

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XI. Mitteilung)

Die quantitative Analyse des Galliums (I. Teil)

Von

Ludwig Moser und Alfred Brukl

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Juni 1928)

Das Gallium darf den Anspruch erheben, eines der in der Natur sicher ziemlich verbreiteten, aber stets nur in außerordentlich geringen Mengen vorkommenden Elemente zu sein; es ist bisher analytisch in planmäßiger Weise kaum bearbeitet worden, wenn man von den ersten analytischen Veröffentlichungen über dieses Element, die von seinem Entdecker Lecoq de Boisbaudran im Jahre 1875 und einige Jahre später erfolgten¹, absieht. Dieser Forscher hatte, wie er selbst zugibt, teilweise nur unreine Galliumverbindungen zur Verfügung, und außerdem wurden seine Untersuchungen mit unzulänglichen Hilfsmitteln ausgeführt, so daß eine Neubearbeitung der quantitativen Analyse des Galliums von Wichtigkeit sein dürfte.

Gallium bildet gemäß seiner Stellung in der dritten Gruppe (Nebengruppe) des periodischen Systems dreiwertige, sehr schwache, farblose Ionen, seine Salze sind demgemäß in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten. Nach unseren Erfahrungen ist Gallium(III)oxyd Ga_2O_3 sicher eine viel schwächere Base als Al_2O_3 , und es ähnelt in dieser Hinsicht sehr dem TiO_2 ; analytisch verhält sich Ga(III) ion fast durchwegs so, wie Al -Ion, von dem wir eine einwandfreie Trennung bisher nicht besitzen. H_2S fällt Galliumion auch bei Gegenwart von sehr schwachen Säuren nicht, in alkalischer Lösung fällt zufolge Hydrolyse weißes Ga(OH)_3 . Über das Verhalten gegen Ammoniak wird noch weiter unten berichtet werden; sicher ist, daß Ga(OH)_3 im Überschuß von Ammoniak beträchtlich löslich ist. Besondere Bedeutung hat die Fällbarkeit durch $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ aus stark salzsaurer Lösung, wodurch, wie schon Lecoq festgestellt hat, schwerlösliches Gallium(III)eisen(II)cyanid $\text{Ga}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ entsteht, indessen Aluminium in Lösung bleibt. Da aber verschiedene seltene Erdmetalle und andere Metalle ebenfalls in salzsaurer Lösung derartige schwerlösliche Verbindungen bilden, so ist mit dieser Reaktion nicht viel ge-

¹ Lecoq de Boisbaudran, C. rend. 81 (1875), 493, 1110; 82 (1876), 162, 1046, 1098; 83 (1876), 611, 636, 663, 824, 1044.

holfen, um so mehr als die Niederschläge stets mit Berlinerblau stark verunreinigt sind.

Es fehlt auch bisher eine typische qualitative Reaktion auf Gallium, so daß man nur aus einer größeren Anzahl verschiedener Reaktionen mit einiger Sicherheit auf dieses Metall schließen kann.

1. Ausgangsmaterial.

Wegen der Kostbarkeit des Galliums und seiner Verbindungen mußten wir bestrebt sein, alle Untersuchungen möglichst im „Kreislauf“ auszuführen, d. h. es durften galliumhaltige Lösungen oder Niederschläge niemals verworfen werden, sondern sie mußten zur Rückgewinnung von Ga_2O_3 wieder verwendet werden. Wir führten deshalb genaue Anmerkungen, die besagten, womit die galliumhaltigen Abfallstoffe verunreinigt waren, um so rascher die Aufarbeitung durchführen zu können. Auch die sonst zur analytischen Kennzeichnung von bestimmten Ionen zu bewerkstelligenden zahlreichen qualitativen Reaktionen mußten wegen des hohen Preises des Galliums leider auf ein Mindestmaß eingeschränkt werden; trotzdem soll dieses Ziel im Auge behalten und eine planmäßige Untersuchung gemacht werden, wenn uns mehr Material zur Verfügung stehen sollte, was, wie wir hoffen, in Bälde der Fall sein wird.

Als Ausgangsmaterial dienten 3 g Galliummetall, das wir uns von der Firma A. Hilger Ltd., London, samt dem dazugehörigen spektroskopischen Befund beschafft hatten. Laut diesem enthielt dieses Gallium 0·16% Indium, 0·10% Zink, 0·010% Blei, es betrug demnach die Summe der Verunreinigungen nur 0·27%. Die Trennung vom Indium wäre nur in sehr umständlicher Weise unter unvermeidlichem Verlust von Gallium möglich gewesen, so daß wir darauf verzichteten; wir hoffen in einer späteren Mitteilung über eine neue einfachere Methode zur Trennung des Galliums vom Indium berichten zu können; über die sehr wichtige Trennung des Galliums vom Zink wird weiter unten gesprochen werden.

Inzwischen ist es uns gelungen, ein neu entdecktes Mineral, den Germanit, aus Ost-Afrika von der Otavi Eisenbahn-Minergesellschaft zu Tsumeb zu erwerben, aus dem wir eine größere Menge Germanium und einige Gramme Gallium darstellten. Über die Aufarbeitung dieses Minerals wird in einer späteren Mitteilung, anläßlich der quantitativen Analyse des Germaniums, berichtet werden.

2. Abscheidung des Galliums im allgemeinen Analysengang.

Gallium ist ein Glied der Schwefelammoniumgruppe und wird aus ammoniumchloridhaltiger, ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumsulfid in der Wärme als weißes schleimiges $\text{Ga}(\text{OH})_3$ niedergeschlagen, desgleichen fallen Al, Cr, Be, Ti, Zr, Ce, Th und die seltenen Erdmetalle als Hydroxyde, die beiden Erdsäuren Ta und Nb als hydratische Pentoxyde; anderseits bilden sich die Sulfide von Fe, Mn, Ni, Co,

Zn, In und Tl. Natürlich wird der Fall, daß alle diese Kationen vorhanden sind, nie vorkommen, und da Gallium ein häufiger Begleiter der Zinkblende ist, so ist das Hauptgewicht auf das gleichzeitige Vorkommen von Zn, Pb, Fe, Al und In zu legen. Die Abscheidung von Pb wird in der üblichen Weise als PbSO_4 besorgt.

Von den Monoxyden und vom Eisen(II)ion trennte man es bisher meist nach der Bariumkarbonatmethode. Daß diese Trennungsmethode mehrere Nachteile besitzt, ist schon lange bekannt und wurde neuerdings wieder von K. K. Järvinen² festgestellt, so muß kalt und wiederholt gefällt werden, trotzdem adsorbiert der Niederschlag immer nicht unbeträchtliche Mengen der Monoxyde, und sowohl im Niederschlag, wie im Filtrat muß das überschüssige Ba-Ion durch H_2SO_4 entfernt werden, was wieder Anlaß zu Verlusten zufolge Adsorption der zu bestimmenden Ionen bietet. Wendet man die basische Azetatmethode bei Abwesenheit von Chrom zur Trennung an, so erhält man basisches Galliumazetat neben den basischen Azetaten von Eisen (III) und Aluminium. Über die Einzelheiten und neue Trennungsmöglichkeiten des Galliums von seinen häufigsten Begleitelementen wird noch berichtet werden.

3. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Galliums.

Wir haben für Gallium nur eine Wägungsform, sie ist das Gallium(III)oxyd Ga_2O_3 . Man erhält es durch starkes Glühen von Galliumnitrat $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ oder Galliumsulfat $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ im Porzellan- oder Quarztiegel, nicht aber im Platintiegel, weil dabei teilweise Reduktion des Oxydes erfolgt. Nach unseren Erfahrungen ist das geglühte Ga_2O_3 hygroskopisch, es muß daher rasch gewogen werden.

Nach älteren Angaben³ soll Gallium(III)chlorid GaCl_3 in salzsaurer Lösung mit den Wasserdämpfen flüchtig sein, was jedoch nach E. H. Swift⁴ und nach unseren Beobachtungen nicht zutreffend ist.

Durch Fällung des Gallium (III) ions.

a) Mit Ammoniak.

$\text{Ga}(\text{OH})_3$ zeigt manche Ähnlichkeit mit $\text{Al}(\text{OH})_3$, es fällt primär schleimig aus, wird aber zufolge Alterung des Kolloids ziemlich rasch dicht und gut filtrierbar; zufolge seiner ausgeprägt sauren Eigenschaften ist es bei Gegenwart von Hydroxyllion, wahrscheinlich unter Gallatbildung, löslich. Eine

² K. K. Järvinen, Z. s. anal. Ch. 66 (1925), 81.

³ Lecoq. a. a. O.

⁴ E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2375.

genauere Untersuchung über das Verhalten des Galliumions gegen Ammoniak lag bisher nicht vor. Die von uns in dieser Hinsicht gewonnenen Versuchsergebnisse können insofern als nicht ganz genaue Resultate aufgefaßt werden, als sie von den Alterungserscheinungen des Kolloids $\text{Ga}(\text{OH})_3$ nicht unabhängig sein konnten. Um jedoch Vergleichszahlen zu erhalten, wurde stets von frisch gefälltem, gleichmäßig gewaschenen $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ausgegangen und die Berührung des Bodenkörpers mit dem Lösungsmittel genau 40 Stunden bei 20° unter Schütteln vorgenommen. Zum Vergleich sind einige entsprechende Angaben über $\text{Al}(\text{OH})_3$, die unlängst von G. Jander veröffentlicht wurden, gemacht worden. Hervorzuheben wäre noch, daß die Löslichkeit von $\text{Ga}(\text{OH})_3$ in Ammoniak allein wegen der sauren Reaktion des $\text{Ga}(\text{III})$ ions nicht bestimmt werden konnte.

Löslichkeit bei 20° in	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Wasser	0·0010 g/l $8\cdot3\cdot10^{-6}$ Mole/l	0·0006 g/l(15°) $7\cdot6\cdot10^{-6}$ Mole/l
4·64 % iges Ammoniak	0·0322 g/l	—
$n/122$ Ammoniak + $n/5$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	1·174 g/l(15°)
$n/109$ Ammoniak + $n/31$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0·0574 g/l	—
$n/25$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0·00515 g/l	—

Die Zahlen obiger Tabelle lassen erkennen, daß die Löslichkeit von Galliumhydroxyd in Wasser größer als jene von Aluminiumhydroxyd ist; ferner ist zu sehen, daß die Löslichkeit von Galliumhydroxyd auch in verdünntem überschüssigem Ammoniak nicht unbeträchtlich ist, und daß sie durch das unvermeidliche Ammoniumion eine Erhöhung erfährt. Bei ganz genauen Bestimmungen, und um solche handelt es sich bei Gallium wohl immer, kann daher die Fällung mit Ammoniak nicht empfohlen werden. Soll sie dennoch ausgeführt werden, so wird man die Hauptmenge der in der Galliumsalzlösung enthaltenen freien Säure durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest entfernen und die Fällung des Galliumions bei Wasserbadtemperatur mit einem sehr geringen Überschuß von $n/20$ - bis $n/50$ -Ammoniak vornehmen; das Auswaschen wird mit heißem Wasser besorgt und die Überführung in Ga_2O_3 wie oben bewirkt.

Hier wäre auch hervorzuheben, daß $\text{Ga}(\text{OH})_3$ durch Kochen von Gallatlösungen (erhalten durch Versetzen von $\text{Ga}(\text{III})$ ion mit überschüssigem Alkalihydroxyd) mit NH_4Cl nicht quantitativ ausfällt.

b) Durch Hydrolyse.

Hydrolysenmethoden haben dann Aussicht auf Erfolg, wenn das zu fällende Ion sehr schwach basische Eigenschaften

besitzt, so daß eine Fällung basischer Salze aus saurer Lösung möglich ist, was bereits von dem einen von uns wiederholt mit Vorteil zur Fällung bestimmter Ionen benützt wurde. Die Ähnlichkeit des Ga(III)ions mit Ti(IV)ion machte die vorteilhafte Verwertung der Hydrolyse von Haus aus wahrscheinlich, wobei anzunehmen war, daß auch hier dichte und gut filtrierbare Niederschläge erhalten werden, die daher nur wenig Fremdionen adsorbieren.

Es war naheliegend, zuerst die basische Azetatmethode auf das Gallium anzuwenden, wobei schwerlösliches basisches Galliumazetat erhalten werden soll. Unsere Versuche ergaben jedoch, daß sich hier das Galliumion genau so wie das Aluminiumion verhält: die Fällungen sind unvollständig. Bei Vorhandensein von viel Ammoniumazetat scheint ein lösliches Komplexion zu entstehen und es bleibt die Fällung ganz aus; ist wenig davon vorhanden, so findet partielle Fällung statt (bis zu 90% im günstigsten Falle), doch ist der in der Lösung verbliebene Anteil des Galliums dann auch nicht mehr durch Ammoniak abscheidbar.

Einen besseren Erfolg erzielten L. E. Porten und P. E. Browning⁵, indem sie mit schwefeliger Säure hydrolysierten, wobei die ganz schwach saure Galliumlösung in der Wärme mit Ammoniumsulfid versetzt wurde, dadurch scheidet sich Ga(OH)₃ in dichter Form ab.

Es wurde schon mehrmals gezeigt, daß die zeitliche Hydrolyse auch dann zu einer ganz bestimmten [H⁺] führt, wenn man passende Halogenid-Halogenatgemische auf bestimmte schwache Ionen einwirken läßt⁶. In diesen Fällen handelt es sich immer um solche Systeme von X'-XO₃' (X = Cl, Br, J) zu wählen, die tatsächlich zur für die quantitative Fällung geeigneten Endwasserstoffkonzentration führen, wobei natürlich Systeme mit voller und ganz schwacher Neutralisationswirkung nicht in Frage kommen können, da in ersterem Falle die Lösung neutral wird, also die Fällung der festen Phase dann nicht in saurer Lösung erfolgt, und im zweiten Falle die Endazidität der Lösung zu groß bleibt, so daß entweder kein Niederschlag gebildet wird, oder die Fällung bestenfalls nicht quantitativ ist. Es kommen deshalb nur die beiden Systeme mit mittlerer Neutralisationswirkung in Betracht, also die Kombinationen HCl-HBrO₃⁷ und HBr-HJO₃.

Unsere Versuche zeigten, daß man in Gegenwart von SO₄⁻-Ion durch die Verringerung der Azidität der Lösung mit dem System HCl-HBrO₃ quantitative Fällung des Ga(III)ions erzielen kann, wobei man schließlich eine [H⁺] von 0.5 n erhält. Bei Abwesenheit von SO₄⁻-Ion tritt die Hydrolyse

⁵ L. E. Porten und P. E. Browning, J. Am. Ch. Soc. 41 (1919), 1491.

⁶ Moser und Jrányi, Monatsh. f. Ch. 43 (1922), 625.

⁷ Moser und Jrányi, a. a. O.

bei 0.02 n dann quantitativ ein, wenn auf ein kleines Volumen eingeeengt wird.

Die analytische Verwertung dieser Reaktion stößt jedoch auf gewisse Schwierigkeiten, vor allem fällt $\text{Ga}(\text{OH})_3$ derart dicht und fein aus, daß es selbst von gehärteten Filtern nicht zurückgehalten wird und so leicht übersehen werden kann. Dieses $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ist in Säuren nur sehr schwer löslich, wodurch auch die doppelte Fällung zwecks Entfernung von adsorbiertem Alkaliion erschwert wird.

c) Mit Tannin.

Tannin (Gallusgerbsäure) ist, wie bereits mehrfach gezeigt wurde⁸, ein ausgezeichnetes Fällungsmittel, indem damit manche Ionen schwerlösliche Metallhydroxyd-Adsorptionsverbindungen bilden. Diese Eigenschaft des Tannins haben Powell und Schoeller bereits früher zur Abscheidung von kolloidaler Tantalsäure mit Erfolg angewendet⁹. E. Herrmann¹⁰ führte dann später eine Untersuchung über die Flockungskraft organischer Anionen gegen kolloidale Eisen(III)hydroxydlösungen aus und stellte eine Erhöhung derselben bei gleichzeitiger Verminderung der Stabilität der Säure fest, ferner wird nach ihm die Niederschlagsbildung beschleunigt, wenn OH-Gruppen in der Parastellung und aromatische Anionen vorhanden sind. Eigene frühere Untersuchungen führten unabhängig von den Erfahrungen der genannten Verfasser zu ähnlichen Ergebnissen, die zur Bestimmung und Trennung verschiedener, zumeist seltener Metalle verwertet wurden¹¹. Die Methode besteht im Wesen darin, daß man hochdisperse Lösungen von Metallhydroxyden herstellt, die dann unter geeigneten Bedingungen mit einer Lösung von Tannin versetzt werden, wodurch es zur Bildung der schwerlöslichen Tannin-Metallhydroxydadsorptionsverbindung kommt. Wir wissen, daß Tannin in wässriger Lösung nur ein außerordentlich kleines Leitvermögen besitzt, so daß es hauptsächlich als Hydrosol mit negativer Ladung vorhanden ist, und nun mit dem positiv geladenen Metallhydroxydsol in Reaktion tritt, wobei es zur Ausflockung der Adsorptionsverbindung kommt. Diese Wechselwirkung zweier Kolloide bietet ein schönes Beispiel für die Ausnützung der sonst in der Analyse zumeist unerwünschten Adsorption, worauf vor kurzem besonders hingewiesen wurde¹². Weitere Einzelheiten über diese Reaktion sind dort in dem angeführten Schrifttum einzusehen.

⁸ Moser und Nießner, Monatsh. f. Ch. 48 (1927), 1160.

Moser und Singer, ebenda 643.

⁹ Powell und Schoeller, Z. f. anorg. Ch. 151 (1926), 221.

¹⁰ E. Herrmann, Helv. Chim. Acta 9 (1926), 785.

¹¹ Moser und Nießner, a. a. O.

Moser und Singer, a. a. O.

¹² L. Moser, Strahlentherapie 29 (1928), 221.

Auch die Fällung von Ga(III)ion durch Tannin erfolgt am besten aus essigsaurer Lösung, deren geringe $[H^+]$ noch keine Koagulation des Kolloids bewirkt; diese tritt erst zufolge des Zusatzes von Neutralsalzen, in unserem Falle von Ammoniumnitrat, ein. Der große Wert der Gerbsäurereaktion liegt in ihrer besonders großen Empfindlichkeit, überall, wo wir sie bisher verwendeten, zeigte sich, daß man Bruchteile von Milligrammen des betreffenden Metalles zufolge Bildung der Adsorptionsverbindung nicht nur sicher nachweisen, sondern auch quantitativ bestimmen kann. Im Hinblick auf Gallium ist folgendes zu sagen: Bei Zugabe von 2% Ammoniumnitrat lassen sich beim zweistündigen Stehen der Lösung auf dem Wasserbade noch sicher 0.2 mg Ga_2O_3 je Liter nachweisen, die sich dann als weiße Flocken in der Lösung zeigen. Weitere Versuche ergaben eine Empfindlichkeit von 1 : 5,000.000 oder $1,06 \cdot 10^{-6} g$ Ga, also eine Empfindlichkeit, die alle bekannten Reaktionen des Galliums weit übertrifft.

Für die Fällung des Galliums mit Gerbsäure wird folgende Vorschrift gegeben:

Die schwach essigsaurer Lösung des Gallium(III)salzes wird mit so viel NH_4NO_3 versetzt, daß eine ungefähr 2% ige Lösung entsteht, nach dem Erhitzen zum Sieden fügt man unter Rühren tropfenweise so viel einer 10% igen Tanninlösung zu, bis die Fällung vollendet ist. Im allgemeinen genügt die zehnfache Gewichtsmenge an Gerbsäure vollkommen, ihre absolute Menge soll jedoch bei Vorhandensein von sehr wenig Gallium nicht unter 0.5 g sinken, da sonst das Absitzen des Niederschlages zu lange dauert. Da der Niederschlag sehr voluminös ist, so soll man nicht mehr als höchstens 0.1 g Ga_2O_3 fällen. Es wird mit heißem Wasser, dem etwas NH_4NO_3 und einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden, gewaschen, das Filtrat ist schwach gelb gefärbt und muß ganz klar sein. Das Filter wird samt dem Inhalt getrocknet und durch Glühen des Niederschlages im Porzellan- oder Quarztiegel mit der vollen Flamme eines Teclubrenners in reinweißes, lockeres Ga_2O_3 übergeführt. Die Verwendung eines Platintiegels ist wegen partieller Reduktion von Ga_2O_3 durch die diffundierenden Flammengase nicht zu empfehlen, das dabei entstehende metallische Gallium legiert sich mit dem Platin, das an diesen Stellen zuerst nur Anlauffarben zeigt, später werden diese Stellen rauh und brüchig. Bei Vorhandensein von NH_4Cl kann ein Teil des Ga_2O_3 als $GaCl_3$ schon bei 215—220° flüchtig werden.

Da die Analysenergebnisse über die Bestimmung des Galliums mit Gerbsäure ohnehin bei den weiter unten zu besprechenden Trennungen des Galliums von anderen Elementen gebracht werden, so kann auf die Angabe dieser Ergebnisse bei der Einzelbestimmung verzichtet werden. Die Ergebnisse waren in allen Fällen ganz genaue.

4. Trennungen.

Trotzdem Gallium durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht gefällt wird, wird es zufolge Adsorption von allen Sulfiden als $Ga(OH)_3$ mitgerissen und erscheint so in der Schwefelwasserstoffgruppe. Diese Eigenschaft des Galliumions

dürfte auch die Ursache sein, warum es in der Mineralanalyse so selten gefunden wird; nach unseren Erfahrungen kommt es besonders in sulfidischen Erzen viel häufiger vor, als man glaubt. Beim Lösen der Sulfide in HNO_3 geht es ins Filtrat.

Die Trennung des Galliums von den Monoxyden Zink, Nickel, Kobalt, Mangan und vom Kadmium, Beryllium und Thallium.

Hier läßt sich mit großem Vorteile die Gerbsäurefällung des Galliums anwenden, denn die Monoxyde bilden in essigsaurer Lösung keine schwerlöslichen Adsorptionsverbindungen. Bei nur einmaliger Fällung fallen die Ergebnisse für Gallium einige Prozente zu hoch aus, da der amorphe Niederschlag stets etwas von diesen Metallionen mitreißt; bei der zweiten Fällung, wobei der Niederschlag in verdünnten HCl gelöst wird, erhält man stets reines Galliumhydroxyd.

Liegt viel Gallium vor, dann bereitet die Fällung mit Tannin insofern Schwierigkeiten, als dann der sehr voluminöse Niederschlag, wie bei allen Tanninfällungen, ein sehr großes Filter benötigt und das Auswaschen mit heißem Wasser nur unvollkommen vorgenommen werden kann. Hier schlägt man besser die Hauptmenge des Galliums als basisches Azetat nieder, löst in HCl , wiederholt die Fällung und fällt den Rest des Galliums im Filtrate dann mit Gerbsäure. Eine doppelte Fällung mit Tannin ist überflüssig, wenn die Menge des Galliums 0.5 g nicht übersteigt. Oft bleibt eine geringe Menge eines braungefärbten Körpers in der Filterspitze zurück; es ist das ein Oxydationsprodukt der Gerbsäure, das sich rückstandslos veraschen läßt.

Gallium von Zink.

Das wichtigste Begleitelement des Galliums in Mineralien ist das Zink, daher beansprucht diese Trennung sowohl analytisch, wie auch rein präparativ das größte Interesse.

Beide Ionen liefern in saurer Lösung mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ schwerlösliche Niederschläge, wobei erst vor kurzem festgestellt wurde, daß die Zusammensetzung des Galliumniederschlages $\text{Ga}_4(\text{Fe}[\text{CN}]_6)_3$ ist¹³; man kann also eine Trennung der beiden Elemente auf diesem Wege nicht bewerkstelligen. Lecoq de Boisbaudran¹⁴ verwendet für ihre Scheidung Kupferhydroxyd, das, im Wasser aufgeschlämmt, zur heißen salzsaurer Lösung von $\text{Ga}(\text{III})$ - und Zn -Ionenlösung zugefügt wird, wodurch ein Gemisch von $\text{Ga}(\text{OH})_3$ und wasserarmem $x\text{CuO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ erhalten wird. Da die Trennung erst nach mehrmaliger Wiederholung der Fällung vollständig wird, und dann erst die Scheidung des Galliums vom Kupfer vorgenommen werden muß, so hat diese Methode heute kaum mehr als historische

¹³ H. Darwin-Kirschmann u. J. B. Ramsey, J. Chem. Soc. 50 (1928), 1632.

¹⁴ Lecoq de Boisbaudran, a. a. O.

Bedeutung. Als unbrauchbar muß die im älteren Schrifttum erwähnte Trennung mit Ammoniak gekennzeichnet werden, denn wir wissen, daß $\text{Ga}(\text{OH})_3$ im überschüssigen Ammoniak durchaus nicht unlöslich ist. Auf die Nachteile, die mit der Hydrolyse des Galliumions durch Bariumkarbonat verbunden sind, wurde bereits oben verwiesen.

Die Fällung mit Gerbsäure liefert bei zweimaliger Fällung eine vollkommene Trennung des Galliums vom Zink.

Arbeitsvorschrift:

Die schwach saure Lösung beider Metallsalze wird mit Ammoniumazetat versetzt, so daß sie ungefähr 1 % Essigsäure enthält, ist sie sehr sauer, so neutralisiert man zuerst annähernd mit Ammoniak. Auf ein Volumen der Lösung von 100 cm^3 fügt man 2 g Ammoniumnitrat zu, erhitzt zum Sieden und fällt mit 10 % iger Gallusgerbsäurelösung.

Die Menge der Gerbsäure beträgt etwa 10 mal soviel als die zu erwartende Menge $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Man filtriert und wäscht mit heißem H_2O aus, dem etwas Ammoniumnitrat und einige Tropfen Essigsäure zugesetzt wurden. Der Niederschlag wird dann in heißer, verdünnter HCl gelöst und die Fällung wiederholt.

Die Bestimmung des Zinks in den vereinigten Filtraten wird mit H_2S vorgenommen,

Oft müssen die Filtrate nach der Galliumfällung eingedampft werden, wobei sich braune Flocken von Oxydationsprodukten der Gerbsäure abscheiden. Das erhaltene ZnS ist dann dadurch braun gefärbt, doch lassen sich diese organischen Stoffe durch Glühen leicht verflüchtigen, allenfalls können sie auch durch Abrauchen mit H_2SO_4 zerstört werden, wobei dann die Wägung des Zinks praktisch als ZnSO_4 erfolgt.

Angewendet Ga_2O_3	0·0236	ZnSO_4	0·3004	Gefunden Ga_2O_3	0·0234	ZnSO_4	0·3000
	0·0118		0·3004		0 0120		0·3007
	0·0944		0·3004		0·0948		0·2998
	0·0047		20·0 g krist.		0·0049		—

Bei Galliummengen über 0·1 g wird zuerst ein Großteil des Galliums nach der basischen Azetatmethode abgeschieden, was bereits oben erwähnt wurde.

Gallium von Kadmium.

Gallium kann aus stark salzsaurer Lösung (9—12% freie HCl enthaltend) als $\text{Ga}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ abgeschieden werden. Dieser Niederschlag wird in KOH gelöst, die Lösung wieder mit HCl auf obige Azidität gebracht und die Fällung wiederholt. Ein Nachteil dieser Methode ist der, daß dann erst eine Trennung des Galliums vom Eisen vorgenommen werden muß.

Mit Kupferhydroxyd läßt sich so, wie beim Zink angeführt wurde, eine Trennung des Galliums vom Kadmium vornehmen.

Unbrauchbar sind Ammoniak oder Kaliumhydroxyd, desgleichen erhält man auch mit Schwefelwasserstoff unrichtige Werte, weil der Niederschlag stets stark galliumhaltig ist.

Arbeitsvorschrift:

Es wird genau so vorgegangen, wie bei der Trennung des Galliums vom Zink ausführlich dargetan wurde.

Die Fällung des Kadmiums in den vereinigten Filtraten wird mit H_2S vorgenommen, das CdS wird am besten durch einen Glassintertiegel filtriert, man löst es in konzentrierter HNO_3 , dampft im Porzellantiegel zur Trockne ein und bestimmt das Cadmium nach dem Verglühen der organischen Substanz durch Abrauchen mit H_2SO_4 oder mit einem Gemisch aus 2 Gewichtsteilen NH_4Cl und 1 Gewichtsteil $(NH_4)_2SO_4$ als $CdSO_4$.

Angewendet Ga_2O_3	0·0200	$CdSO_4$	0·2456	Ga_2O_3	0·0202	$CdSO_4$	0·2460
	0·0100		0·2456		0·0102		0·2459
	0·1000		0·2456		0·1003		0·2460
	0·0020	$Cd(NO_3)_2$	20·0 g krist.		0·0021		...

Gallium vom Kobalt.

Hier versagt ebenso wie beim Zink, die Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$, dagegen ist die Fällung des Galliums mit Kupferhydroxyd (siehe oben) brauchbar, immerhin muß auch hier die Trennung des Galliums vom Kupfer erfolgen. Unbrauchbar ist die Trennung mit Ammoniak. Die Trennung mit Tannin liefert gute Werte.

Arbeitsvorschrift:

Vorgang wie beim Zink.

In den vereinigten Filtraten wird CoS aus essigsaurer Lösung abgeschieden und der Niederschlag geglüht, wobei die organischen Stoffe durch zweimaliges Abrauchen mit HNO_3 zerstört werden. Durch schließliches Abrauchen der Kobaltoxyde mit dem $NH_4Cl-(NH_4)_2SO_4$ -Gemisch erhält man $CoSO_4$, das gewogen wird.

Angewendet Ga_2O_3	0·0252	$CoSO_4$	0·3477	Gefunden Ga_2O_3	0·0254	$CoSO_4$	0·3483
	0·0084		0·3477		0·0082		0·3470
	0·1000		0·3477		0·1004		0·3475
	0·0034	$Co(NO_3)_2$	20·0 g krist.		0·0037*		...

* Nach Abzug des gefundenen Eisens, das aus dem Kobaltnitrat stammte.

Gallium von Nickel.

Die Trennung dieser beiden Elemente wird mit Tannin genau so wie jene des Galliums vom Kobalt vorgenommen.

Angewendet Ga_2O_3	0·0084	$NiSO_4$	0·3008	Gefunden Ga_2O_3	0·0086	$NiSO_4$	0·3015
	0·0200		0·3008		0·0202		0·3005
	0·0600		0·3008		0·0594*		0·3009
	0·0034	$Ni(NO_3)_2$	20·0 g krfst.		0·0031		...

* Ga_2O_3 wurde zum geringen Teil durch Kohle reduziert.

Gallium von Mangan.

Zur Trennung dieser beiden Elemente kann die Fällung des Galliums mit $K_4Fe(CN)_6$ bei Gegenwart von 10% HCl vorgenommen werden, desgleichen läßt sich Gallium auch durch Kupferhydroxyd (siehe oben) niederschlagen. Außerdem gibt es ein Verfahren, das darauf beruht, daß man $Ga(OH)_3$ durch Fällung von As_2S_3 aus essigsaurer Lösung mit H_2S durch Adsorption am Arsensulfid erhält.

Die Trennung mit Tannin liefert auch hier bei zweimaliger Fällung gute Ergebnisse, wobei so vorgegangen wird, wie beim Zink ausführlich beschrieben wurde.

In den ammoniakalischen Filtraten wird das Mangan mit H_2S als MnS abgeschieden.

Angewendet	Ga_2O_3 0·0252	$MnSO_4$ 0·1805	Gefunden	Ga_2O_3 0·0254	$MnSO_4$ 0·1800
	0·0084	0·1805		0·0085	0·1803
	0·1008	0·1805		0·1009	0·1809
	0·0034	$MnSO_4$ 20·0 g krist.		0·0044*	—

* Dieses $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ war eisenhaltig, die Menge des Eisen(III)ions wurde durch Titration mit $TiCl_3$ bestimmt und vom $MnSO_4$ abgezogen, wobei sich für dieses der Wert von 0·0037 ergab, der also praktisch identisch mit der Einwaage war.

Gallium von Beryllium.

Diese Trennung ist unseres Wissens nach noch nicht ausgeführt worden. Auch hier läßt sich das Gallium bei Gegenwart von 1—2% Essigsäure mit Tannin bei Ausführung einer doppelten Fällung quantitativ vom Beryllium scheiden.

Im Filtrat kann man das Beryllium nach Zugabe von Ammoniak durch Kochen mit Gallusgerbsäure¹⁵ fällen und als BeO bestimmen.

Angewendet	Ga_2O_3 0·0975	BeO 0·1635	Gefunden	Ga_2O_3 0·0977	BeO 0·1632
	0·0325	0·0545		0·0326	0·0549
	0·0163	0·6350		0·0165	0·6348

Gallium von Thallium.

Auch diese Trennung wird aus essigsaurer Lösung mit Tannin ausgeführt.

Zur Bestimmung des Thalliums im Filtrat zerstört man die Gallusgerbsäure mit rauchender HNO_3 und fällt das Thallium als Tl_2CrO_4 , wie wir dies in einer früheren Mitteilung ausführlich besprochen haben¹⁶. Da hier Ammonsalze vorhanden sind, die den Niederschlag von Tl_2CrO_4 weniger unlöslich

¹⁵ Moser und Nießner, a. a. O.

¹⁶ Moser und Bruckl, Monatsh. f. Ch. 47 (1926), 668.

machen, so fällt man am besten bei Zusatz von 10 Vol.-% Alkohol.

Angew. Ga_2O_3	0·0214	Tl_2CrO_4	0·2500	Gef. Ga_2O_3	0·0217	Tl_2CrO_4	—
	0·0107		0·1250		0·0106		0·1243
	0·0022		0·2500		0·0024		0·2492

Ein Teil der durch die Arbeit aufgelaufenen Kosten wurde durch eine gütigst von der Akademie der Wissenschaften erhaltene Geldspende gedeckt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.
