

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XIV. Mitteilung)

Die Trennung des Berylliums von den Erdalkalimetallen, den Metallen der Schwefelammonium- und der Arsengruppe

Von

Ludwig Moser und Ferdinand List

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dezember 1928)

Mit dieser Abhandlung werden die Bestimmungen und die Trennungen des Berylliums von anderen Metallen, soweit sie noch nicht in der IX. und X. Mitteilung beschrieben wurden, zum Abschluß gebracht, so daß nunmehr eine vollständige Zusammenstellung der wichtigsten quantitativen Trennungsmöglichkeiten dieses Metalles auf neuer Grundlage vorliegt. Es wird gezeigt, daß es vornehmlich zwei Wege sind, die zum Ziel einer vollkommenen Trennung des Berylliums von vielen anderen Metallen führen: Die Bildung schwerlöslicher Gerbsäureadsorptionskomplexe der Begleitmetalle und die Hydrolysierbarkeit des Berylliumions unter passend gewählten Versuchsbedingungen. Nach dem ersten Prinzip wurden bereits Aluminium, Eisen, Chrom, Titan, Zirkon, Thorium und Wolfram von Beryllium geschieden, während die Hydrolyse des Be^{++} -Ions mit Ammoniumnitrit bisher nur für die Molybdäntrennung Verwendung fand.

Der Zweck dieser Abhandlung ist, die weitere Auswertung dieser beiden Reaktionen für die Trennung des Berylliums von anderen Metallen zu zeigen und damit auf eine Verallgemeinerung dieser beiden Trennungsmöglichkeiten hinzuweisen.

I. Die Trennung des Berylliums von den Erdalkalimetallen und von Magnesium.

Eine Trennung des Berylliums von den Erdalkalimetallen durch kohlenstoffsaurefreies Ammoniak kann, wie aus der X. Mitteilung bereits hervorgeht, einerseits wegen der sehr schleimigen Beschaffenheit des so erhaltenen $\text{Be}(\text{OH})_2$ und andererseits wegen seiner nicht genügenden Unlöslichkeit, besonders in der Wärme,

nicht in Betracht kommen. Dagegen erhält man durch Hydrolyse mit NH_4NO_2 dichtes, gut filtrierbares $\text{Be}(\text{OH})_2$, das bereits bei $p_H = 5.69$ ausfällt, während die Erdalkalimetallionen in Lösung bleiben.

Wir stellten zuerst durch Versuche fest, daß sowohl BeCl_2 , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ und BeSO_4 sich in dieser Hinsicht gleich verhalten; die Fällung ist dann vollkommen, wenn nicht mehr als höchstens 5% Ammoniumsalze vorhanden sind, und wenn man die dabei gebildete salpetrige Säure als Salpetrigsäure-Methylester aus dem Reaktionssystem entfernt, wie in der Arbeitsvorschrift der X. Mitteilung, nach der auch die folgenden Trennungen vorgenommen wurden, auf S. 677 angegeben wurde.

Bei Verwendung von $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ oder BeCl_2 ist es vorteilhaft, nach beendeter Hydrolyse noch auf dem Wasserbade mehrere Stunden zu erwärmen, damit auch die letzten Reste des Be^{++} -Ions quantitativ ausfallen können.

Angewendet:	BeO 0.1130	MgO 0.0882	
	0.0452	0.0882	
	0.1130	0.0176	
	0.1130	CaO 0.0628	
	0.0226	0.0785	
	0.1130	0.0156	
	0.1130	SrO 0.0273	
	0.0226	0.1092	
	0.1582	0.0273	
Gefunden:	BeO 0.1127	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0.2442	MgO 0.0880
	0.0454	0.2443	0.0881
	0.1129	0.0485	0.0175
	0.1130	CaSO_4 0.1523	CaO 0.0627
	0.0225	0.1908	0.0787
	0.1128	0.0379	0.0155
	0.1127	SrSO_4 0.0568	SrO 0.0271
	0.0224	0.2282	0.1088
	0.1579	0.0566	0.0270

Die Bestimmung des Magnesiums wurde nach Schmitz¹ vorgenommen und das $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ durch Glühen des Magnesiumammoniumphosphates im elektrischen Ofen erhalten; die Fällung des Calciums geschah als Oxalat, seine Überführung in CaSO_4 erfolgte durch Abrauchen mit einem Gemisch von NH_4Cl und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ².

Beryllium von Barium.

Die Trennung des Bariums auf dem obigen Wege war deshalb nicht möglich, da das von Kahlbaum in Lösung bezogene Ammoniumnitrit stets etwas Sulfation enthielt, zwar in einer

¹ B. Schmitz, Z. f. anal. Ch. 65 (1924), 46.

² Moser und Maxymowicz, Ber. 60 (1927), 646.

Menge, die bei der größeren Löslichkeit der Sulfate des Calciums oder Strontiums noch keine Fällung bewirkte, wohl aber dann, wenn Bariumion vorlag.

Es mußte daher auf andere Trennungsmöglichkeiten ge-
griffen werden. Es lag nahe, die Fällung des Bariums mit
Chromatation aus essigsaurer Lösung vorzunehmen, doch
scheiterte die erfolgreiche Durchführung dieser Trennung an der
leichten Hydrolysierbarkeit des Be^{++} -Ions, das bei der für die
quantitative Bariumbestimmung notwendigen kleinen $[\text{H}^+]$
immer teilweise als $\text{Be}(\text{OH})_2$ mitfällt.

Dagegen gelingt diese Trennung, wenn man Barium als
 BaSO_4 niederschlägt. Wir bedienen uns dabei mit Vorteil des
„Prinzips der extremen Verdünnung“³, wodurch der Nieder-
schlag von BaSO_4 praktisch frei von Beryllium war. Es wurde
so vorgegangen, daß die mit HCl angesäuerte Lösung von BeCl_2
und BaCl_2 tropfenweise (10 Tropfen je Minute) zugefügt wurde.

Die Bestimmung des Berylliums im Filtrate erfolgte
mit Tannin (X. Mitteilung, S. 678).

Angewendet:	BeO 0·1110	BaO 0·0801	
	0·0110	0·1603	
	0·1110	0·0080	
Gefunden:	BeO 0·1109	BaSO_4 0·1221	BaO 0·0801
	0·0110	0·2443	0·1605
	0·1113	0·0120	0·0079

II. Die Trennung des Berylliums von den Monoxyden und von Thallium.

Auch hier läßt sich die verhältnismäßig leichte Hydrolysier-
barkeit des Berylliumions durch Verwendung von Ammonium-
nitrit und Methylalkohol für die Trennung des Berylliums ver-
werten, und man kann so sämtliche Glieder der Schwefel-
ammoniumgruppe in einfacher und äußerst scharfer
Weise vom Beryllium scheiden.

Beryllium von Zink.

Nach unseren Versuchen läßt sich Zink vom Beryllium
derart trennen, daß man das erstere aus schwach sulfosalizyl-
saurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumazetat als
 ZnS fällt. Durch die Gegenwart von Sulfosalizylsäure wird die
Hydrolyse des Zinkions vermieden und man erhält so grob-

Angew.:	BeO 0·1276	ZnSO_4 0·1000	Gef.:	BeO 0·1276	ZnSO_4 0·0998
	0·0638	0·1000		0·0637	0·0996
	0·1276	0·0100		0·1278	0·0100
	0·1110	0·1118		0·1113	0·1113
	0·1110	0·0559		0·1108	0·0559
	0·0555	0·1118		0·0556	0·1116

³ Hahn, Z. f. anorg. Ch. 126 (1923), 257.

flockiges Zinksulfid, das frei von Beryllium ist. Desgleichen ist diese Trennung mit H_2S auch aus schwach schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Alkalisulfat möglich.

Ebensogut kann man die Hydrolyse des Berylliumions mit Ammoniumnitrit, wie oben, vornehmen.

Die ersten drei Analysenangaben beziehen sich auf die Fällung des Zinks mit H_2S , die letzten drei auf die Bestimmung des Berylliums mit Ammoniumnitrit.

Beryllium von Cadmium.

Man kann entweder das Cadmium mit H_2S aus schwefelsaurer Lösung niederschlagen und im Filtrat das Beryllium mit Gerbsäure fällen, oder zuerst die Fällung des Berylliums nach der Nitritmethode vornehmen und das Zink im Filtrat bestimmen. In beiden Fällen erhält man, wie aus den je drei mitgeteilten Analysenergebnissen erhellt, gute Resultate.

Angew.: BeO	0·1110	CdSO ₄	0·1080	Gef.: BeO	0·1110	CdSO ₄	0·1079
	0·1110		0·0432		0·1112		0·0430
	0·1110		0·0216		0·1110		0·0214
	0·1110		0·1080		0·1109		0·1078
	0·0111		0·1080		0·1080		0·1080
	0·1110		0·0216		0·0216		0·0212

Beryllium von Nickel.

Man kann das Nickel aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Wein- oder Sulfosalizylsäure (damit Be-Ion nicht hydrolysiert wird) mit Dimethylglyoxim abscheiden. Im Filtrat muß die Sulfosalizylsäure durch Zusatz von Brom in schwerlösliches Bromphenol übergeführt werden, von dem dann filtriert wird. Die darauf folgende Bestimmung des Berylliums geschieht mit Tannin.

Viel einfacher ist es, das Beryllium mit Ammoniumnitrit unter Zusatz von Methylalkohol zu hydrolysieren und das Nickel im Filtrat mit Dimethylglyoxim zu bestimmen.

Angewendet:	BeO	0·1276	NiSO ₄	0·0335
		0·0219		0·1678
		0·1914		0·0167
		0·1276		0·0839
		0·1276		0·0335
		0·1914		0·0167
Gefunden:	BeO	0·1257	Ni-Dim.	0·0630
		0·0219		0·3130
		0·1912		0·0313
		0·1277		0·1568
		0·1273		0·0629
		0·1911		0·0315
			NiSO ₄	0·0338
				0·1675
				0·0167
				0·0839
				0·0337
				0·0168

Beryllium von Kobalt.

Die Anwendung der Nitritmethode lieferte für Beryllium gute Werte, das Kobalt wurde im Filtrate auf elektrolytischem Wege, mehrmals auch mit Bromwasser und Natronlauge gefällt und das geglühte Kobaltoxyd im Wasserstoffstrom zu Kobaltmetall reduziert.

Angewendet:	BeO 0·1110	Co	0·0962
	0·0222		0·0962
	0·1110		0·0192
	0·1276	CoSO ₄	0·1264
	0·0219		0·2529
Gefunden:	BeO 0·1112	CO	0·0965
	0·0223		0·0964
	0·1108		0·0194
	0·1277		0·0482
	0·0219		0·0961

Beryllium von Mangan.

Man kann das Mn(II)ion aus schwach schwefelsaurer Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ als $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abscheiden und das Beryllium im Filtrat mit Gerbsäure bestimmen, oder man scheidet zuerst das Berylliumion durch Hydrolyse mit Ammonnitrit und Methylalkohol ab und bestimmt dann im Filtrat das Mangan als $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In beiden Fällen wurde das durch Glühen entstandene Mn_3O_4 durch Abrauchen mit dem $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Gemisch nach Moser und Maxymowicz⁴ in MnSO_4 übergeführt.

Angew.:	BeO 0·1276	MnSO ₄ 0·0882	Gef.:	BeO 0·1275	MnSO ₄ 0·0883
	0·0638	0·1644		0·0640	0·1640
	0·0127	0·1644		0·0127	0·1639
	0·1110	0·1517		0·1112	0·1516
	0·1110	0·0758		0·1109	0·0759
	0·0111	0·1895		0·0113	0·1890

Beryllium von Thallium.

Vor kurzem wurde gezeigt, daß von allen gravimetrischen Bestimmungen des Thalliums jene als Thallium(I)chromat bei Einhaltung bestimmter Fällungsbedingungen am meisten zur Abscheidung dieses Metalles geeignet ist⁵. Aus diesem Grunde versuchten wir, diese Fällung auch zur Trennung von Beryllium zu verwenden, wobei das Be^{++} -Ion durch Sulfosalizylsäure in Lösung gehalten wurde. Es gelang zwar so, für Thallium gute Werte zu erhalten, jedoch machte die Berylliumbestimmung im Filtrate zufolge der Gegenwart von viel Chromation Schwierigkeiten.

⁴ Moser und Maxymowicz, Ber. 60 (1927), 648.

⁵ Moser und Brukl, Monatsh. f. Ch. 47 (1926), 10.

Wir zogen daher vor, zu erst das Beryllium mittels Hydrolyse mit Ammoniumnitrit unter Zusatz von Methylalkohol abzuschneiden und dann erst im Filtrat die Fällung des Thalliums als Tl_2CrO_4 vorzunehmen. Wegen der Löslichkeit von Tl_2CrO_4 in ammoniumchloridhaltigen Lösungen⁶ darf die ursprünglich saure Lösung nicht mit Ammoniak, sondern sie muß mit Na_2CO_3 neutralisiert werden. Auch ist zu empfehlen, das Filtrat vor der Bestimmung des Thalliums auf ein kleines Volumen zu bringen, und falls keine anderen durch Alkohol fällbaren Metallsalze vorhanden sind, das Tl_2CrO_4 bei Gegenwart von etwas Alkohol niederzuschlagen. So erhält man, wie aus den untenstehenden Zahlen ersichtlich ist, einwandfreie Werte für beide Metalle.

Angew.:	BeO	0 1110	Tl_2CrO_4	0 1018	Gef.:	BeO	0 1108	Tl_2CrO_4	0 1017
		0 0555		0 1018			0 0557		0 1016
		0 1665		0 0509			0 1662		0 0505
		0 0222		0 2036			0 0223		0 2032

III. Die Trennung des Berylliums von der Arsengruppe.

Beryllium von Arsen.

Man kann das As (III)- oder As (V)-Ion durch H_2S aus stark saurer Lösung abscheiden, oder das erstere aus stark salzsaurer Lösung im Luftstrom bei Gegenwart von KBr als $AsCl_3$ verflüchtigen⁷ und es am besten mit $n/10$ - $KBrO_3$ -Lösung nach Györy⁸ titrieren. Im ersten Falle erfolgt die Bestimmung des Berylliums im Filtrat mit Tannin, im zweiten Falle in der gleichen Weise im Rückstand, jedoch ist hier wegen der großen Menge von vorhandenem Alkaliion doppelte Fällung notwendig.

Angew.:	BeO	0 0555	As_2O_3	0 0989	Gef.:	BeO	0 0557	As_2O_3	0 0985
		0 1110		0 0494			0 1114		0 0497
		0 1110		0 0247			0 1111		0 0245
		0 0555		0 0989			0 0557		0 0985
		0 1110		0 0494			0 1113		0 0491
		0 0555		0 1237			0 0556		0 1230

Die ersten drei Analysenangaben beziehen sich auf die Fällung des Arsens durch H_2S , die letzten drei auf seine Verflüchtigung als $AsCl_3$.

Beryllium von Antimon.

Das Antimon wird in dreiwertiger Form mit H_2S aus stark salzsaurer Lösung in der Siedehitze als braunes, dichtes Sb_2S_3 nach Vortmann⁹ gefällt und das im Filtrate befindliche Beryllium mit Tannin niedergeschlagen. Da nach dieser Methode kristallinisches Sb_2S_3 erhalten wird, so wird Berylliumion nicht adsorbiert.

⁶ Dieselben, a. a. O.

⁷ Moser und Ehrlich, Ber. 55 (1922), 2, 437.

⁸ St. Györy, Z. f. anal. Ch. 32 (1893), 415.

⁹ G. Vortmann und A. Metz, Monatsh. f. Ch. 44 (1923), 525.

Angew.:	BeO 0·1130	Sb ₂ S ₃ 0·1269	Gef.:	BeO 0·1130	Sb ₂ S ₃ 0·1270
	0·0908	0·2538		0·0910	0·2540
	0·1582	0·0508		0·1583	0·0509
	0·0226	0·2540		0·0227	0·2542

Beryllium von Zinn.

Es war naheliegend, auf Grund obiger Erfahrungen auch das Zinn mit H₂S zu fällen, um es von Beryllium zu trennen. In dieser Richtung ausgeführte Versuche ließen jedoch sicher erkennen, daß eine vollständige Trennung dieser beiden Metalle wegen der starken Adsorption des Be⁺⁺-Ions durch das kolloidale SnS₂ nicht möglich ist. Deshalb versuchten wir, die Eigenschaft der leichten Hydrolysierbarkeit des Sn(IV)-Ions für die Trennung zu verwerten und griffen zuerst auf die schon von Löwenthal¹⁰ geschaffene Methode zurück, der SnO₂.aq aus schwach salpetersaurer Lösung durch Kochen mit NH₄NO₃ erhält. Bei der Überprüfung dieser Methode erhielten wir mit reinen Sn(IV)-Lösungen ausgezeichnete Analysenwerte, nicht so aber, wenn gleichzeitig Berylliumion anwesend war, das von der kolloidal ausfallenden Zinnsäure in hohem Maße adsorbiert wird. Da diese aber in Säuren praktisch unlöslich ist, so war eine doppelte Fällung nicht möglich, oder höchstens nur über den Umweg eines sulfalkalischen Aufschlusses, wobei aber das durch H⁺-Ion ausfallende SnS₂ wieder Be⁺⁺-Ion adsorbieren würde.

Dagegen läßt sich die leichte Hydrolysierbarkeit des Sn(IV)-Ions durch Bildung des Gerbsäureadsorptionskomplexes mit Tannin für eine erfolgreiche Trennung vom Beryllium ausnützen, da das Beryllium so nur in neutraler Lösung ausfällt. Es wird dann am besten wie folgt vorgegangen.

Arbeitsvorschrift.

Die stark salzsaure Lösung der Chloride von Beryllium und Zinn wird in der Siedehitze (sie muß klar bleiben, andernfalls fügt man noch HCl zu) mit 5 cm³ 10%iger Tanninlösung, mit 10–20 g Ammoniumazetat und zum Aussalzen des Niederschlages mit 10–20 g Ammoniumnitrat versetzt. Während des Kochens beginnt Trübung und schließlich Fällung einzutreten, die beim Stehenlassen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade nach einer Stunde vollkommen ist. Der Zinn(IV)-Adsorptionskomplex wird filtriert und mit ammoniumazetathaltigem H₂O, dem einige Tropfen der Tanninlösung zugesetzt wurden, heiß ausgewaschen. Bei Vorhandensein von mehr als 0·2 g SnO₂ ist doppelte Fällung notwendig, wobei der Niederschlag in heißer konzentrierter HCl gelöst und weiter wie oben verfahren wird. Nach dem Trocknen wird die SnO₂ in der üblichen Weise durch Glühen vor dem Gebläse bestimmt und gewogen.

¹⁰ Löwenthal, J. f. prakt. Ch. 56 (1852), 366.

Die vereinigten Filtrate werden eingedampft, das Beryllium nach Neutralisation mit Ammoniak mit Tannin gefällt und als BeO gewogen.

Angew.:	BeO 0·1130	SnO ₂ 0·1368	Gef.:	BeO 0·1132	SnO ₂ 0·1365
	0·0908	0·1915		0·0909	0·1912
	0·1582	0·0547		0·1582	0·0546
	0·0226	0·2736		0·0224	0·2738

IV. Übersicht über die Trennung des Berylliums von anderen Metallen.

Soweit dieser Gegenstand nicht in dieser Arbeit abgehandelt wurde, ist er in der IX. und X. Mitteilung besprochen worden, und es sei an dieser Stelle nur noch eine übersichtliche Zusammenfassung der größtenteils neuen Trennungsmethoden des Berylliums von seinen Begleitmetallen gegeben. Da in der X. Mitteilung auch die bereits bekannten Einzelbestimmungen dieses Metalles kritisch geprüft und seine Bestimmung als wasserarmes Be(OH)₂ durch Hydrolyse mit Ammoniumnitrit, dann mit Tannin und jene als Be₂P₂O₇ geschaffen wurden, so glauben wir sagen zu dürfen, daß nunmehr die quantitative Analyse des Berylliums und seine Trennungen von anderen Metallen auf teilweiser neuer Grundlage zu einem gewissen Abschluß gekommen ist.

Zusammenfassend kann über die Trennung des Berylliums gesagt werden, daß die aus saurer Lösung durch H₂S fällbaren Metalle in der üblichen Weise abgeschieden werden, wobei Be⁺⁺-Ion praktisch nicht adsorbiert wird und ins Filtrat geht. Dieses wird zur Entfernung des gelösten H₂S gekocht und das Fe(II)-Ion durch Bromwasser in Fe(III)-Ion übergeführt, wobei schließlich das nicht verbrauchte Brom durch Kochen der sauren Lösung verjagt wird. Durch Hydrolyse mit Ammoniumnitrit und Methylalkohol können die drei- und vierwertigen Metalle und das Beryllium von den Erdalkalimetallen, mit Ausnahme von Barium, getrennt werden. Da die käufliche Ammoniumnitritlösung immer etwas SO₄^{''}-Ion enthält, dessen Menge bei der geringeren Unlöslichkeit von SrSO₄ und CaSO₄ nicht, wohl aber bei Anwesenheit von Ba⁺⁺-Ion stört, so muß dieses vorher nach dem Prinzip der extremen Verdünnung (siehe oben) mit H₂SO₄ gefällt, und dann darf erst die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit durchgeführt werden. Es fallen so Fe(III)-, Al-, Cr(III)-, Ti(IV)-, Zr-, V(V)-, WO₄^{''}- und Be⁺⁺-Ion aus, während die Monoxyde, also Mn(II)-, Zn-, Co-, Ni- und Tl(I)-Ion ins Filtrat gehen. Der Niederschlag, der die Sesquioxyde, die vierwertigen Metalle und Beryllium enthält, wird in HNO₃ gelöst und die drei- und vierwertigen Metalle aus essigsaurer Lösung durch Tannin als Metall-Gerbsäureadsorptionskomplexe gefällt, wobei das Beryllium ins Filtrat geht und hier nach Zusatz von Ammoniak bestimmt wird.

Neuere Untersuchungen ergaben, daß die Fällung des Wolframs durch Tannin häufig nicht ganz vollständig ist, so daß geringe Wolframmengen ins Filtrat gelangen. Dies gelingt jedoch dann sicher, wenn man nach der Fällung mit Tannin zur klaren überstehenden Lösung eine 15%ige Antipyrinlösung zufügt und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Durch diesen Zusatz wird die überschüssige Gerbsäure ausgeflockt und man erreicht so auch die vollständige Fällung der Wolframsäure als ihre schwerlösliche Tanninadsorptionsverbindung.
