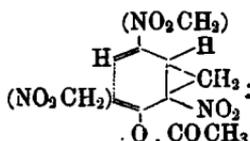


der 4.5-Pyrazoldicarbonsäure, dass die wässrige Lösung beim Abkühlen zu einer durchscheinenden Gallerte erstarrt. Die bei 105° getrocknete Substanz wurde analysirt.

$C_5H_4O_4N_2$. Ber. C 38.4, H 2.6, N 18.0.
Gef. » 38.0, » 3.1, » 18.4.

Trimethylenpikrylacetat,



Darstellung siehe oben. Feine weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 140—141°.

$C_{11}H_{11}O_8N_3$. Ber. C 42.2, H 3.5, N 13.4.
Gef. » 42.5, 42.3, » 3.2, 3.7, » 13.5.

In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Verpufft beim Erhitzen im Reagenrohr, aber weniger lebhaft als die Pyrazolverbindung; verhält sich ebenso gegen concentrirte Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydroxylamin, welches als Dibenzhydroxamsäure (Schmp. 161°), sowie durch Fehling's Lösung und die charakteristische, von E. Bamberger¹⁾ angegebene Reaction nachgewiesen wurde. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht keine Spur Pyrazoldicarbonsäure, sondern Oxalsäure.

Hrn. Dr. Andreas Jacobi habe ich für seine ausdauernde und werthvolle Unterstützung bei vorstehenden Versuchen bestens zu danken. —

95. Paul Jannasch und K. Biedermann: Ueber Fällung und Trennung des Kupfers in natronalkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorhydrat.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Schon seit geraumer Zeit hat den Einen von uns die quantitative Ausfällung des Kupfers bei Gegenwart reichlicherer Mengen überschüssiger Natronlauge resp. Kalilauge beschäftigt, um dieselbe zu einer Anzahl von Metalltrennungen benutzen zu können. Quantitative Trennungen in dieser Richtung gelangen bis jetzt nur bei denjenigen Metallen, deren Hyperoxyde (Wasserstoffsperoxydmethoden) oder Hydroxyde in überschüssiger Natronlauge so gut wie unlöslich sind, wie beispiels-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1805.

weise Mangan von Arsen und Eisen von Arsen¹⁾. Das ist jedoch unter den gleichen Verhältnissen für das Kupferoxyd, das von Natronlange etwas gelöst wird, nicht der Fall und nur dann genau ausführbar, wenn sich der Ueberschuss des Natrons nach der erfolgten Ausfällung wieder möglichst vollständig abstumpfen lässt etc.²⁾, wöber ich gegenwärtig noch einzelne Versuche, die bereits erfolgreich waren, anstellen lasse.

Die ersten, unmittelbar genauen Fällungen und Trennungen gelangen mir mit Hrn. H. v. Winkler unter Benutzung von Hydroxylamin, welches das Kupfer auch aus stark alkalischen Lösungen vollständig als Kupferoxydul ausfällt. Nach Ueberwindung verschiedener kleiner technischer Schwierigkeiten bei der Abfiltration des Niederschlages zur Vermeidung des Trübedurchlaufens und spurenweiser Wiederoxydation erzielten wir recht zufriedenstellende Resultate, einmal für die blosse Kupferfällung und weiterhin bei deren Trennung von Zink und Arsen.

Alle soeben aufgeführten, kleinen Nachtheile kamen aber ganz in Wegfall, als ich zusammen mit Hrn. K. Biedermann das Hydroxylamin durch das von Curtius entdeckte Hydrazin ersetzte, dessen Sulfat uns der genannte Forscher für die nachfolgende Arbeit in jeder Menge zur Verfügung stellte.

I. Die Kupferbestimmung.

Der Versuch, aus alkalischer Lösung Kupfer quantitativ bei Gegenwart von Hydrazinsulfat zu fällen, ergab ein recht günstiges Resultat. Wir nahmen zur Ausführung der Analyse eine genau abgewogene Menge Kupfersulfat, brachten dieselbe in einem Bechergläschen durch heisses Wasser in Lösung und gossen Letztere unter Umrühren in eine geräumige Berliner Porzellanschale, in welcher sich eine Auflösung von reinem Aetznatron (5 g NaOH: 50 ccm H₂O) befand³⁾. Da das Kupfersulfat der Lauge in der Kälte zugefügt wird, so entsteht zunächst ein blassblauer, wenig sichtbarer Niederschlag von Kupferhydroxyd. Man fügt nun dieser Fällung eine bereitgehaltene, zum Kochen erhitzte 3-proc. Hydrazinsulfatlösung (ca. 1—2 ccm) hinzu und rührt unter langsamem Erwärmen auf einer Asbestplatte oder einem Wasserbade um. Es bildet sich sogleich unter Gasentwicklung

¹⁾ cf. P. Jannasch, »Praktischer Leitfaden d. Gewichtsanalyse« S. 65.

²⁾ cf. a. a. O. S. 98, wo dieses Umstandes, als bekannt vorausgesetzt, nicht speciell gedacht wurde.

³⁾ Alle von uns gebrauchten Ueberschüsse an Natron und Hydrazin brauchen nicht als absolute aufgefasst zu werden, sondern sind relative. Wir geben jeweils für uns bewährte Vorschriften an. Jeder mit den betreffenden Trennungen vertraute Analytiker wird den nothwendigen Ueberschuss an Fällungs- und Lösungsmitteln bald zu treffen und zu beurtheilen verstehen.

Kupferoxydul, welches bei weiterem Zusatz von ungefähr 3 ccm der Hydrazinlösung unter Farbenumschlag in Braunroth zu metallischem Kupfer reducirt wird. Dieser Niederschlag setzt sich rasch und gut zu Boden. Um ihn abzufiltriren, ist es vor Allem geboten, die Flüssigkeit erkalten zu lassen oder besser mit ausgekochtem Wasser zu verdünnen, damit nicht das freie Alkali das Filter zu sehr angreift. Ferner ist es sehr praktisch, ein Doppelfilter zu verwenden. Am zweckmässigsten nimmt man hierzu nicht zwei gleich grosse Filter, sondern lässt das innere um etwa 2 cm im Durchmesser kleiner sein als das äussere. Man vermeidet dadurch beim Auswaschen leichter ein Uebersteigen von Niederschlagpartikelchen über den Filterrand. Das Auswaschen selbst geschieht mit heissem Wasser und zwar so lange, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr mit Lakmuspapier reagirt und auch auf Platinblech verdampft keinen Rückstand ergibt. Nun trocknet man das Ganze bei 90°, verascht dann das Filter getrennt vom Kupfer in einem gewogenen Porzellantiegel, fügt darnach allen Niederschlag hinzu und glüht im Sauerstoffstrom über einer gewöhnlichen Gasflamme. Ein Glühen im Sauerstoffstrome ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, wenn man die Vorsicht gebraucht, mit einem Platinspatel ab und zu das glühende Product zu lockern und allseitig mit der umgebenden Glühluft in Berührung zu bringen. Man glüht bis zur Gewichtsconstanz und kann nachträglich noch die Vollständigkeit der Oxydation zu Kupferoxyd durch schliessliche Behandlung desselben mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure u. s. f. feststellen. Dergleichen haben wir ab und zu ein nachträgliches kurzes Glühen im Sauerstoff als Controlle der Vollständigkeit der Oxydation angewandt.

I. Analyse: $0.2218 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} : 0.0704 \text{ g CuO} = 0.0562 \text{ g Cu} = 25.29 \text{ pCt. (Theorie} = 25.42 \text{ pCt.)}$.

II. Analyse: $0.2094 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} : 0.0666 \text{ g CuO} = 0.0532 \text{ g Cu} = 25.41 \text{ pCt. (Theorie} = 25.42 \text{ pCt.)}$.

II. Trennung von Kupfer und Zink.

Angewandt hierzu wurden Zinksulfat und Kupfervitriol. Diese Salze lösten wir in einer beliebigen, aber nicht zu reichlich bemessenen Menge Wassers und fügten die vollkommen klare Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren einer 10-procentigen Natronlauge (50 ccm), welche sich in einer glatten Berliner Schale befand, hinzu. Es ist unbedingt nöthig, die Fällung in einer solchen Schale¹⁾ vorzunehmen, da selbst Kaliglas weniger widerstandsfähig gegen alkalische Hydrazinlösung ist und damit eine Verunreinigung veran-

¹⁾ Bei einigen Versuchen bewährten sich Platinschalen weniger gut, weil sich bei ihnen an einzelnen Stellen das Kupfer sehr fest anhaftend niederschlug.

lassen kann. Der kalten und einen grossen Ueberschuss an Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit giebt man nunmehr 5 ccm einer drei-procentigen Hydrazinlösung zu und erhitzt langsam unter Umrühren auf einem Asbestdrahtnetz. Es trat jetzt eine vollkommene, nach Erhitzen von wenigen Minuten zu Klümpchen zusammengeballte, rein rothbraune Ausscheidung von Kupfer ein, welche sich nach dem Erkalten und Verdünnen in der schon unter I beschriebenen Weise leicht abfiltriren lässt. Der gesammelte Niederschlag wird anhaltend mit heissem Wasser ausgewaschen. Beigemengte Zinkhydroxydspuren können durch eine vorausgehende Sonderwaschung mit warmer, ganz verdünnter Natronlauge beseitigt werden. Wir haben aber solche Verunreinigung bei den Dutzenden von Trennungen nach der Hydrazin-Methode so gut wie niemals beobachtet. Das bei 90° getrocknete Kupfer verascht man wieder wie bei I. im offenen Porzellantiegel durch einfaches, kräftiges Durchglühen (unter Zertheilung gröberer Stückchen) bis zur Gewichtsconstanz, wenn ja nöthig unter schliesslicher Zuhülfenahme von Sauerstoffgas resp. einiger Tröpfchen starker, rückstandsfrei verdampfender Salpetersäure.

Das das Zink enthaltende Filtrat wird so lange mit ziemlich concentrirter Salzsäure versetzt, bis der nach einiger Zeit entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat und die klare, farblose Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Jetzt fügt man vorsichtig die überschüssige Sodalösung unter Umschütteln aus einer Pipette unter der Flüssigkeitsoberfläche hinzu, hierbei das nur zu ein Drittel angefüllte Becherglas stets mit einer durchlocherten Uhrschaale bedeckt haltend. Man verhütet so am besten alles Ueberschäumen und Verspritzen. Dieser Niederschlag von Zinkcarbonat ist in bekannter Art weiter zu behandeln und zu wägen. Das geglühte Zinkoxyd muss rein weiss sein und sich klar in sehr verdünnter Essigsäure lösen, sonst enthält es Spuren von Kieselsäure, was wir übrigens nur ausnahmsweise beobachteten.

I. Analyse: $0.2940 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} + 0.1525 \text{ g ZnSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$
 $= 0.4465 \text{ g Sbst.} : 0.0935 \text{ g CuO} = 0.0746 \text{ g Cu} = 16.73 \text{ pCt.}$ (Theorie = 16.77 pCt.) und $0.0431 \text{ g ZnO} = 0.343 \text{ g Zn} = 7.68 \text{ pCt.}$ (Theorie = 7.74 pCt.).

II. Analyse: $0.3040 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} + 0.1890 \text{ g ZnSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$
 $= 0.4930 \text{ g Sbst.} : 0.0949 \text{ g CuO} = 0.0770 \text{ g Cu} = 15.61 \text{ pCt.}$ (Theorie = 15.69 pCt.) und $0.0527 \text{ g ZnO} = 0.423 \text{ g Zn} = 8.58 \text{ pCt.}$ (Theorie = 8.68 pCt.).

III. Trennung von Kupfer und Arsen.

Zur Ausführung dieser Trennung benutzten wir als Grundlage Kupfersulfat und arsenige Säure, welch' Letztere mit einigen Tropfen starker Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt und dadurch zur klaren Lösung gebracht wurde. Die Flüssigkeit wird tropfenweise einer 10-procentigen Natronlauge (40—50 ccm) unter Umrühren zugegeben

und dann durch Erwärmen nach Zusatz von 4—5 ccm Hydrazinsulfatlösung das Kupfer gefällt. Der in vorzüglicher Beschaffenheit ausgeschiedene Niederschlag wurde wie früher weiter verarbeitet.

Das im Filtrat befindliche Natriumarseniat wurde folgendermaassen bestimmt: Um zunächst die überschüssige Natronlauge zu entfernen, übersättigt man mit Salzsäure, am Schluss mit ein wenig zugemischter Salpetersäure, und dampft dann das Ganze unter steter Gegenwart von etwas Salpetersäure auf 80 ccm ein. Hat sich der Lösung Kieselsäure aus Glasgefässen beigemischt, so muss man nur mit Salpetersäure übersättigen, vollkommen zur Trockne bringen, den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser wieder aufnehmen und von dem Ungelöstgebliebenen abfiltriren. Man lässt nun die klare, farblose Lösung erkalten und fügt überschüssiges Ammoniak und frische Magnesiummischung in geringem Ueberschuss hinzu. Nach 15—24-stündigem Stehen (bei öfterem Umrühren) in der Kälte kann das häufig in Form sehr schön ausgebildeter, nadelförmiger Krystalle ausgefallene Ammoniummagnesiumarseniat abfiltrirt werden. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages und dessen Wägung geschieht nach den im Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, pag. 64, genau beschriebenen Angaben.

I. Analyse: $0.1255 \text{ g As}_2\text{O}_3 + 0.2801 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} = 0.4056 \text{ g Sbst.}$
 $0.1964 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.0948 \text{ As} = 23.37 \text{ pCt.}$ (Theorie = 23.41 pCt.) und
 $0.0886 \text{ g CuO} = 0.0708 \text{ g Cu} = 17.46 \text{ pCt.}$ (Theorie = 17.53 pCt.).

II. Analyse: $0.2230 \text{ g As}_2\text{O}_3 + 0.2556 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O} = 0.4786 \text{ g Sbst.}$
 $0.3495 \text{ g Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1687 \text{ As} = 35.24 \text{ pCt.}$ (Theorie = 35.29 pCt.)
 und $0.0813 \text{ g CuO} = 0.0649 \text{ g Cu} = 13.56 \text{ pCt.}$ (Theorie = 13.68 pCt.).

IV. Trennung von Kupfer und Zinn.

Nach einer längeren Reihe von Versuchen und mehr als 30 Trennungen gelang es uns auch, auf Grundlage der schon besprochenen Versuchsbedingungen, eine genaue, brauchbare, quantitative Scheidung von Kupfer und Zinn ausfindig zu machen. Zu diesem Zwecke behandelten wir Gemenge von reinem Kupfer und Zinn mit nicht mehr Königswasser, als unbedingt erforderlich ist, um eine klare grüne Lösung zu liefern. Bei Verwendung eines grösseren Ueberschusses des Säuregemisches muss dieser nach erfolgter Lösung durch Abdampfen bei mässiger Hitze wieder entfernt werden. Zur Hälfte mit Wasser verdünnt, giebt man diese Flüssigkeit tropfenweise zu einer heissen, aus reinem Aetznatron von dem 15-fachen Gewichte der gelösten Metalle hergestellten Lauge, welcher 2—3 g Hydrazinchlorhydrat beigefügt sind. Die Wirkung des hier angewandten Chlorids ist dieselbe wie diejenige des zu den vorausgehenden Trennungen gebrauchten Sulfats, doch machten wir bei einer grossen Anzahl von Kupfer- und Zinn-Trennungen die Wahrnehmung, dass die

gleichzeitige Gegenwart von Sulfaten die Genauigkeit der Analysen beeinträchtigt, indem sich hierbei stets Spuren von Zinn der Kupferfällung beimengten und darnach selbst durch Auswaschen des Niederschlages mit warmer verdünnter Natronlauge nicht mehr entfernen liessen, sodass die Kupferwerthe um eine Kleinigkeit zu hoch ausfielen. Das so gefällte Kupfer wird eine Zeit lang in der Porzellanschale bei Gegenwart des überschüssigen Hydrazins erhitzt; diese stärkere Erwärmung hat den Zweck, etwa mitgerissenes Zinn als Natriumstannat wieder in Lösung zu bringen, was bei Abwesenheit von Sulfaten gut gelingt, selbstverständlich der hierzu nöthige Ueberschuss an freiem Natron in der Flüssigkeit vorausgesetzt. Nach Abkühlung und ev. Verdünnen mit ausgekochtem Wasser filtrirt man den Niederschlag durch ein Doppelfilter ab und wäscht tüchtig mit siedendem Wasser aus. Auch wird man aus einem zu hellen Farbenton der Fällung schon entnehlen, ob noch ein mehrfaches Waschen mit warmer, verdünnter Natronlauge vorausgehen soll. Die weitere Behandlung geschieht in analoger Weise wie bei den früheren Kupfertrennungen.

Die das Zinn enthaltende alkalische Lösung übersättigt man schwach mit starker Salzsäure. In dieser Flüssigkeit bewirkt jetzt überschüssiges Ammoniak eine Fällung von Zinnhydroxyd, welches sich jedoch auf Zusatz von gelbem Schwefelammonium leicht wieder löst. Das Ganze wird auf dem Wasserbade eine Zeit lang erhitzt und darnach vorsichtig mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Die entstehende Fällung von Zinnsulfid setzt sich nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade klar ab und ist leicht filtrirbar. Den mit warmem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag führt man behufs Wägung durch mässiges Glühen, zum Schluss in einem Sauerstoffstrom, in Zinnsäure über (a. a. O. S. 174).

I. Analyse. $0.0813 \text{ g Cu} + 0.2336 \text{ g Sn} = 0.3149 \text{ g Sbst.}$: $0.1014 \text{ g CuO} = 0.0810 \text{ Cu} = 25.72 \text{ pCt.}$ (Theorie = 25.81) und $0.2965 \text{ SnO}_2 = 0.2332 \text{ Sn} = 74.06 \text{ pCt.}$ (Theorie = 74.18 pCt.).

II. Analyse: $0.1247 \text{ g Cu} + 0.2729 \text{ Sn} = 0.3976 \text{ g Sbst.}$: $0.1558 \text{ CuO} = 0.1244 \text{ Cu} = 31.28 \text{ pCt.}$ (Theorie = 31.38 pCt.) und $0.3461 \text{ SnO}_2 = 0.2723 \text{ Sn} = 68.48 \text{ pCt.}$ (Theorie = 68.61 pCt.).

Heidelberg, Universitätslaboratorium. Februar 1900.