

420. P. Jannasch und E. Rose: Ueber Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd¹⁾.

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. August.)

Die Trennung von Wismuth, Zink und Nickel.

1. Trennung von Wismuth und Zink.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir reines metallisches Wismuth und Zink. Das umkrystallisirte käufliche Zinksulfat erwies sich weit weniger brauchbar, weil es beim Trocknen an der Luft, sowie beim Aufbewahren (besonders im Sommer) zu rasch Wasser verlor und häufig zu hohe Resultate lieferte. Die abgewogenen Mengen Wismuth und Zink (je 0.3 — 0.45 g) überschütteten wir in einer geräumigen Porzellanhenkelschale mit wenig Wasser und ungefähr 10 ccm starker Salpetersäure. Die beim Erwärmen erhaltene Lösung wurde eingedampft und mit 5 ccm concentrirter Salpetersäure und 50 ccm Wasser wieder aufgenommen. In einer zweiten Porzellanschale bereiteten wir uns gleichzeitig eine Mischung von 25 ccm 3—4 procent. Wasserstoffsuperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak und gossen nun die Zink-Wismuthsalzlösung unter fortwährendem Umrühren in die alkalische Oxydationsflüssigkeit hinein. Es ist ganz wesentlich, die Fällung auf diese Weise zu bewerkstelligen, d. h. bei Vorhandensein eines beständigen Ueberschusses von Ammoniak. Hat man diesen nicht, wie solches beim Eingiessen des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds in die Salzlösung anfänglich der Fall ist, so löst sich erstens der entstehende Wismuthniederschlag in der noch bleibenden Säure unter grossem Sauerstoffverlust wieder auf und man besitzt daher am Schluss der Ausfällung keine sichere Garantie, einen richtigen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd wirklich angewandt zu haben. Zweitens wird nach erfolgter Neutralisation der ursprünglich sauren Lösung das Zink zunächst mitfallen und sich erst später wieder im Ammoniak-Ueberschusse lösen, was aber nunmehr träger und unvollständiger geschieht. Diese letzteren, einer genauen Trennung entgegenwirkenden Umstände lassen sich durch die umgekehrte Wismuthfällung weit erfolgreicher vermeiden²⁾. Der entstehende fahlgelbe flockige Niederschlag von Wismuthsuperoxydhydrat setzt sich momentan zu Boden. Derselbe wird nach wiederholtem Umrühren auf einem Filter gesammelt und zuerst mit sehr verdünntem Ammoniak,

¹⁾ Siehe die früheren Mittheilungen, diese Berichte 24, 3204 und 3945; 26, 1496 und 2329 und Journ. f. prakt. Chem. 43, 402.

²⁾ Die eingangs citirten früheren Wasserstoffsuperoxydtrennungen lasse ich gegenwärtig ebenfalls nach der obigen umgekehrten Fällungsmethode ausführen und erziele so die allerbesten Resultate.

dann nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis ein verdampfter Tropfen des Waschwassers keinen Rückstand mehr hinterlässt. Wir lösten jetzt den Niederschlag direct auf dem Filter mit heisser verdünnter Salpetersäure (1:4)¹⁾ und nahmen noch einmal die Wismuthfällung unter den gleichen Verhältnissen vor. Für eine gewöhnliche Analyse genügt bereits eine einmalige Fällung des Wismuths, da das Zink nur in kleinsten Mengen, welche durchaus in den erlaubten Fehlergrenzen liegen, mitgerissen wird (cf. Analyse II, bei welcher das Wismuth nur einmal mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt war). Der Wismuthniederschlag wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen bei 90 — 100° vollkommen getrocknet. Hierauf lösten wir denselben möglichst vollständig vom Filter ab, zerlegten vorsichtig dasselbe in kleine Schnitzel und brachten sie in einen Platintiegel. Dieser wird sodann bedeckt in einen Nickelbecher²⁾ gestellt, welchen man ebenfalls und zwar mit einer Asbestschale verschliesst, um auf diese Weise eine allmähliche Veraschung der organischen Substanz erzielen zu können. Die Erhitzung geschieht vermittelst eines sogenannten Siebbrenners (Fletscher-System), dem man zur Vergrösserung der Flamme das Gas aus zwei Hähnen zugleich zuführt. Zunächst wird erhitzt, bis das Filter ordentlich verkohlt ist, was meist 10—15 Minuten dauert. Hierauf entfernt man die Asbestdecke und den Platindeckel, wobei in der Regel das verkohlte Filter von selbst zu erglühen beginnt. Jetzt muss man zeitweise die Flamme unter dem Luftbade entfernen, der glimmenden Asche vorsichtig mit dem Deckel Luft zufächeln und zum Schluss durch Rühren mit einem langen Platinstabe den Oxydationsprocess möglichst zu fördern suchen.

Eine absolut vollständige Verbrennung erreicht man hier nur selten, vielmehr verbleiben kleine Kohletheilchen zurück, was aber ganz ohne Belang ist. Man durchtränkt alsdann den Tiegelrückstand mit concentrirter Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, giebt schliesslich den früher bei Seite gestellten Hauptniederschlag hinzu und erhitzt abermals im völlig geschlossenen Luftbade. Nach kurzer Zeit ist jetzt Alles vollständig verascht und oxydirt, sodass man nunmehr ohne jedes Bedenken mit der freien Gasflamme schwach glühen und schmelzen darf, wobei das Platin nicht im mindesten leidet. Man wiederhole das Glühen und die Wägung des gewonnenen Wismuthoxyds, um sich von dessen Gewichtsconstanz zu überzeugen³⁾.

¹⁾ Die Menge der zur Lösung und Auswaschung benutzten Säure (höchstens 10 ccm concentrirte), wird durch vorherige Abmessung eines bestimmten Volumens derselben controllirt.

²⁾ Diese Berichte 26, 1497.

³⁾ Diese im obigen beschriebene Veraschungsmethode von Metallniederschlägen behufs ihrer Wägung in einem Platintiegel halte ich für vollkom-

Die Wismuthwägungen ergeben zunächst um ein Geringes zu hohe Zahlen in Folge der in dem käuflichen Wasserstoffsperoxyd enthaltenen kleinen Mengen von Kieselsäure etc.; auch kann unter Umständen etwas Kieselsäure aus dem Ammoniak und aus den Gefässen stammen. Es ist anzurathen, gleich von vornherein für ein grösseres Quantum von Wasserstoffsperoxyd die darin vorkommenden kleinen Mengen an Kieselsäure und Thonerde zu ermitteln, indem man je 50 ccm der Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Salpetersäure in einer Platinschale eintrocknet u. s. f. Wir fanden hierbei in den besten von uns bezogenen Präparaten von Merck in Darmstadt durchschnittlich pro 50 ccm = 0.005—0.007 g SiO_2 und 0.001—0.002 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$. Will man die Kieselsäure für sich in dem gewogenen Wismuthoxyd bestimmen, so löst man dasselbe in Salpetersäure, bringt diese Lösung in einer kleinen Platinschale vollständig zur Staubtrockne, nimmt von Neuem das Nitrat auf und filtrirt ab, wobei man die Vorsicht zu gebrauchen hat, die ungelöst bleibenden Kieselsäureflocken auf dem Filter anhaltend mit warmer verdünnter Salpetersäure auszuwaschen.

Durch viele Versuche wurde von uns festgestellt, dass die in dem Wasserstoffsperoxyd befindliche Kieselsäure von der Wismuthfällung absolut vollständig mitgerissen, bei dem Auflösen der frischen Fällung in erwärmter verdünnter Salpetersäure aber ebenso vollständig wieder mitgelöst wird, denn die betreffenden Filter lieferten bei ihrer Verbrennung nur minimale Aschenmengen, während die Wismuthlösung in der That die in Frage stehende Kieselsäure enthielt.

Das ammoniakalische Filtrat von der Wismuthfällung wird auf dem Wasserbade in einer tiefen Berliner Schale zur Trockne verdampft, zum Schluss unter fleissigem Rühren, sodass eine krümlige Masse zurückbleibt. Dieselbe erhitzt man nach vorheriger Entfernung des Rührstabes¹⁾ einige Zeit auf einem Luftbade und endlich auf einer Asbestschale bis zur vollständigen Verjagung der Ammonsalze, wozu man sich zweckmässig wieder eines Siebbrenners (cf. oben)

mener als die früher (vgl. diese Berichte 26, 1497) von mir vorgeschlagene Oxydation der Filterkohle unter Zuhilfenahme eines Sauerstoffstromes, weil man hierbei leicht die Gefahr kleiner Verluste läuft, wenn der Verbrennungsprocess zu plötzlich eintritt oder geringe Mengen der Substanz an die in den Tiegel gesenkte glühende Platinspirale anschmelzen. Die gesonderte Verbrennung des Filters und Behandlung nur dieses Rückstandes mit Salpetersäure ist einer gleichzeitigen Mitveraschung des Niederschlages u. s. f. auf alle Fälle vorzuziehen.

¹⁾ Mit einem Platinstab entfernt man zuerst die dem Glasstabe anhaftende Hauptmasse des Salzgemisches und spritzt dann beide Stäbe mit einer feinstrahligen Waschflasche thunlichst rasch ab, worauf noch einige Zeit auf dem Wasserbade getrocknet werden muss.

bedient. Ein directes Erhitzen der Porzellanschale mit freier Flamme ist zu vermeiden, um kleinen Zinksalzverlusten vorzubeugen. Platinschalen darf man zum Forttreiben der Ammonsalze nicht nehmen, weil sie hierbei etwas angegriffen werden, sodass das gefällte Zinkcarbonat Platin einschliesst und nach dem Glühen grau erscheint. Das in der Porzellanschale verbleibende Zinknitrat wird mit Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, von Verunreinigung abfiltrirt und das klare Filtrat mit Natriumcarbonat wie üblich gefällt. Das ausgewaschene Zinkcarbonat trocknet man bei ca. 100° und verascht Filter und Niederschlag getrennt im Porzellantiegel. Etwaige Spuren von Kieselsäure, Thonerde oder Eisenoxyd können durch Lösen des geglühten Oxydes in verdünnter Essigsäure entfernt, für sich gewogen und abgerechnet werden; jedoch trafen wir nur ausnahmsweise derartige zufällige Beimengungen an. Zu erwähnen wäre noch, dass selbst die reinsten Zinksorten kleine Mengen von Eisen enthalten können; wir haben uns daher für unsere weiteren Versuche reines Zinkoxyd durch Fällung aus Zinksulfat hergestellt, offenbar das tadelfreieste Ausgangsmaterial für quantitative Untersuchungen.

Analytische Resultate.

Das von uns gewogene Wismuthoxyd war vollkommen frei von Zinkbeimengungen, denn es lieferte nach der Lösung und Wiederfällung ein Filtrat, welches durch Schwefelammonium selbst nach stundenlangem Stehen nicht im Geringsten getrübt oder gefärbt wurde. Ebenso erwies sich unser isolirtes Zinkoxyd als wismuthfrei. Besondere Versuche zeigten uns zudem, dass das Wismuthhyperoxydhydrat absolut unlöslich ist sowohl in Wasser als auch in Ammoniak und Ammonsalzlösungen.

Analyse I. $0.3900 \text{ g Bi} + 0.3941 \text{ g Zn} = 0.7841 \text{ g angew. Substanz}$
gaben = $0.4333 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3886 \text{ g Bi} = 99.66 \text{ pCt.}$ und 0.4921 g ZnO
= $0.3949 \text{ g Zn} = 100.20 \text{ pCt.}$ Auf die Gesamtmenge bezogen erhält man
 49.59 pCt. Bi und $50.36 \text{ pCt. Zn} = 99.95 \text{ pCt.}$

Analyse II. $0.3130 \text{ g Bi} + 0.3670 \text{ g Zn} = 0.6800 \text{ g angew. Substanz}$
gaben = $0.3492 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3132 \text{ g Bi} = 100.07 \text{ pCt.}$ und 0.4590 g ZnO
= $0.3682 \text{ g Zn} = 100.34 \text{ pCt.}$ Auf die Gesamtsumme bezogen erhält man
 46.06 pBt. Bi und $54.15 \text{ pCt. Zn} = 100.21 \text{ pCt.}$

2. Trennung von Wismuth und Nickel.

Diese Trennung wurde genau so ausgeführt, wie wir es bei derjenigen von Wismuth und Zink näher beschrieben. Bei der Fällung des Nickels werden nach vorausgegangener Verdampfung des freien Ammoniaks die Ammonsalze entweder durch vorsichtiges Erhitzen verjagt, oder man fällt direct mit überschüssigem Natron bei deren Gegenwart, wobei sich bereits früher mitgetheilte Erfahrungen in

jeder Hinsicht bewährten (vgl. diese Berichte 26, 2335). Bei schnell auszuführenden Analysen genügt hier ebenfalls wie bei der vorigen Trennung eine einmalige Fällung des Wismuths, da dieser Niederschlag nur Spuren von Nickel einschliesst.

Analyse. $0.3228 \text{ g Bi} + 0.4997 \text{ g Ni} \cdot \text{K}_2(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ gaben = $0.3577 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 = 0.3209 \text{ g Bi} = 99.77 \text{ pCt.}$ und $0.0850 \text{ g NiO} = 17.01 \text{ pCt.}$ (Theorie = 17.10 pCt.)

A n h a n g.

Ueber Metalltrennungen unter Anwendung von überschwefelsaurem Ammon.

Bei der vorstehenden Mittheilung einer neuen Metalltrennung durch Fällung des einen Metalles als Hyperoxydhydrat halten wir uns an dieser Stelle schon jetzt zu der vorläufigen Notiz berechtigt, dass wir bereits mit einer Reihe von Versuchen beschäftigt sind, derartige quantitative Analysen unter Anwendung von überschwefelsaurem Ammon auszuführen. Irgend welchen Vortheil hierbei gegenüber dem Wasserstoffsperoxyd waren wir noch nicht festzustellen in der Lage. Die fraglichen Fällungen verlangen ein sehr anhaltendes Erhitzen resp. Kochen und erhält man auch die Niederschläge nicht in den günstigen, gerade für die quantitative Verarbeitung so werthvollen Formen wie bei dem Wasserstoffsperoxyd. Ein weiterer Nachtheil besteht in der Bildung von Schwefelsäure, da sich das Ammonper-sulfat gemäss der Gleichung



zersetzt. Abgesehen von dem Umstande, dass man also bei dem Gebrauche von überschwefelsaurem Ammon in den Metallfiltraten nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zu bestimmen vermag, was bei der Wasserstoffsperoxydmethode mit völliger Genauigkeit gelingt¹⁾, wirken auch besonders die erst bei der Reaction selbst entstehenden schwer löslichen Metallsulfate unbedingt störend ein, sodass man vorläufig noch nicht an die analytische Concurrenz des Ammoniumper-sulfats mit dem Wasserstoffsperoxyd denken darf. Die billige und schnelle Darstellung eines reinen, schwefelsäure- resp. salzsäurefreien Wasserstoffsperoxydes, nicht verunreinigt durch Thonerde und alkalische Erden, sollte wohl gegenwärtig der chemischen Technik keinerlei Schwierigkeiten bereiten. Wir beabsichtigen bei Gelegenheit der wissenschaftlichen Lösung dieser analytisch wichtigen Aufgabe gleichfalls näher zu treten. Weitere Angaben über quantitative Metalltrennungen mit überschwefelsaurem Ammon behalten wir uns vor.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, August 1894.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 45, 111.