

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

Schlussfiltrate erwiesen sich als vollkommen rückstandsfrei. Zu beachten ist übrigens noch bei dem Abfiltriren der Bleifällung, dass mitunter kleine Theilchen des Niederschlages durch das Filter gehen, was unter Umständen ein nochmaliges Zurückgiessen der ersten Filtrate wünschenswerth macht. Der ausgewaschene Bleiniederschlag wird nunmehr in einem Luftbade getrocknet, dann im Porzellantiegel zusammen mit Filter verascht, das resultirende Oxyd mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei Alles in Lösung gehen muss, und diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Nitrat besass eine rein weisse Farbe, wogegen es früher (Auswaschungsverfahren in der Kälte) immer schwach grünlich aussah infolge beigementer kleiner Kupfermengen. Jetzt bringt man den bedeckten Tiegel in ein offenes Luftbad und erwärmt darin wenigstens eine halbe Stunde lang, um das vorhandene Bleinitrat gänzlich wasserfrei zu bekommen. Nach dem völligen Trocknen erhitzt man mit einer kleinen Flamme so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen und es nicht mehr nach Salpetersäure riecht. Zuletzt hat man ziemlich stark zu erhitzen, um sicher alles Nitrat auch zu zersetzen (Glühung bis zur Gewichtsconstanz).

Die vom Bleihydroxyd abfiltrirte tiefblaue Kupferlösung wird zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks zunächst stark concentrirt, alsdann eine entsprechende Menge Wasser hinzugegeben und schliesslich mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, worauf man von Neuem eindampft und am Schlusse so lange auf dem Wasserbade stehen lässt, bis sich alle Salpetersäure völlig verflüchtigt hat; jetzt fügt man etwa 100 ccm Wasser hinzu, filtrirt erforderlichenfalls von ausgeschiedener Kieselsäure ab, verdünnt das Filtrat auf 350 bis 400 ccm, erwärmt zum Kochen und leitet in die heiss zu erhaltende Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein bis zum vollständigen Absitzen des nun rein schwarz gefärbten Kupfersulfids. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, mit warmem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, direct mit dem Filter zusammen verascht, nach dem Wiedererkalten im Porzellantiegel mit einem dicken Glasstäbchen gut zerdrückt und gepulvert und schliesslich gelinde in einem durch erwärmte gesättigte Ammoncarbonatlösung geleiteten Luftstrome geglüht, sodass sich aus dem noch vorhandenen Kupfersulfat leichtflüchtiges Ammonsulfat bilden kann, während die Wasserdämpfe die Oxydation des bei dem Veraschen des Kupfersulfids gleichzeitig gebildeten metallischen Kupfers übernehmen. Diese Methode giebt in geübter Hand ganz genaue Resultate, sie verlangt aber eine sorgfältige Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse, da bei zu starkem Erhitzen eine theilweise Reduction zu metallischem Kupfer stattfindet. Es hat sich daher als sicherer und bequemer herausgestellt, das nach dem Veraschen des Kupfersulfids erhaltene Gemisch von Kupferoxyd, Kupfersulfat und

metallischem Kupfer im Tiegel mit einer concentrirten Ammoncarbonat-Lösung zu überschütten, einzutrocknen und den Trockenrückstand in einem Sauerstoffstrome zuerst gelinde und später stark bis zu einem constanten Gewichte zu glühen¹⁾.

Beabsichtigt man das Kupfer aus den entsprechend concentrirten kochend heissen Lösungen mittelst überschüssiger, chemisch reiner Natronlauge zu fällen, so darf man das ausgeschiedene Kupferoxyd nicht eher abfiltriren, als bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht.

Resultate:

I. Analyse: 0.5086 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.2727 g Cu gaben = 0.3420 g PbO = 67.24 pCt. PbO (die Theorie verlangt = 67.34 pCt.) und 0.3424 g CuO = 0.2733 g Cu = 100.22 pCt.

II. Analyse: 0.4878 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.2600 g Cu gaben = 0.3284 g PbO = 67.32 pCt. und 0.3254 g CuO = 0.2597 g Cu = 99.88 pCt.

Im Verlaufe unserer Trennungen machten wir die werthvolle Beobachtung, dass, wenn wir zur Ausfällung des Bleis einen reichlichen Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd (je nach den Concentrationsverhältnissen 80—125 ccm und mehr) anwandten, der röthlichbraune, flockige Niederschlag rasch in weisse, lebhaft perlmutterglänzende Blättchen übergang, welche sich ebenfalls als vollkommen unlöslich in kaltem wie heissem Wasser und desgleichen in verdünntem Ammoniak erwiesen. Dieselben sinken in der Flüssigkeit rasch zu Boden und lassen für die Zwecke des Auswaschens, Glühens und Wägens dieselbe Behandlung zu, wie wir sie oben ausführlich beschrieben haben. In den nachfolgenden zwei Analysen ist das Blei in dieser krystallinischen Form ausgeschieden worden. Wir benutzten hier als Trennungsmaterial ein Gemisch von Bleinitrat und Kupfersulfat, und brachten das bei der Auflösung in Wasser sich ausscheidende Bleisulfat vor der Ausfällung mit Wasserstoffhyperoxyd durch Zusatz von 5 ccm Eisessig und 10 ccm concentrirtem Ammoniak in Lösung. Man achte auch hier bei sehr genauen Bestimmungen darauf, ob Spuren des Niederschlages im Anfang durch die Filterporen gehen, um alsdann die ersten Filtratmengen nochmals durch dasselbe Filter zu geben. Im Uebrigen ist das Verfahren genau wie bei der Ausfällung des Bleis in der amorphen Form. Für gewandte Analytiker empfiehlt sich die Veraschung des Bleiniederschlages im Sauerstoffstrome zur Glühung des kohlen- und metallfreien Bleioxyds im Platintiegel²⁾.

¹⁾ Vorzüglich geeignet hierzu erwiesen sich uns die weniger hoch, aber mehr flach geformten Berliner Porzellantiegel, deren Deckel wir mit einer besonderen Durchbohrung versehen liessen. Die Zuleitungsröhre bestand aus Kaliglas, an der Abschlussstelle kugelförmig erweitert.

²⁾ Diese Berichte 26, 1497.

Auf die chemische Zusammensetzung der von uns durch Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Bleiniederschläge kommen wir später in einer besonderen Arbeit zurück.

Resultate.

I. Analyse: 0.5336 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.3966 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ gaben $= 0.3600 \text{ PbO} = 67.46 \text{ pCt.}$ und $0.1252 \text{ g CuO} = 31.57 \text{ pCt.}$ (die Theorie verlangt $= 31.81 \text{ pCt.}$).

II. Analyse: 0.4382 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und 0.4040 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ gaben $= 0.2942 \text{ g PbO} = 67.14 \text{ pCt.}$ und $0.1282 \text{ g CuO} = 31.73 \text{ pCt.}$

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium. August 1893.

450. P. Jannasch und J. Lesinsky: Ueber quantitative Metall-Trennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[VII. Mittheilung].

Die Trennung des Bleis von Zink und Nickel.

1. Trennung von Blei und Zink.

Zur Trennung von Blei und Zink nach der Wasserstoffhyperoxydmethode wurden ca. 0.5 g Bleinitrat und 0.3 g Zinkoxyd in 50 ccm Wasser unter Zusatz von 2 ccm concentrirter Salpetersäure aufgelöst, darauf mit einer Mischung von 40 ccm Wasserstoffhyperoxyd (2—3 pCt.) und 15 ccm concentrirtem Ammoniak und zum Schluss mit 5 ccm Ammoncarbonatlösung in der Kälte versetzt. Man lässt jetzt die röthlichgelbe Bleifällung einige Minuten unter öfterem Umrühren stehen, filtrirt sodann und wäscht den Niederschlag zuerst mit verdünntem Ammoniak und zuletzt nur mit kaltem Wasser aus. Der getrocknete Bleiniederschlag wird genau so behandelt, wie wir es bei der Trennung von Blei und Kupfer ausführlich beschrieben haben (cf. VI. Mittheilung S. 2331).

Die Lösung des Zinks dampft man in einer Berliner Porzellanschale stark ein zur vollständigen Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, fügt nun 5 g chemisch reines Natriumhydroxyd hinzu und kocht, bis es nicht mehr nach Ammoniak riecht, worauf man mit Salzsäure ansäuern und mit Natriumcarbonat, wie üblich, das Zink fällen kann. Das erhaltene Zinkoxyd ist nur allzu leicht durch Kieselsäure verunreinigt, und muss dieselbe alsdann durch Lösen des Präparates in Salzsäure, Eintrocknen dieser Lösung u. s. f. für sich

¹⁾ Siehe die früheren Arbeiten bei VI. Mitth. S. 2331.