

bungen letzterer Art sind offenbar übersättigt. Der Übersättigungszustand stellt sich aber nicht immer ein, sondern nur bei unzureichender Küpenführung. Daraus erklärt es sich, daß die Reibunechtheit von Küpenfärbungen in wechselnder Intensität je nach der Art der Küpenführung auftritt.

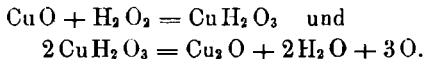
Man kann darum den Zustand des Indigo in den Faserstoffen mit dem des Kohlenstoffs im Roheisen vergleichen. Ähnlich wie in letzterem der Kohlenstoff bis zu einer bestimmten Sättigungsgrenze an das Eisen gebunden ist, so ist es auch der Indigo in der Faser. Oberhalb dieser Grenze scheidet sich der Kohlenstoff als Graphit, der Indigo als mechanisch eingelagertes, reibunechtes Pigment aus. Dagegen ist die alte Auffassung, nach welcher die Fixation lediglich auf mechanischer Einlagerung beruht, nicht mehr haltbar.

78. Paul Jannasch und Oskar Routala:

Über die quantitative Trennung des Kupfers von Arsen, Aluminium, Zink, Wolfram und Zinn in natron-alkalischer Rohrzucker-Lösung durch Wasserstoffperoxyd. (Vorl. Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit soviel Rohrzucker, daß danach überschüssiges Natron keine Fällung mehr von Kupferhydroxyd hervorruft, so erzeugt jetzt Wasserstoffperoxyd eine prachtvoll smaragdgrüne Färbung, welche beim Erwärmen wieder in Blau zurückgeht und alsdann unter Entfärbung einen gelben, allmählich rot werdenden Niederschlag von Kupferoxydul ausscheidet¹⁾. Offenbar beruht diese Reaktion auf der anfänglichen Bildung von Kupferhyperoxyd und dessen nachträglichem Zerfall in Kupferoxydul gemäß den Gleichungen:



Ob hierbei auch der vorhandene Rohrzucker eine chemische Veränderung erfährt, können erst besondere Versuche entscheiden.

Da das nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhaltene Filtrat, durch Essigsäure angesäuert, mit Ferrocyankalium nicht die Spur einer rötlichen Färbung gab, das Kupfer also quantitativ ausgefallen war, so entschlossen wir uns zur Ausführung einiger quantitativen

¹⁾ Siehe Jannasch über das Verhalten von Kupferlösungen gegen Wasserstoffsperoxyd, B. 26, 2330 [1893].

Kupfer-Trennungen von den bei der obigen Reaktion in Lösung bleibenden Metallen, welche zu den folgenden Resultaten führten.

I. Die Kupfer-Bestimmung allein.

I. Versuch. — Zu diesem Zweck wurden 0.3026 g reiner Kupfervitriol in ungefähr 75 ccm Wasser kalt gelöst, dazu 3 g Rohrzucker gegeben, mit 10 ccm einer 10-prozentigen Natronlösung, hierauf mit 20–25 ccm Wasserstoffperoxyd (6–8-prozentig) versetzt und nunmehr etwa 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbade zur Ausfällung und zum Absetzenlassen des Niederschlags erhitzt. Das Abfiltrieren erfolgte durch ein sogenanntes Barytfilter¹⁾, das Auswaschen durch siedendes Wasser und die Veraschung direkt im Platintiegel. Bei Benutzung eines Porzellantieglers muß dieser möglichst dünnwandig gewählt werden, weil es sonst zu lange dauert, ehe man ein konstantes Gewicht erzielt, und eine nachträgliche Durchfeuchtung des Oxydes mit einigen Tropfen Salpetersäure usw. leicht infolge der Verflüchtigung von Kupfernitrat Verluste erzeugen kann. Besser noch als ein Porzellantiegel eignet sich ein dünnwandiger Quarztiegel, welchen die Glühhitze wirksamer durchdringt. Das Ausglühen selbst ist mit einer völlig farblos brennenden Bußenflamme im unbedeckten Tiegel vorzunehmen, um das Hineingelangen reduzierend wirkender Gase möglichst zu verhüten.

Resultat: Gef. 0.0955 g CuO (ber. 0.0964 g).

2. Versuch mit 0.3722 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm H_2O , 3 g Rohrzucker, 10 ccm Natronlauge 1:10 und 25 ccm 7-prozentigem Wasserstoffperoxyd.

Resultat: 0.1168 g CuO (Th. 0.1186 g).

3. Versuch mit 0.2365 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 50 ccm Wasser, 2.5 g Rohrzucker, 5 ccm Natronlauge 1:25 und 15 ccm 7–8-prozentigem Wasserstoffperoxyd.

Resultat: Gef. 0.0749 g CuO (Th. 0.0754 g).

Die aus den drei obigen Versuchen gewonnenen Filtrate erwiesen sich bei ihrer Prüfung in essigsaurer Lösung mit Ferrocyankalium als kupferfrei.

II. Die Trennung des Kupfers von Arsen.

Hierzu lösten wir 0.2849 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ und 5 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser und fügten zu dieser Flüssigkeit 5 g chemisch reines Natron und 0.1870 g As_2O_3 hinzu, um nunmehr auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis sich alles gelöst hatte, worauf wir die Kupferoxydul-Fällung durch 10 ccm Wasserstoffperoxyd (7-proz.) bei Dampf-

¹⁾ Schleicher und Schüll, Nr. 589 Blauband 11 ccm oder gehärtetes Filter Nr. 575.

badhitze einleiteten. Dabei wird zunächst die Flüssigkeit momentan braunrot und trübe, allmählich aber wieder klar, über verschiedene grüne Nuancen hindurch rein blau und jetzt erst nach 2—3 Minuten bleibend trübe durch die anfänglich gelbe und schließlich ins Dunkelrote übergehende Kupferoxydul-Fällung, welche sich bei 15 Minuten fortgesetzter Erhitzung in der geräumigen Porzellanschale gut zu Boden setzte. Zur Vollendung der Fällung empfiehlt sich ein nochmaliger, vorsichtiger Zusatz von wenigstens 5 ccm des Wasserstoffperoxyds.

Hat sich das Kupferoxydul ordentlich abgelagert, so filtriert man in der bereits angegebenen Weise u. s. f.

Das Filtrat wurde mit konzentrierter Salpetersäure in genügendem Überschuß versetzt, bis auf 50 ccm eingedampft, die klare, hellgelbliche Lösung ammoniakalisch gemacht und das Arsen durch tropfenweisen Zusatz von Magnesiumchlorid (1.5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 10 ccm H_2O) unter anhaltendem Umrühren gefällt. Der so erhaltene, großkristallinische, graugefärbte Niederschlag muß mindestens 24 Stunden in der Kühle (am besten im Eisschrank) stehen gelassen und noch vor dem Abfiltrieren einige Zeit tüchtig gerührt werden, damit nicht in dem Filtrat Nachfällungen erscheinen, welche man keinesfalls vernachlässigen darf. Die Wägung des Arsens als Pyro-magnesiumarseniat erfolgt entweder durch Trennung von Filter und Niederschlag, Extraktion des ersteren mit heißer Salpetersäure u. s. f.¹⁾, oder aber direkt im Goochtiegel (s. weiter unten). Unsere ersten Bestimmungen gaben immer zu hohe Resultate, dagegen genaue Werte, wenn wir das gewogene Pyroarseniat von neuem lösten und die Ausfällung wiederholten, was am zweckmäßigsten gleich mit dem auf dem Filter gesammelten Ammonium-magnesium-arseniat geschieht. — Etwa zurückgebliebene Kupferspuren ließen sich in den Filtraten nicht nachweisen.

Analyse I. Gef. 0.0899 g CuO (Th. 0.0908 g) und 0.2936 g $Mg_2P_2O_7$ (Th. 0.2934 g).

Analyse II mit 0.2850 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 5 g Zucker, 0.2293 g As_2O_3 , 80 ccm H_2O und bei zweimaligem Zusatz in Summa 20 ccm 7-prozentigem H_2O_2 .

Gef. 0.0906 g CuO (Th. 0.0909 g) und 0.3588 g $Mg_2P_2O_7$ (Th. 0.3598 g).

III. Trennung von Kupfer und Aluminium.

Die Trennung des Kupfers gelang bei Gegenwart von mindestens 6 g Natron ohne jede Schwierigkeit, zur Bestimmung des Aluminiums in den Filtraten war aber eine Reihe von besonderen Versuchen erforderlichlich.

¹⁾ P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 78.

Säuert man nämlich das vom Kupferoxydul befreite Filtrat mit Salpetersäure an, dampft es in einer dünnwandigen, geräumigen Porzellanschale ein und behandelt den Rückstand zweimal mit roter rauchender Salpetersäure, so wird trotzdem die organische Substanz nur unvollkommen beseitigt; denn schmilzt man schließlich die trockene Salzmasse auf dem Platindreieck zusammen, so treten noch reichliche Verkohlungen auf. Desgleichen erwies sich ein unmittelbares oder nachträgliches Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als viel zu umständlich in der Ausführung. Bessere Arbeitsverhältnisse erzielten wir erst, als wir die mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate in einer größeren Platinschale eintrockneten, danach das Gleiche mehrere Male mit roter, rauchender Salpetersäure wiederholten und nun den Inhalt schmolzen, wobei die sich immer noch reichlich ausscheidende Kohle rascher verbrannte.

Schließlich kamen wir auf den glücklichen Gedanken, den ersten Eindampfrückstand in der Platinschale mit einem Gemisch von reiner 65-prozentiger Salpetersäure und 15 ccm Wasserstoffperoxyd (etwa 15-prozentigem) zwei- bis dreimal einzutrocknen, was eine Salzmasse ergab, welche sich beim Zusammenschmelzen über dem Bunsenbrenner nur noch stellenweise etwas schwärzte und bald zu einer farblosen Schmelze führte. Aus ihr konnte durch Auflösen in heißem Wasser, Ansäuern mit zwei ccm konzentrierter Salpetersäure und Filtration die Tonerde mit Ammoniak vollständig herausgefällt werden.

Analyse I: 0.4011 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.2926 g Kaliumalaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron gaben zusammen mit 20 [15 + 5] ccm Wasserstoffperoxyd (7-proz.) 0.1277 g CuO (Th. 0.12786).

Analyse II: 0.3223 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.5294 g Kalialaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron und 15 + 5 ccm H_2O_2 (7-proz.) gaben 0.1021 g CuO (Th. 0.1027 g) und 0.0581 g Al_2O_3 (Th. 0.0570 g).

Analyse III: 0.3316 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.6181 g Kalialaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron und 20 ccm 7-proz. H_2O_2 lieferten 0.1078 g CuO (Th. 0.1081 g) und 0.0656 g Al_2O_3 (Th. 0.0665 g).

Analyse IV: 0.3840 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.6182 g Kalialaun, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron und 25 ccm 7-proz. H_2O_2 lieferten 0.1221 g CuO (Th. 0.1224 g) und 0.0664 g Al_2O_3 (Th. 0.0655 g).

IV. Die Trennung von Kupfer und Zink.

Besondere Versuche zeigten, daß 1 g Ätznatron in unserer Kupfer-Zink-Zuckerlösung nicht genügte, um das Zink bei der Wasserstoffperoxyd-Fällung in Lösung zu halten, sondern daß es dabei so gut wie vollständig mitfiel. Dagegen erhielten wir bereits bei Zusatz von 3 g Natron zufriedenstellende Resultate. Bei einer Erhöhung des Zuckergehaltes von 2.5 g bis auf 5 g wurden keinerlei Unterschiede in der Genauigkeit der Analysen wahrgenommen.

Im allgemeinen hielten wir uns an eine Zugabe von 6 g Natron, wissen aber nicht, ob geringere Mengen davon das Auftreten von

Kupferspuren in den Filtraten sicherer verhindern als größere, bei deren Anwendung event. solches stattfindet (s. am Schluß), ein Versuchsfehler, welchen erst spezielle Analysen aufklären können.

Zur Zink-Ausfällung in der vom Kupferoxydul abfiltrierten Flüssigkeit muß die organische Substanz vollkommen zerstört werden, was analog wie bei der vorhergehenden Aluminium-Bestimmung geschah. Auch hier bewährte sich die Benutzung einer Platinschale am besten, allein die schließliche Behandlung mit dem Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemenge war ebensowenig zu umgehen trotz vorausgegangener, 3—4-maliger Abrauchung des Trockenrückstandes mit reichlichen Quantitäten von roter rauchender Salpetersäure. Wir fanden es endgültig am vorteilhaftesten, die eingetrocknete Zucker-Zinklösung zunächst zweimal mit roter, rauchender Salpetersäure abzdampfen, ehe wir mit der Wasserstoffperoxyd-Salpetersäure völlig verbrannten, wonach stets eine helle und klare Schmelze unschwer gelang.

Da wir das Zink mit Soda aus salpetersaurer Lösung fällten, war das nach dem Glühen des Niederschlags erhaltene Zinkoxyd völlig rein. Fällt man aus reichliche Mengen von Schwefelsäure enthaltender Lösung, so wird leicht basisches Zinksulfat mitgerissen, welcher Übelstand sich jedoch dadurch ausgleichen läßt, daß man die Fällung längere Zeit unter fleißigem Umrühren erwärmt, wobei dem Niederschlage wieder die Schwefelsäure entzogen wird. Auch kann man sich in derartigen Fällen durch eine Wiederauflösung des noch nicht ganz ausgewaschenen Niederschlags in verdünnter, heißer Salpetersäure (direkt auf dem Filter) und nochmaliger Fällung leicht helfen. Vor allem ist ein tüchtiges Ausglühen des Zinkoxyds zur Gewichtskonstanz unbedingt notwendig und zwar am Schluß mit einem Méker- oder Teclu-Brenner. Wer die nötige Erfahrung besitzt, kann auch ohne Schaden und ohne Verluste im Platintiegel veraschen, worin man das Präparat mühelos sulfatfrei bekommt. Ebenso ist es nicht gleichgültig, ob man in einem dick- oder dünnwandigen Porzellan- bzw. Quarztiegel wägt. Sehr gute Dienste hat uns immer die Durchfeuchtung des Zinkoxydes mit reiner, frisch bereiteter Ammoniumcarbonatlösung, Wiedertrocknung und Neuglübung geleistet, wobei sich das entstandene Ammoniumsulfat verflüchtigt. Bedenklicher noch als die Fällung aus stark schwefelsaurer Lösung wäre diejenige aus entsprechend salzsaurer, da Chlor ebensogut mitgerissen wird und alsdann beim Veraschen des Niederschlages Verluste von Chlorzink erfolgen können. Verunreinigungen durch Natriumcarbonat kommen wohl nur beim schlechten Auswaschen vor, lassen sich aber beim sachgemäßen Ausglühen im Platintiegel gleichfalls entfernen. Viel häufiger als obige Störungen ereignen sich bei den Prak-

tikanten Verunreinigungen des Zinkoxyds mit Eisenoxyd durch den Gebrauch nicht ganz reiner Reagenzien, durch unsaubere eiserne Stative und unvorsichtiges Arbeiten unter den Abzügen usw.

Analyse I: 0.3776 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3466 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 2.5 g Rohrzucker, 3 g Natron und 15 + 15 ccm 8-proz. H_2O_2 gaben 0.1202 g CuO (Th. = 0.1204 g) und 0.0979 g ZnO (Th. = 0.0981 g).

Analyse II: 0.2967 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.2362 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 5 g Zucker, 6 g Natron und 20 + 5 ccm H_2O_2 lieferten 0.0941 g CuO (Th. = 0.0946 g) und 0.0678 g ZnO (Th. = 0.0668 g).

Analyse III: 0.3674 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3660 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 2.5 g Zucker, 6 g Natron, 20 + 10 ccm 7-proz. H_2O_2 gaben 0.1167 g CuO (Th. = 0.1171 g) und 0.1048 g ZnO (Th. = 0.1032 g).

Analyse IV: 0.3841 g $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3232 g $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, 80 ccm Wasser, 2.5 g Rohrzucker, 6 g Natron und 20 + 15 ccm H_2O_2 (7-proz.) gaben 0.1215 g CuO (Th. = 0.1224 g) und 0.0925 g ZnO (Th. = 0.0914 g).

V. Die Trennung von Kupfer und Zinn.

Die Abtrennung des Kupfers geschah wie sonst. Zur Bestimmung des Zinns ist es jedoch wiederum nötig, zuvor durch mehrmaliges Abrauchen mit roter rauchender Salpetersäure, dann mit Wasserstoffperoxyd-Salpetersäure und schließliches Zusammenschmelzen in der Eindampfschale die organische Substanz vollkommen zu zerstören, wenn man das Zinn direkt als Zinnsäure durch Behandlung der restierenden Salzmasse mit salpetersäure-haltigem Wasser usw. abscheiden will. Das Filtrat der auf einem Filter gesammelten Zinnsäure darf mit überschüssigem Ammoniak keine Trübung mehr geben.

Nach diesem Verfahren wurde von uns das Zinndioxyd aus Analyse I gewogen. Bei Analyse II versetzten wir unmittelbar das alkalische Kupferoxydul-Filtrat mit gelbem Ammoniumsulfid, fällten alsdann das gebildete Zinndisulfid durch Ansäuern mit Essigsäure heraus und ließen den Niederschlag mehrere Stunden (teilweise bei Wasserbadwärme) stehen, worauf seine Weiterverarbeitung nach den Angaben von Jannasch in dessen Praktischem Leitfaden der Gewichtsanalyse IIA, S. 118 und 268 erfolgte. Noch sei bemerkt, daß wir als Analysenmaterial reines metallisches Zinn verwendeten und es durch Eindampfen mit Königswasser in der Fällungs-Porzellanschale in das Chlorid überführten. Danach wurden der Kupfervitriol und der Zucker hinzugefügt, in wenig Wasser zuvörderst gelöst, auf 80 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, das Natron (3 oder 6 g) in ganz wenig Wasser kalt dazugegeben und jetzt mit Wasserstoffperoxyd gefällt. Da diese Lösungen etwas Salzsäure enthalten, darf man eine später vorzunehmende Zerstörung der organischen Substanz nicht in der Platinschale, sondern in einer dünnwandigen Berliner Rundschale vornehmen.

Bei der Kupfer-Zinn-Trennung entsteht zuerst bei dem Wasserstoffperoxyd-Zusatz in der Kälte ein brauner, flockiger Niederschlag,

aber hinterher bei der Erwärmung auf dem Wasserbade eine blaue, klare Flüssigkeit, aus welcher sich nun das gelbe Kupferoxydul ausscheidet.

Analyse I: 0.3843 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3619 g met. Zinn, 2.5 g Rohrzucker, 80 ccm Wasser, 6 g Natron und 30 ccm (20 + 10 ccm) H_2O_2 gaben 0.1218 g CuO (Th. = 0.1225 g) und 0.4577 g SnO_2 (Th. = 0.4592 g).

Analyse II: 0.3632 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.3993 g met. Zinn, 2.5 g Zucker, 80 ccm Wasser, 3 g Natron und 15 ccm 7-proz. H_2O_2 gaben 0.1154 g CuO (Th. = 0.1158 g) und 0.5052 g SnO_2 (Th. = 0.5067 g).

Nach unserer neuen Methode lassen sich auch Kupfer von Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure, Phosphorsäure usw. trennen, worauf wir später zurückkommen wollen. Mit der elektrolytischen Ausscheidung der in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibenden Metalle wird sich speziell Hr. Routala beschäftigen, um deren Bestimmungen praktisch zu vereinfachen. Außerdem möchten wir am Schluß unserer Mitteilung noch hervorheben, daß das Abfiltrieren des Kupferoxyduls ohne jede Unterbrechung geschehen muß, weil sonst Spuren von Kupfer wieder in Lösung gehen können, was wir gelegentlich beobachteten. Läßt man nämlich den feuchten Niederschlag längere Zeit auf dem Filter verbleiben, so bilden sich an einzelnen Stellen blaue Flecken. Um Minus-Fehler, hervorgerufen durch Wiederoxydation im Niederschlage unter allen Umständen zu verbüten, werden wir noch besondere Auswaschversuche bei Gegenwart von freiem Hydroxylamin usw. ausführen.

Ob sich das Asbestrohr bezw. der Gooch-Tiegel besser zum Aufsammeln der Kupferoxydul-Fällung eignet als das Papierfilter, darüber haben wir noch keine vergleichenden Versuche angestellt. Hinsichtlich der Verwendung von Asbest sind die von Windisch in seiner »Chemischen Untersuchung und Beurteilung des Weines« auf S. 91 angegebenen und die von dem einen von uns gemachten Erfahrungen (Praktischer Leitfaden der Gew.-Anal. II. A., S. 11 und 145) zu beachten. Für saure Flüssigkeiten liegt uns gegenwärtig ein tadelloses Material in Form einer weichen und biegsamen Quarzwolle von dem Londoner Silica-Syndicate vor, womit zurzeit Filtrier-Versuche im Wägerohr¹⁾ und im Gooch-Tiegel ausprobiert werden²⁾. Da wir auch im Besitz eines Neubauer-Gooch-Tiegels sind, können wir unsere Resultate ebenfalls damit vergleichen.

¹⁾ Ich habe häufig die Erfahrung gemacht, daß mit ein und derselben Asbest-Füllung öfters verwandte Röhren zunehmend einwandsfreiere Resultate geben.

²⁾ S. den ersten Hinweis darauf im J. pr. [2] 78, 31 [1908].