©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die quantitative Analyse des Galliums (III. Teil)

Von

Alfred Brukl

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Im zweiten Teil[1] wurde über die quantitative Bestimmung des Galliums mit Hilfe von Kupferron und über seine Trennung von allen jenen Elementen berichtet, die durch dieses Reagens nicht gefällt werden. Es wurde so eine saubere Scheidung von Aluminium, Chrom und Indium erreicht, aber auch die zweiwertigen Metalle, vor allem das Zink, können auf einfache Weise entfernt werden. Schwieriger gestaltet sich die Trennung von den vierwertigen Elementen Titan, Zirkon, Thorium, sowie von den Säuren des Vanadins, Molybdäns und Wolfram, die durch das Kupferron teilweise oder ganz gefällt werden. Bei der quantitativen Untersuchung von Erzen auf Gallium sowie auch bei der Darstellung aus Mineralien begleiten Vanadin und Titan dieses Element mit großer Hartnäckigkeit, eine Beobachtung, die auch Lecoq veranlaßte, Trennungsmöglichkeiten anzugeben.

I. Die Trennung des Galliums von Titan, Zirkon und Thorium.

Im ersten[2] und zweiten Teil wurde die große Ähnlichkeit des Galliums mit Eisen (3) und Titan (4) hervorgehoben, die die Anwendung der gebräuchlichen Hydrolysenmethoden verbietet. Auch in alkalischen Lösungen verhalten sich die Komplexverbindungen gleichartig, so daß nur bei Gegenwart von Wasserstoffionen die Möglichkeit einer Trennung besteht. Es wurde nun gefunden, daß in oxalsauren Lösungen Titan durch Kupferron gefällt wird, während das Gallium unverändert bleibt. Dadurch, daß das Titan flockig und zuerst ausgeschieden wird, ist die Brauchbarkeit dieser Trennung von dem Gehalt an Titan abhängig. 0·1 *g* erscheint als oberste Grenze.

Neben den Fällungen durch Hydrolyse finden sich im Schrifttum noch Angaben über die Abscheidung des Titans durch selenige Säure[3] oder Phenylarsinsäure[4]. Die erstere hat sich als wenig brauchbar erwiesen, weil Gallium in beträcht-

[1] Monatsh. Chem. *51*, 1929, S. 325, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *138*, 1929, S. 73
[2] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 181, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 657.
[3] James C. u. Smith M. M., Journ. Amer. Chem. Soc. *42*, 1920, S. 1764.
[4] Rice, Fogg u. James., Journ. Amer. Chem. Soc. *48*, 1926, S. 895.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

lichen Mengen im Niederschlag gefunden wird. Da Phenylarsinsäure Titan, Zirkon und Thorium zu fällen vermag, wurde sie einer eingehenden Untersuchung unterzogen. In stark essigsaurer Lösung, in der das Thorium vollkommen ausfällt, fällt auch die Hauptmenge des Galliums mit. In der Siedehitze und aus 2 normaler schwefelsaurer Lösung kann man alles Zirkon und den Großteil des Titans entfernen, wobei Gallium gelöst bleibt. Beim Erkalten scheidet sich ein weiterer Teil des Titans ab, der wenige Milligramm Gallium einschließen kann. Für diesen Niederschlag ist daher eine doppelte Fällung notwendig. Das das ganze Gallium enthaltende Filtrat ist noch nicht frei von Titan; es läßt sich aber leicht aus oxalsaurer Lösung durch Kupferron entfernen.

Lecoq[5] benützte zur Trennung des Galliums vom Titan die Eigenschaft des ersteren, in Kalilauge löslich zu sein; hiebei muß die zurückbleibende Titansäure neuerlichen Fällungen unterzogen werden (4—5 mal), um die letzten Anteile an Gallium zu gewinnen. Es lag nun nahe, daß ein Natriumkarbonataufschluß rascher zum Ziele führen wird. Tatsächlich konnte eine 90%ige Extraktion des Galliums erreicht werden. Demnach genügt eine zweifache Sodaschmelze, um den Großteil des Galliums frei von Titan zu erhalten. Glücklicherweise kommen nur sehr geringe Menge Titan in den sulfidischen Erzen vor, so daß man in den meisten Fällen mit der Kupferronfällung in oxalsaurer Lösung das Auslangen finden wird.

Arbeitsvorschrift: Titan von Gallium.

a) Mit Kupferron.

In der Lösung wird die freie Säure an Ammoniak gebunden und überschüssiges Ammonoxalat zugegeben, so daß keine freie Mineralsäure vorhanden sein kann. Nun setzt man so viel Oxalsäure hinzu, bis eine einfachnormale Lösung entsteht und fällt das Titan in der Kälte mit Kupferron. Nach 15 Minuten wird durch ein Papierfilter mit eingelegtem Platinkonus filtriert und mit normaler Oxalsäure nach scharfem Absaugen gewaschen. Der Niederschlag wird verascht und als Titandioxyd gewogen.

Das Filtrat wird mit einer gemessenen Menge konzentrierter Schwefelsäure und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und bis zum Auftreten von Schwefeltrioxyddämpfen eingeengt; dadurch wird das Kupferron und die Oxalsäure zerstört. Man verdünnt auf 3/2 normale Schwefelsäure, prüft mit einem Tropfen Kaliumpermanganat auf Wasserstoffsuperoxyd, entfernt mit schwefeliger Säure das überschüssige Permanganat, fällt, wie

[5] Compt. rend. 97, 1883, S. 66.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

im zweiten Teil angegeben, in der Kälte das Gallium mit Kupferron und wägt als Gallium(3)oxyd aus.

Es genügt eine einmalige Fällung, wenn die Menge des Titans 0·1 *g* nicht übersteigt. Die Resultate sind recht zufriedenstellend.

b) Mit Phenylarsinsäure.

Man schließt die Oxyde mit der 8—10 fachen Menge an Soda bis zum ruhigen Fluß auf, löst die Schmelze in Wasser, dem man einige cm^3 einer 2 normalen Natronlauge zugibt und erhitzt zum Sieden, wobei das Natriumgallat in Lösung geht. Man filtriert und wäscht mit verdünnter Lauge. Das Filtrat ist frei von Titan und man bestimmt das Gallium nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch Fällung mit Kupferron. (Falls in den Oxyden der Galliumgehalt sehr hoch sein sollte, wird der Aufschluß wiederholt.)

Die Titansäure wird in Schwefelsäure 1 : 1 gelöst, die Lösung auf 2 normal verdünnt, mit 10—15 *g* Ammonsulfat versetzt, zum Sieden erhitzt und mit der fünffachen Menge Phenylarsinsäure (10% ige Lösung) gefällt. Es wird heiß filtriert, mit warmer normaler Schwefelsäure gewaschen, das Filtrat abgekühlt und mehrere Stunden stehen gelassen. Der zweite Niederschlag wird gesammelt, in wenig heißer Schwefelsäure 1 : 1 gelöst und nochmals in einem kleinen Volumen, wie oben angegeben, gefällt. Die vereinigten Filtrate enthalten alles Gallium und etwas Titan. Man fällt beide Elemente mit Kupferron aus der Lösung, um die Phenylarsinsäure zu entfernen, verascht und schließt mit Kaliumpyrosulfat auf. Die Schmelze wird in ammonoxalathaltigem Wasser aufgenommen und wie in a) behandelt.

Zur quantitiven Bestimmung des Titans werden die Niederschläge der Phenylarsinsäure verascht, wobei sich bereits viel Arsen verflüchtigt. Dann wird im Wasserstoffstrom bei Rotglut reduziert und schließlich nochmals am Gebläse geglüht. Titandioxyd wird ausgewogen.

Diese Art der Trennung ist wohl recht zeitraubend, doch gibt sie gute Resultate.

Angew.:	TiO_2	0·0570 *g*	Ga_2O_3	0·0092 *g*	Gef.: TiO_2	0·0572 *g*	Ga_2O_3 0·0095 *g*
		0·0114		0·0138		0·0116	0·0136
		0·0228		0·0272		0·0228	0·0272
		0·2100		0·0461		0·2103	0·0465
		1·00		0·1081			0·1078

Zirkon von Gallium.

a) Mit Kupferron.

Die Trennung wird genau so, wie sie beim Titan beschrieben wurde, durchgeführt.

b) Mit Phenylarsinsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus 2 normaler schwefelsaurer Lösung fällt in der Hitze durch Phenylarsinsäure das gesamte Zirkon aus. Man filtriert heiß und wäscht mit warmer verdünnter Schwefelsäure. Der Niederschlag wird wie beim Titan behandelt. Das Filtrat läßt man erkalten und fällt das Gallium mit Kupferron, das frei von Arsen ausfällt.

Angew.:	ZrO_2	0·1130 *g*	Ga_2O_3 0·0138 *g*	Gef.:	ZrO_2	0·1127 *g*	Ga_2O3 0·0135 *g*
		0·2260	0·1383			0·2260	0·1380
		0·1130	0·0692			0·1132	0·0695
		1·130	0·0276				0·0272
		2.300	0·0092				0·0088

Thorium von Gallium.

a) Mit Kupferron.

Wie Titan und Zirkon.

b) Größere Mengen Thorium werden aus salzsaurer Lösung durch Oxalsäure gefällt. Die Abscheidung ist vollkommen, wenn nicht Sulfate zugegen sind. Im Filtrat muß die Oxalsäure zerstört werden, entweder durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefeltrioxyddämpfen oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Entfernen des Überschusses mit schwefeliger Säure. Die Trennung des Galliums vom Mangan geht in 2 normal saurer Lösung durch Kupferron anstandslos vor sich. Man wäscht gut mit normaler Schwefelsäure, der man einige cm^3 Kupferron zugefügt hat.

Angew.:	ThO_2	0·1274 *g*	Ga_2O_3 0·0138 *g*	Gef.:	ThO_2	0·1276 *g*	Ga_2O_3 0·0136 *g*
		0·1274	0·0692			0·1271	0·0697
		0·1220	0·0272			0·1222	0·0272
		0·2440	0·0092			0·2435	0·0093
		2·44	0·0138				0·0140

Wie man aus dem Schrifttum ersieht, scheint eine Trennung des Galliums von Zirkon und Thorium noch nicht vorgekommen zu sein; in jüngster Zeit wurde jedoch das Gallium in den Mineralien der seltenen Erde häufig spektroskopisch nachgewiesen.

II. Die Trennung des Galliums von Vanadin, Molybdän, Wolfram.

Zu den schwierigen Arbeiten auf dem Gebiete der analytischen Chemie gehört die Trennung der Sesquioxyde von der Vanadinsäure auf gravimetrischem Wege. Oxyde, die in Lauge oder Soda unlöslich sind, werden aufgeschlossen oder mit einem Überschuß an diesen Reagenzien gekocht und von dem gebildeten Alkalivanadat abfiltriert. Turner[6] empfiehlt zur Fällung der Vanadinsäure das Kupferron für alle jene Fälle, bei denen das Metall nicht mitgefällt wird. Beide Methoden

[6] Am. Journ. Sci. *41*, 1916, S. 339.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sind für das Gallium nicht anwendbar, da es sich gleich dem Vanadin verhält. Wohl wird die Säure in oxalsaurer Lösung durch Kupferron abgeschieden, doch ist diese Fällung unvollkommen. Lecoq de Boisbaudran[7] führte die Hauptmenge des Galliums in reinen Alaun über und gewann aus den Mutterlaugen durch Ammoniak den verbliebenen Rest.

Im zweiten Teil wurden Angaben über die Fällbarkeit des Galliums durch 1, 8-Oxychinolin gemacht und es zeigte sich damals, daß die Unterschiede zwischen dem Gallium und den anderen Sesquioxyden so gering waren, daß sie für eine Trennung nicht herangezogen werden konnten. Vanadinsäure gibt nun in schwach essigsaurer Lösung mit Oxychinolin einen dunklen Niederschlag, der bei Gegenwart von Hydroxylionen unter Bildung von Vanadat und Oxychinolat sehr leicht löslich ist. Gallium wird aber auch in alkalischen Lösungen gefällt. Wird nun dieser Weg einer Trennung beschritten, so findet man, daß die völlige Abscheidung des Galliums von der Hydroxylionenkonzentration stark abhängig ist. Fixe Alkalihydroxyde können die Fällung ganz verhindern, während Ammoniak, je nach der vorhandenen Menge, die vollkommene Abscheidung mehr oder weniger gestattet. Quantitativ wird sie, wenn man das Ammoniak auskochen kann. Die Schärfe der Trennung ist aber auch noch abhängig von der Menge des anwesenden Galliums. Kleine Anteile geben bei einmaliger Fällung ein fast farbloses Oxyd, während große Mengen auch bei wiederholten Fällungen nicht frei von Vanadin zu erhalten sind. Hier kann aber ein Kunstgriff angewendet werden, indem man zuerst aus stark ammoniakalischer Lösung fällt, wobei im Filtrat 4—8 *mg* Galliumoxyd verbleiben. Der Niederschlag ist frei von Vanadin und durch Neutralisieren des Filtrates mit Essigsäure wird der Rest des Metalles ausgefüllt.

Nach R. Berg[8] können die Oxychinolate der Sesquioxyde als Wägungsformen verwendet werden; die Oxyde selbst erhält man durch Abrauchen mit wasserfreier Oxalsäure. Auch Galliumoxychinolat ist beim Veraschen flüchtig, wenn keine Oxalsäure zugesetzt wird. Nachdem das Gallium ein sehr seltenes Element ist, wird man immer trachten, es als reines Oxyd zu erhalten. Nun löst sich der gelbgrüne Niederschlag leicht in warmer 2 normaler Schwefelsäure und beim Erkalten kann das Gallium durch Kupferron, frei von Oxychinolin, gefällt werden. Für die Untersuchung auf Gallium, sowie Reinigung desselben, dürfte das eine Erleichterung bedeuten, da oft eine doppelte Fällung mit Kupferron vorgenommen werden muß, die in diesem Falle mit der Entfernung des Oxychinolins verbunden werden könnte.

Molybdän und Wolfram werden bei der Analyse oder Aufarbeitung meist früher abgeschieden; so findet man das Wolf-

---

[7] Compt. rend. *97*, 1883, S. 142.

[8] Z. anal. Chem. *71*, 1927, S. 374.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ram bei der Kieselsäure und Molybdän in der Schwefelwasserstoffällung. Trotzdem wurden aus Analogiegründen Resultate dieser Trennungen angeführt.

Die Bestimmung der Säuren des Vanadins, Molybdäns und und Wolframs selbst müßte in einem Parallelversuch maßanalytisch vorgenommen werden, wobei das Gallium keinen störenden Einfluß ausübt. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß das Eisen neben Gallium nach Reinhardt[9] oder mit Titantrichlorid nach Knecht (eigene Versuche) maßanalytisch bestimmt werden kann.

Arbeitsvorschrift.

Gallium von Vanadin.

Die Lösung wird stark ammoniakalisch gemacht (5 cm^3 konz. Ammoniak auf je 100 cm^3), zum Sieden erhitzt, wobei das Galliumhydroxyd als Gallat aufgelöst wird. Nun gibt man eine ammoniakalische Oxychinolinlösung hinzu, bis keine Niederschlagsbildung mehr eintritt. Man läßt 15 Minuten am Wasserbade stehen, filtriert durch ein Papierfilter und wäscht mit verdünntem Ammoniak (1%ig) gut aus. Das Filtrat wird mit Essigsäure genau neutralisiert, mit 1 cm^3 gesättigter Ammonkarbonatlösung versetzt und so lange im Sieden erhalten, bis die Lösung gegen Lackmus neutral reagiert. Man läßt erkalten und 2—3 Stunden stehen. Die geringe Menge des Niederschlages ist hellgrün, falls viel Vanadin vorhanden, schmutziggrün gefärbt. In diesem Falle löst man in wenig heißer verdünnter Schwefelsäure auf und wiederholt die Fällung in einem kleinen Volumen. Beide Niederschläge werden in warmer 2 normaler Schwefelsäure gelöst, die Lösungen vereinigt und beim Erkalten in angegebener Weise mit Kupferron gefällt.

Beträgt das Gewicht des zu fällenden Galliums weniger als 0·02 g, so behandelt man die Lösung wie das stark ammoniakalische Filtrat, d. h. man neutralisiert genau, versetzt mit 1 cm^3 gesättigter Ammonkarbonatlösung und kocht das überschüssige Ammoniak aus.

Angew.:	Ga_2O_3	V_2O_3	Gef.:	Ga_2O_3
	0·0092	0·0800		0·0090
	0·0138	0·4000		0·0135
	0·0138	1·0000		0·0139
	0·0525	0·0800		0·0527
	0·0092	3·0000		0·0086

Gallium von Molybdän und Wolfram.

Die Fällung wird genau wie beim Vanadin durchgeführt.

Angew.:	Ga_2O_3	MoO_3	Gef.:	Ga_2O_3
	0·1050	0·0300		0·1054
	0·0525	0·1330		0·0527
	0·0138	0·8300		0·0140
	0·0092	2·4900		0·0090

[9] F. W. Kriesel, Chem. Ztg. *48*, 1924, S. 961.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Angew.: Ga_2O_3	0·0070	WO_3	0·1575	Gef.: Ga_2O_3	0·0065
	0·0525		0·1575		0·0520
	0·0138		1·000		0·0135
	0·0092		3·000		0·0087

III. Die Trennung des Galliums von den seltenen Erden.

Als Vertreter der seltenen Erden wurde im zweiten Teil nur das Cer untersucht. Diesmal standen mir reine Präparate von Yttrium, Erbium und Skandium zur Verfügung, Elemente, die weniger basisch als das Cer sind.

Die ersten zwei Erden erhöhen bei der Fällung mit Kupferron selbst bei großem Überschuß den Galliumwert nur um einige Zentelmilligramm. Das Skandium hingegen, als Bindeglied zwischen den seltenen Erden und den vierwertigen Elementen, fällt durch Kupferron, ähnlich dem Thorium, in Mengen von einigen Milligrammen mit. Eine neuerliche Fällung entfernt die Reste völlig.

Arbeitsvorschrift.

Man fällt in der Kälte aus 3/2 normaler, schwefelsaurer Lösung mit Kupferron. Der geglühte Niederschlag wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, auf $^3/_2$ normal gebracht und nochmals gefällt. Die Filtrate werden vereinigt, mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis zum Entweichen von Schwefeltrioxyddämpfen eingeengt und nach Verdünnen mit Ammoniak gefällt.

Angew.: Ga_2O_3	0·0525	Y_2O_3	0·1166	Gef.: Ga_2O_3	0·0522	Y_2O_3	0·1161
	0·1050		0·1166		0·1045		0·1164
	0·0105		0·5000		0·0108		
Angew.: Ga_2O_3	0·0525	Er_2O_3	0·1198	Gef.: Ga_2O_3	0·0525	Er_2O_3	0·1196
	0·1050		0·1198		0·1048		0·1201
	0·0105		0·5		0·0106		
Angew.: Ga_2O_3	0·0105	Sc_2O_3	0·0419	Gef.: Ga_2O_3	0·0105	Sc_2O_3	0·0417
	0·0525		0·0419		0·0528		0·0413

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Brukl Alfred

Artikel/Article: Die quantitative Analyse des Galliums (III. Teil). 389-395