

59. A. Waegner und A. Müller: Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Ceriums.

(Eingegangen am 10. Januar 1903.)

Die gegenwärtig im allgemeinen Gebrauche stehende Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Ceriums, welche sich bekanntlich auf die Wechselwirkung zwischen Cerisalzlösungen und verdünntem Hydroperoxyd gründet, setzt bei ihrer Anwendung auf Cerosalze die vorhergehende Ueberführung der Letzteren in die höhere Oxydationsstufe voraus.

Eingehende Versuche, ein geeignetes Oxydationsmittel für diese Ueberführung auszumitteln, veranlassten schliesslich v. Knorre<sup>1)</sup>, die Verwendung der Alkalipersulfate in schwach saurer Lösung für den gedachten Zweck in Vorschlag zu bringen. Obwohl nun die auf diesen Grundlagen von dem genannten Autor ausgearbeitete Methode zur volumetrischen Bestimmung des Cers, bei sorgfältiger Ausführung — wie allgemein anerkannt —, ganz ausgezeichnete Resultate liefert, so bereiten doch einige Einzelheiten ihrer Durchführung gewisse Schwierigkeiten, und dürfte insbesondere der Umstand, dass für den glatten Verlauf der Oxyation, die richtige Bemessung des nothwendigen Säurequantums von entscheidender Bedeutung ist, für den Ungeübten manche Fehlversuche bedingen. Hierzu tritt als weitere Unsicherheit das Erforderniss, den Ueberschuss des Persulfates vor der Titration durch Kochen mit Säure zu zerstören, eine Operation, für deren Beendigung sich gar keine Anhaltspunkte ergeben.

Da uns nun qualitative Vorversuche unter Anwendung eines anderen Oxydationsmittels, des käuflichen »Wismuthtetroxydes« (Bismuthum peroxydatum, E. Merck), welches bereits von L. Schneider<sup>2)</sup> zur Manganbestimmung als energisch wirkendes Oxydationsreagens in die analytische Chemie eingeführt wurde, die Beseitigung der vorerwähnten Unbestimmtheiten erhoffen liessen, haben wir diese Versuche auch auf quantitative Bestimmungen ausgedehnt und dabei zufriedenstellende Resultate erhalten. Als Ergebniss dieser Versuche liess sich die Thatsache erhärten, dass Wismuthtetroxyd in stark salpetersaurer Lösung die Ueberführung von Cero- in Ceri-Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig bewirkt.

<sup>1)</sup> »Ueber die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden«. Zeitschr. für angew. Chem. 1897, 685 u. 717.

<sup>2)</sup> »Eine neue Bestimmungsmethode des Mangans«. Monatsh. Wien 9, 242 [1888], auch Dingler, polyt. Journ. 269, 224 [1888]. S. ferner: Jos. Redropp und Hugh Ramage, Journ. Chem. Soc. London 67, 268 [1895]; Ramage, Chem. News 84, 209 [1901]; Fred Ibbotson und Harry Brearly, Chem. News 84, 247 [1901].

Für quantitative Zwecke erwies sich nach unseren Versuchen die Befolgung der nachstehenden Vorschrift als vortheilhaft.

Die Lösung des Cersalzes (etwa 25—30 ccm) wird in einem Messkolben von 110 ccm Inhalt mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure vermischt. Nach dem vollständigen Erkalten (zu beschleunigen durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser!) wird eine entsprechende Menge Wismuthtetroxyd (für je 0.1 g Cer ca. 2—2.5 g) unter Umschwenken in mehreren Portionen eingetragen und schliesslich der Kolbeninhalt nach einhalbstündigem Stehen, mit Wasser bis zur Marke ergänzt und gut durchgemischt. Man lässt hierauf absetzen (1—2 Std.) und giesst dann die tiefgelb gefärbte Flüssigkeit, ohne den Bodensatz von überschüssigem Wismuthtetroxyd aufzurühren, durch ein trockenes Faltenfilter in ein eben solches Gefäss ab.

100 ccm<sup>1)</sup> des Filtrates werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und nun in der üblichen Weise Hydroperoxydlösung von bekanntem Wirkungswerthe bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit aus einer Bürette einfließen gelassen. Der geringe, vorhandene Ueberschuss der Hydroperoxydlösung wird schliesslich durch Titration mit einer Kaliumpermanganatlösung zurückgemessen<sup>2)</sup>.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens zur Ermittlung der Cergehaltes einer Lösung von unreinem (didym- und lanthan-haltigen) Cerosulfat, gelangten wir zu folgenden Ergebnissen:

Titer der Kaliumpermanganatlösung: 1 ccm = 0.008847 g Fe = 0.009636 g Ce.

10 ccm der Hydroperoxydlösung entsprachen: 11.52 ccm Kaliumpermanganatlösung.

angewendete Menge der Cersulfatlösung:	ccm	25	25	25
mit Wismuthtetroxyd oxydirt, auf 110 ccm aufgefüllt und filtrirt.				
zur Titration von 100 ccm des Filtrates (d. i. $\frac{10}{11}$ der Gesamtmenge) verbraucht	Hydroperoxydlösung: ccm	13.1	13.2	13.1
	Kaliumpermanganatlösung: ccm	0.35	0.4	0.3
die Gesamtmenge des vorhandenen Cersalzes sind also äquivalent: Kaliumpermanganatlösung: ccm		16.21	16.28	16.27
daher Cergehalt in 25 ccm der Lösung: g		0.1562	0.1569	0.1568

<sup>1)</sup> Das von uns bevorzugte Verhältniss der Gesamtmenge des Filtrates zu der für die Titration bestimmten Menge wie 110:100 ist selbstverständlich nicht bindend; die getroffene Wahl erfolgte in dem Bestreben, den durch die Titration eines aliquoten Theiles unvermeidlichen Fehler auf einen thunlichst niedrigen Betrag herabzumindern.

<sup>2)</sup> Die Ausführung der Titration in relativ stark salpetersaurer Lösung, ebenso wie die oben empfohlene Verwendung eines Papierfilters, ist nach den Versuchen v. Knorre's (loc. cit. p. 387) ohne Bedenken zulässig.

Durch die Anwendung der Oxydationsmethode von v. Knorre (mit Ammoniumpersulfat) auf dieselbe Cersulfatlösung, erhielten wir hingegen die nachstehenden Resultate:

angewendete Menge der Cersulfatlösung: ccm		25	25
oxydirt mit Ammoniumpersulfat			
zur Titration verbraucht	Hydroperoxydlösung: ccm	17.2	16.5
	Kaliumpermanganatlösung: ccm	3.5	2.75
der Gesammtmenge des vorhandenen Cersalzes sind demnach äquivalent: Kaliumpermanganatlösung ccm		16.31	16.26
daher Cergehalt in 25 ccm der Lösung: g		0.1572	0.1567

Durch die befriedigende Uebereinstimmung der Resultate beider Methoden erscheint die Brauchbarkeit des Wismuthtetroxydes als Oxydationsmittel für Cersalzlösungen nachgewiesen.

Laboratorium für chem. Technologie anorganischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien, im December 1902.

## 60. M. Dittrich und C. Hassel: Ueber quantitative Trennungen durch Persulfate in saurer Lösung.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Januar 1903).

Die vor kurzem<sup>1)</sup> von uns beschriebene Methode zur Trennung des Mangans vom Magnesium, Zink und Aluminium haben wir jetzt auch für eine Reihe weiterer Metalle durchgeführt und werden heute weiter unten über die Trennung des Mangans vom Calcium und vom Chrom berichten. Hierbei zeigte es sich wieder von Neuem, dass die neue Methode manche Vortheile vor den bisherigen bietet. Bei richtiger Ausführung der Fällung — die übrigens keine Schwierigkeiten bereitet — erhält man gut filtrirbare und leicht auszuwaschende, selbst gegen verdünnte Säuren vollständig widerstandsfähige Mangan-niederschläge, in denen höchstens nur Spuren mitgerisener Metalle nachzuweisen sind. Die Filtrate enthalten nur ganz geringe Salz-mengen, welche rasch einzutrocknen sind, während die wenigen Ammoniumsalze darin, falls deren Anwesenheit bei der Fällung des zweiten Metalls stören sollte, durch Abdampfen sich sehr leicht entfernen lassen. Hingegen ist bei den Trennungen in ammoniakalischer Lösung oft eine zweite Fällung erforderlich, und das Verjagen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3266 [1902].