

Stäubchen genügen vollkommen für diese Reaction. Das Bleisalz ist ein weisser, in Wasser ganz unlöslicher Körper und fällt beim Versetzen der Säurelösung mit Bleiacetat nieder. Dagegen ist das Silbersalz in Wasser und Ammoniak ganz leicht löslich. Auch gegen Kupfersulfat — dann Ammoniak, in der Folge Essigsäure — zeigt die krystallisirende Säure das Verhalten der Lagsäure, d. h. es entsteht ein grünlicher Niederschlag beim Erhitzen der grünen, mit Kupfersulfat und Ammoniak versetzten Säurelösung, der in verdünnter Essigsäure schwer löslich ist. Die krystallisirende Säure ist leicht löslich in Wasser. Sie hat also viele Eigenschaften mit der Lagsäure gemein und steht derselben offenbar sehr nahe. An Identität ist aber nicht zu denken. (Siehe Ann. d. Chem. 257, 248.).

Darmstadt, 25. August 1893.

#### 448. Paul Jannasch: Ueber Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingeg. am 6. October; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Will.)

[V. Mittheilung.]

##### Verhalten von Kupferlösungen.<sup>1)</sup>

Versetzt man die neutrale Lösung eines Kupfersalzes tropfenweise mit verdünntem Ammoniak, bis sich der entstandene Niederschlag von Kupferhydroxyd eben wieder gelöst hat, und fügt nun eine etwa 3 procentige Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu, so erhält man unter lebhaftem Aufbrausen der Flüssigkeit einen flockig voluminösen Niederschlag von schwarz-olivengrünlich gefärbtem Kupferhyperoxydhydrat<sup>2)</sup> Leider gelang es mir noch nicht, diese Fällung quantitativ auszuführen, denn bei zahlreichen unter den mannigfaltigsten Concentrations- und Temperaturverhältnissen angestellten Proben mit etwa 0.5 g Kupfervitriol blieben stets nicht unerhebliche Mengen von Kupfer gelöst (durchschnittlich 1.5—2 pCt Kupferoxyd). Zu diesen annähernd quantitativen Ausfällungen waren zudem grössere Mengen von Wasserstoffhyperoxyd erforderlich (150—250 ccm); ausserdem ergaben die Wägungen regelmässig viel zu hohe Resultate in Folge von ganz beträchtlichen Kieselsäurebeimengungen, was darauf hin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3204 u. 3945; ferner 26, 1496 u. Journ. f. prakt. Chem. 43, 40?.

<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von wenig mehr Ammonsalz u. freiem Ammoniak entstehen gar keine Fällungen durch das Reagens; ebenso verhalten sich saure Kupferlösungen.

deutet, dass das Kupferhydroxyhydrat in alkalischer Flüssigkeit die Porzellengefäße etwas angreift.

Bei dem Studium des Einflusses, welchen die Mitwesenheit von organischen Substanzen, wie Weinsäure u. s. f. auf die Kupferfällung durch Wasserstoffhydroxyd ausübt, hatte ich Gelegenheit, eine bemerkenswerthe chemische Einwirkung zu beobachten, vermittelt welcher man einerseits die gleichzeitig oxydirenden und reducirenden Eigenschaften einer leicht Sauerstoff abgebenden Verbindung demonstrieren, sowie andererseits die Bildung aller drei Oxydationsstufen des Kupfers in ein und derselben Reaction zeigen kann. Man fällt hierzu eine Kupfervitriollösung in einer geräumigen Proberöhre mit überschüssiger Natronlauge (Kupferhydroxyd), fügt darauf soviel Weinsäure hinzu, dass wiederum völlige Lösung erfolgt und sodann Wasserstoffhydroxyd bis zur Entstehung eines reichlichen Niederschlages (Kupferhydroxyhydrat). Erwärmt man nun rasch mit hoher Flamme diese Fällung, so tritt sehr bald unter lebhaftem Aufschäumen ein vollständiges Verschwinden des Niederschlages ein unter vorübergehender prächtiger Dunkelsammetgrünfärbung der Flüssigkeit; aus der wieder blau gewordenen Lösung scheidet sich schliesslich eine reichliche Menge gelbrothes Kupferoxydul ab. Die Kupferoxydulausscheidung erfolgt meistens plötzlich von selbst beim Erkalten der von der Flamme fortgenommenen und einige Augenblicke ruhig gehaltenen Lösung, sodass sich jetzt der ganze Vorgang zu einer sogenannten Zeitreaction gestaltet und auch von diesem Standpunkte aus unser Interesse verdient. Aber noch weitere eigenartige Niederschläge wurden von mir unter gewissen Abänderungen der Zusätze beobachtet. Bei dem vielfachen Wechsel der Erscheinungen ist es recht nötig, der Reaction durch Berücksichtigung bestimmter Verhältnisse eine sichere Form ihres Auftretens zu geben, wozu die nachfolgende übersichtliche Zusammenstellung der anzuwendenden Mengen beitragen soll. Zur Benutzung gelangte hierbei eine 10procentige Kupfervitriollösung, eine gleichconcentrirte Lösung von Weinsäure und eine 20procentige vollkommen reine Natronlauge.

1. Ein Gemisch von 2 ccm Kupferlösung, 3 ccm Weinsäure, 4 ccm Natronlauge und 15 ccm 2procent. Wasserstoffhydroxyd giebt nach raschem momentanen Aufkochen eine beim Erkalten freiwillig eintretende reichliche Ausscheidung von hochrothem körnigen Kupferoxydul.

2. 2 ccm Kupfersulfat, 1 ccm Weinsäure, 1 ccm Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffhydroxyd geben nach dem Kochen bis zur Wiederblaufärbung eine braunröthliche flockige Fällung unter Entfärbung der Flüssigkeit.

3. 2 ccm Kupfervitriol, 1 ccm Weinsäure, 0.5 ccm Natronlauge (5 Tropfen) und 5—10 ccm Wasserstoffhydroxyd geben flockige, rein

hellgrün gefärbte, kochbeständige Niederschläge, welche sich beim längeren ruhigen Stehenlassen in einen schweren gelblichen Absatz (Kupferhydroxydul) und darüber gelagerte schön hellblaue Flocken trennen.

4. 2 ccm Kupfersulfat, 1 ccm Weinsäure, 0.5 ccm Natronlauge und 15 ccm Wasserstoffhyperoxyd liefern einen lebhaft hellblau gefärbten, beim Kochen vollkommen unveränderlich bleibenden Niederschlag.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. August 1893.

**449. P. Jannasch und J. Lesinsky: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[VI. Mittheilung.]

Die Trennung von Blei und Kupfer.

Als Ausgangspunkt für unsere Trennungen verwandten wir Bleinitrat, reines metallisches Kupfer und Kupfervitriol. Zur Ausführung der Trennung wurden ungefähr 0.5 g Bleinitrat und 0.3 g metallisches Kupfer in 50 ccm Wasser und 10 ccm starker Salpetersäure gelöst (geräumige Porzellan-Henkelschale) und darauf mit einer Mischung von 60 ccm mindestens zweiprocentigem Wasserstoffhyperoxyd und 20 ccm concentrirtem Ammoniak in der Kälte versetzt. Zu der gelblichbraunen Fällung von Bleihyperoxydhydrat fügt man schliesslich noch 5 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoncarbonat, um sicher die letzten Spuren von Blei auszufällen, und sammelt den Niederschlag auf einem nicht zu grossen Filter. Dieser Niederschlag wird nun zunächst kalt mit einer Mischung von Wasserstoffhyperoxyd (1 Volumen), concentrirtem Ammoniak (1 Volumen) und Wasser (6 bis 8 Volumen) 4 bis 5 Mal gewaschen, bis die blaue Kupferfarbe im Filter nicht mehr sichtbar ist, sodann mit verdünntem, etwa 60 bis 80° heissem Ammoniak (1 Volumen starkes Ammoniak auf 8 Volumen Wasser) und zum Schluss vollständig mit gleich warmem Wasser. Durch blosses kaltes Auswaschen des Bleihyperoxydhydrats mit Ammoniak und Wasser waren wir nicht im Stande, den Niederschlag völlig kupferfrei zu erhalten, sodass die Bleibestimmungen durchschnittlich um 0.5 pCt. zu hoch ausfielen. Unsere anfänglichen Befürchtungen, das Bleihyperoxyd möchte in heissem Wasser und Ammoniak etwas löslich sein, bestätigte sich glücklicherweise nicht, denn reichliche Proben der auf einem Platindeckel verdampften