

in der That auch sehr gut, da die Zersetzung in schwefelsaurer Lösung ganz glatt nach der Gleichung verläuft:



und die gebildete Cyanwasserstoffsäure keiner weiteren Oxydation unterliegt. Diese Art Sulfoeyanate einzustellen, ist aber einmal wegen der freiwerdenden Blausäure nicht anzurathen und zweitens auch nicht ganz genau, da die käuflichen Rhodanate wenigstens alle verhältnissmässig viel Eisenoxydul enthalten, das dann einen Theil des Permanganates für sich zur Oxydation in Anspruch nimmt, und so einen geringen Fehler veranlasst.

579. Hermann Alt und Julius Schulze:
Trennung des Zinks vom Nickel.

[Mittheilung aus dem chem.-techn. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. December.)

Jeder, der oft in der Lage war, Nickel und Zink zu trennen, wird Gelegenheit gehabt haben, zu beobachten, dass, wenn die Trennung durch Schwefelwasserstoff nach der bekannten Methode in schwach salzsaurer resp. essigsaurer Lösung erfolgte, bald ein genaues, bald aber trotz peinlichsten Innehaltens der gegebenen Vorschriften ¹⁾ ein höchst unbefriedigendes Resultat erzielt wurde, indem einmal das Schwefelzink schneeweiss, dann wieder durch beigemengtes Schwefelnickel grau bis braun fiel, oder endlich das Zink zwar weiss, aber nicht völlig quantitativ abgeschieden wurde. Letzteres hängt, wie schon Beilstein ²⁾ angiebt, von den Mengenverhältnissen der beiden Metalle ab: ist viel Zinksalz in Lösung, so wird durch den Schwefelwasserstoff viel an das Zink gebunden gewesene Mineralsäure frei, und diese verhindert die völlige Fällung des Schwefelzinks. Beilstein sah sich deshalb nach einer anderen Trennung um und fand,

¹⁾ Fresenius, Anl. z. quant. Analyse, 1875, Band I, 579.

²⁾ Diese Berichte XI, 1716.

dass in citronensaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff das Zink völlig ausgefällt wird, während alles Nickel in Lösung bleibt. Es muss aber wohl diese Methode bei den Versuchen des Verfassers doch nicht immer so ganz glatt gegangen, d. h. das Zink nicht immer völlig weiss gefallen sein, wenigstens finden sich in der Arbeit selber leise Zweifel; so heisst es: man dürfe nicht zu lange Schwefelwasserstoff einleiten, wodurch auf die Dauer doch Spuren von Schwefelnickel mit niedergerissen werden könnten; ferner wird gesagt: zum Gelingen des Versuches ist es durchaus nothwendig, jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden; es hat demnach diese Methode, wie wohl bedeutend besser nach unseren Erfahrungen als die der Fällung in anfangs salzsaurer, dann essigsaurer Lösung, auch noch ihre Schattenseiten, die sich bei Analysen von Nickellegirungen, die der Eine von uns ausführte, oft in recht unliebsamer Weise geltend machten. Da nun die Trennung von Nickel und Zink mittelst Cyankalium oder gar Blausäure freilich scharf, aber nur bei Anwendung absolut reiner Reagentien exact ist, so haben wir die Scheidung der beiden so oft neben einander vorkommenden Metalle einem eingehenderen Studium unterworfen und sind auch zu einem völlig befriedigenden Resultat gekommen.

Leitet man in eine stark bernsteinsaure Lösung von Zink und Nickel Schwefelwasserstoff, so fällt alles Zink als schneeweisses Schwefelzink, während das Nickel in Lösung bleibt; die Lösung kann heiss oder kalt sein; ein Ueberschuss des Fällungsmittels schadet nicht.

Die Versuche mit Zink- und Nickelsalzen wurden wie folgt ausgeführt. Eine Vorprüfung der Zinkverbindung, des Sulfates, bezeugte die Reinheit des Präparates.

	Berechnet	Gefunden
Zn	22.66	22.44 pCt.

Dasselbe konnte also direct den Versuchen dienen. Das Nickelnitrat hingegen enthielt mehr als 0.5 pCt. salpetersaures Eisenoxyd, musste also erst gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wurde auf bekannte Art das Eisen als basisch essigsaurer Salz herausgeschafft und dann die Lösung mit Kalilauge aber nicht völlig gefällt, so dass also das Nickeloxydulhydrat absolut frei war von Alkalihydrat; nach mehrfachem Auskochen des Niederschlages mit Wasser wurde derselbe in Salpetersäure gelöst, eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die abgesogenen, gut abgepressten Krystalle sind freilich, wie bekannt, stark hygroskopisch, lassen sich aber bei einigermaassen schnellem Abwägen gut analysiren.

	Berechnet	Gefunden
Ni	20.19	20.18 pCt.

Das Zinksulfat und das Nickelnitrat wurden nun in den verschiedensten Verhältnissen gemischt, in Wasser gelöst, mit Bernstein-säure stark angesäuert und mit Schwefelwasserstoff behandelt; man mochte kalt oder heiss, nur 5 oder 30 Minuten einleiten, immer fiel ein von Nickel völlig freies, rein weisses Schwefelzink. Dass dasselbe auch ganz quantitativ abgeschieden wurde, bewiesen am deutlichsten die Analysen, von denen hier nur eine angeführt werden mag.

1.16625 g $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ gemischt mit 0.38 g $\text{Ni(NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ gaben 0.3945 g $\text{ZnS} = 0.26428$ g Zn und 0.0986 g $\text{NiO} = 0.077494$ g Ni.

	Berechnet	Gefunden
Zn	22.66	22.66 pCt.
Ni	20.19	20.39 »

Diese Methode der Zink- und Nickeltrennung verlangt aber die Abwesenheit von Salzen in der betreffenden bernsteinsäuren Lösung, da diese bewirken, dass leicht Schwefelnickel mit ausfällt; nun, diese Bedingung ist aber leicht einzuhalten, wie gleich beschrieben werden soll. Da nun bei der Ausführung von Analysen der hier in Betracht kommenden Metalllegirungen verschiedene auf den ersten Blick unwesentlich erscheinende Punkte von Einfluss auf das Gelingen der Gesamt-Analyse sind, so geben wir im Folgenden die genaue Beschreibung der von uns ausgeführten Analysen von Argentan wieder, der Legirung, um die es sich wohl meistens handeln wird. Man löst dasselbe in Salpetersäure, dampft die meiste Säure ab, filtrirt das Zinnoxid ab und fällt nun das Kupfer mit Schwefelwasserstoff; eine Fällung mit unterschwefligsaurem Natrium oder mit Rhodanaten ist nicht anzurathen, da man auf die Weise unterschweflig- oder sulfocyanwasserstoffsäure Salze in Lösung bekommt, was nicht von Vortheil ist und auf angegebene Art ja leicht vermieden werden kann. Das Filtrat wird nun stark eingeengt und von Schwefelwasserstoff befreit — bei von Anfang an nur schwach salpetersaurer Lösung scheidet sich auch jetzt kein Schwefel aus — mit Kalilauge bis fast zur Neutralität versetzt und mit wenigen, 10—20, Tropfen 10 procentigem essigsäurem Natrium in Siedehitze gefällt; ein Mehrnehmen von Acetat ist zwecklos und wird lästig, da die gesammte Essigsäure durch Abdampfen wieder entfernt werden muss, um Nickel und Zink als Carbonate abzuscheiden, denn bei Gegenwart von Essigsäure fallen kohlen-saures Zink und Nickel nicht völlig aus; aus demselben Grunde darf auch die Lösung nicht mit bernsteinsäurem Ammon behufs Fällung des Eisens versetzt werden. Man filtrirt nun also das basisch essig-säure Eisen ab, vertreibt im Filtrat durch Kochen unter Zusatz von Mineralsäure den kleinen Ueberschuss der Essigsäure und fällt in Siedehitze mit kohlen-säurem Natrium. Nachdem die Carbonate des Zinks und Nickels abfiltrirt und ausgewaschen sind, löst man dieselben

in Bernsteinsäure, filtrirt von etwaigen Papierfasern ab und füllt nun zweckmässig bis zu einer bestimmten Marke auf, um dann nur einen aliquoten Theil der Lösung zur Trennung der beiden Metalle zu benutzen; wir füllten bei einer Menge von 1.5 bis 2 g ursprünglich angewandter Substanz stets auf 500 ccm auf und nahmen davon 100 ccm zur weiteren Analyse. Die nochmals mit ca. 5 g Bernsteinsäure versetzte und durch etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit wird bis fast zum Sieden erhitzt und nun in dieselbe Schwefelwasserstoff geleitet; sofort scheidet sich ein schneeweisser Niederschlag aus; man leitet so lange ein, bis die Flüssigkeit stark nach dem Gase riecht, und lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht nach der bekannten Methode das Schwefelzink aus und bestimmt dasselbe als solches. Das Filtrat wird durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreit; dabei kann es kommen, dass wegen der grossen Verdünnung, hervorgerufen durch das Schwefelwasserstoffwaschwasser, die Bernsteinsäure nicht mehr völlig ihre lösende Wirkung auf das Schwefelnickel ausübt und dieses sich zum Theil ausscheidet; man vermeidet das sehr einfach dadurch, dass man der Lösung etwas Salzsäure zufügt und nun erst kocht; ist kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden, so fällt man mit Kalilauge in der Siedehitze; auch bei Gegenwart von viel Bernsteinsäure fällt das Nickeloxydulhydrat völlig quantitativ, man braucht also nicht seine Zuflucht zu der elektrolytischen Bestimmung des Nickels oder jener lästigen mit Schwefelammonium zu nehmen. Sämmtliche Filtrate von Nickeloxydulhydrat wurden mit Schwefelammonium versetzt: nach 48 Stunden hatte sich nirgend eine Spur von Schwefelnickel abgeschieden!

Eine Argentan-Analyse auf beschriebene Art ausgeführt gab folgendes Resultat:

1.434 g Neusilber lieferten	0.0015 g SnO	=	0.0011802 g Sn	=	0.08 pCt.
»	»	»	0.02215 g Fe ₂ O ₃	=	0.015508 g Fe = 1.08 »
»	»	»	1.13615 g Cu ₂ S	=	0.907005 g Cu = 63.25 »
»	»	»	0.43225 g ZnS	=	0.28973 g Zn = 20.20 »
»	»	»	0.280 g NiO	=	0.22006 g Ni = 15.34 »
					99.95 pCt.