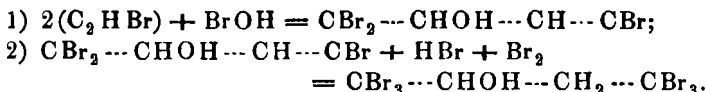


sekundären Hexabrombutylalkohol, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen.



Die Gruppe CH.OH kann wahrscheinlich nicht als solche in der Nähe von so vielen Bromatomen existiren und wandelt sich in die Gruppe C=O um, wodurch Hexabromäthylmethylketon entsteht. Die Leichtigkeit, mit der sich dieser Uebergangskörper polymerisirt und oxydirt ist bemerkenswerth. Freier Sauerstoff bildet damit den Typus Aldehyd, nascirender Sauerstoff und BrOH den Typus Keton unter Verdopplung seines Moleküles. Vielleicht wird es gelingen zum Typus Aethylenoxyd unter veränderten Bedingungen, was übrigens diese Untersuchungen bezwecken, zu gelangen.

Vevey, 6. October 1878.

450. F. Beilstein: Ueber die Scheidung des Zinks vom Nickel.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. Mai 1878;

eingegangen am 5. October.)

Wöhler's Verfahren, nach Zusatz von Kali und Blausäure das Zink durch Einfach-Schwefelkalium zu fällen, ist bis jetzt das einzige exacte Verfahren zur Trennung des Zinks vom Nickel. Demselben haften leider mehrere Uebelstände an. Das aus alkalischer Lösung gefällte Schwefelzink verstopft ausserordentlich die Poren des Filters und ist mühsam zu waschen. Es ist nothwendig, freie Blausäure anzuwenden oder eine frisch bereitete Lösung chemisch reinen Cyankaliums. Eine Lösung von Cyankalium, die nur einige Zeit gestanden hat, ist ganz unbrauchbar (Klaye und Deus, Zeitschr. f. analytische Chemie 10, 197). Endlich hat man im Filtrat vom Schwefelzink zunächst das überschüssige Cyankalium zu zerstören, ehe das Nickel gefällt werden kann.

Diese Umstände veranlassten bereits Klaye und Deus¹⁾, sich nach einer anderen Scheidungs-methode umzusehen, und sie fanden, dass Brunner's Verfahren²⁾, richtig ausgeführt, durchaus befriedigende Resultate giebt. Danach wird die stark verdünnte Lösung der Chloride oder Nitrate (1 g Oxyde in wenigstens 500 ccm Wasser gelöst) mit Soda bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags versetzt und letzterer durch einen Tropfen Salzsäure gelöst. Man leitet nun Schwefelwasserstoff ein und sobald der Niederschlag von Schwefel-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, 190.

²⁾ Jahresb. f. Chemie 1858, 621.

zink nicht mehr zunimmt, giebt man einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und fällt das Zink völlig aus. Eine zu grosse Menge Natriumacetat und jede Erhitzung ist durchaus zu vermeiden.

Wie ich oft Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen, gieht Brunner's Verfahren in der That gute Resultate, aber nur wenn es sich um kleine Mengen Substanz handelt (Bruchtheile eines Grammes) oder doch das Zink nicht zu sehr überwiegt. Handelt es sich aber um die Trennung kleiner Mengen Nickel von stark überschüssigem Zink, so ist die Trennung eine ungenügende. Ein solcher Fall bietet sich fast regelmässig bei der Analyse von Messing dar. Wie bekannt, enthält das käufliche Kupfer meist einige Zehntel Procent Nickel und Kobalt, und diese Metalle begleiten natürlich das Kupfer in seinen Legirungen. Hat man bei einer Messinganalyse Kupfer, Blei und Eisen in bekannter Weise abgeschieden, so erhält man mit Schwefelammonium wohl stets ein mehr oder weniger grau gefärbtes Schwefelzink. Wendet man nun in diesem Falle das Brunner'sche Verfahren an, so fällt das Schwefelzink zwar völlig weiss aus, die Fällung ist aber lange keine vollständige, und zwar bleibt um so mehr Zink in Lösung, je grösser die angewandte Menge Substanz war. (Zu genauen Metallanalysen werden 10 g und mehr Substanz angewandt.) Bei der Fällung des Zinks als Zinksulfid ist die äquivalente Menge Salz- oder Salpetersäure frei geworden, welche einen Theil des Zinks in Lösung hält. War nur eine kleine Menge Substanz in Arbeit genommen, so wird auch nur wenig Säure frei und der Zusatz einiger Tropfen schwacher Natriumacetatlösung genügt, um die lösende Wirkung der freien Mineralsäure zu paralyisiren. Bei grossen Mengen Zink ist dieses wenige Acetat natürlich ohne Wirkung. Gelänge es auf eine einfache Weise, die frei gewordene Säure in der Flüssigkeit auf eine bequeme Weise bis auf das erlaubte Minimum abzustumpfen, so wäre das Brunner'sche Verfahren in allen Fällen anwendbar. Dies lässt sich nur so anführen, dass man das gefällte Schwefelzink abfiltrirt, das Filtrat neutralisirt und dann aufs Neue mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dadurch wird aber das Verfahren ein sehr zeitraubendes und ich sah mich deshalb nach einem anderen Trennungsmittel um.

Augenscheinlich ist die Essigsäure eine zu schwache Säure, um die Fällung des Nickels zu verhindern, die Salz- oder Salpetersäure aber insofern eine zu starke Säure, als durch sie auch etwas Zink in Lösung gehalten wird. Es kam also nur darauf an, eine Säure zu finden, welche in ihrer Wirkung zwischen der Essig- und der Salzsäure die Mitte hält. Die ersten Versuche wurden mit Ameisensäure ausgeführt, welche Delffs¹⁾ zur Scheidung des Zinks vom

¹⁾ Jahresb. d. Chemie f. 1860, 643.

Nickel empfiehlt. Allein ich konnte einen Unterschied in der Wirkungsweise beider Säuren nicht wahrnehmen. Bei Gegenwart freier Ameisensäure fällt anfangs weisses Zinksulfid aus, das sich aber bald grau färbt. Ebenso verhielt sich Valeriansäure. Etwas bessere Resultate wurden mit Milchsäure erhalten. Vollkommen befriedigend fielen aber die Versuche mit Citronensäure aus.

Bei Gegenwart von Citronensäure (und citronensauren Salzen) wird das Zink völlig durch Schwefelwasserstoff gefällt, während alles Nickel in Lösung bleibt. Zur Erlangung exacter Resultate verfährt man in folgender Weise.

Die genügend stark verdünnte Lösung¹⁾ der Nitate oder Sulfate wird mit Ammoniak bis zu alkalischer Reaction versetzt und dann mit reiner Citronensäure angesäuert. In die völlig erkaltete Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht, wozu ein 5—10 Minuten langes Einleiten in den gewöhnlichen Fällen hinreicht. Bei viel Zink leitet man je 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein, lässt eine halbe Stunde stehen und wiederholt dies so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Stehen nicht verschwindet. Man vermeidet auf diese Weise ein unnützes, allzu langes Einleiten von Schwefelwasserstoff, wodurch auf die Dauer doch Spuren von Schwefelnickel mit niedergefallen werden könnten.

Das gefällte Zinksulfid bleibt 24 Stunden lang kalt stehen und wird dann als solches gewogen. Das Filtrat verdampft man auf ein kleines Volumen und fällt, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, das Nickel elektrolytisch. Dieser letzteren Bestimmung wegen hat man darauf zu sehen, eine salpetersaure Lösung der Metalle zu bekommen, da bekanntlich Salmiak der elektrolytischen Fällung des Nickels hinderlich ist.

Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus citronensaurer Lösung ist eine vollständige, die eingengten Filtrate blieben auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfid klar. Deutlicher noch sprechen folgende Zahlen für die Zuverlässigkeit der Methode.

1) 1 ccm einer Lösung von Zinkvitriol, enthaltend 5.3136 g Zinkoxyd im Liter, wurde mit 50 ccm einer Lösung von Kalium-Nickelsulfat ($K_2SO_4 \cdot NiSO_4 + 6H_2O$), enthaltend 13.9917 g in $\frac{1}{2}$ Liter, gemischt. Erhalten: 0.0066 g Zinksulfid.

	Angewandt	Erhalten
ZnO	0.0053 g	0.0055 g.

2) Je 25 ccm der obigen Zink- und Nickellösung wurden gemischt und erhalten: ZnS = 0.1592 g und Ni = 0.0954 g.

¹⁾ Hampe (Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, 363) empfiehlt mindestens 2 Liter für je 1 g Substanz, was nur bei wenig Substanz ausführbar ist.

	Angewandt	Erhalten
ZnO	0.1328 g	0.1329 g
Ni	0.0945 -	0.0954 -

Zum Gelingen des Versuches ist es durchaus nothwendig, jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden. Auch schadet ein unnütz lang fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff. Es ist oben angegeben, wie diese Bedingung bequem eingehalten werden kann.

Anhangsweise mögen noch folgende Erfahrungen über die Scheidung des Zinks vom Nickel hier Platz finden.

1) Aus einer ammoniakalischen Nickellösung kann durch genügend Natronlauge alles Nickel ausgefällt werden. Versetzt man aber eine gemischte Zink- und Nickellösung mit Ammoniak und dann mit Natronlauge, so ist das gefällte Nickeloxydul stark zinkhaltig. Es gelingt nicht, selbst durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Fällen mit Natronlauge, einen zinkfreien Niederschlag zu erhalten.

2) Fleischer¹⁾ empfahl, die Lösung mit überschüssigem Alkali zu versetzen, Natriumhypochlorid zuzusetzen und zum Kochen zu erhitzen. Alles Nickel wird dann als schwarzes Nickeloxyd gefällt. Klaye und Deus²⁾ wandten dies Verfahren so an, dass sie die Lösung der Metalle mit überschüssigem Cyankalium und Aetzkali versetzten und dann Chlor einleiteten. Der Nickelniederschlag war zinkhaltig.

Ich fand es bequemer, die Lösung mit überschüssigem Natron zu versetzen, Brom hinzuzugeben und dann zum Kochen zu erhitzen. Die Fällung des Nickels ist eine vollständige, aber ein Theil des Zinks geht in den Niederschlag ein. Löst man nun das Nickeloxyd in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Natron und Brom, so wird ein fast vollkommen zinkfreier Niederschlag erhalten. Die beiden Metalle können also wirklich durch Natriumhypobromid getrennt werden, nur ist eine mehrmalige Fällung nöthig. Das Verfahren hält daher keinen Vergleich aus mit der Trennungsmethode durch Schwefelwasserstoff in citronensaurer Lösung.

3) Das Nickel wird aus ammoniakalischer Lösung sehr leicht durch den galvanischen Strom niedergeschlagen, das Zink nur schwer. Ich hoffte deshalb, beide Metalle auf elektrolytischem Wege scheiden zu können. Die Resultate waren aber ganz unbefriedigend. Aus einer schwach sauren Lösung fiel das Nickel nicht vollständig heraus, während aus ammoniakalischer Lösung dem Nickel Zink beigemischt war.

1) Journ. f. prakt. Chemie (2) 2, 48.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 10, 201.