

den bei der Darstellung des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins angegebenen Bedingungen arbeitet, beide Verbindungen in vorzüglicher Reinheit. Bei der Condensation des Benzoylessigesters mit Orcin leistet das Zinkchlorid ebenfalls sehr gute Dienste, während bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure kein Oxycumarin entsteht.

Ber \square , Universitätslaboratorium.

543. P. Jannasch und J. Lesinsky: Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

[VIII. Mittheilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 1. December.)

Die Trennung des Wismuths von Kupfer.

1. Fällung des Wismuths in der Kälte.

Als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial benutzten wir die Metalle selbst in ihrem reinsten Zustande. Wir lösten hiervon je ca. 0.3 g in 5 ccm. concentrirter Salpetersäure in einer grossen Porcellanhenkelschale auf, verdünnten diese Lösung mit 50 ccm Wasser und fällten jetzt das Wismuth mit einer Mischung von 50 ccm dreiprocentigem Wasserstoffsuperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak. Man lässt das Fällungsgemisch in langsamem Strahle unter stetem Umrühren zufließen, um etwaige Verluste bei dem lebhaften Aufschäumen der Flüssigkeit zu vermeiden. Der entstehende mattgelbe, amorphkörnige Niederschlag von Wismuthsuperoxydhydrat setzt sich in der Flüssigkeit rasch zu Boden. Die erhaltene Fällung bleibt zweckmässig einige Minuten stehen und wird vor dem Abfiltriren noch mit 100 ccm Wasser verdünnt zur Milderung der chemischen Wirkungen von Seiten der überschüssigen Reagentien auf das Filtrirpapier. Den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man unter verschiedenen Verhältnissen aus, zuerst mit einer Mischung von 2 Volumtheilen Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 8 Vol. Wasser, alsdann mit warmem, stark verdünntem Ammoniak (1 : 8) und zuletzt nur mit heissem Wasser, bis das Waschwasser auf Platinblech keinen Rückstand mehr giebt. Um genaue Resultate zu erzielen, hauptsächlich um das Wismuth gleich bei der ersten Fällung möglichst kupferfrei zu bekommen, muss das Auswaschen anhaltend und mit peinlicher Sorgfalt geschehen. Man achte besonders darauf, dass auch die von dem Niederschlage nicht berührten

¹⁾ Vgl. diese Berichte 26, 2329.

Filterpartien, vor Allem die Filterränder wiederholt extrahirt werden, und halte, um ein Urtheil¹⁾ über den Erfolg zu gewinnen, ab und zu den Trichter gegen das Licht, zur Erkennung eines etwa noch vorhandenen bläulichen Scheines; desgleichen möge man nicht einen zu kräftig ausgeblasenen Waschstrahl gebrauchen, da sonst das Filtrirpapier leicht verletzt wird und dadurch geringe Theilchen des Niederschlags mechanisch mit hindurchgerissen werden. Nach vollendetem Auswaschen trocknet man den Niederschlag bei 90—95° im Luftbade, bringt ihn sammt dem Filter in einen Platintiegel und nimmt darin die Veraschung und das Glühen genau in der Art vor, wie sie der Eine von uns bereits früher ausführlich beschrieb¹⁾. Der so im Platintiegel erhaltene Rückstand von Wismuthoxyden wird zunächst in einer möglichst kleinen Quantität ziemlich concentrirter Salpetersäure aufgenommen und die Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft, der Trockenrückstand hierauf bedeckt im Nickelbecher erhitzt unter zweckmässiger Steigerung der Temperatur und darnach erst mit freier Flamme bis zur Verjagung aller Salpetersäure geglüht. Nur auf diese Weise verhütet man sicher ein Umherspritzen des sich zersetzenden Nitrats. Zum Schluss wird das rückständige Wismuthoxyd geschmolzen und bis zur Gewichtsconstanz ordentlich geglüht²⁾.

Bei Anwendung käuflicher Präparate von Wasserstoffsuperoxyd fallen zunächst die Resultate zu hoch aus, weil durch die Ammoniakfällung die in ersteren stets vorkommenden Verunreinigungen an Kieselsäure und Baryumsalzen mitgerissen werden. Aus den zur Verwendung kommenden Berliner Porcellanschalen konnten die Kieselsäurebeimengungen nicht wohl stammen, da mehrere besondere, von uns nur in geräumigen Platingefässen ausgeführte Wismuthfällungen (bei Kupfergegenwart) genau dasselbe Plus lieferten. Man ist in Folge dessen gezwungen, das im Platintiegel gewogene Wismuthoxyd nochmals in Salpetersäure zu lösen, die unlöslichen Antheile sorgsam auf ein kleines Filterchen zu geben³⁾, mit warmer, sehr verdünnter Salpetersäure auszuwaschen und für sich zu bestimmen zum Abzug von der ersten Gesamtwägung. Diese nebensächlichen Verunreinigungen betragen durchschnittlich 0.0010—0.0025 g, was auf 0.3 g angewandte Substanz bezogen ein erhebliches Mehr ausmacht, allein für

¹⁾ Diese Berichte 26, 1497.

²⁾ Der von uns für diese Versuche benutzte Platintiegel, welcher schon einige Dutzend solcher Schwermetalloxydschmelzen durchgemacht hat, befindet sich noch immer in dem besten Zustande und besitzt dasselbe Gewicht wie zuvor.

³⁾ Es ist mitunter äusserst schwierig, diese Beimengungen vollständig aus dem Tiegel mechanisch zu entfernen, und muss man in einem derartigen Falle den getrockneten Tiegel zurückwägen.

eine Gesamtanalysenmenge von ca. 1 g berechnet bei technischen Proben weniger störend ins Gewicht fallen würde. —

Das alles Kupfer gelöst enthaltende Filtrat vom Wismuth dampft man zunächst zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks in einer Berliner Schale stark ein, fügt alsdann 15 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt nun so lange, bis alle Salpetersäure vollständig verjagt ist, worauf man verdünnt, in ein grösseres Becherglas abfiltrirt, die Flüssigkeit wenigstens auf 350 ccm Volumen bringt und das Kupfer als Sulfid unter fortdauernder Erwärmung mit Schwefelwasserstoff fällt, und zwar so lange das Gas einleitet, bis sich der Niederschlag, rein schwarz gefärbt, rasch auf dem Boden des Gefässes ablagert. Ein so ausgeschiedenes Kupfersulfid ist sehr schnell abfiltrirbar und läuft beim Auswaschen mit heissem, etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser niemals trübe durch; man hüte sich aber hierbei möglichst vor zu gewaltsamem Aufspritzen des Waschwassers, wodurch gar leicht ein solch lästiges Verhalten des Niederschlages hervorgerufen werden kann. Als ein vorzügliches Schutzmittel gegen das Trübedurchlaufen erwies sich uns ein kunstgerechtes directes Aufgiessen des Waschwassers aus einem kleinen, mit Ausguss versehenen Bechergläschen. Das ausgewaschene Kupfersulfid wird zuerst im Luftschranke getrocknet und dann mit dem Filter zusammen langsam in einem geräumigen Porcellantiegel¹⁾ verascht, der Rückstand sodann vermittelst eines dicken Glasstäbchens genügend zerdrückt und schliesslich im Sauerstoffstrome bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Gebraucht man zum Glühen am Schluss eine gute Gebläseflamme, so restirt ein tadellos reines Kupferoxyd, frei von metallischem Kupfer und Schwefelsäurespuren. Bei starken Verklumpungen ist die Operation des Zerkleinerns nach einmaliger Sauerstoffbehandlung zu wiederholen. Als sehr wirksam zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure bei den gewöhnlichen Glühtemperaturen, nur durch einfache Gasbrenner erzeugt, hat sich uns stets die früher von uns angegebene Ammoncarbonat-Behandlung des Kupferoxyds, resp. dessen Durchfeuchtung mit Ammoncarbonatlösung, Verdampfung derselben und erneutes Ausglühen bewährt²⁾. —

Resultate. I. Ein Gemenge von 0.3167 g Bi und 0.3294 g Cu gaben = 0.3540 g Bi_2O_3 = 0.3173 g Bi = 100.19 pCt. und 0.4120 CuO = 0.3290 g Cu = 99.88 pCt. —

II. Ein Gemenge von 0.3380 g Bi und 0.3440 g Cu gaben = 0.3733 g Bi_2O_3 = 0.3391 g Bi = 100.33 pCt. und 0.4321 CuO = 0.3449 g Cu = 100.26 pCt.

2. Fällung des Wismuths unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme.

Nach der erfolgreichen quantitativen Fällung des Wismuths durch Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte versuchten wir weiterhin, durch

¹⁾ Diese Berichte 26, 2333, Fussnote.

²⁾ Diese Berichte 26, 2332.

nachträgliche Erwärmung des so erhaltenen fahlgelben Niederschlags die Operation des Abfiltrirens zu beschleunigen und zu vereinfachen. Im Anschluss an diese speciellen Versuche wurde auch nebenbei die gleichzeitige Einwirkung des Hydroxylamins studirt.

a) Erhitzung des Wismuthhydroperoxyhydrats ohne Gegenwart von Hydroxylamin.

0.3 g Wismuthmetall und 0.3 g Kupfer wurden in einer grossen Berliner Schale in 5 ccm concentrirter Salpetersäure aufgelöst, mit 100 ccm Wasser verdünnt und zunächst kalt mit einer Mischung von 40—50 ccm Wasserstoffsperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt; hierauf erhitzen wir diese Fällung 5—10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbade, fügen jetzt noch 5 ccm kochendes Wasser hinzu und filtrirten sofort heiss ab. Den vorhandenen mattgelben, körnigen Niederschlag wäscht man alsdann mit einer Mischung von 2 Volumentheilen Wasserstoffsperoxyd und 1 Volumentheil concentrirtem Ammoniak, welcher man unmittelbar vor dem Gebrauch 8 Volumentheile heisses Wasser hinzugefügt hat, aus; zuletzt wird nur warmes Wasser genommen. Die bei dem Auswaschen zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln sind dieselben, wie bei der Wismuthfällung ohne jede Anwendung von Wärme.

Bei den einzelnen genauen Prüfungen sämmtlicher von uns gewonnenen Wismuthoxydmengen auf die Gegenwart von Kupfer erhielten wir durch Schwefelammonium nicht die geringste Reaction. Zu diesem Zwecke wurde das betreffende Oxyd mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt, worin es sich farblos löste, und aus dieser Flüssigkeit wieder mit einem reichlichen Ueberschuss von Ammoniak gefällt. Das keine ersichtliche Blaufärbung zeigende, ammoniakalische Filtrat gab mit Ammoniumsulfid versetzt keinerlei Niederschlag, resp. nicht die geringste Spur von Braunfärbung¹⁾; dagegen trat nach dem Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure eine schwache Kupferreaction durch Ferrocyankalium ein. Diese damit in dem gewogenen Wismuthoxyd nachgewiesenen Kupferspuren, um die es sich hier in der That handelt, sind aber so gering, dass sie das quantitative Resultat nur wenig stören, so dass also für viele Bestimmungen eine einmalige Fällung des Wismuths zu seiner Trennung vom Kupfer schon genügen dürfte. Werden jedoch absolute genaue Bestimmungen verlangt, so führt eine nochmalige Lösung und Ausscheidung des Wismuths²⁾ vollkommen sicher zum Ziele, denn in diesen zweiten Fäl-

1) Bei reichlichem Eisengehalt der Filteraschen traten einige Male schwache Grünfärbungen durch Eisensulfürspuren auf.

2) Das noch nasse Wismuthhydroperoxyhydrat wird sammt dem Filter in ein kleines Becherglas gegeben und mit etwa 25 ccm Wasser überschüttet, worauf man das Ganze vermittelst eines Glasstabes zertheilt, durch Zusatz

lungen waren wir selbst mit der so äusserst empfindlichen Ferrocyanürreaction nicht im Stande, auch nur die leisesten Spuren von Kupfer nachzuweisen. In den Filtraten von der wiederholten Wismuthfällung haben wir auch dreimal die darin enthaltenen Kupferspuren besonders quantitativ ermittelt (eine Arbeit, die recht mühsam war) und für 0.3 g angewandtes Kupfer durchschnittlich zu 0.00075 g festgestellt.

b) Die Fällung des Wismuths bei gleichzeitiger Gegenwart von Hydroxylamin.

Bei Gegenwart von 2—3 g Hydroxylaminchlorid nimmt das vorerst in der Kälte gefällte körnig-amorphe, gelbliche Wismuthhyperoxydhydrat eine weisse Farbe und krystallinische Beschaffenheit an (mikroskopische Nadelchen), welche erstmalige Ausscheidung auch Spuren von Kupfer hartnäckig zurückhält, die aber durch eine zweite Fällung ebenfalls vollkommen beseitigt werden können. Der Hydroxylaminniederschlag ist noch leichter filtrirbar, wie die Fällung a).

Im Vergleich zu der Trennung des Wismuths vom Kupfer entweder nur durch Fällung des ersteren mit überschüssigem Ammoniak, oder durch überschüssiges Ammoncarbonat verdienen unsere in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Fällungsarten entschieden den Vorzug. Die blosse Ammoniakfällung kann drei bis vier Mal wiederholt werden, ohne dass dadurch das Wismuth völlig kupferfrei erhalten wird, und ähnliche, wenn auch nicht ganz so schlimme Verhältnisse begleiten die Ammoncarbonattrennung in der Kochhitze, wo ausserdem noch die Wismuthbestimmungen meist zu niedrig ausfallen, weil sich das Wismuthcarbonat in den überschüssigen Ammonsalzen etwas auflöst. Ueber die Zuverlässigkeit der Ausfällung des Wismuths mit einem grossen Ueberschuss von ammonnitriathaltigem Wasser wollen wir uns erst durch einige besondere Versuche, wie Wägung der erhaltenen Niederschläge im Platintiegel und nachherige Prüfungen der Präparate u. s. f. ein endgiltiges Urtheil erwerben.

Heidelberg. Universitätslaboratorium. November 1893.

von 5 ccm concentrirter Salpetersäure und Erwärmen den Niederschlag löst, die Lösung sodann abfiltrirt und das Filter mit heisser, ganz verdünnter Salpetersäure (1:10) gut auswäscht. Die nochmalige Fällung des Wismuths erfolgt nun direct in dieser Lösung unter den beschriebenen Bedingungen.
