

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band IX. Jahrgang 1879.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1879.

In Commission bei G. Franz.

Nachtrag zur Sitzung vom 1. März 1879.

Herr Volhard legt vor:

Zur Scheidung der Schwermetalle der
Schwefelammoniumgruppe von Clemens
Zimmermann.

Wenn man die einzelnen Gruppen in der anorganischen chemischen Analyse bezüglich der in ihnen vorhandenen Trennungsmethoden näher in's Auge fasst, so findet man einerseits, dass in keiner derselben eine solche Fülle von Scheidungsmethoden existirt, als in der vierten, sogenannten Schwefelammoniumgruppe, die die Schwermetalle Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Uran umfasst, andererseits aber auch, dass die meisten dieser Methoden unsichere Resultate liefern oder langwierige Manipulationen bedingen, unter die ich vor Allem wiederholte Fällung etc. rechne.

Der Grund dieser Erscheinung liegt wohl hauptsächlich in dem zu unsteten chemischen Charakter und der grossen Aehnlichkeit der in die vierte Gruppe gehörenden Metalle und ihrer Verbindungen. Daraus erklärt es sich auch, dass man seine Zuflucht zu sonst in der Analyse weniger gebräuchlichen Scheidungsmitteln nahm, wie diess die zahlreichen organischen Verbindungen, denen wir in dieser Gruppe begegnen, sind: es gehört hierher vor Allem die

Scheidung des Zinks, das man aus ameisensaurer, essigsaurer, citronensaurer, cyankalischer Lösung etc als Schwefelmetall fällte. Auch die Methode, die in Folgendem dargelegt werden soll, beruht auf der Anwendung einer organischen Substanz: des Schwefelcyanammoniums.

Es ist diess eine Verbindung, die bisher in der chemischen Analyse noch sehr wenig Eingang gefunden hat; in der Gewichtsanalyse ist mir nur seine Verwendung im Rivot'schen Verfahren ¹⁾ bekannt, der Kupfer bei Gegenwart einer reducirenden Säure, wie schweflige oder unterphosphorige Säure, durch Rhodanammonium als weisses Kupferrhodanür (CuCNS) fällt, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Schwefelblumen mengt, nach dem Rose'schen Verfahren im Wasserstoffstrom glüht oder das gefällte Kupferrhodanür bei 100° C. trocknet und wägt; in der Massanalyse fand das Schwefelcyanammonium eine ausgezeichnete Verwendung in den Volhard'schen Titrimethoden ²⁾ des Silbers, der Halogene etc. Von den Schwefelcyanmetallen sind nur das Kupferrhodanür, Quecksilber-rhodanid, Rhodansilber und Goldrhodanid unlöslich in Wasser, während die Schwefelcyanverbindungen der Metalle der Schwefel-Ammoniumgruppe sämmtlich darin löslich sind. Schwefelcyanzink bildet wasserfreie, farblose Krystalle; Uranrhodanür eine dunkelgrüne, krystallinische Masse; Uranrhodanid leicht in Wasser lösliche Krystalle; Rhodannickel, das man durch Sättigen der Rhodanwasserstoffsäure mit frisch gefälltem Nickelhydroxydul erhält, bildet eine grüne, nicht krystallisirende Flüssigkeit, die zu einem gelben krystallinischen Pulver eintrocknet und sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst und daraus blaue Krystalle absetzt; Rhodancobalt, das man durch Lösen von frisch

1) *Compt. rend.* 38.868. *J. f. pract. Chem.* 62.252.

2) *Anal. Chem. u. Pharm.* 190.

gefälltem Kobalthydroxydul in Rhodanwasserstoffsäure erhält, bildet eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Abdampfen blau wird und eine krystallinische, gelblichbraune Masse abscheidet, die sich mit Ammoniak verbindet; Claus hat es in schönen dunkelvioletten Prismen erhalten; Rhodanmangan bildet ein in Wasser leicht lösliches Salz; Eisenrhodanür $((\text{CNS})^3\text{Fe} + 3\text{H}^2\text{O})$ grosse grüne klinorhombische Prismen, die sich an der Luft rasch verändern; Eisenrhodanid $((\text{CNS})^3\text{Fe} + 3\text{H}^2\text{O})$ endlich eine braunrothe, fast schwarze, krystallinische Masse, die zerfliesslich und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Claus hat es auch in kleinen würfelförmigen, dunkel schwarzrothen, schwach messinggrün glänzenden Krystallen erhalten. Letztere Verbindung ist die charakteristischste aller Rhodanmetalle; da wir in nachstehenden Methoden vielfach der Bildung dieses Eisenrhodanids begegnen werden, so erwähne ich gleich hier, dass man bei Prüfung auf Spuren von Eisenoxydverbindungen viel Rhodanammonium zusetzen muss, um die blutrothe Farbe hervorzurufen, andererseits bei Prüfung auf Spuren von Rhodanverbindungen viel Eisenoxysalz zu demselben Zwecke nöthig ist.

I.

Scheidung des Zinks von den übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe durch Rhodanammonium.

Versetzt man eine Zinkoxydsalzlösung mit secundärem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion der Flüssigkeit und fügt dann Rhodanammoniumlösung zu, so löst sich der vorher entstandene Niederschlag von basischem Zinkcarbonat wieder völlig auf; das gleiche Verhalten zeigen Nickel- und Kobalt-Oxydulsalze; Mangano-, Ferro- und Ferrisalze werden dagegen, durch Natriumcarbonat zur Fällung gebracht, durch zugefügtes Rhodanammonium nicht

mehr gelöst. Uranisalze lösen sich schon im geringsten Ueberschuss von Natriumcarbonat und werden durch Schwefelcyanammonium nicht weiter alterirt. Behandelt man auf solche Weise erhaltene Lösungen, resp. Niederschläge mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man die Schwefelverbindungen obiger Metalle als Niederschläge, nur Uranisalze werden nicht gefällt, sondern die Lösungen derselben lediglich dunkler gefärbt. Das Rhodanammonium spielt also bei allen diesen Reaktionen nur die Rolle eines Ammoniumsalzes. Anders gestaltet sich der Vorgang, sobald man die ursprünglichen Metallsalzlösungen mit Natriumcarbonat nur möglichst neutralisirt, bis eben ein geringer Niederschlag entsteht und dann Schwefelwasserstoffgas einleitet.

Es wird in diesem Falle lediglich das Zink als Schwefelzink gefällt, während die übrigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe in Lösung bleiben, indem die gebildete Rhodanwasserstoffsäure, eine Säure, die stärker als Essigsäure ist, die Bildung ihrer Schwefelverbindungen verhindert; auf diesem Verhalten der Zinkoxydsalze nun beruht meine neue Methode der Scheidung des Zinks von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Uran. Fast sämtliche bisherige Trennungsmethoden des Zinks von anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe verlangen seine Fällung als Schwefelmetall; es werden hierbei, wie schon früher erwähnt, hauptsächlich organische Verbindungen in Anwendung gebracht. So fällt man vor Allem das Zink aus essigsaurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, wodurch man es von Nickel, Kobalt und Mangan scheidet. Diese Methode, von Smith und Brunner ³⁾ angegeben, liefert gute Resultate; sehr häufig aber mengen sich geringe Quantitäten Schwefelnickel oder Schwefelkobalt dem Zinksulfid bei. Von Nickel lässt sich

3) Dinglers polyt. Journ. 150. 369.

ferner das Zink nach der Wöhler'schen Methode⁴⁾ in cyanalischer Lösung trennen, indem in dieser Lösung lediglich das Zink durch Einfach-Schwefelkalium gefällt wird, während Nickel nicht dadurch alterirt wird; das gefällte Schwefelzink ist aber in Folge seiner schleimigen Beschaffenheit schwer zu filtriren.

Es gab ferner Delffs⁵⁾ eine Methode an, aus ameisen-saurer Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff zu fällen, und es dadurch von Nickel etc. zu trennen; die neueste Methode von Beilstein⁶⁾ lässt das Zink aus citronensaurer Lösung als Sulfid fällen, was sich sehr gut bewährt und zur Trennung des Zinks von allen übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe benützt werden kann; leider verursacht die Citronensäure bei der nachherigen Scheidung der in Lösung gebliebenen Metalle einige Unannehmlichkeiten.

Das Verfahren bei meiner Methode ist nun Folgendes: Man setzt zu der zu behandelnden Flüssigkeit, die ausser Zink-Oxydsalz eine beliebige Anzahl der übrigen Metalle der vierten Gruppe, Eisen und Uran aber in der Form von Oxydverbindungen enthält, falls sie sauer reagirt, vorsichtig secundäres Natriumcarbonat zu, bis eben eine geringe Trübung eintritt, die Flüssigkeit also möglichst neutral gemacht ist; es ist Hauptbedingung für das Gelingen dieser Methode, dass die Flüssigkeit weder alkalisch noch sauer reagire⁷⁾. Man bringt sodann einen Ueberschuss einer nicht zu ver-

4) Annal. d. Ch. u. Pharm. 89. 376.

5) Zeitschrift f. pharm. Chemie 1860. 4.

6) Berichte der d. chem. Gesellschaft. 1878. 1715. 1848.

7) Ist Eisenoxydsalz vorhanden, so gibt die blutrothe Farbe des Eisen-Rhodanids leicht die Möglichkeit an die Hand, ein Alkalischwerden der Flüssigkeit zu vermeiden, indem durch überschüssiges Alkali die charakteristische rothe Farbe verschwindet.

dünnten Rhodanammoniumlösung in selbe, spült die Wände des Gefässes (man bedient sich am Besten eines Erlenmeyerschen Kolbens) sorgfältig mit Wasser ab, erwärmt auf circa 60—70° C. und leitet dann einen sehr mässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu wiederholten Malen nicht zu lange ein, bis der Geruch nach diesem Gase bei einigem Stehen der Flüssigkeit an der Luft nicht mehr verschwindet; während des Einleitens bemerkt man zuerst nur das Auftreten einer milchig weissen Trübung der Flüssigkeit, erst nach längerer Zeit scheidet sich in immer dichter werdenden Wolken Schwefelzink ab. Man lässt sodann die Flüssigkeit in mässiger Wärme stehen, bis sich alles Schwefelzink zu Boden gesetzt hat, die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist, was nach ungefähr sechs Stunden eintritt, worauf man filtrirt, das weisse Schwefelzink mit Schwefelwasserstoff- und Rhodanammonium-haltigem Wasser wäscht und trocknet. Das aus der rhodanwasserstoffsäuren Lösung gefällte Zinksulfid ist von weisser Farbe, feinpulvrig und filtrirt sich gut; es wird sämmtliches Zink und zwar frei von den übrigen anwesenden Schwermetallen der Schwefelammoniumgruppe abgeschieden; das getrocknete Zinksulfid kann man entweder nach Rose ⁸⁾ behandeln, indem man es im Wasserstoffstrom glüht oder man wendet eine Methode an, die mir von Herrn Prof. Dr. Volhard privatim mitgetheilt wurde und sehr scharfe Zahlen gibt. Es beruht selbe auf der Umsetzung von Zinkchlorid in nicht flüchtiges Zinkoxyd, wenn man es mit geschlammtem Quecksilberoxyd glüht. Man löst also das oben erhaltene Zinksulfid in Chlorwasserstoffsäure, dampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockene auf dem Wasserbade ab, setzt reines, alkalifreies, geschlammtes Quecksilberoxyd im Ueberschusse zu, dampft wieder zur Trockene ein und glüht; das Zinkoxyd bleibt

8) Pogg. Annal. 110, 128.

so völlig rein und ohne Verlust zurück und wird nach dem Erkalten gewogen.

In dem Filtrate von Schwefelzink wird zunächst die Rhodanverbindung mittelst Salpetersäure zerstört, wobei auch etwa vorhandenes Eisen- und Uranoxydulsalz in Oxydverbindungen übergeführt werden. Man nimmt diese Operation am Besten in einem langhalsigem, geräumigen Kolben vor, setzt ihn auf's erwärmte Wasserbad und bringt wenig Salpetersäure zu; nach einiger Zeit tritt die Reaktion ein, indem die vorher roth gefärbte Flüssigkeit farblos wird; man setzt sodann von Neuem Salpetersäure, aber stets nur in kleinen Portionen, zu, bis keine Roth-Färbung und nachfolgende Entfärbung der Lösung mehr auftritt; auf diese Weise gelingt die Zerstörung der Schwefelcyanverbindung ganz gefahrlos und fast stets ohne Abscheidung gelben Perschwefelcyans, während im entgegengesetzten Falle (bei zu raschem und zu grossem Zusatz von Salpetersäure) durch die plötzlich und energisch eintretende Reaktion die Flüssigkeit nicht selten aus dem Gefässe geschleudert wird. Sollte sich gelbes Perschwefelcyan bei dieser Behandlungsweise dennoch abscheiden, so filtrire man dasselbe ab, was sich mit Leichtigkeit und rasch thun lässt. Die in der so behandelten Flüssigkeit vorhandenen Schwermetalle werden nach den hiefür bestehenden Methoden getrennt; für die Trennung des Eisens von Uran und des Eisens von Kobalt und Nickel folgen später neue Methoden, gleichfalls auf ihr Verhalten gegen Rhodanwasserstoff gegründet.

Quantitative Belege.

Bei nachstehenden quantitativen Analysen wurden Lösungen von bestimmtem Gehalte an Zinksulfat, Urannitrat, Nickel- und Kobaltsulfat, Mangano-Chlorid, Eisenammoniaklaun und Ferrichlorid angewendet.

Inhalt in 1 C.C.:

Die Zinksulfatlösung	0,0056 gr. Zinkoxyd
„ Urannitrat- „	0,0038 „ Uranoxyd
„ Nickelsulfat „	0,00607 „ Nickeloxydul
„ Kobaltsulfat „	0,00585 „ Kobaltoxydul
„ Manganochloridlösg.	0,0045 „ Manganoxydul
„ Eisenammoniakalaunlösg.	0,00348 „ Eisenoxyd
„ Ferrichloridlösung	0,0158 „ „

1) Bestimmung des Zinkoxydgehaltes der Zinksulfatlösung nach der neuen Methode:

Angewendet:	Berechnet:	Gefunden:
20 C.C. Lösung	ZnO: 0,1120	0,1118

2) Trennung von Zink und Kobalt:

	Angewendet:	Berechnet:	Gefunden:
a) je	5 C.C. der Lösungen	ZnO: 0,0280	0,0282
		CoO: 0,0292	0,0290
b) je	10 CC. der Lösungen	ZnO: 0,0560	0,0557
		CoO: 0,0585	0,0580
c) je	20 C.C. der Lösungen	ZnO: 0,1120	0,1115
		CoO: 0,1170	0,1160
d)	5 C.C. Zink - und	ZnO: 0,0280	0,0276
	20 C.C. Kobaltsalzlös.	CoO: 0,1170	0,1169

3) Trennung von Zink und Nickel:

a) je 20 C.C. der Lösungen	ZnO: 0,1120	0,1114
	NiO: 0,1214	0,1210
b) je 5 C.C. der Lösungen	ZnO: 0,0280	0,0273
	NiO: —	—

4) Trennung von Zink und Uran:

a) je 20 C.C. der Lösungen	ZnO: 0,1120	0,1110
	U ₂ O ₅ : 0,0760	0,0755

Angewendet:	Berechnet:	Gefunden:
b) 5 C.C. Zink- und 20 C.C. Uranlösung	ZnO: 0,0280 Ur ₂ O ₃ : 0,0760	0,0282 0,0752
5) Trennung von Zink und Eisen:		
a) je 20 C.C. der Lösungen (Eisenchloridlösung)	ZnO: 0,1120 Fe ₂ O ₃ : 0,3160	0,1111 0,3150
b) je 20 C.C. der Lösungen (Eisenammoniakalaunlös.)	ZnO: 0,1120 Fe ₂ O ₃ : —	0,1122 —
e) je 5 C.C. der Lösungen (Eisenammoniakalaunlös.)	ZnO: 0,0280 Fe ₂ O ₃ : 0,0174	0,0272 0,0168
d) 5 C.C. Zink- und 20 C.C. Ferrichloridlös.	ZnO: 0,0280 Fe ₂ O ₃ : —	0,0275 —
6) Trennung von Zink und Mangan:		
a) je 20 C.C. der Lösungen	ZnO: 0,1120 MnO: 0,0900	0,1110 0,0892
b) 5 C.C. Zink- und 20 C.C. Manganlös.	ZnO: 0,0280 MnO: 0,0900	0,0274 0,0893
7) Trennung von Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Uran:		
je 10 C.C. obiger Lösungen	ZnO: 0,0560	0,0552

II.

Scheidung des Eisens von Nickel und Kobalt.

Die bisherigen Trennungsmethoden des Eisens von Kobalt und Nickel sind grösstentheils wenig zuverlässig oder umständlich. Es gibt eine Methode, die auf der Fällbarkeit des Eisenoxyds durch Baryumcarbonat beruht, wobei Kobalt und Nickel in Lösung bleiben; allein es werden hierbei Spuren von letzteren Metallen stets mit niederschlagen, auch der Umstand, dass sich die Chloride besser

behandeln lassen als die Sulfate, stört dabei. Ferner benützt man das Verhalten des Eisenoxyds gegen bernsteinsäure Alkalien, die mit Nickel- und Kobaltoxydulsalzen lösliche Verbindungen eingehen, Eisenoxydsalzlösung dagegen fällen, zur Trennung, wobei aber meist auch etwas Kobalt mitgerissen wird. Eine dritte Methode ist auf die ausserordentlich schwierige Löslichkeit von Kobalt- und Nickelsulfür in sehr verdünnter Salzsäure gegründet, worin sich Eisensulfür mit Leichtigkeit auflöst; man setzt zu den durch Schwefelammonium niedergeschlagenen Metallsulfiden sehr verdünnte kalte Chlorwasserstoffsäure und leitet unter wiederholtem Umrühren der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein; es geht hiebei aber stets mit dem Eisen auch etwas der beiden anderen Metalle, besonders von Nickel in Lösung und zwar oft nicht unbedeutende Mengen, wesshalb man das Verfahren wiederholen muss; oft bleibt auch etwas Eisensulfür bei Kobalt- und Nickelsulfür zurück. — Gute Resultate erhält man, aber auch nur bei Wiederholung des Verfahrens, durch die Methoden, die auf der Fällbarkeit des Eisens als Ferrihydroxyd beim Kochen seiner essigsäuren Verbindung und ebenso durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlor-Ammonium beruhen; in neuester Zeit gab Alexander Classen ⁹⁾ eine Methode an, die darauf beruht, dass eine Eisenoxydsalzlösung, mit neutralem Kaliumoxalat und überschüssiger Essigsäure versetzt, selbst nach tagelangem Stehen klar bleibt, während Kobalt- und Nickeloxxydulsalze als Oxalate gefällt werden, wobei nur zu bemerken ist, dass eine concentrirte Lösung angewendet werden muss; der erhaltene Niederschlag wird filtrirt und mit Essigsäure gewaschen; da er leicht etwas Eisenoxyd gefällt enthält, besonders, wenn die zu behandelnde Flüssigkeit reich daran ist, so ist Wiederholung des Verfahrens dringend nöthig.

9) Ber. d. deut. chem. Gesellsch. 10. 1316.

Alle angeführten Methoden sind demnach wenig befriedigend, besonders was Einfachheit und Raschheit der Ausführung betrifft. Das Verhalten von Eisenoxyd-, Kobalt- und Nickeloxydul-Salzen gegen Rhodanammonium, wie es Seite 319 geschildert wurde, gestattet eine völlige und rasche Trennung dieser Metalle von einander.

Man versetzt die Lösung, die Eisenoxysalz und Nickel- oder Kobalt-Oxydulsalz oder beide zugleich enthält, mit Rhodanammoniumlösung im Ueberschuss, wobei die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids auftritt; sodann wird in die so behandelte Flüssigkeit tropfenweise secundäre Natriumcarbonatlösung gebracht, bis eben die rothe Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist. Es wird hiedurch alles Eisen als Ferrihydroxyd gefällt, ohne dass Kobalt und Nickel mitfielen oder etwas Eisen mit Nickel und Kobalt in Lösung bliebe; nachdem der Niederschlag in Salzsäure gelöst war, wurde auf etwa vorhandenes Nickel oder Kobalt geprüft; es konnte nicht die geringste Spur nachgewiesen werden. Man lässt das gefällte Ferrihydroxyd sich völlig absitzen, was nach kurzer Zeit geschieht, filtrirt es dann, wäscht mit siedend heissem Wasser, dem etwas Rhodanammoniumlösung zugesetzt ist, tüchtig aus, trocknet, glüht und wägt; es wurde auf etwaigen Alkaligehalt des gefällten Ferrihydroxyds Rücksicht genommen; es erwies sich aber dieses völlig frei von Alkali, was auch die quantitativen Analysen bestätigen. Mit dem Filtrate verfährt man ebenso, wie es bei dem Filtrate von Schwefelzink angegeben wurde (Seite 323) und beobachtet die dort mitgetheilten Vorsichtsmassregeln; zur Trennung von Kobalt und Nickel bediente ich mich der Liebig'schen Methode, die das Nickel mittelst Quecksilberoxyd fällt und dadurch von Kobalt trennt, und erhielt die befriedigendsten Resultate.

Quantitative Belege.

Ich wendete hiebei Kobalt-, Nickelsulfat- und Eisenammoniakalaunlösungen von bestimmtem Gehalte an:

Die Kobaltsulfatlösung	enthielt in 1 C.C.	0,00585 CoO
„ Nickelsulfatlösung	„ „	0,00607 NiO
„ Eisenammoniakalaunlös.	„ „	0,00348 Fe ₂ O ₃ .

1) Trennung des Eisens von Kobalt:

	Angewendet:	Berechnet:	Gefunden:
a) je 20 CC. der Lösungen	Fe ² O ³ :	0,0696	0,0690
	CoO:	0,1170	0,1161
b) je 20 C.C. der Lösungen	Fe ² O ³ :	0,0696	0,0690
	CoO:	0,1170	0,1167
c) 40 C.C. Eisen- und	Fe ₂ O ₃ :	0,1392	0,1384
5 C.C. Kobaltsalzlösg.	CoO:	0,0293	—
d) 5 C.C. Eisen- und	Fe ₂ O ₃ :	0,0174	0,0170
40 C.C. Kobaltsalzlösg.	CoO:	0,2340	0,2335

2) Trennung des Eisens vom Nickel:

a) je 20 C.C. der Lösungen	Fe ₂ O ₃ :	0,0696	0,0688
	NiO:	0,1214	0,1211
b) je 5 C.C. Eisen- und	Fe ² O ³ :	0,0174	0,0171
20 C.C. Nickelsalzlösg.	NiO:	—	—

3) Trennung des Eisens von Kobalt und Nickel:

Angewendet je 20 C.C. obiger Lösungen.

Berechnet:	Gefunden:
Fe ² O ³ : 0,0696	0,0689
NiO: 0,1214	0,1200
CoO: 0,1170	0,1151

III.**Scheidung des Eisens vom Uran.**

Die Trennung des Eisenoxyds vom Uranoxyd geschah bisher gewöhnlich durch Ammoniumcarbonat¹⁰⁾, worin sich

10) Pisani compt. rend. 52. 106.

letzteres löst, ersteres aber gefällt wird. Nimmt man aber einen zu grossen Ueberschuss des Ammoniumsalzes, so bleiben auch, oft gar nicht unbedeutende, Mengen Eisenoxyd in Lösung, die sich bei längerem Stehen der Flüssigkeit als ockergelber Niederschlag ausscheiden. Eine andere Trennungsmethode behandelt die Oxyde im Wasserstoff-Strom, wobei das Uranoxyd zu Uranoxydul, das Eisenoxyd zu Metall reducirt wird; man scheidet diese durch verdünnte Salzsäure, worin ersteres nach starkem Glühen unlöslich ist, während sich das metallische Eisen löst (Rose). Rheineck ¹¹⁾ gab ferner noch eine Methode an, die die Acetate beider Metalle längere Zeit auf dem Wasserbade digeriren lässt, wobei sich das Ferrisalz zersetzt, während Uranacetat unzersetzt bleibt; es schlägt sich hiebei etwas Uranoxyd mit dem Eisenoxyd nieder, was durch siedendes Wasser ausgezogen werden kann.

Diese Methoden sind speziell zur Trennung des Eisens vom Uran-Oxyd bisher angewendet worden. Die neue Methode beruht auf der völligen Fällbarkeit des Eisenoxys durch secundäres Natriumcarbonat in einer Lösung, die überschüssiges Rhodanammonium enthält, während Uranoxyd gänzlich in Lösung bleibt. Man bringt die zu behandelnde Flüssigkeit, nachdem man etwa vorhandene Eisen- oder Uran-Oxydulverbindungen in Oxydsalze übergeführt hat, in's Kochen, fügt überschüssige Schwefelcyanammoniumlösung zu und dann nach und nach wässriges kohlensaures Natrium, bis eben die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist; das gefällte Ferrihydroxyd setzt sich rasch flockig ab, wird alsdann filtrirt, mit siedend heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Rhodanammonium mehr gibt; nach dem Trocknen wird es geglüht und gewogen. Das Filtrat von obigem Ferrihydroxyd bleibt

11) Rheineck Chem. News. 24. 233.

völlig klar, auch nach 72 stündigem Stehen hatte sich nicht die geringste Spur Eisenhydroxyds abgesetzt, noch gab die Flüssigkeit, mit Schwefelammonium behandelt, eine Reaktion auf Eisen. Andererseits waren im Niederschlage nicht die kleinsten Mengen mitgerissenen Uranoxyds vorhanden; die Scheidung beider Metalloxyde ist auf diese Weise also eine völlige und bedingt nicht doppelte Fällung.

Das Filtrat, das Uranoxyd gelöst enthält, wird zunächst mit Salpetersäure behandelt, um die Rhodanverbindung zu zerstören, (Siehe noch S. 323), alsdann mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium das Uranoxyd gefällt¹²⁾; der entstandene Niederschlag von Uranoxysulfuret wird gekocht¹³⁾, wodurch er in Schwefel und Uranoxydul zerfällt, dann filtrirt, getrocknet, geglüht und schliesslich das Uran als Uranoxyduloxyd gewogen oder im Wasserstoffstrom in möglichst starker Hitze in Uranoxydul übergeführt, wobei auch während des Erkaltens noch ein starker Strom dieses Gases einzuleiten ist. — Die Methode, das Uran mittelst Ammoniak allein zu fällen (als Uranoxydammoniak), wurde deshalb umgangen, da der entstehende Niederschlag stets alkalihaltig wird und die Entfernung der fixen Alkalien umständliche Arbeit erfordert. — Eben beschriebene Methode der Scheidung des Eisens vom Uran zeichnet sich vor den bisher gebräuchlichen durch Schnelligkeit der Ausführung und Vollständigkeit der Trennung aus.

Quantitative Belege.

Die Eisenchloridlösung, die bei diesen Analysen angewendet wurde, enthielt in 1 C.C. 0,0158 Eisenoxyd, die Urannitratlösung in 1 C.C. 0,0038 Uranoxyd.

12) H. Rose Zeitschr. f. a. Ch. 1. 411.

13) Remelé Zeitschr. f. a. Ch. 4. 385.

Angewendet:	Berechnet:	Gefunden:
a) je 5 C.C. der Lösungen	Fe^2O^3 : 0,0790	0,0782
	U^2O^3 : 0,0190	0,0182
b) je 10 C.C. der Lösungen	Fe_2O_3 : 0,1580	0,1572
	U_2O_3 : 0,0380	0,0370
c) je 20 C.C. der Lösungen	Fe^2O^3 : 0,3160	0,3151
	U^2O^3 : —	—
d) 5 C.C. Eisen- und	Fe^2O^3 : 0,0790	0,0783
40 C.C. Uranklösung	U^2O^3 : 0,1520	0,1509
e) Es wurden angewendet	0,2545 Gr. Eisenammoniakalaun	
und 40 C.C. obiger Uranklösung.		

Berechnet:	Gefunden:
Fe^2O^3 : 0,0422	0,0414
U^2O^3 : 0,1520	0,1522

IV.

Zur Fällung des Uranoxyds mittelst Ammoniak.

Hat man in der Flüssigkeit, aus der das Uranoxyd abgeschieden werden soll, keine fixen Alkalien, so fällt man am Besten das Uranoxyd mittelst Ammoniak; bei einigen Versuchen beobachtete ich hierbei, dass der Grad der Verdünnung der zu fällenden Flüssigkeit grossen Einfluss auf die Fällbarkeit desselben übe; bei sehr grosser Verdünnung erhielt ich nämlich durch Ammoniak gar keine Fällung mehr; um nun die Grenzen der Verdünnung zu bestimmen, wurde eine Urannitratlösung dargestellt, die in 1 C.C. 0,0544 gr. Salz oder 0,031086 Uranoxyd enthielt. Mit dieser Lösung wurden folgende Versuche angestellt:

I. Angewendet: 5 C.C. der Lösung; diese wurden auf 100 C.C. verdünnt; 1 C.C. enthielt also = 0,00155 U_2O_3 . Das Uranoxyd wurde leicht und völlig durch Ammoniak gefällt.

II. Angewendet: 5 C.C. verdünnt auf 200 C.C.; 1 C.C. = 0,0007 U_2O_5 , es trat durch Ammoniak keine Fällung, sondern nur sehr starke Gelbfärbung ein. Ich liess die Lösung drei Tage stehen, um zu beobachten, ob die Länge der Zeit der Einwirkung Einfluss habe, aber nicht der geringste Niederschlag entstand. Ich versuchte nun, ob nicht Zusatz von Ammoniaksalzen die Fällung befördere oder gar erst hervorrufe, und in der That, sobald in sehr verdünnte, durch reines Ammoniak nicht mehr gefällte Uranoxydsalzlösungen Chlorammonium gebracht wurde, bildete sich der Niederschlag und setzte sich nach kurzer Zeit flockig zu Boden; die abfiltrirte Flüssigkeit war frei von Uran; ich brachte auf solche Weise in obiger Lösung II, nachdem selbe 3 Tage gestanden war, durch Zusatz von Salmiak des Uranoxyd zur Fällung; selbst wenn die Lösung auf 400 C.C. verdünnt wurde, der Cubikcentimeter also 0,00038 Gr. Uranoxyd enthielt, gelang diess. Ich konnte eine solche Verdünnung der Lösung anwenden, dass 1 C.C. nur 0,00008 Uranoxyd enthielt, und erzielte noch völlige Fällung durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak; diess war aber die äusserste Grenze der Verdünnung.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass Salmiak wesentlich die Fällung des Uranoxyds durch Ammoniak befördert, bei grosser Verdünnung der zu behandelnden Lösung sogar erst hervorruft, wesshalb es sich empfiehlt, von Anfang an der Uranoxydsalzlösung Salmiak zuzusetzen, wodurch zeitraubendes Eindampfen und Concentriren der Flüssigkeit dann meist unnöthig ist.