdem der Inhalt mit  $\text{HNO}_3$  aufgenommen und zur Trockne gedampft ist, mit einigen Tropfen  $\text{SO}_2$ -Lsg. versetzt; ist V zugegen, so färbt sich die Lsg. hellblau. Fehlt V, so kann nach Abdampfen der  $\text{SO}_2$ -Lsg. auf dem Wasserbad sofort mit Ferrocyanid geprüft werden.

Bem. 13. Außer Fe, Cu und Ti<sup>2)</sup> stört, wie oben auseinander-gesetzt, auch das oft mit U vergesellschaftete V, was in der Literatur oft übersehen wird. Unter Benutzung der Varianten II und <sup>b)</sup> lassen sich noch <0.1 mg U neben 100 mg V erkennen. — Da das Uranylferrocyanid nicht sehr farbkraftig ist, wird der Nachweis ferner durch Ggw. größerer Mengen beliebiger anderer Salze beeinträchtigt. Zum Nachweis kleiner Mengen ist es deshalb unumgänglich, das U rein herauszupräparieren, was nach der gegebenen Vorschrift sicher gelingt. Nur Mo<sup>34)</sup> und Phosphorwolframsäure können zum kleinen Teil hierher gelangen; Mo stört stark, Phosphorwolframsäure setzt die Nachweisgrenze des U herauf; 0.5 mg U sind aber noch nachweisbar neben je 10 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$ , einer Menge, die kaum hier anzutreffen sein wird. Phosphorsäure stört ebenso wie die Phosphorwolframsäure, gelangt aber im Gegensatz zu dieser beim Ausäthern (V. 12) nur in sehr geringer Menge in den Äther.

**V. 14.** Die wäßrige Schicht von V. 12 wird vom gelösten Äther befreit<sup>a)</sup>, in einem bedeckten Schälchen in der Hitze vorsichtig tropfenweise<sup>b)</sup> mit konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt (Abzug<sup>c)</sup>), bis das Aufhören der heftigen Gasentwicklung die vollständige Zerstörung des Rhodanids anzeigt, dann mit einem Überschuß von konz.  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne gedampft. Man nimmt mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  auf und verdünnt, falls auf Grund der dunkelgrünen Farbe der Lsg. mit der Ggw. von viel Cr zu rechnen ist, auf 15—20 cm<sup>3</sup>; die Lsg. wird dann mit so viel festem NaOH versetzt, daß die Alkalität etwa 1—1.5 n ist, aufgekocht und nötigenfalls bis zur möglichen vollständigen Abscheidung größerer Cr-Mengen in ein siedendes Wasserbad eingehängt; man filtriert<sup>c)</sup> siedend heiß und wäscht mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Verschwinden der  $\text{Cl}^-$ -Rkt. (s. Bem. 16).

<sup>a)</sup> Dabei tritt u. U. ein flockiger Nd. von Zersetzungsprodukten des  $\text{KSCN}$  auf.

<sup>b)</sup> Nur in der Hitze reagiert jeder Tropfen sofort; in der Kälte erfolgt selbst bei Zugabe von mehreren Tropfen zunächst nichts, nach kurzer Zeit erwärmt sich die Lsg. jedoch und verpufft heftig.

<sup>c)</sup> Bei kleinen Nd.-Mengen zur sicheren Erfassung des Cr durch ein enporiges Filter; auch wenn kein Nd. sichtbar ist, wird durch ein enporiges Filter filtriert und das Filter nach V. 16 II auf Cr geprüft, da dieser Nachweis noch Mengen zu erfassen gestattet, die als Nd. nicht mehr zu erkennen sind.

Bem. 14. Die Zerstörung des Rhodanids ist nicht unbedingt notwendig, aber günstig; gleichzeitig wird bei der Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  das V wieder 5wertig. — War viel U vorhanden, so kann der bei V. 12 in der wäßr. Schicht verbliebene Rest hier mit NaOH z. T. ausfallen und außerdem mit viel V, sofern es unvollständig oxidiert und noch 4wertig ist, eine braunschwarze Trübung bilden, die u. U., besonders beim Auswaschen, selbst durch enporige Filter durchläuft. Die Cr-Fällung wird durch dies Durchlaufen nicht beeinträchtigt; vom V gelangt stets ein zum Nachweis ausreichender Anteil in das F. — Bez. der Abscheidung größerer Cr-Mengen gilt das in Bem. 5 Gesagte; bei kleinen Cr-Mengen haben wir keine Störungen beobachtet. — Die hier vorhandenen Anteile von Zr und Ti fallen mit Cr aus.

**V. 15.** Das F.<sup>a)</sup> von V. 14 wird mit wenigen cm<sup>3</sup> konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. versetzt und mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas gesättigt<sup>b)</sup>. Rotviolett-färbung: Ggw. von V.

<sup>a)</sup> Enthält dieses etwas schwarzbraune Trübung (s. Bem. 14), so versetzt man das F. von V. 14 mit wenigen Tropfen verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., kocht auf, filtriert, verwirft den Nd. und prüft das nun farblose F. wie oben. Das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  reißt die Trübung mit, allerdings auch etwas V; das schadet aber nichts, weil die besagte Störung nur bei Ggw. von viel V auftritt.

<sup>b)</sup> Bildet sich dabei eine Trübung (dieser Fall tritt z. B. ein, wenn bei V. 14 Cr durchlief; in Ggw. von U kann die Trübung rot aussehen), die die Erkennung kleiner V-Mengen erschwert, so filtriert man. Das F. läßt dann die Färbung einwandfrei beurteilen.

Bem. 15. Die Färbung beginnt erst zu erscheinen, wenn die Lsg. fast mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt ist. Außer den in <sup>a)</sup> und <sup>b)</sup> erwähnten Erscheinungen und der Vortäuschung von V durch Mo (vgl. <sup>34)</sup>),

das die gleiche Rkt. gibt, sind kaum Störungen zu befürchten. Nur Phosphorwolframsäure gibt eine Gelbfärbung und schwächt die Empfindlichkeit der Rkt. etwas; neben je 10 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  sind aber in 10 cm<sup>3</sup> noch 0,1 mg  $\text{VO}_3^{3-}$  deutlich nachzuweisen, während in Abwesenheit dieser Elemente allerdings bereits <0,01 mg  $\text{VO}_3^{3-}$  zu erkennen sind. Doch kann Phosphorwolframsäure kaum in dieser Menge hierher gelangen. — In Ggw. von je 10 mg U, Zn oder  $\text{PO}_4^{3-}$  läßt sich 0,01 mg V ungestört nachweisen.

**V. 16.** I. Ist der Nd. von V. 14 graugrün, so wird eine kleine Menge mit wenig Soda und Salpeter am Magnesiastäbchen geschmolzen; reine Gelbfärbung der Schmelze beweist Ggw. von Cr.

II. Ist der Nd. von V. 14 nicht graugrün<sup>a)</sup> oder fiel die Probe nach V. 16 I. unsicher aus oder ist bei V. 14 wenig oder kein sichtbarer Nd. entstanden, so wird das Filter mit wenigen cm<sup>3</sup> heißer verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehrfach extrahiert<sup>b)</sup>. Zu der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. setzt man etwas (von der Größe einer Linse) festes Alkalipersulfat, kocht  $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{3}$  min, verdünnt auf das 2–3fache mit  $\text{H}_2\text{O}$ , kühlt gut unter der Wasserleitung um. Schüttelt kräftig mit etwas festem Diphenylcarbazid; Rotviolettfärbung beweist Ggw. von Cr.

<sup>a)</sup> Liegt viel U vor, so findet sich ein Teil hier; der Nd. kann dann gelb aussehen. Bei Ggw. von viel U und  $\text{V}^{4+}$  kann hier ein schwarzbrauner Nd. vorliegen (vgl. Bem. 14).

<sup>b)</sup> Einen Tropfen des Extraktes prüfe man, falls bei V. 15 viel V gefunden worden ist, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; enthält die Lsg. V, so fällt man nochmals mit NaOH um. Sieht der Extrakt bläulich aus ( $\text{V}^{4+}$ ), so muß vor dem Umfällen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert und der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschuß verkocht werden, bis die Pervanadatfarbe verschwunden ist.

Bem. 16. Die Rotfärbung kleiner Cr-Mengen mit Diphenylcarbazid kann durch V oder  $\text{Fe}^{3+}$  (auch in Ggw. von  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) oder zu hohe Säurekonz. (~2n) unterdrückt werden. Vanadin wird deshalb nach V. 16 b) entfernt, Fe ist bei V. 4 bzw. V. 12 völlig abgetrennt worden. U, La, Zr, Ti, Zn,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ , Kieselsäure stören in der 1000fachen Menge des Cr nicht. Co, Ni und Mn stören in der mineralischen Lsg. nur durch ihre Eigenfarbe. Ein großer Überschuß von einigen  $\frac{1}{10}$  g Alkalipersulfat gibt erst nach längerem Stehen mit Diphenylcarbazid eine schwache Gelbfärbung und schwächt die zunächst auftretende Rotfärbung mit  $\text{Cr}^{6+}$  nicht. Nach einigen min bleicht allerdings das Persulfat (auch in geringer Menge) die Rotfärbung stets aus, was aber die Erkennung von Cr-Mengen selbst unter 0,01 mg nicht behindert. Hat man jedoch unvorschriftsmäßig wenig Persulfat zugesetzt oder anschließend zu lange gekocht, so kann die Färbung ganz ausbleiben, weil das durch Hydrolyse entstehende  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach völliger Zerstörung des Persulfats das  $\text{Cr}^{6+}$  reduziert. — Ggw. von Cl-Ion stört die Oxydation mit Persulfat. — Hg und Mo geben ähnliche Farbrktn., vgl. <sup>34)</sup> und <sup>30)</sup>.

Wir ziehen diesen Nachweis der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Äther-Probe vor, denn letztere ist, wenn man nicht peinlich vorsichtig ist, selbst bei Cr-Mengen von 1 mg unsicher, da das  $\text{H}_2\text{O}_2$  das Perchromat sehr rasch zu  $\text{Cr}^{3+}$  reduziert<sup>2, 23)</sup>.

**V. 17.** Der Nd. von V. 4 wird in möglichst wenig heißer halbkonz. Salzsäure gelöst, die Lsg. mit so viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, daß sie bei Raumtemperatur annähernd gesättigt ist, aufgekocht<sup>a)</sup>, noch heiß in das 2–3fache Vol. aufgekochter<sup>a)</sup> carbonatfreier<sup>b)</sup> konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. vorsichtig<sup>c)</sup> eingegossen, aufgekocht und sofort filtriert. Der Nd. wird gewaschen, bis er fast  $\text{NH}_3$ -frei ist. Das F. wird sofort auf etwa  $\frac{1}{3}$  eingekocht und mit halbkonz. Essigsäure versetzt, bis es eben sauer ist (vgl. V. 2<sup>c)</sup>).

<sup>a)</sup> Um gelösten  $\text{O}_2$  zu entfernen, der die Ausfällung von Mn bewirken könnte.

<sup>b)</sup> Bei geringem Carbonatgehalt ist ein Ausfällen von Erdalkalien wegen der hohen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konz. kaum zu befürchten; aber falls etwas U an diese Stelle gekommen ist (s. Bem. 4), ist es erwünscht, dieses durch Anwendung carbonatfreier  $\text{NH}_3$ -Lsg. vollständig in den Nd. zu bringen (vgl. V. 19<sup>b)</sup>).

<sup>c)</sup> Es erfolgt heftiges Sieden infolge der großen Reaktionswärme!

Bem. 17. Selt. Erden, Zr, Ti und der Rest Fe fallen vollständig, die hierher gelangten Anteile von Zn, Co, Ni, Mn und Erdalkalien gehen bis auf kleine Adsorptionsverluste in Lsg. Enthält die Analysenprobe viel  $\text{PO}_4^{3-}$  und Erdalkalien, so findet sich hier von diesen Elementen meist etwas (s. Bem. 4 und S. 721); für anspruchsvolle Zwecke empfiehlt es sich dann, vor der Fällung von V. 17 noch etwas  $\text{FeCl}_3$  zuzusetzen, wodurch die Phosphorsäure gebunden und die Ausfällung der Erdalkalien erschwert wird. Vgl. ferner V. 2<sup>a)</sup>, S. 725.

**V. 18.** Der Nd. von V. 17 wird in wenig (2–3 cm<sup>3</sup>) heißer konz. Salzsäure gelöst, die entstandene Lsg. wieder auf 2–3 cm<sup>3</sup> eingengt, nochmals mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure und dann heiß mit 0,5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{3}$  mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lsg. versetzt und aufgekocht. Weißer, flockiger Nd.<sup>a)</sup>; Ggw. von Zr. Entsteht viel Nd., so setzt man in kleinen Anteilen unter jedesmaligem Aufkochen weiter ein Gemisch gleicher Vol. von konz. Salzsäure und obiger Phosphatlsg. bis zu vollständiger Fällung<sup>b)</sup> zu. Dann wird durch ein weitporiges Filter filtriert.

<sup>a)</sup> Mengen unter 0,5 mg sind noch gut zu erkennen, wenn man nach längerem Stehenlassen oder Zentrifugieren den Bodensatz aufwirbelt.

<sup>b)</sup> Zur vollständigen Fällung von 100 mg Zr genügen ~8 cm<sup>3</sup> dieser Mischung.

Bem. 18. Dieser von Biltz und Mecklenburg<sup>30)</sup> stammende Nachweis ist besonders wegen der raschen Zusammenballung des Nd. allen anderen Ausführungsformen der Zr-Phosphat-Fällung mindestens für qualitative Zwecke überlegen, besonders gegenüber der Fällung in schwefelsaurer Lsg.<sup>30)</sup>. Fe, selt. Erden, Th, Kieselsäure stören den Nachweis nicht<sup>a)</sup>, selbst 100 mg Ti in 3 cm<sup>3</sup> geben unter obigen Bedingungen keine Fällung. Das Zr-Phosphat reißt zwar etwas Ti mit, aber auch von kleinen Mengen nur einen kleinen Bruchteil. — Höhere HCl-Konz. stört nicht; sinkt sie aber unter 20%, so kann Ti als Phosphat ausfallen, wenn es in sehr großer Menge vorliegt; deshalb wird nach der Vorschrift in >20%iger Säure gearbeitet.

**V. 19.** I. Das F. von V. 18. wird zur Verringerung des Säureüberschusses auf  $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{3}$  eingengt, nach Kühlung in ein Gemisch aus dem der Lsg. gleichen bis  $\frac{1}{2}$ fachen Vol. konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. und 2–5 cm<sup>3</sup> 3%igen  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Schütteln und Kühlung eingegossen und sofort durch ein weitporiges Filter filtriert. Der Nd. wird häufig gewaschen, bis das Waschwasser gegen Lackmus neutral reagiert. Das F. wird etwas eingekocht; bei Ggw. größerer Mengen Ti fällt ein schwach gelblicher Nd.

II. Zu weiterer Identifizierung oder wenn selbst beim Einkochen bis zu beginnender Kristallisation der Ammonsalze kein Nd. auftritt, säuert man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an<sup>a)</sup>; dann setzt man etwas Phosphorsäure zu, weil bei V. 19 I. oft etwas Fe durch das Filter läuft. Ist die Lsg. (die fast stets noch  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält) dann gelb bis orange gefärbt, so ist Ti zugegen. Ist die Färbung schwach, so halbiert man die Lsg., versetzt die eine Hälfte mit festem  $\text{NaHSO}_3$ , bis sie farblos<sup>b)</sup> ist, und die andere mit etwas 3%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; durch Vergleich der beiden Färbungen kann man kleine Ti-Mengen sicher<sup>c)</sup> erkennen.

<sup>a)</sup> Enthält die Analysenprobe viel Cr, so kann etwas hierher gelangen; die alkalische Lsg. sieht dann gelb aus und wird beim Ansäuern u. U. vorübergehend blau, dann grünlich bis farblos. Stört die Färbung den Ti-Nachweis, so prüfe man nach c) (vgl. Bem. 8) oder trenne bei Ggw. von viel Cr durch Wiederholung von V. 4.

<sup>b)</sup> Bleibt sie gelb, so kann U zugegen sein, vgl. V. 17 b). Man prüfe dann nach c).

<sup>c)</sup> Wenn die Analysenprobe viel V enthält, kann durch Adsorption bei V. 4 und 17 etwas hierhergelangen und Ti vortäuschen. In diesem Falle kocht man zur Identifizierung des Ti die vereinigten Hälften der Lsg. mit 1–2 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum kräftigen Rauchen ein, kühlt und versetzt mit Hydrochinon/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. wie bei V. 8. Rotbraunfärbung beweist Ggw. von Ti. U und kleine V- und Cr-Mengen stören nicht (vgl. Bem. 8). — Diese Probe eignet sich auch zum Nachweis sehr kleiner Ti-Mengen, da sie ungefähr eine Zehnerpotenz empfindlicher ist als die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Probe. — Enthält die Analysenprobe viel W, so kann ebenfalls durch Adsorption etwas hierhergelangen; dann ist die Hydrochinonrkt. auf Ti nicht eindeutig (vgl. V. 20 a).

Bem. 19. I. Dabei geht Ti als Pertitanat in Lsg. In der Hitze oder bei zu langsamem Arbeiten fällt das Ti wieder aus. Die Trennung ist nicht quantitativ, bietet aber Vorteile, weil 1. auch kleine Ti-Mengen so sehr bequem nachgewiesen werden können, abgesehen von den seltenen Fällen, daß viel selt. Erden vorliegen oder wegen unrichtigen Ausätherns bei V. 3 noch viel Fe zugegen ist (vgl. V. 20 a), 2. der Nachweis der selt. Erden durch die vorherige Abtrennung der Hauptmenge des Ti günstiger wird (s. Bem. 20).

II. Bez. Störungen durch V, U, Fe und Cr. vgl. oben.

<sup>30)</sup> W. Biltz u. W. Mecklenburg, diese Ztschr. 25, 2110 [1912].

**V. 20.** Der Nd. von V. 19 I wird mit wenig heißer  $\frac{n}{1}$  HCl (vorher Waschwasser aus Trichterstiel entfernen) in ein Quarz-reagensglas gelöst. Dann wird mit dem gleichen Vol. 2 n HF versetzt und aufgeköcht. Weißer flockiger Nd.<sup>1)</sup> Ggw. von selt. Erden oder Th. Kleine Mengen erkennt man wie bei Zr (s. V. 18 a).

a) Wenn viel selt. Erden vorliegen oder viel Fe hierhergeleitet ist (s. Bem. 19 I), können kleine Ti-Mengen dem Nachweis bei V. 19 entgegen. In diesem Falle filtriert man die Fluoridfällung von V. 20 ab und raucht das F., das nun das Ti enthält, im Pt-Tiegel mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  zur Entfernung der HF ab. Man kann nun mit  $H_2O_2$  unter  $H_3PO_4$ -Zusatz zur Entfärbung des Fe nach V. 19 II auf Ti prüfen. Dabei würde V. stören (vgl. V. 19 c; die Hydrochinonprobe wäre hier erst nach Abtrennung des Fe anwendbar). Oder man prüft nach Umfällen mit NaOH zur Entfernung des störenden Phosphorsäure-Überschusses mit Chromotrop-säure<sup>2)</sup>; dabei stören V., Fe, U., kleine Mengen Phosphor- und Phosphorwolframsäure nicht, doch verdirbt das Reagens anscheinend rasch.

Bem. 20. Die Fällungsbedingungen sind von *Noyes* und *Bray*<sup>3)</sup> genau ausgearbeitet. Bei unserem Trennungsgang sind im Gegensatz zu dem von *Noyes* und *Bray* hier bereits Zr, die Hauptmenge des Ti sowie Co- und Ni-Reste abgetrennt; außerdem ist die Gefahr, daß sich Erdkalkalien hier finden, die bei der Fluoridfällung seltene Erden vortäuschen könnten, bei uns nach den mehrfachen vorhergegangenen  $NH_4$ -Fällungen geringer als bei *Noyes* und *Bray*. So wird der Nachweis der selt. Erden einfacher, sicherer und empfindlicher; vgl. die Probe-Analysen S. 730. — Es hat sich gezeigt, daß die Fällung mit HF unbedenklich in Quarzgläsern vorgenommen werden kann, wodurch die sichere Beobachtung kleiner Nd.-Mengen wesentlich leichter möglich ist als in Pt-Geräten. Der Angriff der HF auf den Quarz ist unbedeutend und stört nicht. — Bez. der Überlegenheit der Fluoridfällung über die Oxalatfällung und der weiteren Auftrennung der selt. Erden vgl. *Noyes* und *Bray*<sup>2)</sup>.

**V. 21.** I. Die Pf. von V. 2 und 17 werden vereinigt<sup>1)</sup>, aufgeköcht<sup>1)</sup>, auf etwa 10 cm<sup>3</sup> eingengt und heiß mit frisch hergestellter verd. Lsg. von farblosem  $(NH_4)_2S$  versetzt, bis die Lsg. gegen Lackmus alkalisch reagiert bzw. die Fällung vollständig ist oder nur noch fleischfarbendes MnS fällt (letzteres braucht nicht vollständig gefällt zu werden); dann wird mit halbkonz. Essigsäure versetzt, bis die Lsg. auf Lackmus sauer reagiert, filtriert und mit  $(NH_4)_2S$ -haltigem Wasser gewaschen.

II. Ist nach dem Versetzen mit Essigsäure sehr wenig oder gar kein Nd. zu erkennen, so genügt das Fehlen einer Dunkel- oder Braunfärbung zum Beweis, daß weniger als 0,05 mg Co oder Ni vorhanden sind; in diesem Fall setzt man nach der Essigsäurezugabe wenige Tropfen verd.  $HgCl_2$ -Lsg. zu, kocht auf, filtriert und behandelt den Nd. unter Auslassung von V. 22 und 23 gleich nach V. 24 IV. Neben viel Zn aber sind kleine Co- oder Ni-Mengen hier nicht zu erkennen, und man muß dann den nachfolgenden Arbeitsgang vollständig durchführen.

a) Das F. von V. 17 wird stets etwas  $Na^+$  enthalten, das durch Adsorption bei V. 4 festgehalten worden ist. Soll später eine Prüfung auf Alkalien durchgeführt werden, so müssen die Pf. von V. 2 und 17 getrennt bei den nachfolgenden Fällungen (V. 21, 27 und Erdkalkali-Fällung) behandelt werden. Die entsprechend zusammengehörenden Ndd. können aber nacheinander auf das gleiche Filter filtriert und gemeinsam weiter untersucht werden.

b) Um gelösten  $O_2$  zu entfernen, der die Bildung von kolloidem NiS begünstigt und zur Mitfällung von Mn führen kann.

Bem. 21. Vgl. S. 723 u. <sup>1)</sup>. Das Nachfällen mit  $HgCl_2$  hat sich nur für kleine Mengen Zn, nicht für Co und Ni, notwendig erwiesen. Liegt wenig Zn und wenig Co oder Ni vor, so empfiehlt es sich nicht, nachzufällen; denn das  $HgS$  kann bei V. 22 das Zn an der Aufslg. hindern. Man kann in diesem Fall aber vorsichtshalber in dem essigsäuren Filtrat der Fällg. mit  $HgCl_2$  nachfällen und auch diesen Nd. nach V. 24 IV auf Zn prüfen.

**V. 22.** Der Nd. von V. 21 wird mit wenigen cm<sup>3</sup> kalter verd. Salzsäure mehrfach extrahiert.

Bem. 22. Etwas<sup>2)</sup> Co und Ni und die bei V. 21 mitgerissenen kleinen Mn-Mengen gehen mit in Lsg.

**V. 23.** Die Lsg. von V. 22 wird bis zur Vertreibung des  $H_2S$  gekocht und dann mit so viel festem NaOH versetzt, daß die Alkalität etwa 1–2 n ist, aufgeköcht und filtriert.

Bem. 23. Die geringe Menge Co, Ni und Mn, die bei V. 22 in Lsg. ging, wird so abgeschieden. Bei unserer Arbeitsweise ist

<sup>1)</sup> Vgl. *R. J. Meyer u. O. Hauser*, Die Analyse der selt. Erden, S. 135. Stuttgart 1912.

im Gegensatz zu den üblichen Verfahren an dieser Stelle höchstens ein geringer Bruchteil des gesamten Mn zugegen. Das ist vorteilhaft, weil sich so ein sonst meist üblicher Zusatz von  $H_2O_2$ , der später den Zn-Nachweis durch S-Abscheidung stören kann, erübrigt, und weil hier ausfallender Braunstein viel Zn adsorbieren würde. Ohne Verwendung von  $H_2O_2$  kann allerdings etwas Co mit in das F. gehen<sup>3)</sup>, das stört aber den Zn-Nachweis nach V. 24 IV nicht.

**V. 24.** I. Das F. von V. 23 wird mit etwas verd. farbloser  $(NH_4)_2S$ -Lsg. versetzt und dann mit HCl schwach angesäuert.

II. Fällt dabei mit  $(NH_4)_2S$  viel weißer Nd., der sich in HCl glatt löst, so ist Zn zugegen. Durch Zugabe von  $NH_3$ - und  $(NH_4)_2S$ -Lsg. fällt man den Nd. nochmals aus, filtriert und identifiziert das Zn entweder als Rinnmans Grün oder (in der Lsg. des Nd. in verd. Salzsäure) nach IV.

III. Läßt das Verhalten bei I. keinen sicheren Schluß zu so engt man die HCl-saure Lsg. auf 2–3 cm<sup>3</sup> ein, macht schwach ammoniakalisch, setzt in der Hitze etwas farblose verd.  $(NH_4)_2S$ -Lsg. zu und fällt mit einigen Tropfen verd.  $HgCl_2$ -Lsg. nach, kocht auf, filtriert und prüft nach IV.

IV. Mikroprobe<sup>1), 2)</sup>. Der Nd. von V. 24, III (oder V. 21, falls dort Co und Ni fehlten; s. V. 21, II) wird nach sorgfältigem Waschen<sup>3)</sup> in wenig halbverd. Königswasser vollständig gelöst. Die Lsg. wird auf wenige Tropfen eingengt, auf einem Objektträger zur Trockne gebracht (Überhitzung vermeiden<sup>4)</sup>), mit einem kleinen Tropfen  $H_2O$  aufgenommen, evtl. von ungelösten Hg-Salzen abgeschleppt und mit einem Tropfen  $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ -Lsg.<sup>1)</sup> versetzt. Ist Zn zugegen, so bilden sich (u. U. erst nach einigen min bzw. auf einem Impfstich) charakteristische Kristalle<sup>1)</sup> von  $ZnHg(SCN)_4$  bei kleinen Konzentrationen<sup>5)</sup> oder bei Ggw. von Cd-Spuren in Form von Pfeilspitzen.

<sup>1)</sup> Zur Entfernung der Fremdsalze, die die Empfindlichkeit der Rkt. etwas beeinträchtigen.

<sup>2)</sup> 3 g  $HgCl_2$  und 3,3 g  $NH_4SCN$  in 5 cm<sup>3</sup>  $H_2O$ , in brauner Flasche aufbewahren.

Bem. 24. Man findet hier u. U. nur einen Teil des Zn, vgl. S. 720. — Als störende Elemente können nach obiger Arbeitsweise bei der Mikroprobe nur Spuren Cd oder Co auftreten; beide gehen aber in Abwesenheit von Zn Kristalle von anderer Form. Bei Ggw. von Zn färbt wenig Co die Zn-Kristalle blau, ohne ihre Form zu ändern, bez. eines kleinen Cd-Gehaltes vgl. oben. Weitere Einzelheiten bei *Geilmann*<sup>1)</sup>. Zum Nachweis von Cd neben Zn vgl. <sup>2)</sup> und <sup>3)</sup>.

Über die Empfindlichkeit des obigen Zn-Nachweises nach Abtrennung von verschiedenen anderen Elementen unterrichten die Probeanalysen S. 730. Eine noch empfindlichere Sonderprobe kann man anstellen, wenn man in Anlehnung an die Cd Probe von *Biewend* und *Geilmann*<sup>1)</sup> das Zn mit Kohle reduziert, abdestilliert und das in HCl gelöste Destillat nach V. 24 IV prüft. Nur muß man wegen der geringeren Flüchtigkeit des Zinks mit dem Geläse erhitzen und in schwer schmelzbarem, Zn-freiem Glase (etwa Jenaer Geräteglas 20) arbeiten.

**V. 25.** Der extrahierte Rückstand von V. 22 und der Nd. von V. 23 werden in möglichst wenig heißem halbverd. Königswasser gelöst; die Lsg. wird auf einen Tropfen eingekocht, auf 2–4 cm<sup>3</sup> verdünnt, mit 0,5–1 g  $NH_4SCN$  versetzt und mit wenigen cm<sup>3</sup> Amylalkohol-Äther-Gemisch 1 : 25 geschüttelt. Blaufärbung<sup>1), 2)</sup> der äther. Schicht beweist Ggw. von Co. Man trennt die Schichten und wiederholt bei Ggw. von viel Co das Ausschütteln, bis die äther. Schicht nur noch blaßblau wird; zur Beschleunigung der Extraktion kann man dabei noch 1–2 mal je 0,5 g  $NH_4SCN$  zugeben.

<sup>1)</sup> Bei geringen Mengen Co blaugrün; am besten nach Trennung der Schichten und Sättigung der ätherischen Schicht mit  $NH_4SCN$  zu erkennen.

<sup>2)</sup> Bei Ggw. von Fe-Spuren kann dessen Färbung die des Co verdecken. Man versetzt dann die ätherische Schicht nach der Trennung mit wenig  $NH_4P$ ; nur die Fe-Färbung wird dadurch zum Verschwinden gebracht<sup>3)</sup>.

Bem. 25. Vgl. *A. Rosenheim* und *E. Huldshinsky*<sup>4)</sup>. Wir ziehen diese Abtrennung der  $K_2Co(NO_3)_6$ -Fällung vor, weil letztere viel mehr Zeit erfordert, weniger empfindlich ist und ein F. mit

<sup>2)</sup> *W. Geilmann*, Bilder zur qual. Mikroanalyse, Leipzig 1934.

<sup>3)</sup> *H. Lux*, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 15–16 (1935).

<sup>4)</sup> *W. Geilmann*, ebenda **115**, 192 (1926).

<sup>5)</sup> Nach *J. M. Kolthoff*, Mikrochemie **8**, 176 (1930).

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2050 (1901).

hoher Konz. an glühbeständigen Salzen liefert; außerdem kann dabei in Ggw. von Ni und Erdalkalien (oder Pb) Co vorgetäuscht werden<sup>57)</sup>. Nach obiger Vorschrift sind <0,05 mg Co neben 100 mg Ni und einigen  $\frac{1}{10}$  mg Fe sicher nachweisbar.

**V. 26.** Die wäßrige Schicht<sup>a)</sup> von V. 25 wird vom Äther befreit, schwach ammoniakalisch gemacht und fast siedend heiß mit dem halben Vol. einer 1%igen Lsg. von Dimethylglyoxim in 96%igem Alkohol versetzt. Rote Flocken (die bei kleinen Ni-Mengen erst nach  $\sim \frac{1}{2}$  stündigem Stehen und Abkühlen erscheinen; dann besonders gut nach Filtrieren auf dem Filter erkennbar): Ggw. von Ni.

<sup>a)</sup> Bei kleinen Ni-Mengen (Größenordnung 0,1 mg) kann durch die große  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Menge die Ausfällung des Dimethylglyoxim-Nd. verhindert werden. Zu einer empfindlichen Prüfung wird deshalb die wäßrige Schicht von V. 25 in einem kleinen Porzellantiegel mit wenigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast bis zur Trockne abgeraucht, mit 2–3 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und wie oben mit  $\text{NH}_3$  und Dimethylglyoxim versetzt. Man kann so noch <0,05 mg Ni sicher nachweisen, nachdem man sie von 100 mg Co nach V. 25 abgetrennt hat.

Bem. 26. Durch die Abtrennung der Hauptmenge des Co in V. 25 wird der Ni-Nachweis mit Dimethylglyoxim wesentlich empfindlicher<sup>58, 59)</sup>. Da noch etwas Co hier zugegen sein kann, benötigt man einen Überschuß von Dimethylglyoxim<sup>59)</sup>, der aber nach der obigen Vorschrift stets vorhanden ist.

**V. 27.** Das F. von V. 21 wird in der Hitze schwach ammoniakalisch gemacht und mit wenig farbloser  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. versetzt, bis die Fällung vollständig ist. Falls sehr wenig oder kein Nd. sichtbar ist, wird mit einigen Tropfen verd.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. nachgefällt. Dann filtriert man.

Bem. 27. Vgl. S. 723.

**V. 28.** Ein Teil des Nd. von V. 27 wird mit etwas Soda und Salpeter am Magnesiastäbchen geschmolzen. Wenn wenig Nd. vorliegt bzw. mit  $\text{HgCl}_2$  nachgefällt worden ist, wird der Nd. mit dem Filter verascht (Abzug!) und der Rückstand im Tiegel mit sehr wenig Soda/Salpeter verschmolzen. Blaugrünfärbung der Schmelze beweist Ggw. von Mn.

Bem. 28. Da das Mn von allen anderen Elementen befreit vorliegt, kommt man mit sehr wenig Schmelzmittel aus, erhält die Mangananfärbung in hoher Konz., also einen sehr empfindlichen Nachweis.

#### d) Probeanalysen.

Zunächst wurde unter Fortlassung der Gruppentrennungen geprüft, ob in den vier Untergruppen P, W, Al, Be (untersucht ab V. 6), U, Cr, V (ab V. 5), Zr, Ti, La (ab V. 17), Zn, Co, Ni, Mn (ab V. 21) jedes Element in der Menge von 0,1 mg neben 50–100 mg eines beliebigen anderen Elementes der gleichen Untergruppe nachweisbar ist; das war durchweg der Fall (einige Einzelangaben bei

den Bem. zur Arbeitsvorschrift), vielfach dürfte die Grenze sogar bei 0,01–0,05 mg liegen; nur Zr und La können wegen der geringeren Empfindlichkeit der Nachweisreaktionen erst in Mengen von 0,2–0,3 mg erkannt werden.

Anschließend wurde dann eine größere Anzahl von vollständigen Analysen durchgeführt, von denen eine Auswahl in der Tabelle wiedergegeben ist. Wir haben dabei bevorzugt solche Kombinationen gewählt, bei denen Störungen zu befürchten sind; auch die Mengenverhältnisse sind möglichst extrem, z. B. betragen die Gesamtmengen oft mehr als 0,2 g, und die in kleiner Menge nachzuweisenden Elemente machen meist nur 0,03–0,05 % aus. Aber selbst bei diesen geringfügigen Bestandteilen sind nur selten Fehlergebnisse zu verzeichnen; Beimengungen von 0,1–0,3 % ergeben (mit gelegentlicher Ausnahme des Be, vgl. Bem. 6 u. 11, S. 726 u. 727) stets positive Reaktion. — Die Analysen Nr. 1–9 wurden von Mitarbeitern ausgeführt, die nicht an der Ausarbeitung der Methoden beteiligt waren und keine Übung in dem neuen Analysengang hatten.

Die Zahlen geben an, wieviel mg der betreffenden Elemente (bei den Anionen: mg der angegebenen Formeln) die zu analysierende Mischung enthielt; die Stoffe lagen als Chloride oder Nitrate bzw. Na- oder  $\text{NH}_4$ -Salze vor. Die dazu benutzten Handelspräparate wurden zunächst auf Verunreinigungen durch andere nachzuweisende Elemente geprüft und mußten z. T. erst gereinigt werden. — Wenn auf ein Element nicht geprüft wurde oder ein offenkundiger Fehler bei der Ausführung unterlaufen war, ist die Zahl in Klammern angegeben. Es bedeuten: — daß der Nachweis eindeutig negativ, ? fraglich, + gerade noch eindeutig positiv ausfiel. Bei ++ lag die Intensität des Nachweises wesentlich oberhalb der Nachweisgrenze, +++ bedeutet, daß sehr viel von dem betreffenden Element gefunden wurde. — Bei der Ausführung der Analysen wurden bei V. 2 stets 100 mg  $\text{Fe}^{3+}$  zugesetzt.

Auf einige wichtige Ergebnisse dieser Analysenbeispiele sei besonders hingewiesen: Ggw. von viel Ti täuscht kein W vor (Nr. 10, 11). Das benutzte  $\text{H}_2\text{O}_2$  war schwach phosphathaltig; die Blindproben 12 und 14 ergaben deshalb eine sehr schwache, aber noch nicht eindeutig positive Rkt., während schon 0,05 mg (Nr. 11) ein davon deutlich zu unterscheidendes ausgesprochen positives Resultat lieferten; außerdem wurde ein Versuch (Nr. 7) mit auf Phosphatfreiheit geprüften Reagenzien ( $\text{Na}_2\text{O}_2$  statt  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) durchgeführt; er ergab bei 0,1 mg  $\text{PO}_4$ -Gehalt einen erheblichen Nd. 0,05 mg Al (Nr. 14) waren noch deutlich von den zahlreichen Blindproben zu unterscheiden; der Be-Nachweis ist aus den S. 727 angeführten Gründen bei unserer Arbeitsweise etwas weniger empfindlich. Zr wird auch durch große Ti-Mengen nicht vorgetäuscht (Nr. 4, 5, 10), Ti desgleichen nicht durch V (Nr. 12) oder U (Nr. 3), La nicht durch Erdalkalien (Nr. 4), selbst nicht bei

Probe-Analysen

Nr.	Fe	$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	Al	Be	U	Cr	$\text{VO}_4^{3-}$	Zr	Ti	La	Zn	Co	Ni	Mn	Weitere Elemente
1	0—	0,1 ++	50 +++	0—	(0)	(0,1)	50 +++	0,1+	(0)	(50)	(0)	0,1+	0,1 <sup>60)</sup>	0—	30 +++	(50 Ca)
2	0,05+	50 +++	50 +++	0—	1,0 ++	50 ++	0,1—	30 +++	(0)	50 +++	(0)	50 +++	0,1 <sup>60)</sup>	0—	50 +++	
3	(0)	0—	0—	0—	(0)	50 +++	0,1 ++	0,05+	0,5+	0—	50 +++	(0)	0,1 <sup>60)</sup>	100 +++	0,1 ++	
4	(0)	1 ++	0,1 ++	30 +++	0—	0—	0—	0,1 <sup>60)</sup>	0—	30 +++	0—	50 +++	0,1 ++	0—	30 +++	(30 Ba) (30 Ca)
5	(0)	50 +++	50 +++	(0)	0,5—	50 +++	50 +++	0—	0—	30 +++	0,5 ++	(0)	(0)	(0)	(0)	
6	(0)	0,1—	50 +++	0—	(0)	(50)	(0)	(30)	(0)	(0)	(0)	0,2 ++	100 +++	0,05+	0,05+	
7	(0)	0,1 +	0,1 <sup>61)</sup>	(0)	(50)	(50)	(0)	(30)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	0—	
8	(0)	(0,1)	(0,1)	(0)	(50)	(50)	(0)	(30)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	0,02+	
9	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	50 +++	50 +++	0,1—	30 +++	0,1 +	0,5 +	0,1 ++	0,1 ++	50 ++	50 +++	(50 Ba)
10	(0)	0—	50 +++	0—	100 +++	0,1+	0—	0—	0—	50 +++	0—	(0)	0—	0,1 ++	50 +++	(50 Ba) (50 Ca)
11	100 +++	0—	0,05+	(0)	(0)	0,1+	0,1 ++	50 +++	(0)	(100)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	
12	0—	0—	0 <sup>61)</sup>	100 +++	0,5 ++	0,05—	0—	100 +++	0,5 ++	0—	0—	0—	0—	(0)	0,1 ++	
13	0,1 ++	30 +++	30 +++	0,1+	0,1—	1,0 ++	50 +++	0,5 ++	0—	20 +++	20 +++	0,1 ++	50 +++	0,1 ++	50 +++	
14	(0)	0—	0 <sup>61)</sup>	0,05+	0,8 +	50 +++	50 +++	0,1+	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	

<sup>57)</sup> O. L. Erdmann, Z. analyt. Chem. 8, 161 [1864].

<sup>58)</sup> Nach F. Feigl<sup>59)</sup>, S. 197, läßt sich Ni mit Dimethylglyoxim in Gegenwart von Co nur bei Mengenverhältnissen bis 1 Ni:200 Co nachweisen.

<sup>59)</sup> Vgl. O. Brunck, diese Ztschr. 20, 834, 1844 [1907]; Noyes u. Bray<sup>60)</sup>.

<sup>60)</sup> Nach einer unvollkommenen, noch nicht endgültigen Vorschrift ausgeführt.

<sup>61)</sup> Siehe Text S. 730.

gleichzeitiger Ggw. von viel Phosphorsäure (Nr. 10). Bei Zn und besonders bei Co, Ni, Mn liegt die Nachweisgrenze auch bei ungünstigen Kombinationen sicher unter 0,1 mg (bzgl. Mn siehe Nr. 8 und 7).

### Schlußbemerkungen.

Es wurde geprüft, an welchen Stellen die beiden bekanntesten qualitativen Trennungsgänge für die Ammoniak- und Schwefelammoniumgruppe verbesserungsbedürftig sind. Durch eine neue Kombination einfacher Trennungen ließen sich bisher bestehende Schwierigkeiten, vor allem bei der Behandlung der Phosphorsäure, weitgehend beseitigen. Für die Elemente der Schulanalyse ist der neue Plan in den Übersichten I und E 2, S. 721 und S. 724 wiedergegeben. Wir möchten ihn nach unseren Erfahrungen durchaus zur Benutzung im Unterricht empfehlen; denn es dürften nicht unwesentliche didaktische Vorteile in der größeren Sicherheit der Ergebnisse und besonders in der Sauberkeit bei der Durchführung liegen, durch die sich unser Vorschlag von der Mehrzahl der Methoden zur Phosphorsäure-Abtrennung und von dem meist gebräuchlichen Trennungsschema A mit

seinem unangenehmen, alkalischen Sulfidniederschlag unterscheidet.

Es wurden ferner die sog. „seltenen“ Elemente in diesen Analysengang unter Wahrung möglicher Einfachheit eingeordnet (Trennungsgang E). Wir möchten diesen nicht als starres Schema aufgefaßt wissen; je nach den Umständen und Mengenverhältnissen wird man Vereinfachungen und Abwandlungen vornehmen oder Sonderproben einschalten können, worauf gelegentlich bereits in der Arbeitsvorschrift hingewiesen ist. Aber ob man ihn nun unverändert anwendet oder abwandelt: jedenfalls muß man den Verlauf der einzelnen Operationen und die Sicherheit, mit der sie Trennungen oder Nachweise auszuführen gestatten, möglichst genau kennen. Wir haben uns deshalb besonders bemüht, die wichtigsten Störungen, die vorkommen können, eingehend zu untersuchen und zu beschreiben.

Der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft sind wir für Unterstützung dankbar. — Bei der Ausführung der Probeanalysen waren uns die Herren Dr. O. Jüermann und K. von Megen behilflich. [A. 98.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Verein Deutscher Zuckertechniker.

Hauptversammlung vom 11.—13. Juni 1936  
in Swinemünde.

Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. H. Claassen, Köln: „Über den Markgehalt der Rüben und der ausgelangten Schnitzel.“ Überblick über die Ergebnisse zweier Preisarbeiten aus der letzten Kampagne von den Betriebsassistenten Mück, Bauerwitz, und Rösner, Klettendorf:

Bei allen Betrachtungen ist zu berücksichtigen, daß „Mark“ kein chemisch einheitlicher Körper ist, sondern ein konventioneller Begriff. Claassen versteht unter „Mark“ denjenigen Bestandteil der Rübe, „der unter Verhältnissen, die im Grundsatz der Saftgewinnung (im Fabrikbetriebe; d. Ref.) möglichst angepaßt werden, nach vollkommener Auslaugung des Zuckers und der leichter löslichen Nichtzuckerstoffe zurückbleibt“. Bereits hieraus erhellt die Schwierigkeit der Markbestimmung, da die „halbblöschlichen“ Markbestandteile je nach den gewählten Untersuchungsarten mehr oder weniger in Lösung gehen. In Anlehnung an die Verhältnisse im Fabrikbetriebe wird zur Markbestimmung Rübenbrei hergestellt und mit Wasser ausgelangt, wobei Skärbloom<sup>1)</sup> feingeschliffenen Rübenbrei mit etwa 10mal soviel Wasser ausgelangt wie im Betriebe verwendet wird, während Claassen für größeren Brei etwa die 27fache Betriebswassermenge anwendet. Die vergleichenden Versuche von Mück<sup>2)</sup> haben ergeben, daß nach der Claassenschen Methode etwa 0,2% Mark weniger gefunden werden als nach Skärbloom. Rösner hat mit beiden Methoden unter gleichen Bedingungen vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Zu dem Thema der Preisaufgabe: „Vergleich des Markgehaltes der in der Fabrik verarbeiteten Rüben mit dem Markgehalt, der in den ausgelangten Schnitzeln gewonnen wird, umgerechnet auf 100 Teile Rüben“ sind von beiden Preisträgern umfangreiche Untersuchungen angestellt worden, und zwar ist der Markgehalt in frischem Rübenbrei bestimmt worden und außerdem im gleichen Rübenbrei, nachdem er in einem Beutel im Betriebe in einem Diffusor den normalen Auslangevorgang mitgemacht hatte. Außerdem hat Mück während der ganzen Betriebszeit laufend das mit den Rüben eingeführte Mark bestimmt und das in den abgepreßten Schnitzeln wiedergewonnene Mark. Da sowohl eingeführte Rüben als auch ausgeführte Schnitzel mengenmäßig genau erfaßt werden können, sind diese Bestimmungen als zuverlässig anzusehen. Mück fand, daß in Bauerwitz auf 100 Teile Rüben 0,14 Teile Mark im Diffusionsprozeß in Lösung gehen,

d. h. vom eingeführten Mark 2,45%. Rösner dagegen hat festgestellt, daß in Klettendorf keine Verluste von organischer Marksubstanz eingetreten sind und daß die Markasche sogar zugenommen hat. Die Erklärung für diese Zunahme liegt darin, daß aus dem Betriebswasser anorganische Salze, insbesondere Calciumverbindungen, sich an die organisch-sauren Markbestandteile angelagert haben.

Wenn diese Arbeiten auch noch keine restlose Klärung des gestellten Themas gebracht haben, so ist es doch außerordentlich wertvoll, aus den Arbeiten entnehmen zu können, daß in zwei nicht allzu weit voneinander entfernt liegenden Fabriken Markgehalte von 4,3 bzw. 5,6% festgestellt worden sind, d. h. also, daß die eine Fabrik etwa 30% Mark mehr in den Rüben einführt und daher auch entsprechend mehr abgepreßte bzw. getrocknete Schnitzel abgeben kann als die andere.

Aussprache: Gundermann wies darauf hin, daß es für die Hersteller von Schnitzelpressen, welche deren Leistung meist nur auf Rübenverarbeitung bezogen angeben, wesentlich ist, zu wissen, mit welchem Markgehalt und damit, mit welcher Ausbeute an Preßlingen gerechnet werden muß.

Prof. Dr. O. Spengler, Berlin: „Einfluß der Farbe und Viskosität der Säfte auf die Güte des erzeugten Zuckers.“ Obwohl ein Zusammenhang zwischen der Farbe des eingedickten Saftes und der Farbe der daraus gewonnenen Kristalle selbstverständlich erscheinen mag, haben doch Beobachtungen aus der Praxis Zweifel an dieser Anschauung aufkommen lassen und eine Klärung aller damit zusammenhängenden Fragen wünschenswert gemacht. Jeder Kristall ist ein Gittersystem; es ist daher durchaus vorstellbar, daß sich beim Aufbau dieses räumlichen Gitters in die Zwischenräume färbende Nichtzuckerstoffe einlagern. Die Richtigkeit dieser Auffassung hat Votr. in zahlreichen Untersuchungen mit dem binokularen Mikroskop bestätigt gefunden. Einen weiteren augenfälligen Beweis ergibt folgender Versuch:

Erwärmt man Zuckerkristalle von Farbtype 3 1 h auf 130–140°, so tritt eine starke Verfärbung ein. Da Zucker erst bei 172° karamellisiert, muß die schon bei 130° eintretende Farbzunahme durch die eingeschlossenen Nichtzuckerstoffe hervorgerufen werden. Votr. hat ferner Kristalle mit dem Rasiernmesser zerteilt und im Inneren Feuchtigkeit nachweisen können. Enthalten aber die Kristalle Einschlüsse von Mutterlauge von wechselnder Farbe, so muß sich dieselbe auch auf die Färbung der Kristalle auswirken. Wenn andererseits eine Fabrik aus Dicksaft von z. B. 14° Stammer helleren Zucker herstellt als eine andere Fabrik aus Dicksaft von 7° Stammer, so ist die Ursache hierfür — richtige Behandlung des fertigen Rohzuckers vorausgesetzt — in erster Linie in der verschiedenen Ausbildung der Kristalle zu suchen. In zusammengewachsenen Kristallen, sogenannten Viellingen, befinden sich große Hohl-

<sup>1)</sup> Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 60, 931 [1910].

<sup>2)</sup> Zbl. Zuckerind. 44, 512 [1936].