

402. P. Jannasch: Ueber quantitative Metalltrennungen in ammoniakalischer und saurer Lösung durch Hydroxylamin und durch Hydrazin.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. October.)

I. P. Jannasch und G. Devin: Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. Trennung von Quecksilber und Kupfer.

Zur Ausführung dieser Trennungen nahmen wir Quecksilberchlorid und Kupfersulfat. 0.2—0.4 g von jedem Salz wurden in 50 ccm Wasser gelöst unter nachträglicher Zugabe von 1 g Weinsäure. Nachdem letztere gelöst ist, fügt man 25 ccm concentrirtes Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen Hydroxylaminchlorhydratlösung hinzu. Die Flüssigkeit ändert zunächst ihre Farbe, indem die ursprünglich grüne Lösung farblos wird. Dann stellt man die Mischung bedeckt auf einen Asbestteller und erwärmt unter häufigem Umrühren 15 Minuten lang über freier Flamme. Hierbei wird das Quecksilber metallisch abgeschieden. Man lässt jetzt die Flüssigkeit erkalten und einige Stunden absetzen, damit die fein vertheilten Quecksilberkügelchen sich zusammenlagern können und sich nachher leichter abfiltriren lassen. Nunmehr sammelt man den Niederschlag von metallischem Quecksilber auf einem quantitativen Filter¹⁾, wäscht es mit warmem Wasser aus und giebt das Filter nebst Niederschlag in eine kleine Porzellanschale. Man übergiesst alsdann mit stärkster rauchender Salpetersäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Eindampfen mit der Salpetersäure wird zum Zweck möglicher Zerstörung der organischen Substanz zwei- bis drei-mal wiederholt und schliesslich der Rückstand mit einigen ccm concentrirter Salzsäure aufgenommen. Löst er sich nicht völlig klar, so giebt man etwas chloresaures Kalium hinzu, welches ein klares Auflösen sehr beschleunigt. Diese Lösung wird in ein geräumiges Becherglas filtrirt, mit Wasser auf 250—300 ccm verdünnt und bei 70—80° mit Schwefelwasserstoffgas bis zum schnellen Absetzen des Niederschlags behandelt, um schliesslich das erhaltene Sulfid in bekannter Art zu bestimmen (cfr. Prakt. Leitf. d. Gewichts-Analyse von P. Jannasch, Leipzig bei Veit & Co. S. 116).

Die alles Kupfer enthaltende Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, setzt

¹⁾ Bei vorschriftsmässiger Fällung und gutem Filter läuft der Quecksilberniederschlag niemals trübe durch. Bei mangelhafter Qualität des Fliesspapiers bediene man sich eines kleinen Doppelfilters resp. eines einfachen Filters mit unterlegter Spitze.

darauf etwas Bromwasser hinzu und säuert mit Salzsäure an. Als dann fällt man das Kupfer am besten durch Rhodankalium und wägt zum Schluss als Kupferoxyd, in welches sich gerade Kupferrhodanür sehr leicht und vollständig überführen lässt (cfr. a. a. O. S. 33).

Analyse. 0.2920 g HgCl_2 und $0.2472 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} = 0.5392 \text{ g angew. Substanz}$ gaben: $0.2497 \text{ g HgS} = 0.2152 \text{ g Hg} = 39.91 \text{ pCt.}$ (Theorie = 39.98 pCt.) und $0.0790 \text{ g CuO} = 14.65 \text{ pCt.}$ (Theorie = 14.58 pCt.)¹⁾.

2. Trennung von Quecksilber und Wismuth.

Die zur Trennung benutzten Mischungen von Sublimat und Wismutboxyd wurden in 3 ccm Salzsäure, 1 g Weinsäure und 100 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 25 ccm concentrirtes Ammoniak und 20 ccm 10-procentige salzsaure Hydroxylaminlösung. Die Mischung wird wiederum im bedeckten Becherglase 15 Minuten über freier Flamme unter häufigem Umrühren erwärmt. Man lässt erkalten, 3—6 Stunden absitzen, filtrirt das metallisch abgeschiedene Quecksilber ab und behandelt es wie a. a. O. beschrieben.

Die abfiltrirte Wismutblösung wird nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks oder auch direct mit Salzsäure angesäuert, wobei leicht Spuren von basischem Wismuthsalz ausfallen, die sich jedoch bei weiterem Zusatz der Salzsäure wieder lösen. Als dann fällt man heiss mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt sofort ab und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Jetzt spült man die Hauptmenge des Niederschlages in ein Becherglas, befreit das Filter von den anhaftenden Resten mit verdünntem, warmem Königswasser und kocht nunmehr am Ende allen Niederschlag von Wismuthsulfid unter besonderem Zusatz von Bromwasser und Wasserstoffsuperoxyd, was von überaus günstigem Einfluss auf die glatte Lösung des Wismuths ist. Nach dem Abfiltriren des zurückgebliebenen Schwefels, Auswaschen des Filters mit heisser Salzsäure (1:4) und schliesslich kochendem Wasser, fällt man das Wismuth als Hyperoxydhydrat und wägt im Platintiegel (a. a. O. S. 92 u. 158).

Analyse. $0.2722 \text{ g H}_2\text{Cl}_2 + 0.2000 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.5622 \text{ g angew. Substanz}$ gaben: $0.2324 \text{ g HgS} = 0.2003 \text{ g Hg} = 35.63 \text{ pCt.}$ (Theorie 35.75 pCt.) und $0.2890 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 51.40 \text{ pCt.}$ (Theorie = 51.58 pCt.).

3. Trennung von Quecksilber und Blei.

Die betreffenden Metallsalze wurden in 50 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und darnach mit 2 g Weinsäure versetzt. Wenn die Weinsäure gelöst ist, fügt man 20 ccm concentrirtes

¹⁾ Ich gebe in diesen Mittheilungen der Hauptresultate meist nur eine Analyse an: weitere Analysen und besondere Einzelheiten der Methode können in den bereits bei Hörning (Heidelberg) erschienenen Inauguraldissertationen meiner Schüler nachgesehen werden.

Ammoniak und 20 ccm 10-procentige Hydroxylaminchlorhydratlösung hinzu, worauf die Fällung und Bestimmung des Quecksilbers wie früher erfolgt.

Die ammoniakalisch weinsaure Bleilösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und das Blei mit Schwefelwasserstoff daraus abgeschieden. Den Niederschlag behandelt man behufs Wiederlösung in bekannter Weise weiter und bewerkstelligt die endgültige Fällung des Bleis entweder als Hyperoxydhydrat oder als Sulfat (cfr. hierüber a. a. O. S. 73, 88, 89 und 158).

Analyse. $0.3754 \text{ g HgCl}_2 + 0.6080 \text{ g Pb(NO}_3)_2 = 0.9834 \text{ g angew. Substanz}$ gaben: $0.3210 \text{ g HgS} = 0.2767 \text{ g Hg} = 29.15 \text{ pCt.}$ (Theorie 29.20 pCt.) und $0.5550 \text{ g PbSO}_4 = 0.3793 \text{ g Pb} = 38.57 \text{ pCt.}$ (Theorie 38.64 pCt.).

4. Trennung von Quecksilber und Cadmium.

Die angewandten Salze wurden in 50 ccm Wasser unter Hinzufügung von 2 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und bei Gegenwart von 1 g Weinsäure mit 25 ccm concentrirtem Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen Hydroxylaminchlorhydratlösung in der Wärme gefällt u. s. f.

Das Filtrat, welches das Cadmium enthält, wird zunächst erhitzt, um das Ammoniak möglichst zu verjagen, darauf mit Salzsäure angesäuert und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Nach Wiederaufnahme des gesammelten, rein gelben Cadmiumsulfides in kochendem, verdünntem Königswasser erfolgt dessen Abscheidung als Carbonat etc. nach S. 71 (a. a. O.).

Analyse. $0.3396 \text{ g HgCl}_2 + 0.2920 \text{ g } 3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} = 0.6316 \text{ g angew. Substanz}$ gaben: $0.2880 \text{ g HgS} = 0.2482 \text{ g Hg} = 39.36 \text{ pCt.}$ (Theorie = 39.70 pCt.) und $0.1445 \text{ CdO} = 22.88 \text{ pCt.}$ (Theorie = 23.11 pCt.).

5. Trennung von Quecksilber und Arsen.

Damit die zur Verwendung kommende arsenige Säure sich leichter auflöse, wurde sie vorher fein zerrieben, dann mit dem Quecksilberchlorid zusammen in ein Becherglas gegeben, mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure und 25 ccm Wasser übergossen und über freie Flamme auf einem Asbesteller langsam erhitzt. Nach vollendeter Operation fügt man 50 ccm Wasser nebst 2 g Weinsäure hinzu und fällt endlich das Quecksilber mit 30 ccm concentrirtem Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen salzsauren Hydroxylaminlösung. Beträgt das Filtrat-Volumen nicht über 150 ccm, so kann man jetzt direct in der ammoniakalisch weinsauren Arsenlösung die Fällung des Arsens durch Magnesiumchlorid vornehmen. Andernfalls hat man zunächst mit Salpetersäure anzusäuern, entsprechend zu concentriren etc. (cf. a. a. O. S. 64 und 67).

Analyse. $0.4218 \text{ g HgCl}_2 + 0.2676 \text{ g As}_2\text{O}_3 = 0.6894 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.3610 \text{ g HgS} = 0.3112 \text{ g Hg} = 45.14 \text{ pCt. (Theorie} = 45.20 \text{ pCt.)}$
und $0.4187 \text{ Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.2674 \text{ g As}_2\text{O}_3 = 38.78 \text{ pCt. (Theorie} = 38.82 \text{ pCt.)}$.

6. Trennung von Quecksilber und Antimon.

Quecksilberchlorid und metallisches Antimon wurden in einem Becherglase unter Bedeckung durch 5 ccm Königswasser gelöst. Dann giebt man 2 g Weinsäure und 50 ccm Wasser hinzu, schliesslich 30 ccm concentrirtes Ammoniak und 20 ccm 10-procentige salzsaure Hydroxylaminlösung u. s. f. Das Filtrat von der Quecksilberfällung wird mit Salzsäure angesäuert und heiss mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Die endgültige Wägung des Antimons erfolgte entweder als SbO_2 oder Sb_2S_3 (a. a. O. S. 145).

Analyse. $0.1622 \text{ g HgCl}_2 + 0.3506 \text{ g Sb} = 0.5128 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.1390 \text{ g HgS} = 0.1198 \text{ g Hg} = 23.37 \text{ pCt. (Theorie} = 23.35 \text{ pCt.)}$
und $0.4904 \text{ g Sb}_2\text{S}_3 = 0.4436 \text{ g SbO}_2 = 86.50 \text{ pCt. (Theorie} = 86.64 \text{ pCt.)}$.

7. Trennung von Quecksilber und Zinn.

Wir lösten Sublimat und Pinksalz in 5 ccm concentrirter Salzsäure und 25 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen und Bedeckung des gewählten Becherglases. Alsdann fügt man 3 g Weinsäure, 30 ccm Ammoniak und 20 ccm einer 10-procentigen salzsauren Hydroxylaminlösung hinzu, worauf die Isolirung des Quecksilbers genau wie vordem erfolgt.

Die filtrirte ammoniakalische weinsaure Zinnlösung wird alsdann mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak wieder ammoniakalisch gemacht, wobei ein Theil des Zinns als Zinnhydroxyd ausfällt. Man fügt nun reines Schwefelammonium hinzu, wodurch der Niederschlag wieder in Lösung geht und fällt hieraus das Zinn durch Ansäuern mit Salzsäure als bräunlich gefärbtes Schwefelzinn. Die weitere Verarbeitung dieses Niederschlages cf. a. a. O. S. 163 und 174.

Analyse. $0.3700 \text{ g HgCl}_2 + 0.3308 \text{ g SnCl}_4 \cdot (\text{NH}_4\text{Cl})_2 = 0.7008 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.3160 \text{ g HgS} = 0.2724 \text{ g Hg} = 38.75 \text{ pCt. (Theorie} = 38.99 \text{ pCt.)}$ und $0.1448 \text{ g SnO}_2 = 20.66 \text{ pCt. (Theorie} = 19.27 \text{ pCt.)}$.

Da die Resultate der Zinnbestimmungen gleichmässig zu hoch (im Mittel 1.25 pCt.) ausfielen, wurden in dem vorliegenden Pinksalz directe Zinkbestimmungen gemacht, welche im Mittel 43.90 pCt. SnO_2 lieferten, während die Formel nur 40.84 pCt. SnO_2 enthält. Auf dieses Resultat zurückbezogen, stimmten nun unsere sämmtlichen Analysen in der zufriedenstellendsten Weise, so die hier mitgetheilte auf 0.05 pCt. zu viel. (Berechnung = 20.71 pCt. statt wie oben 19.27 pCt.)

Die von uns im Vorangehenden mitgetheilten Quecksilbertrennungen gehören jetzt zu den besten, welche wir besitzen; sie sind nicht nur höchst einfach in ihrer Ausführung, sondern auch sicher

und sehr genau. Ihr praktischer Werth dürfte sich noch erhöhen, wenn man das vorliegende, in Lösung verbleibende Metall direct elektrolytisch bestimmt. Mit der Erledigung dieser Aufgabe ist gegenwärtig Hr. H. Dürselen beschäftigt.

II. P. Jannasch und F. Alffers: Die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram, sowie von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Die grosse Genauigkeit, Leichtigkeit und Annehmlichkeit der Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Schwefelwasserstoff-Gruppe veranlasste uns ferner zur Ausdehnung der Hydroxylaminmethode auf einige seltenere Elemente, wie Molybdän und Wolfram, und weiterhin auf die Metalle der Schwefelammoniumgruppe. Ganz abgesehen von der rein wissenschaftlichen Seite der Untersuchung, haben sichere Quecksilbertrennungen auch an letzterer Stelle ihren unleugbaren Allgemeinwerth, da die Genauigkeit der Schwefelwasserstofffällung in beliebig sauren Lösungen nur allzu häufig Schwierigkeiten begegnet¹⁾. Einen weiteren Vortheil gewährt ausserdem die neue Methode dadurch, dass es mit ihrer Hülfe möglich ist, gleichzeitige Schwefelsäurebestimmungen in derselben Substanzmenge, sogar bei Gegenwart von Nitraten, vorzunehmen (cf. die folgende Abhandlung III).

1. Trennung von Quecksilber und Molybdän.

In einer Porzellanschale wurden ca. je 0.3 g Quecksilberchlorid und molybdänsaures Ammonium mit 40—50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Der Lösung fügte man 3—4 g Weinsäure oder Citronensäure hinzu, erwärmte auf 70° und fällte das Quecksilber durch 3 g Hydroxylamin in 30—40 ccm Ammoniaklösung. Die Filtration des Niederschlages geschah nach 2-stündigem Stehenlassen der Fällung.

Das alles Molybdän enthaltende Filtrat wurde mit 60 ccm Schwefelammonium gemischt, auf offener Flamme erhitzt und durch reichlichen Zusatz von starker Salzsäure Molybdäntrisulfid gefällt. Der Niederschlag ist $\frac{1}{2}$ Stunde im Kochen zu erhalten, worauf man ihn sammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, auswäscht, trocknet und im Sauerstoffstrom glüht. Jedes Glühen vor dem Gebläse ist zu vermeiden, da hierbei durch Schmelzen und Sublimation des gebildeten Trioxydes Verluste eintreten. Auch Sorge man dafür, das Filter, möglichst von Niederschlag befreit, für sich zu veraschen.

Analyse. $0.3427 \text{ g HgCl}_2 + 0.2685 \text{ g (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} = 0.6112 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2925 \text{ g HgS} = 0.2521 \text{ g Hg} = 41.24 \text{ pCt. (Theorie} = 41.37 \text{ pCt.) und } 0.2186 \text{ g MoO}_3 = 35.77 \text{ pCt. (Theorie} = 35.81 \text{ pCt.)}$

¹⁾ cf. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **12**, 136.

2. Trennung von Quecksilber und Wolfram.

Zur Verwendung gelangten Quecksilberchlorid und Wolframsäureanhydrid, WoO_3 , oder wolframsaures Natrium, $\text{WoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

In dem gegebenen Salzgemenge wurde mit 40—50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure das Quecksilberchlorid gelöst, und wenn wolframsaures Natrium vorlag, dieses ebenfalls vollkommen. Bei Benutzung des Anhydrids ging letzteres aber nicht in Lösung, weshalb man jetzt überschüssiges Ammoniak, welches einige Tropfen Natronlauge enthält, nachträglich zufügen muss, worauf durch 5 g Weinsäure oder Citronensäure das hierbei ausgefällte Quecksilberpräcipitat wieder in Lösung zu bringen ist. Das Quecksilber wird nun mit 3—5 g Hydroxylamin (stark ammoniakalische Lösung) in der Wärme gefällt und als Schwefelquecksilber bestimmt.

Da wir bei der Isolirung des Wolframs aus dem Filtrat nach den bislang üblichen Methoden nur annähernd genaue Werthe erzielen konnten, wollen wir uns hier auf die Angabe der erhaltenen Quecksilberwerthe beschränken und später über ein verbessertes Verfahren der Bestimmung des Wolframs unter vorliegenden Bedingungen berichten.

Analysen. I. $0.3446 \text{ g HgCl}_2 + 0.0994 \text{ g WoO}_3 = 0.4440 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2941 \text{ g HgS} = 0.2535 \text{ g Hg} = 57.09 \text{ pCt. (Theorie} = 57.27 \text{ pCt.)}$.

II. $0.2914 \text{ g HgCl}_2 + 0.2998 \text{ g WoO}_3 = 0.5912 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2480 \text{ g HgS} = 0.2137 \text{ g Hg} = 36.15 \text{ pCt. (Theorie} = 36.37 \text{ pCt.)}$.

3. Trennung von Quecksilber und Aluminium.

Zur Verwendung kamen Quecksilberchlorid und Ammoniumalaun. 0.4 g Quecksilberchlorid und 0.3 g des Alauns wurden in 50 ccm Wasser, dem etwa 1 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt war, gelöst. Zu der Lösung fügten wir 3 g reine Oxalsäure in Substanz hinzu und erwärmten jetzt die Flüssigkeit auf 70—80°. Währenddem bereitet man eine Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin in 40 ccm Ammoniak und lässt dieselbe unter Umrühren in die heisse Metallsalzlösung fließen. Das so vollständig ausgefällte Quecksilber wird nach 1—2-stündigem Absitzenlassen filtrirt und wie in I. angegeben weiter verarbeitet.

Bei Benutzung absolut reiner Salze und Reagentien kann man im gegebenen Versuche das alles Aluminium enthaltende Filtrat direct concentriren, weiterhin in einem geräumigen Porzellantiegel zur Trockne bringen, zunächst im Luftbade allmählich höher erhitzen, später glühen, zum Schluss vor dem Gebläse, und direct als Thonerde wägen.

Andernfalls wird nach der Zerstörung der Oxalsäure durch gelindes Glühen, resp. Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure der

verbleibende Rückstand neuerdings in Wasser und Salzsäure aufgenommen und aus dieser Lösung die Thonerde in bekannter Weise durch Ammoniak gefällt (a. a. O. S. 206).

Analyse. $0.3495 \text{ g HgCl}_2 + 0.2898 \text{ g Al(NH}_4\text{)(SO}_4\text{)}_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O} = 0.6393 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2986 \text{ g HgS} = 0.2574 \text{ g Hg} = 40.26 \text{ pCt. (Theorie} = 40.34 \text{ pCt.) und } 0.0325 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 5.08 \text{ pCt. (Theorie} = 5.10 \text{ pCt.)}$.

4. Trennung von Quecksilber und Chrom.

Etwa 0.3 g Quecksilberchlorid und 0.3 g saures chromsaures Kalium wurden in einer tiefen Porzellanschale mit 40–50 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung auf 70–80° erwärmt, 3 g Oxalsäure in Substanz zugegeben und das Quecksilber heiss durch 5 g Hydroxylamin, welches in 40 ccm Ammoniak gelöst war, gefällt. Hierbei färbte sich die ursprünglich hellgelbe Chromlösung dunkelroth. Nach 40–50 Minuten wurde das Quecksilber gesammelt, wie bekannt weiter behandelt und als Schwefelquecksilber bestimmt.

Das chromhaltige Filtrat wurde in einem gewogenen geräumigen Tiegel zur Trockne verdampft und alles restirende Ammoniumsalz durch vorsichtiges Erwärmen und gelindes Glühen beseitigt. Den Rückstand laugt man mit warmer, verdünnter Salzsäure aus und filtrirt von unlöslichem Chromoxyd ab, worauf mit kochendem Wasser ausgewaschen und das noch im Filtrat vorhandene Chrom nach S. 25 (a. a. O.) gefällt wird. Dieses gefällte Chromhydroxyd wurde auf dasselbe Filter gebracht, welches die Hauptmenge des beim obigen Behandeln mit verdünnter Salzsäure verbliebenen Chromoxydes enthielt, gut ausgewaschen, getrocknet und in demselben Tiegel, welcher zum Eintrocknen des ursprünglichen Filtrates benutzt worden war, bis zur Gewichtsconstanz an der Luft geglüht.

Analyse. $0.2411 \text{ g HgCl}_2 + 0.2634 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.5045 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2055 \text{ g HgS} = 0.1771 \text{ g Hg} = 35.10 \text{ pCt. (Theorie} = 35.26 \text{ pCt.) und } 0.1339 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 = 26.94 \text{ pCt. (Theorie} = 26.98 \text{ pCt.)}$.

Obige Trennung wurde von uns auch bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure (4–5 g für 0.5 g angew. Subst.) ausgeführt, allein die Wiederentfernung resp. Zerstörung dieser Säuren ist viel umständlicher, als bei der leicht zersetzlichen Oxalsäure.

5. Trennung von Quecksilber und Mangan.

In einer Porzellanschale wurden etwa 0.4 g Manganchlorür, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, etwa 0.3 g Quecksilberchlorid und 4 g Oxalsäure mit 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Der Lösung kann man überschüssiges Ammoniak zusetzen, wodurch eine Dunkel-färbung der Flüssigkeit entsteht, und nun fällen; oder man reducirt durch einen directen überschüssigen Zusatz der ammoniakalischen

Hydroxylaminlösung zu der noch sauren Flüssigkeit. Hierbei verändert sich auch die durch Ammoniak entstandene dunkle Farbe der Lösung, sodass sie wieder hell und durchsichtig erscheint.

Das wasserklare Filtrat, worin alles Mangan gelöst war, wurde in einem geräumigen Becherglase mit einem sehr grossen Ueberschusse von Ammoniak, etwa das gleiche Volumen des Filtrates, und mit 60–70 ccm 3-procentigem Wasserstoffsuperoxyd gemischt und auf der Asbestplatte erwärmt. In der Kälte zeigt sich keine Reaction, auch in der Wärme nicht sogleich. Nur selten fällt durch den Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds zu dem erwärmten ammoniakalischen Filtrate das Mangan sofort aus, doch Regel ist dieses nicht. Durchschnittlich tritt eine sogenannte Zeitreaction ein. Die Mischung bleibt dann zunächst klar, unter leichter Gasentwicklung. Nachdem im gegebenen Falle 10–15 Minuten erwärmt worden war, trat eine stürmische Reaction ein unter sehr starker Gasentwicklung und alles Mangan schied sich ganz plötzlich als flockiger Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat ab. Wegen der starken Gasentwicklung nehme man ein hinreichend grosses Becherglas, um Verluste zu vermeiden. Während des Erwärmens wurde das sich verflüchtigende Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd beständig durch neues Reagens ersetzt. Hat man hinreichend Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zugegeben, so setzt sich der Niederschlag durch Kochen sehr gut zu Boden. Sind jedoch diese beiden Reagentien nicht genügend vorhanden, oder man unterlässt den Ersatz des Verlustes, so löst sich ein Theil des Niederschlages in der Flüssigkeit mit dunkelbrauner Farbe wieder auf. Man muss dann von Neuem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd unter beständigem Erwärmen zusetzen, bis alles Mangan gefällt und die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Der Niederschlag wurde sofort gesammelt, zuerst mit heissem, ammoniakalischem Wasser, dann nur mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Manganoxydhydrol gewogen.

Ein ganz analoges Verhalten zeigte das Mangan in einer ammoniakalischen Citronensäure resp. Weinsäure-Lösung. Bedingung war jedoch ein sehr grosser Ueberschuss von Ammoniak und ein reichlicher Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Verfährt man aber in dieser Weise, so fällt das Mangan ebenfalls quantitativ aus.

Analyse. $0.2152 \text{ g HgCl}_2 + 0.8718 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} = 1.0870 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.1824 \text{ g HgS} = 0.1572 \text{ g Hg} = 14.46 \text{ pCt. (Theorie} = 14.61 \text{ pCt.) und } 0.3358 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 = 30.89 \text{ pCt. (Theorie} = 30.91 \text{ pCt.)}$

6. Trennung von Quecksilber und Kobalt.

Etwa 0.4 g Quecksilberchlorid und 0.4 g Kobaltammoniumsulfat wurden zusammen mit 5 g Weinsäure durch 50 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, in Lösung gebracht. Die

Lösung wurde erwärmt, das Quecksilber mit 4 g Hydroxylamin und 40 ccm Ammoniak gefällt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde gesammelt und als Schwefelquecksilber bestimmt. Lässt man länger als die angegebene Zeit absetzen, so können Kobaltspuren mitgerissen werden. Die hellrothe Farbe der ursprünglichen Lösung wurde dunkelbraun.

In dem dunkelbraunen Kobaltfiltrate wurde das Kobalt in der Wärme durch 20–30 ccm Schwefelammonium gefällt und der erhaltene Niederschlag von schwarzem Kobaltsulfid wie üblich weiter verarbeitet (Wiedерlösung des Kobalts in kochendem, verdünntem Königswasser 1:2 u. s. f. cf. a. a. O. S. 61, 63, 75 u. 78).

Analyse. $0.2920 \text{ g HgCl}_2 + 0.5010 \text{ g Co(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.7930 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.2490 \text{ g HgS} = 0.2146 \text{ g Hg} = 27.06 \text{ pCt. (Theorie} = 27.16 \text{ pCt.) und } 0.0745 \text{ g Co} = 9.39 \text{ pCt. (Theorie} = 9.41 \text{ pCt.)}$

7. Trennung von Quecksilber und Nickel.

Diese Trennung verläuft in ihren Einzelheiten genau so, wie die Trennung von Quecksilber und Kobalt. Etwa 0.4 g Quecksilberchlorid und 0.4 g Nickelammoniumsulfat wurden mit 5 g Weinsäure oder Citronensäure in 40 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wurde das Quecksilber durch 4 g Hydroxylamin und 40 ccm Ammoniak in der Wärme gefällt, nach einer Stunde das Quecksilber gesammelt u. s. w.

Das dunkelblaue, alles Nickel enthaltende Filtrat wurde durch Zusatz von 20–30 ccm Schwefelammonium und genügend langes Digeriren vollständig gefällt, der abfiltrirte Niederschlag in Königswasser gelöst, der Rückstand nach dem Eindampfen mit Salzsäure aufgenommen, im Filtrate das Nickel durch chemisch reines, jedesmal frisch gelöstes Natron gefällt und als metallisches Nickel bestimmt (cf. a. a. O. S. 36).

Analyse. $0.3656 \text{ g HgCl}_2 + 0.6712 \text{ g Ni(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.0368 \text{ g angew. Subst. gaben: } 0.3136 \text{ g HgS} = 0.2703 \text{ g Hg} = 26.07 \text{ pCt. (Theorie} = 26.02 \text{ pCt.) und } 0.0998 \text{ g Ni} = 9.63 \text{ pCt. (Theorie} = 9.64 \text{ pCt.)}$

8. Trennung von Quecksilber und Uran.

Etwa gleiche Mengen von Sublinat und Urannitrat wurden in 50 ccm Wasser und etwas Salzsäure gelöst und 3 g Oxalsäure in Substanz zugegeben. Das Quecksilber wurde sodann durch ammoniakalisches Hydroxylamin warm gefällt, die Flüssigkeit bedeckt auf dem Wasserbade stehen gelassen und nach $\frac{1}{2}$ Stunde filtrirt.

Das Filtrat, welches alles Uran enthielt, dampft man in einem gewogenen Tiegel ein, entfernt die Ammoniumsalze durch gelindes Erwärmen, glüht den Rückstand längere Zeit vor dem Gebläse an der Luft, wägt zunächst als Uranoxydoxydul und reducirt am Ende im Wasserstoffstrome zu Oxydul.

Enthält der Uranoxyd-Glührückstand noch andere nicht flüchtige Verbindungen eingeschlossen, so hat man ihn erst in Salzsäure zu lösen und darnach mit Ammon zu fällen.

Die Uran-Quecksilber-Trennung ist von uns auch bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure bewerkstelligt worden.

Analyse. $0.2076 \text{ g HgCl}_2 + 0.2775 \text{ g UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.4847 \text{ g angew. Substanz gaben: } 0.1771 \text{ g HgS} = 0.1526 \text{ g Hg} = 31.48 \text{ pCt. (Theorie} = 31.61) \text{ und } 0.1492 \text{ g UO}_2 \text{ (vorher } 0.1552 \text{ g U}_3\text{O}_8 \text{ gewogen)} = 30.78 \text{ pCt. (Theorie} = 30.84 \text{ pCt.)}$

Die Untersuchungen über Trennungen des Quecksilbers mittelst Hydroxylamins werden von uns fortgesetzt (siehe Schluss der I. Mitth.)

III. P. Jannasch und W. Heimann:

Trennungen der Selen- und Tellur-Säure von der Schwefelsäure und der Phosphorsäure.

1. Trennung von Selensäure und Schwefelsäure.

0.4144 g Selen wurden im Verein mit 0.6220 g Kaliumsulfat in einer Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure angefeuchtet und alsdann auf dem Wasserbade mehrmals mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und zur Trockne eingedampft. Der mit heissem Wasser aufgenommene Rückstand wurde in einen Erlenmeyer filtrirt, eine Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin hinzugefügt und auf den Kolben ein Steigrohr aufgesetzt, welches in eine mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllte Vorlage endete. Diese Vorrichtung diente in erster Reihe dazu, eine etwaige Verflüchtigung des Selen zu vermeiden, wie auch eine mögliche Reduction von Schwefelsäure zu erkennen. Indessen ist beides niemals beobachtet worden.

Durch anhaltendes Kochen schied sich das Selen vollkommen aus. Es wurde auf einem gewogenen Asbeströhrchen abfiltrirt und ergab 0.4115 g = 99.30 pCt. Selen bei einem mittleren Glührückstande des verwandten Selen von 0.75 pCt.

Nachdem das Filtrat der Vorsicht halber auf Selen, indess mit negativem Ergebniss geprüft worden war, wurde es unter Zusatz von 5 ccm concentrirter Salpetersäure stark aufgeköcht und eine kochende Chlorbaryumlösung so lange tropfenweise hinzugefügt, bis eben kein Baryumsulfat mehr ausfiel u s f. Das so erhaltene Baryumsulfat wog 0.8324 g = 45.94 pCt. SO_3 (Theorie für $\text{K}_2\text{SO}_4 = 45.92 \text{ pCt.}$).

2. Trennung von Selensäure und Phosphorsäure.

Ganz analog der Trennung von Selensäure und Schwefelsäure wurde diejenige von Selensäure und Phosphorsäure vorgenommen und letztere in dem Selenfiltrate als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

Analyse. 0.5600 g Selen und 0.2948 g primäres Kaliumphosphat gaben: 0.5553 g Se = 99.16 pCt. (cfr. Trennung 1) und 0.241 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ oder = 52.30 pCt. P_2O_5 (Theorie für $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 52.20 \text{ pCt.}$).

3. Trennung von Tellursäure und Schwefelsäure.

Diese Trennung wurde anfangs in ähnlicher Weise wie die obigen versucht. Als wir jedoch nach dreimaliger Oxydation mit concentrirter Salpetersäure den bis zur Trockne eingedampften Rückstand mit heissem Wasser aufnehmen wollten, löste sich derselbe nicht, wohl aber in starker Salzsäure. Nachdem die entsprechend verdünnte Flüssigkeit filtrirt worden war, setzten wir 20 g salzsaures Hydroxylamin zu und erhitzen. Allein selbst durch anhaltendes Kochen erfolgte keinerlei Einwirkung. Nunmehr machten wir die Flüssigkeit stark ammoniakalisch, worauf schon in der Kälte tellurige Säure in Form weisser Flocken ausfiel, welche durch anhaltendes Kochen vollständig in schwarzes Tellur übergingen.

Unter diesen Versuchsbedingungen war indess die Fällung des Tellurs keine absolut vollständige. Erst nach vielen Versuchen erzielten wir in der folgenden Verfahrungsweise wirklich sichere und gute Resultate.

Der letzte und erfolgreiche Versuch war folgender:

Darnach wurden Tellur und Kaliumsulfat in einer Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von 1 g Kochsalz eingetrocknet, die Salzurückstände noch zweimal unter Zusatz von gesättigtem, frischem Bromwasser weiter oxydirt und am Ende so lange verdampft, bis alles Brom verjagt war und eine farblose Lösung zurückblieb. Diese wurde filtrirt und mit 20 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Erst nach dem Zusatz von überschüssigem Ammoniak und andauerndem Kochen ($\frac{3}{4}$ —1 Stde.) trat eine völlige Fällung und Reduction des Tellurs ein.

Analyse. 0.2919 g angew., im Mittel 1.25 pCt. nicht flüchtige Beimengungen enthaltendes, käufliches Tellur und 0.4900 g Kaliumsulfat lieferten 0.2888 g Tellur = 98.93 pCt. und 0.6593 Baryumsulfat = 46.18 pCt. SO_3 (Theorie = 45.92 pCt.).

4. Trennung von Tellursäure und Phosphorsäure.

Hier wurden 0.3172 g Tellur (Verunreinigungen = 1.25 pCt.) und 0.4208 g primäres Kaliumphosphat angewendet und die Trennungen in analoger Weise wie bei 3. ausgeführt. Es resultirten 0.3128 g reducirtes Tellur = 98.61 pCt. und im Filtrat 0.3428 g Magnesiumpyrophosphat = 52.09 pCt. P_2O_5 , berechnet für primäres Kaliumphosphat = 52.20 pCt.

Zu bemerken ist noch, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen Selen und Tellur als Gemische von seleniger Säure und Selensäure, resp. telluriger Säure und Tellursäure in den Lösungen anzunehmen sind.

Die Untersuchungen über Trennungen der Selensäuren und Tellursäuren von weiteren anorganischen Säuren, wie Vanadinsäure, Wolframsäure u. s. w., desgleichen von wichtigen organischen Säuren werden fortgesetzt.

IV. P. Jannasch und M. Müller:
Quantitative Trennung von Selen und Tellur.

Nach zahlreichen Einzelfällungen des Selens und Tellurs in neutraler, salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung gelang es uns nunmehr, eine genaue quantitative Trennung beider Elemente in stark salzsaurer Lösung vermittels Hydroxylamins zu erreichen. Es wurde hierzu eine genau abgewogene Menge des käuflichen Tellurs (Beimengungen = 1.37 pCt.) in Salpetersäure gelöst und eingedampft, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen, von Verunreinigungen abfiltrirt und zum Filtrat eine abgewogene Menge reiner seleniger Säure gegeben. Die vereinigte Säurelösung kommt behufs Ausfällung in einen Erlenmeyer-Kolben. Zu beachten ist, dass die Lösung sowohl stark salzsauer als auch ziemlich concentrirt sein muss. Ist letzteres nicht der Fall, so kann sehr leicht etwas tellurige Säure mit dem Selen ausfallen. Das ganze Flüssigkeitsvolumen betrage nicht mehr als 70–100 ccm. Damit die Lösung gleichmässig concentrirt bleibt, wird sie zur Fällung des Selens kochend heiss mit festem salzsaurem Hydroxylamin (8–10 g) versetzt und längere Zeit (etwa 1 Stunde) am Rückflusskühler erhitzt. Das Kochen geschieht so lange, bis sich das reducirte Selen als schwarze Masse zu Boden des Gefässes gesetzt hat und die überstehende, schön gelb gefärbte Flüssigkeit vollständig klar erscheint. Jetzt kann im Glaswolle-Asbestrohr¹⁾ abfiltrirt werden. Der Niederschlag ist zur Entfernung aller tellurigen Säure gut auszuwaschen. Derselbe kann im Thermostaten bei 100–110° getrocknet und dann zur Wägung gebracht werden. Das Filtrat ist sehr schön gelb gefärbt und wird beim Auswaschen des Selnenniederschlages bald heller gefärbt, bis es bei genügender Verdünnung vollständig farblos erscheint. Dasselbe wird jetzt eingeeengt und der grösste Theil der Säure verjagt, jedoch muss so viel Salz-

¹⁾ Ueber die Herstellung von Asbeströhrchen cf. a. a. O. S. 11. Man verwendet nur so viel präparirten (mit Salzsäure ausgekochten etc.) Asbest, als eben nöthig ist, da die meisten Sorten immer wieder von Neuem kleinste Mengen von Magnesia und Kalk an heisse Salzsäure abgeben. Auch scheinen viele Asbestsorten durch anhaltendes Glühen etwas aufgeschlossen zu werden. Diesen schwierig zu vermeidenden Uebelständen war es allein zuzuschreiben, dass eine Reihe versuchsweiser Wägungen des metallisch abgeschiedenen Selens und Tellurs in Gooch'schen Tiegeln, besonders in den mit besonderen Einlagen versehenen, welche relativ sehr viel Asbest als Bettung verlangen, stets zu niedrige Resultate (3–6 pCt.) ergaben. Am zweckmässigsten erwies es sich uns, das mit präparirtem Asbest vorzüglichster Qualität gefüllte Röhrchen noch einmal für sich mit heisser, verdünnter Salzsäure (1:2) wiederholt und darnach mit kochendem Wasser erschöpfend zu behandeln, am Ende scharf bei 110° zu trocknen und nun erst endgültig zu wägen.

säure vorhanden sein, als zur Lösung der tellurigen Säure erforderlich ist. Beim Eindampfen darf sich die Lösung nicht etwa bräunen oder gar einen schwarzen Niederschlag bilden. Dies liesse auf eine unvollständige Ausfällung des Selen schliessen. Bei richtig durchgeführter Behandlung bleibt die Lösung der tellurigen Säure vollständig klar und färbt sich wieder, je länger man eindampft, sehr schön bernsteingelb. Diese Lösung, welche noch überschüssiges Hydroxylamin enthält, wird zunächst unter erneutem Zusatz von 1—2 g Hydroxylaminchlorhydrat im Erlenmeyer-Kolben erwärmt, hierauf vorsichtig mit concentrirtem Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht und nun erst der Rest des Hydroxylamins (6—8 g) hinzugefügt. Es darf nicht versäumt werden, wiederholt concentrirtes Ammoniak hinzuzugiessen, weil sonst eine vollständige Reduction der ausgefallenen tellurigen Säure zu Tellur nicht zu erzielen ist. Die Flüssigkeit wird wiederum im Erlenmeyer am senkrechten Kühler andauernd im Kochen erhalten. Bald scheidet sich das Tellur sehr schön flockig schwarz ab. Der Niederschlag lässt sich ebenfalls leicht abfiltriren und wird wegen seiner voluminösen Beschaffenheit am besten in einem Kohlensäurestrom unter Benutzung eines mit Seitentuben versehenen Luftschrankes getrocknet, in welchem ein weites Glasrohr ruht, worin sich das Asbestrohr befindet. Das Filtrat war farblos und erwies sich nach den damit angestellten empfindlichen Reactionen als vollständig frei von Tellur.

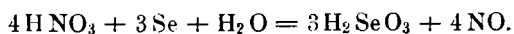
Analysen. Eine besondere Wasserbestimmung der vorliegenden selenigen Säure ergab = 0.41 pCt.

I. 0.5070 g SeO_2 + 0.5626 g Te (durchschnittl. für sich ermittelte Verunreinigung = 1.37 pCt.) = 1.0696 g angew. Substanz gaben: 0.3592 g Se = 99.54 pCt. SeO_2 (Theorie = 99.59 pCt.) und 0.5565 g Te = 98.91 pCt. (Theorie = 98.63).

II. 0.4760 g SeO_2 + 0.5094 g käuf. Te = 0.9854 g angew. Substanz gaben: 0.3369 g Se = 99.45 pCt. SeO_2 (Theorie = 99.59 pCt.) und 0.5031 g Te = 98.76 pCt. (Theorie = 98.63 pCt.).

Obigen Resultaten zu Folge kann die Trennung von Selen und Tellur mittels salzsauren Hydroxylamins als wirklich quantitativ verlaufend betrachtet werden.

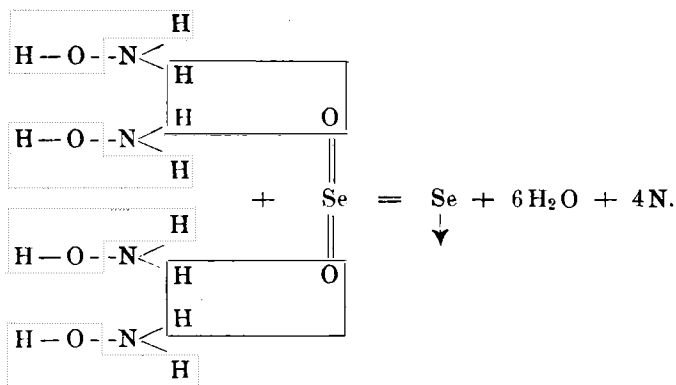
Im Nachstehenden sei noch kurz auf den eventuellen Verlauf der einzelnen Reactionen bei der Trennung hingewiesen. Die Auflösung von Selen in Salpetersäure dürfte nach folgender Gleichung stattfinden:



Analog bildet sich die tellurige Säure.

Die reducirende Wirkung des salzsauren Hydroxylamins wird darauf beruhen, dass sich von je zwei Molekülen Hydroxylamin je ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom mit einem Sauerstoffatom der selenigen resp. tellurigen Säure zu Wasser vereinigen. Das

zweite Wasserstoffatom bildet sodann mit der Hydroxylgruppe unter Freiwerden von Stickstoff gleichfalls ein Molekül Wasser. Nachstehende Gleichung mag den Reactionsvorgang veranschaulichen:



Demnach sind zur Reduction von einem Molekül seleniger Säure resp. telluriger Säure vier Moleküle Hydroxylamin nothwendig.

V. P. Jannasch: Ueber die Trennung des Tellurs und Selens von Metallen.

1. Trennung von Tellur und Palladium.

Hierzu liess sich einmal eine im Kohlensäurestrome vorgenommene Schmelze des Palladiums mit Tellur und dann abgewogene Mengen beider Elemente verwenden (von Hrn. Dr. Allfers). — Die Trennung erfolgte nach der von mir herrührenden Bromstrom-Methode (cf. die Einzelheiten a. a. O. S. 139).

Etwa 0.4 g der gepulverten Palladiumlegirung wurden in dem Destillirrohr des vorgeschriebenen Apparates gleichmässig vertheilt und der Einwirkung der Bromdämpfe zunächst in der Kälte ausgesetzt. Es bildeten sich braunrothe Verbindungen von Brompalladium und Bromtellur, wobei sich zugleich das Volumen der Substanz stark vergrösserte. Nun wurde im Kohlensäure-Brom-Strome zur Ueberdestillation des flüchtigen Bromtellurs gelinde erwärmt. Der grösste Theil desselben ging bereits hierbei direct in die Vorlagen über, welche 100 ccm verdünnte Salzsäure im Verhältniss von 25 ccm Salzsäure + 75 ccm Wasser enthielten, während sich ein Rest als gelbrothes Sublimat an die Glaswandungen ansetzte, jedoch ebenfalls bei etwas erhöhter Temperatur leicht flüchtig war. Nach 2 Stunden ging kein Tellur mehr über, und es zeigte sich allmählich im Destillirrohr ein dunkler, nicht weiter flüchtiger Anflug als Zeichen, dass die Trennung vollendet war. Zum Schlusse wurde die Erhitzung bis zur Rothgluth gesteigert, die letzten Spuren von Sublimat noch übergetrieben und endlich im Bromstrom eerkalten gelassen. Die Bromflasche wurde

jetzt ausgeschaltet und durch einen kräftigen Kohlensäurestrom das überschüssige Brom aus dem Apparate möglichst entfernt. Im Rohr hinterblieb alles Palladium als schwarzrothbrauner, körniger Rückstand. Dieser wurde in Königswasser gelöst, in einer Porzellanschale durch Eintrocknen Brom und Säuren verjagt, nochmals mit concentrirter Salzsäure verdampft, um alles Palladium in Palladiumchlorür überzuführen, der Trockenrückstand mit starker Salzsäure aufgenommen, die Lösung sehr verdünnt und filtrirt. Im Filtrate wurde das Palladium durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Wärme gefällt, der Niederschlag von PdS gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Filter, von der Hauptmenge des Niederschlages befreit, wurde im Rose'schen Tiegel verascht, der Niederschlag hinzugegeben, vorsichtig im Sauerstoffstrome geglüht und als Palladiumoxyd PdO_2 bestimmt. Das Oxyd wurde hierauf im Wasserstoffstrome zu reinem Palladium reducirt und als solches gewogen.

Die salzsaure Lösung des Tellurs wurde in einer flachen Porzellanschale zur Entfernung des Broms eingedampft, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure aufgenommen, schwach verdünnt und filtrirt. Im Filtrate erfolgte sodann die Bestimmung des Tellurs nach der in Mittheilung IV beschriebenen Methode.

Analysen. I. 0.3521 g einer durch Zusammenschmelzen (im Kohlensäurestrom) von reinem Palladium und Tellur gewonnenen Legirung beider Metalle lieferte: 0.0948 g Pd = 26.92 pCt. und 0.2567 g Te = 72.90 pCt. = 99.82 pCt. (Differenz = 0.0006 = 0.18 pCt.).

II. Genau abgewogene Mengen von Palladium und Tellurpulver (0.0828 g Pd + 0.1671 g Te = 0.2499 g Gesamtmenge) gaben: 0.0830 g Pd = 33.21 pCt. (Theorie = 33.13 pCt.) und 0.1663 g Te = 66.55 pCt. (Theorie = 66.86 pCt.).

2. Trennung von Selen und Baryum.

Die frühere Trennung von Baryum und Selen mittels Schwefelsäure und schwefliger Säure lässt sehr viel zu wünschen übrig. Nach letzter Methode ist es unbedingt nothwendig, die Fällung des Baryums vor derjenigen des Selens vorzunehmen. Hierbei ereignet es sich aber, dass mit dem Baryumsulfat auch selenigsaures bzw. selensaures Baryum ausfällt, was beträchtliche Schwankungen der Resultate verursacht. Bei der neuen Trennungsmethode dagegen, welche mir Hr. M. Müller zunächst für das Baryumselenit erfolgreich durchführte, fallen alle diese Ungenauigkeiten weg.

Darstellung von neutralem, selenigsaurem Baryum.

Zur Gewinnung obigen Salzes musste erst neutrales selenigsaures Kalium, $\text{K}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dargestellt werden. Dasselbe wurde aus der

syrupdicken Lösung der genommenen theoretischen Mengen von Bikaliumcarbonat und seleniger Säure in sehr zerfliesslichen Tafeln auskrystallisirt erhalten. Diese Krystalle sind, weil in Weingeist unlöslich, sehr leicht zu reinigen. Hierzu wurden dieselben sehr oft mit Weingeist ausgewaschen, wobei etwa vorhandenes überschüssiges Kaliumcarbonat in Lösung ging. Die Krystalle wurden sodann gewogen, gelöst, und die Lösung mit einer berechneten Menge von Chlorbaryum ausgefällt. Das dadurch gebildete unlösliche Baryumselenit setzte sich sehr rasch ab; es wurde sehr oft mit Wasser decantirt und ausgewaschen, bis man annehmen durfte, dass alles mitentstandene Chlorkalium entfernt sei. Der Niederschlag wurde sodann auf dem Wasserbade vollständig getrocknet, pulverisirt und gut verschlossen aufbewahrt. Das so gewonnene Salz ist sehr leicht in Säuren löslich.

Von dem neutralen, selenigsauren Baryum wurde eine bestimmte Menge abgewogen und in Salzsäure gelöst. Die etwa auf 80 ccm verdünnte Lösung wurde kochend heiss mit überschüssigem Hydroxylamin versetzt, worauf sich das Selen sehr schön roth ausschied, sich aber bei fortgesetztem Kochen bald als schwarze Masse zu Boden des Erlenmeyer's setzte (siehe Mittheilung IV). Die überstehende Flüssigkeit war vollständig farblos und klar. Das Selen konnte nun im Asbestrohr gesammelt und gewogen werden. Das Filtrat wurde auf etwa 150 ccm eingeeengt, mit etwas Salzsäure versetzt und dann in bekannter Weise die Baryumfällung mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen (a. a. O S. 2).

Analysen. Wasserbestimmung in dem vorliegenden Salz. — 0.9860 g BaSeO_3 verloren beim Trocknen auf 100—150°: 0.0034 g = 0.34 pCt.

I. 0.6796 g BaSeO_3 gaben: 0.2016 g Se = 41.67 pCt. SeO_2 (Theorie = 41.90 pCt.; berechnet auf 99.66 pCt. BaSeO_3) und 0.5927 g BaSO_4 = 57.27 pCt. BaO (Theorie = 57.75 pCt.).

II. 0.5380 g BaSeO_3 gaben: 0.1595 g Se = 41.66 pCt. SeO_2 (Theorie = 41.90 pCt.) und 0.4700 g BaSO_4 = 57.36 pCt. BaO (Theorie = 57.75 pCt.).

Die Trennungen des Selen und Tellurs auf der Grundlage der Bromstrom-Destillation werden fortgesetzt, sowie andererseits derartige Trennungen auf nassem Wege nach der im Vorhergehenden genau beschriebenen Hydroxylaminmethode. Wie mich bereits eine grosse Anzahl von Versuchen lehrte, ist die Anwendung des Fällungsverfahrens für die Metalltrennungen ein beschränktes, da das Hydroxylamin diese (auch in weinsaurer oder citronensaurer Lösung) zum Theil mitfällt. Für alle solche Fälle gelang es mir aber, ein neues Verfahren auf trockenem Wege aufzufinden, welches darin besteht, dass man das betreffende Selenid in einem kleinen Mengen von Schwefligsäureanhydrid enthaltenden Kohlensäureströme schwach glüht, wobei das reducirte Selen mit Leichtigkeit überdestillirt. Näheres über letztere Methode hoffe ich baldigst berichten zu können.

VI. P. Jannasch und M. Müller: Ueber die quantitative Bestimmung von Selen und Tellur mittels schwefelsauren Hydrazins.

Die günstigen Resultate, die wir bei den Trennungen von Selen und Tellur mittels salzsauren Hydroxylamins erhielten, liessen erwarten, dass ein Gleiches auch stattfinden würde, wenn an Stelle der obigen Verbindung das von Th. Curtius entdeckte, ganz hervorragende Reductionseigenschaften aufweisende Hydrazin zur Verwendung käme. Zu den Fällungen wurde vorläufig das schwefelsaure Hydrazin benutzt, das uns genannter Forscher zu den folgenden und sich weiter daran anschliessenden Versuchen in reicher Menge zur Verfügung zu stellen die grosse Güte hatte. Das Selen wurde in schwach saurer Lösung mit schwefelsaurem Hydrazin sehr schön gefällt, anfangs ebenfalls roth, beim Kochen hingegen sich wieder schwarz färbend. Hydrazinsulfat scheint bedeutend energischer reducierend auf selenige Säure zu wirken als Hydroxylamin. Die Bestimmung des Selen wurde in analoger Weise vorgenommen, wie früher mit salzsaurem Hydroxylamin, und sei daher hier nur auf das dort Gesagte hingewiesen.

Das Tellur wird in salzsaurer Lösung mit schwefelsaurem Hydrazin ebenfalls gefällt, dagegen nicht in salpetersaurer, worin sich das Selen seinerseits sehr leicht ausscheidet. In ammoniakalischer Lösung wird dagegen auch Tellur mit schwefelsaurem Hydrazin quantitativ abgeschieden. Es ist auch hier gut, vor dem Ammoniakalischmachen bereits etwas von dem Fällungsmittel zuzugeben, sowie anhaltend zu kochen. Anfangs waren die Filtrate nie ganz tellurfrei; als wir aber wiederholt kochten, die Lösung längere Zeit stehen liessen und kalt abfiltrirten, konnten wir im Filtrat kein Tellur mehr nachweisen. Es scheint, dass sich Tellur in heisser, wenn auch sehr verdünnter Schwefelsäure etwas löst. Die weitere Behandlung des Niederschlages bleibt dieselbe wie vorher.

Analysen. A) Selen-Bestimmungen. — Es zeigten 0.6888 g der vorliegenden selenigen Säure im Wägegias bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0028 g = 0.40 pCt. Wassergehalt.

I. 0.6022 g SeO_2 : 0.4257 g Se = 99.32 pCt. (Theorie = 99.60 pCt.)

II. 0.7691 g SeO_2 : 0.5442 g Se = 99.41 pCt. (Theorie = 99.60 pCt.)

B) Tellur (die Verunreinigungen desselben betrugen = 1.37 pCt.).

I. 0.5264 g Te: 0.5196 g = 100.08 pCt.

II. 0.3408 g Te: 0.3357 g = 99.87 pCt.

Die Untersuchungen über Reduction mittels Hydrazin im Interesse quantitativer Bestimmungen und Trennungen werden im gleichen Sinne wie die bereits mit Hydroxylamin ausgeführten von uns fortgesetzt, und hoffen wir auf Grund unserer vorläufigen Mittheilung eine Zeit lang ungestört hierüber arbeiten zu dürfen.

VII. Nachträgliche Angabe.

Das salzsaure Hydroxylamin habe ich zusammen mit J. Mai bereits 1893 in die Gewichtsanalyse eingeführt¹⁾. Die quantitativen Fällungen des Selens und des Tellurs mit Hydroxylamin, desgleichen die ersten Quecksilberreductionen damit sind von mir schon im Frühjahr 1897 ausgeführt worden. Um mir die Priorität für die genannten Methoden zu sichern, theilte ich dieselben Ende Januar 1898 vortragsweise der Heidelberger chemischen Gesellschaft mit, worüber unmittelbar darauf die Chemiker-Zeitung ein kurzes Referat brachte²⁾. Ganz neuerdings wurde nun auch das Hydroxylaminverfahren von V. Lenher zur Atomgewichtsbestimmung des Selens benutzt³⁾. Demgegenüber möchte ich am Schluss meiner Mittheilungen nicht zu erwähnen versäumen, dass ich gegenwärtig mit einer Neubestimmung des Telluratomgewichtes nach der von mir zuerst angewendeten Hydroxylamin- und Hydrazin-Methode beschäftigt bin.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, Octbr. 1898.

403. A. Wohl: Synthese des γ -Glycerinaldehydes.

[Ans dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

In dem jüngst erschienenen Heft 11 dieser »Berichte«⁴⁾ habe ich einen Weg zur Darstellung des Acroleinacetals und die Ueberführung desselben in das Acetal des Glycerinaldehydes beschrieben. Dieses Acetal ergab bei der Spaltung durch $\frac{1}{10}$ -normale Schwefelsäure annähernd quantitativ Alkohol und eine Lösung, die nach Entfernung der Schwefelsäure in vacuo verdampft den Glycerinaldehyd als farblosen Syrup hinterliess. Wird derselbe in absolutem Alkohol aufgenommen und mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetzt, so fallen nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen aus, und die klare Lösung liefert beim Verdampfen in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur den Glycerinaldehyd wiederum als Syrup zurück, der im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrte. Dagegen zeigte eine Probe, die verschlossen im Eisschrank aufbewahrt wurde, nach öfterem Umrühren beginnende Krystallisation. Dieselbe erfolgt wesentlich leichter, wenn der im Vacuum concentrirte Syrup mit einigen Tropfen

¹⁾ Diese Berichte 26, 1786.

²⁾ Chemiker-Zeitung vom 9. Februar 1898, S. 105.

³⁾ Dasselbst 10. Septbr. 1898, S. 236.

⁴⁾ 31, 1796.