ARCHIV DER PHARMACIE,

eine Zeitschrift

des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland.

Zweite Reihe. Sechszehnten Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung. Chemie.

Neue Methode zur Scheidung des Mangans vom Eisen, Nickel, Kobalt und Zink;

von

H. Wackenroder.

In der analytischen Chemie ist die Scheidung derjenigen Metalle, welche man, obgleich uneigentlich, die aus *sauren* Auflösungen durch Schwefelwasserstoff *nicht* fällbaren zu nennen pflegt, immer noch eine der schwierigsten Aufgaben. Von den nach und nach vorgeschlagenen Methoden zur Trennung dieser Metalle von einander sind manche unbrauchbar befunden worden, während die übrigen nicht völlig genügen, weil sie theils umständlich und zeitraubend, theils nur in gewissen Fällen anwendbar, theils für die Darstellung der reinen Metalle zu kostspielig sind. Da sich nun besondere Veranlassungen für mich fanden, die bekannten Methoden zur Scheidung dieser Metalle näher zu prüfen, so sind schon seit längerer Zeit von mir oder doch unter meiner Aufsicht und Leitung von mehreren Mitgliedern des hiesigen pharmaceutischen Instituts manche Versuche in der Absicht angestellt

worden, diesen Theil der chemischen Analyse und praktischen Chemie wo möglich zu ergänzen.

Wenn es mir nun gestattet seyn mag, das Ergebniss unserer Versuche in dieser Zeitschrift mitzutheilen, so glaube ich doch das den Leser leicht ermüdende Detail derselben, wenigstens in der Regel übergehen zu dürfen und zu müssen. Unvermeidlich aber ist es, dem Neuen oder mir doch neu Scheinenden nicht auch Bekanntes hinzuzufügen, und zwar was entweder schon seit längerer Zeit allgemein bekannt war, oder als Resultate meiner früheren Versuche theils in der „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Jena, 1836,“ theils in der 4. Aufl. der „chemischen Tabellen. Jena, 1837,“ bereits von mir bekannt gemacht worden ist.

Im Folgenden will ich zunächst die Scheidung des *Mangans* vom *Eisen*, *Nickel*, *Kobalt* und *Zink*, welche besonders in Betreff der drei letzteren Metalle bisher grossen Schwierigkeiten unterlag, vorzugsweise berücksichtigen, indem ich eine neue Methode dafür mittheile unter solchen Angaben, welche lediglich auf unsere eignen Versuche und Beobachtungen fussen.

Mangan.

A. Die Auflösungen der völlig neutralen Salze des Manganoxyduls mit Mineralsäuren, z. B. mit Schwefelsäure, erleiden selbst bei stundenlangem Hindurchströmen des Schwefelwasserstoffgases nur eine geringe *weisse* Trübung. Diese kann nur von Schwefelmangan herrühren, da sie auf Zusatz einer Mineralsäure, so wie auch der *Essigsäure*, sehr leicht und auch vollkommen wieder verschwindet, wenn nicht ein Theil des Schwefelwasserstoffs durch die atmosphärische Luft zersetzt worden war. Auch entsteht sie nicht im mindesten, sobald *freie* Mineralsäure oder *Essigsäure* in der Auflösung enthalten war.

Dieselbe Bewandniss hat es mit dem *essigsäuren* Manganoxydul, von welchem man das Gegentheil anzunehmen gewohnt ist. (Vergl. Berzelius's Lehrbuch B. III. S. 488). Leitet man auch stundenlang Schwefelwasserstoffgas durch eine gesättigte Auflösung des kohlensäuren Manganoxyduls in Essigsäure, so entsteht doch nur eine milchicht- weisse Flüssigkeit ohne namhaften Niederschlag. Ebenso geschieht es, wenn man durch eine vollkommen neutral reagirende Auflösung des schwefelsäuren Manganoxyduls, welches durch Vermischen mit einer genügenden Menge von essigsäurem Natron oder Kali in *essigsäures* Manganoxydul verwandelt worden, Schwefelwasserstoffgas hindurchtreten lässt. Währt das langsame Hindurchtreten des Gases lange genug, so vermehrt sich zwar die weisse Trübung nicht bedeutend, aber es wird die Oeffnung der Gasleitungsröhre, so wie die Stelle des Glascylinders, wo die Gasblasen langsam nach einander zerplatzen, mit einer *gelbrothen* oder orangefarbenen Haut belegt. Ich werde weiter unten es wahrscheinlich zu machen suchen, dass dieser gelbrothe, in Gestalt von Flittern sich ablösende Niederschlag ein Schwefelmangan sey, welches dem Manganoxyde ($\text{Mn}^3 \text{O}^4$) entspreche. Uebrigens werden diese Flittern von Mineralsäuren sehr leicht, von *Essigsäure* langsam, aber doch völlig in der Kälte aufgelöst.

B. Das beschriebene Verhalten der Manganoxydulaufösungen gegen Schwefelwasserstoff ist so eigenthümlich und so ganz verschieden von dem der Auflösungen des Eisens und Nickels, und vornämlich des Kobalts und Zinks, dass eben hierauf unsere neue Methode der theilweisen oder vollständigen Trennung des Mangans von diesen vier Metallen beruhet.

C. Durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak wird das Mangan aus seinen sauren und neutralen Auflösungen

vollständig gefällt. Ein Uebermaass des Fällungsmittels löst von dem Niederschlage nichts wieder auf. Aus den mit Salmiak und ätzendem Ammoniak versetzten Auflösungen wird jedoch weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak das Mangan bis auf die letzte Spur abgeschieden, wenn nicht die Luft hinzutreten kann, oder das schwefelwasserstoffsäure Ammoniak etwas überschüssigen Schwefel enthält. Man sieht dieses daran, dass, wenn man eine mit Schwefelwasserstoff behandelte Auflösung des essigsauren Manganoxyduls zu stark verdünnten, mit Schwefelwasserstoff frisch gesättigtem Aetzammoniak in einer fast ganz damit angefüllten Flasche hinzusetzt, die Flüssigkeit nur in geringem Grade *weiss* getrübt wird und dann erst allmählig einen *röthlichweissen* Niederschlag giebt, wenn man die Menge des Manganoxydulsalzes vermehrt. Filtrirt man von dem röthlichweissen Niederschlage die farblose Flüssigkeit ab, so trübt sie sich so wohl beim Stehen an der Luft, als auch auf Zusatz von etwas gelbem schwefelwasserstoffsäurem Ammoniak, doch immer nur ganz schwach. Gerade wie die übrigen vier elektropositiven Metalle wird daher auch das Mangan einer sehr kleinen Menge nach von *farblosem* schwefelwasserstoffsäurem Ammoniak und wahrscheinlich auch von dem ihm entsprechenden Einfach-Schwefelkalium aufgelöst, bei Vermehrung des Schwefels aber durchaus vollständig gefällt.

Die Farbe des durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak bewirkten Niederschlages ist immer eine *hellgelbröthliche* oder *röthlichweisse*. Ist die Manganauflösung stark verdünnt oder ammoniakalisch und das Reagens noch ganz farblos, so ist der Niederschlag im ersten Augenblick seines Entstehens *weiss*. Auch wenn man durch eine ammoniakalische Auflösung des Manganchlorürs in einer ganz damit angefüllten Flasche Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet entsteht anfänglich ein ganz weisser Niederschlag, der aber

schnell eine röthlichweisse Farbe annimmt. Bleibt in der Flasche Luft zurück, so wird der Niederschlag stärker und ziemlich lebhaft gelbroth gefärbt, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Erhitzt man diese Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so behält er seine gelbrothe Farbe, wird aber *schneeweiss*, wenn man eine gute Menge von Aetzkali hinzusetzt und kocht. Da nun aber die gelbröthliche Farbe wieder eintritt, wenn man in die mit dem weissen Niederschlage gemischte kalihaltige Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung und ohne Abschluss der Luft hinein leitet, so scheint auch daraus hervorzugehen, dass das auf nassem Wege entstehende Einfach-Schwefelmangan nur eine *weisse* Farbe besitze, und dass die gelbröthliche nur davon herrühre, dass sich eine höhere Schwefelungsstufe des Mangans bilde. Gerade so wie das durch Kali gefällte Manganoxydulhydrat äusserst leicht braun gefärbt erscheint, wird hier das Hydrat des MnS durch Mn^3S^4 röthlich gefärbt. Auch wird der selbst nur schwach röthliche Niederschlag von Salzsäure nicht ganz klar, sondern immer mit einer Trübung von Schwefel wieder aufgelöst, z. B. wenn derselbe in einer ganz mit ammoniakalischen Manganchlorür angefüllten Flasche durch Schwefelwasserstoff hervorgebracht worden ist. Uebrigens scheint es nicht, als wenn das Mangan auf nassem Wege eine höhere Schwefelungsstufe bilden könne. Denn wird das aus ammoniakalischem Manganchlorür durch Schwefelwasserstoff unter Luftzutritt gefällte Schwefelmangan mit überschwefelwasserstoffsauem Ammoniak (dem *liq. Beguini*) nebst etwas Ammoniak übergossen, so verändert dasselbe seine lebhaft gelbröthliche Farbe nicht, und wird eine Manganoxydauflösung mit stark gelbem schwefelwasserstoffsauem Ammoniak versetzt, so bleibt immer dieselbe hellgelbröthliche Farbe, die hingegen, wenn das Reagens farblos war, mehr ins Weisse geneigt ist.

Dem sey nun, wie ihm wolle, so viel ist gewiss, dass das durch Einfach- oder Mehrfach-Schwefelkalium und durch farbloses oder gelbes schwefelwasserstoffsäures Ammoniak gefällte Schwefelmangan nicht allein von Mineralsäuren, sondern auch von *Essigsäure* äusserst *leicht* und bis auf beigemengten oder beigemischten überschüssigen Schwefel *vollkommen* aufgelöst werde.

D. Dieses Verhalten des gefällten Schwefelmangans ist es eben, welches möglich macht, das Mangan auf eine sehr leichte Weise von *Eisen*, *Nickel*, *Kobalt* und *Zink* vollständig zu scheiden. Besonders in Betreff der beiden ersteren Metalle ist die Auflöslichkeit des gefällten Schwefelmangans in *Essigsäure* von Wichtigkeit, da dieselben nicht wie die beiden letzteren Metalle aus ihren essigsäuren Salzen durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden können.

Im Folgenden werde ich nun das Verhalten der übrigen vier Metalle in ihren Auflösungen gegen Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsäures Ammoniak, so wie ich es gefunden habe, angeben, weil das Bekanntseyn mit den oft geringen Modificationen, die darin Statt finden, nothwendig ist, um die neue Methode mit Sicherheit des Erfolges überall anwenden zu können.

Eisen.

A. Die Auflösungen des völlig neutralen *schwefelsauren Eisenoxyduls* und *Eisenchlorürs* erleiden von hineingeleitetem Schwefelwasserstoffgas eine nur sehr geringe Zersetzung und Fällung von Schwefeleisen. Diese findet aber durchaus nicht Statt, wenn die Auflösungen auch nur äusserst wenig freie Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, oder auch nur ein wenig freie *Essigsäure* enthalten. Indessen verhindert die Essigsäure für sich — und wahrscheinlich zeigen alle *organischen Säuren* dasselbe Verhalten — keinesweges

die Bildung von Schwefeleisen. Es wird vielmehr das Eisen, so wohl wenn es als Oxydul, als auch wenn es als Oxyd bloss in Essigsäure aufgelöst ist, durch Schwefelwasserstoff *sehr reichlich* gefällt. Löst man z. B. blaue und ganz trockne Krystalle des neutralen Eisenvitriols in Schwefelwasserstoffwasser auf, und leitet man durch die Auflösung sogleich einen Strom Schwefelwasserstoffgas, so entsteht nur eine geringe schwarze Trübung. Sie tritt nicht ein, wenn man zuvor etwas Essigsäure hinzufügte, geht aber augenblicklich in einen voluminösen schwarzen Niederschlag über, wenn man ein essigsaures Alkali hinzusetzt. Ungeachtet dieser starken Reaction ist es jedoch nicht möglich, das Eisen vollkommen durch Schwefelwasserstoff zu fällen, selbst wenn man die Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyduls mit mehr essigsaurem Natron versetzt hatte, als zur vollständigen Verwandelung des Eisenvitriols in essigsaures Eisenoxydul hinreichend war. Bei langsamem Hindurchtreten des Gases durch diese Flüssigkeit bildet sich gewöhnlich stellenweise ein metallisch glänzender Beschlag an den Wänden des Cylinders, eine Erscheinung, welche auch beim Nickel, Kobalt und Zink und zwar noch auffallender vorkommt.

Da nun ein selbst mehrere Stunden hindurch währendes Einströmen des Schwefelwasserstoffgases nur den grössten oder einen grossen, zu der freien Essigsäure in Verhältniss stehenden Theil des Eisens niederschlägt, so lässt sich zwar auf diese Weise keine vollständige Trennung des Mangans vom Eisen vornehmen; in Fällen jedoch, wo die Menge des Eisens gegen die des Mangans sehr überwiegend ist, würde man von dieser partiellen Scheidung Gebrauch machen können, wenn es anders nöthig wäre.

B. Die mit Mineralsäuren gebildeten *Eisenoxydsalze*, so wie die denselben entsprechenden Haloidsalze des Eisens

werden bekanntlich durch Schwefelwasserstoff nur in Oxydulsalze und in denselben analoge Haloidsalze verwandelt, wobei die frei werdende Säure die Bildung von Schwefeleisen gänzlich verhindert. Ganz anders verhalten sich aber die Eisenoxydsalze mit Essigsäure oder einer andern organischen Säure, weil verdünnte Säuren dieser Art das Schwefeleisen fast eben so wenig in der Kälte zersetzen und auflösen, als die Chlorwasserstoffsäure das Schwefelkobalt. Leitet man durch eine Auflösung des Eisenoxydhydrats in Essigsäure, oder was dasselbe ist durch das mit hinreichendem essigsaurem Kali oder Natron vermischte Eisenchlorid Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von Schwefeleisen, welches wahrscheinlich nichts anderes ist, als ein Mehrfach-Schwefeleisen, und eine Analogie zeigt mit dem aus der Arseniksäure durch Schwefelwasserstoff anfangs gefällten Schwefelarsenik. Es ist indessen nicht möglich, alles Eisen dadurch niederzuschlagen, sondern es bleibt ein Theil desselben, und zwar als Oxydul in der Auflösung zurück. Da aber die Menge desselben im geraden Verhältnisse steht zu der Menge der in der Flüssigkeit befindlichen freien Essigsäure, so würde es möglich seyn, nach Sättigung des grössten Theils der Essigsäure, oder nach Verflüchtigung desselben durch Köchen, das Eisen successive vollständig durch Schwefelwasserstoff niederzuschlagen.

C. Von den Schwefelalkalien werden Eisenoxydul und Eisenoxyd vollständig gefällt, wenn von jenen so viel hinzugefügt wird, dass die Flüssigkeit ihre saure Reaction gänzlich verliert und dagegen eine alkalische annimmt. In einem Ueberschusse des farblosen schwefelwasserstoffsäuren Ammoniaks können sich kleine Mengen von Schwefeleisen auflösen; sie fallen aber nieder beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft oder auf Zusatz von gelb gewordenem schwe-

felwasserstoffsaurem Ammoniak. Das durch Schwefelalkalien gefällte Schwefeleisen wird zwar sehr leicht von Mineralsäuren wieder aufgelöst, aber nicht so von der *Essigsäure*. Indessen zeigt sich in dieser Hinsicht ein bemerkenswerther Unterschied. War nämlich das Eisen aus seinen Oxydsalzen durch farbloses schwefelwasserstoffsaures Ammoniak als Einfach-Schwefeleisen gefällt worden, so löst sich ein Theil desselben schon in wenig Essigsäure, und alles in vieler Essigsäure, obgleich langsam, vollkommen auf. Diente dagegen gelbes schwefelwasserstoffsaures Ammoniak oder ein Mehrfach-Schwefelalkalimetall zur Fällung, so wird von stark verdünnter Essigsäure entweder gar nichts, oder kaum eine Spur von dem gefällten Schwefeleisen in der Kälte wieder aufgenommen. Es scheint also, als wenn der Niederschlag wirklich ein Mehrfach-Schwefeleisen sey, ähnlich dem aus essigsauerm Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle.

D. Hieraus ergibt sich nun eine leicht ausführbare und oftmals zweckmässig anzuwendende Methode, Eisen und *Mangan* von einander zu trennen. Man braucht die *stark verdünnte* Auflösung dieser beiden Metalle nur mit gelbem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak (welches man durch Vermischen des farblosen Reagens mit etwa $\frac{1}{4}$ *Liquor Beguini* bereiten kann) bis zum Vorwalten desselben zu versetzen, und dann nach einer kurzen Pause wieder Essigsäure bis zur merklich sauren Reaction hinzuzufügen. Das ungelöst gebliebene Schwefeleisen wird dann sogleich auf ein Filtrum geworfen und ohne Unterbrechung mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Indessen findet man bei grösseren Mengen von Schwefeleisen doch niemals die ablaufende Flüssigkeit ganz und gar eisenfrei, weil entweder von der zum Ausziehen des Schwefelmangans aus dem Schwefeleisen nöthigen grösseren Menge von Essigsäure geradezu etwas

Eisen wieder aufgelöst wird, oder weil bei dem nothwendigen längeren Auswaschen des voluminösen Niederschlages die Oxydation des Schwefeleisens -an der Luft nicht ganz vollkommen zu vermeiden ist. Wiederholt man jedoch mit der filtrirten Flüssigkeit die Fällung und dann den Zusatz von Essigsäure, so wird in der Regel nunmehr, ohne dass noch eine Wiederholung nöthig wäre, die Manganauflösung vollkommen eisenfrei erscheinen, also mit schwefelwasserstoffsauerm Ammoniak einen rein röthlichgelben Niederschlag geben, welcher sich in Essigsäure leicht und farblos, und nur mit Hinterlassung von etwas Schwefel auflöst.

Sollte die Auflösung des Mangans und Eisens sehr viel überschüssige Säure enthalten, so kann man zur Ersparnis des Fällungsmittels und zur Vermeidung des nutzlos entweichenden Schwefelwasserstoffs die grössere Menge der freien Säure mit einem ätzenden oder kohlensauren Alkali zuvor sättigen. Auch lässt sich, wie schon oben bemerkt wurde, ein grosser Theil des Eisens, nach Zusatz von essigsaurem Natron zu der Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoff fällen und so von dem Mangan trennen.

Ausser bei qualitativen Prüfungen oder zur Reinigung des Eisens vom Mangan und umgekehrt, wird inzwischen die angeführte Scheidungsmethode vorzüglich dann nur Vortheil gewähren, wenn zugleich mit dem Eisen noch Nickel, Kobalt oder Zink vom Mangan zu scheiden sind. Wenn man bloss Eisen und Mangan von einander zu trennen hat, so befolgt man besser andere Methoden, und gewiss am besten die der Fällung des Eisenoxyds mittelst essigsauren Natrons in der Siedhitze, von welcher nächstens die Rede seyn wird.

Nickel.

Die genaue Scheidung dieses Metalles von dem Mangan war bisher mit grosser Schwierigkeit verknüpft. Als die einzig genügende Methode wird gewöhnlich angegeben, beide Oxyde durch Kali zu fällen, sie dann in einer Glaskugel unter einem Strome von Chlorwasserstoffgas zu erhitzen, und aus den entstandenen Chloriden durch Wasserstoffgas das Nickel zu reduciren. (Vergl. *Rose's Handbuch der analyt. Ch.* 3. Aufl. 2. Bd. S. 120 u. 209.) Dieses jedenfalls sehr umständliche Verfahren wird, wie ich glaube, von der neu zu beschreibenden Methode, gleichwie in Ansehung der leichten Ausführbarkeit, so auch der Genauigkeit überwogen.

A. In den völlig neutralen Auflösungen der Nickelsalze mit Mineralsäuren wird durch Schwefelwasserstoff ein ziemlich starker Niederschlag von Schwefelnickel hervorgebracht. Enthalten aber diese Auflösungen nur einen geringen Ueberschuss von Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, oder eine ziemlich grosse Menge von *Essigsäure*, so bringt selbst ein stundenlang wärender Strom von Schwefelwasserstoffgas nicht die geringste Fällung von Schwefelnickel hervor. Ganz anders, und zwar übereinstimmend mit dem Eisen, verhält sich das Nickel, wenn es als *essigsäures* Nickeloxyd in Auflösung sich befindet. Vermischt man nämlich neutrale oder saure Nickellösungen, welche mittelst einer Mineralsäure entstanden, mit so viel essigsäurem Natron oder Kali, dass alles Nickeloxyd an Essigsäure gebunden wird, so bringt Schwefelwasserstoffgas augenblicklich einen voluminösen Niederschlag von Schwefelnickel in denselben hervor. Das Schwefelmetall überzieht zuweilen den Glaszylinder, in welchem es gefällt wird, stellenweise mit einer metallisch glänzenden und spiegelnden Haut, die sich später in glänzenden Flittern abzulösen pflegt. So reichlich indessen die Fällung des Nickels aus dem neutralen und sauren essigsäuren Nik-

keloxyd auch ist, so wenig ist sie eine vollständige, indem sie in der allmäligen Zunahme der freien Essigsäure in der Flüssigkeit ihre Grenze findet. Ohne Zweifel würde wohl das Nickel successive vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können, nachdem die frei gewordene Essigsäure jedesmal entweder mit kohlensaurem Natron oder Baryt neutralisirt, oder durch Kochen der Flüssigkeit zum Theil oder ganz verflüchtigt worden.

Man könnte sich allerdings dieser Methode der Fällung des Nickels bedienen, um dieses Metall von *Mangan* vollständig zu scheiden, wenn nicht das Verfahren noch mehr zu vereinfachen wäre. Indessen bei der Reinigung des Nickels von Mangan, wobei es auf einen kleinen Verlust von Nickel nicht ankommt, kann man dasselbe recht wohl befolgen.

Aus der mit essigsauren Alkalien versetzten Auflösung kann aber, wie aus dem oben Angeführten hervorgeht, das Nickel vom *Eisen* durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden. Dieses ist auch um so weniger nöthig, als die Trennung des Eisens vom Nickel durch Kochen der Flüssigkeit mit essigsaurem Natron ungemein leicht und vollständig geschieht, eine Methode, über welche ich nächstens ausführlicher berichten werde.

B. Ungeachtet das Nickel in seiner Auflösung in Mineralsäuren von einem kleinen Ueberschusse der letzteren vollkommen geschützt wird gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, so wird dennoch, seltsam genug, das einmal gefällte Schwefelnickel von verdünnten Mineralsäuren immer nur einem kleinen Theile nach, und von ziemlich concentrirten und in grossem Uebermaass angewandten Säuren in der Kälte zwar mehr, aber niemals vollständig wieder aufgenommen. Gleichfalls wird, obgleich ein grösserer Ueberschuss von Essigsäure die vollständige Fällung des Nickels durch Schwefelwasserstoff durchaus verhindert, das nieder-

gefallene Schwefelnickel von verdünnter Essigsäure *gar nicht* oder höchstens nur einer geringen Spur nach wieder aufgelöst.

Hierin liegt auch der Grund, warum selbst sehr stark saure Auflösungen des Nickels schon auf einen ganz geringen Zusatz von Schwefelalkalien eine permanente schwarze Trübung und Fällung von Schwefelnickel geben. Man kann sich deshalb einer etwas angesäuerten Auflösung des Nickels in Salpetersäure oder Salzsäure recht wohl bedienen, um in Flüssigkeiten, welche Schwefelwasserstoff enthalten, z. B. in natürlichen Schwefelwässern, die darin etwa vorhandenen Schwefelalkalimetalle, z. B. Schwefelcalcium, zu entdecken. Man muss nur der verdünnten Nickellösung die zu prüfende Flüssigkeit portionenweise hinzufügen.

Das Nickel wird durch schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak vollständig gefällt. Ist das Reagens farblos, so bleibt in einem Ueberschusse desselben ein kleiner Theil des Schwefelnickels anfangs aufgelöst. Das ammoniakalische Chlornickel giebt mit schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak eine schwarze, dunkle Flüssigkeit, welche sich nur langsam klärt beim Stehen an der Luft, auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure aber sogleich klar wird. Wird durch eine ammoniakalische Nickeloxyd-Lösung Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, so ereignet es sich zuweilen, namentlich wenn viel Nickel aufgelöst ist, dass die Flüssigkeit eine lasurblaue Farbe annimmt und ungeachtet des fortwährenden Einströmens des Gases ihren ganzen Gehalt an Nickel äusserst langsam verliert. Wendet man dagegen gelb gewordenen schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak oder solches an, welches mit etwa $\frac{1}{2}$ seines Volumens überschwefelwasserstoffsaurer Ammoniak versetzt worden, so erfolgt die Fällung des Nickels aus seinen ammoniakalischen und sauren Auflösungen sogleich vollständig, und die Flüssigkeit läuft völlig farblos durchs

Filtrum. Und eben dieses Schwefelnickel wird, weil es ein Mehrfach - Schwefelnickel zu seyn scheint, von verdünnten Mineralsäuren wenig, und von verdünnter *Essigsäure* gar nicht wieder aufgelöst. —

C. Die neue Methode zur Trennung des Nickels vom *Mangan* ergibt sich nunmehr von selbst. Man entfernt einen vielleicht allzu grossen Säureüberschuss aus der Flüssigkeit durch Abdampfen, oder durch Neutralisiren mit einem kohlensauren Alkali, oder durch Kochen der Flüssigkeit nach hinreichendem Zusatze von essigsaurem Natron oder Kali. Dann fügt man der stark verdünnten Auflösung gelbes schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction, überhaupt bis zum Aufhören der Fällung des Nickels, und nun wieder so lange Essigsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eine ziemlich stark saure Reaction zeigt. Nach einigen Minuten sondert man das Schwefelnickel durch ein Filtrum ab, und wäscht dasselbe ohne Unterbrechung mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Dieses Schwefelnickel erleidet an der Luft fast gar keine Veränderung und bleibt schwarz, während das aus essigsaurem Nickeloxyd durch Schwefelwasserstoff gefällte Einfach - Schwefelnickel an der Luft bald grün zu werden pflegt.

Selten wird jedoch, insbesondere wenn grössere Mengen des Nickels abzuscheiden sind und also der Niederschlag mit verhältnissmässig vieler Essigsäure übergossen werden muss, die Scheidung eine ganz vollständige seyn, indem sich kleine Mengen des Nickels in der Essigsäure wieder auflösen. Man muss daher die von dem Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit noch einmal mit gelbem schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak und dann wieder mit Essigsäure vermischen. Die kleine Menge von Schwefelnickel, welche zurückbleibt, bringt man auf ein neues Filtrum und wäscht sie wie den ersten Niederschlag ab. In der Flüssigkeit ist nunmehr alles Man-

gan enthalten, von dem Nickel aber entweder keine Spur, oder nur eine so geringe, dass sie in den gewöhnlichen Fällen übersehen werden kann. Will man aber auch diese Spur noch trennen, so wiederholt man das beschriebene Verfahren noch einmal. Auf dem Filtrum bleibt dann ein nur schwach grau gefärbter Schwefelniederschlag zurück.

Es braucht kaum erinnert zu werden, dass die weitere quantitative Bestimmung des Nickels, auch wenn es auf mehreren Filtern vertheilt ist, keine Schwierigkeit hat. Man braucht nur das getrocknete Schwefelmetall von den Filtern, so weit es angeht, herunterzunehmen, und die Filter zwischen einer Zange über einer Schale zu verbrennen, um nun alles Nickel mit Salpetersäure aufzulösen und aus der filtrirten Auflösung durch ätzendes oder kohlensaures Natron auf gewöhnliche Weise niederschlagen zu können.

Wenn, wie es öfters der Fall ist, grössere Mengen von Nickel mit kleinern von Mangan zusammen vorkommen, so wird es gerathen seyn, aus der mit essigsauerm Natron vermischten Flüssigkeit zuerst durch Schwefelwasserstoffgas den grösseren Antheil des Nickels abzuscheiden, und dann die Fällung desselben auf die beschriebene Art mit schwefelwasserstoffsauerm Ammoniak zu vervollständigen.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass man auf diese Weise das Nickel vom *Eisen* nicht genau trennen kann. Indessen kann man doch darnach verfahren, um Nickel von Eisen zu reinigen, indem man den durch Schwefelleberlösung hervorgebrachten Niederschlag mit einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure übergiesst, wo dann der grösste Theil des Schwefelnickels rein zurückbleibt. Ausserdem hat man hieran das beste Mittel, eine Mangan- und Eisenauflösung auf Nickel zu prüfen.

D. Hiernach wird die Darstellung des reinen Nickels aus dem käuflichen Nickeloxyd, welches zur Fabrikation des

Argentans verwendet wird, ungemein erleichtert. Ein solches Nickeloxyd wird u. A. von den HH. Becher et Sohn zu Oppurg im Grossherzogthum S. Weimar fabrikmässig dargestellt und zu dem billigen Preise von $2\frac{1}{2}$ Rthl. das einzelne Pfund verkauft. Aus diesem für die technische Benutzung sehr guten Oxyde haben wir auf folgende Weise das Nickel rein dargestellt. Es wurde das unreine Nickeloxyd mit nur so viel Salzsäure digerirt, dass ein ziemlich starker Bodensatz hinterblieb, welcher als ein stark eisenhaltiges Nickeloxyd für sich einer weiteren Behandlung unterworfen wurde. Durch die gesättigte, mit Wasser verdünnte salzsaure Auflösung wurde Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, um alles dadurch Fällbare, namentlich Kupfer, so wie auch die Spur von Arsenik abzuscheiden, welche in dem käuflichen Oxyde noch vorhanden ist. Die Flüssigkeit wurde hierauf erhitzt, noch einmal filtrirt und bei Siedhitze mit etwas salpetriger Salpetersäure versetzt, um das Eisenchlorür wieder in Chlorid zu verwandeln. Dann wurde derselben eine gute Menge essigsaurer Kalis hinzugefügt. Beim Kochen fiel nun alles Eisenoxyd nieder, und konnte leicht abgesondert werden. Aus der Auflösung wurde nun das Nickel zum Theil durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, und zuletzt vollständig durch gelbes schwefelwasserstoffsaures Ammoniak mit nachfolgendem Zusatze von Essigsäure abgeschieden. In dem ersten Niederschlage durch Schwefelwasserstoffgas fanden sich Spuren von Kobalt. Auch Zink hätte darin vorkommen können, weil, wie ich weiter unten zeigen werde, diese beiden Metalle aus essigsaurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff leicht und vollständig abgeschieden werden. Es ist einleuchtend, dass das Verfahren noch hätte vereinfacht werden können, wenn die mit Schwefelwasserstoff gereinigte salzsaure Auflösung sogleich mit Schwefelleberlösung versetzt und ihr dann wieder so viel verdünnte Salzsäure hinzugefügt

worden wäre, dass man hätte sicher seyn können, alles Eisen, so wie auch Mangan und Zink wieder aufgelöst zu haben. Das erhaltene Schwefelnickel würde nur mit Spuren von Kobalt verunreinigt gewesen seyn, zugleich aber würde eine ziemliche Menge des Nickels in Auflösung gekommen und verloren gegangen seyn. Ich zweifle übrigens nicht daran, dass man durch gehörige Manipulationen auf diese Weise leichter, als auf irgend eine andere grössere Mengen des Nickels rein von Eisen, Mangan und Zink werde darstellen können.

Kobalt.

Die Trennung des Kobalts vom Mangan konnte bisher nur auf dieselbe beschwerliche Weise vorgenommen werden, wie die Scheidung des Nickels vom Mangan, während sie nunmehr gerade so, wie beim Nickel gezeigt worden ist, und zwar noch leichter angestellt werden kann.

A. Die neutralen Auflösungen der Kobaltsalze, welche eine Mineralsäure enthalten, werden durch Schwefelwasserstoff ziemlich stark zersetzt. Es entsteht jedoch nicht die geringste Menge von Schwefelkobalt, wenn die Auflösungen nur wenig freie Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure enthalten. Auch ein Zusatz von Essigsäure zu den neutralen Auflösungen verhindert die Bildung von Schwefelkobalt eine Zeit lang, jedoch nicht gänzlich, da durch ein mehrstündiges Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine solche mit Essigsäure angesäuerte Auflösung einige Flocken von Schwefelkobalt gebildet werden.

Das geringe Vermögen der *Essigsäure*, die Fällbarkeit des Kobalts aufzuheben, zeigt sich besonders bei dem essigsauren Kobaltoxyde selbst. Vermischt man neutrale oder auch saure Auflösungen des Kobalts mit einer so grossen Menge essigsauren Natrons oder Kalis, als zur vollständigen

Umänderung des Kobaltsalzes in essigsäures Kobaltoxyd genügt, so wird durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas nicht allein augenblicklich ein voluminöser schwarzer Niederschlag hervorgebracht, welcher zuweilen späterhin mit glänzenden Flittern untermischt erscheint, sondern das Kobalt zeigt sich nach verhältnissmässig kurzem Einströmen des Gases auch *vollständig* gefällt. Nur wenn die Quantität der freien Essigsäure, namentlich bei der Fällung grösserer Mengen von Kobalt zuletzt sehr zunimmt, bleibt ein kleiner Rest des Kobalts unausgefällt. Allein durch Kochen der Flüssigkeit, wobei sich schon etwas Schwefelkobalt auszuschcheiden pflegt, verliert sie bald so viel von dem Uebermaasse der Essigsäure, dass bei Erneuerung des Hineinleitens eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas sehr bald die Fällung des Kobalts *vollständig* wird.

B. Wie leicht hiernach die Trennung des Kobalts vom *Mangan* ist, springt in die Augen und bedarf keiner weiteren Erläuterung. Mit derselben Schärfe und fast mit derselben Leichtigkeit, womit z. B. das Kupfer vom Kobalt geschieden werden kann, lässt sich auch das Mangan davon trennen, indem der ganze Unterschied nur darin besteht, dass in jenem Falle das eine Metall aus seiner sauren Auflösung in einer Mineralsäure, in diesem aus seiner sauren Auflösung in Essigsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, während das andere Metall aufgelöst bleibt. Uebrigens muss aber das Auswaschen des Schwefelkobalts wo möglich mit Schwefelwasserstoffwasser geschehen, weil, wie es bei allen aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetallen mehr und weniger geschieht, der Niederschlag an der Luft theilweise oxydirt, und oftmals, wie hier, vom Auswaschwasser wieder aufgelöst wird. Jedoch ist dieses weniger der Fall beim Kobalt, als beim Nickel, und viel weniger, als beim Eisen.

Vom *Eisen* und *Nickel* kann das Kobalt aber auf dieselbe Weise nicht getrennt werden, wie aus dem oben Angeführten hervorgeht. In Betreff des Eisens wird jede andere Methode, insbesondere wenn grössere Mengen des Kobalts von Eisen zu reinigen sind, durch diejenige vollkommen entbehrlich gemacht, welche ich schon beim Nickel kurz erwähnt habe, nämlich durch die Fällung des Eisenoxys mit essigsäuren Kalis oder Natrons in der Siedhitze. Was die Trennung des Nickels vom Kobalt anbetrifft, so werde ich darüber bei einer andern Gelegenheit mich auslassen, obwohl es bedenklich scheint, diesen vielbesprochenen Gegenstand der analytischen Chemie aufs neue anzuregen.

C. Wenn nun gleich die Bildung des Schwefelkobalts durch Schwefelwasserstoff von einem kleinen Ueberschuss einer Mineralsäure vollkommen verhindert wird, so wird doch, gerade wie das Schwefelnickel, das einmal entstandene Schwefelkobalt, wider alles Erwarten, von verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure in der Kälte nur sehr wenig wieder aufgenommen. Die Säuren können selbst ziemlich concentrirt und in grossem Uebermaasse angewendet werden, ohne dass sie das Schwefelkobalt gänzlich wieder auflösen. Deshalb bringen auch in stark sauren Kobalt-Auflösungen ganz kleine Mengen eines Schwefelalkalis, z. B. das Schwefelcalcium in dem Schwefelwasserstoffwasser, welches mit gemeinem, kohlensauren Kalk enthaltendem Wasser dargestellt worden, einen nicht wieder verschwindenden schwarzen Niederschlag hervor. Es kann daher das angesäuerte salpetersaure Kobaltoxyd, und zwar noch besser, als das salpetersaure Nickeloxyd benutzt werden, um Flüssigkeiten, welche freien Schwefelwasserstoff enthalten, auf einen gleichzeitigen Gehalt an Schwefelalkalien zu prüfen.

Das Kobalt wird von einem hinreichenden oder bis zum Uebermaass gehenden Zusatze der Schwefelalkalien vollstäu-

dig gefällt. Nur von einem grossen Uebermaasse des farblosen schwefelwasserstoffsauen Ammoniaks werden wohl anfangs kleine Mengen des Schwefelkobalts aufgelöst zurück gehalten. Auch dieser Niederschlag wird von hinzugefügter verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure nur wenig wieder aufgenommen, so dass man hieran ein sicheres Mittel hat, noch Spuren von Kobalt in Auflösungen des Mangans und Eisens (auch des Zinks) aufzufinden, so wie auch das Kobalt von diesen Metallen zu reinigen, sobald es auf einen kleinen Verlust von Kobalt nicht ankommt. Verdünnte *Essigsäure* löst aber das gefällte Schwefelkobalt gar nicht wieder auf, oder höchstens ein wenig uur dann, wenn die Fällung durch farbloses schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak geschah und die Menge der nachher hinzugefügten Essigsäure sehr gross ist.

D. Man kann daher auch die vollständige Trennung des Kobalts von *Mangan* so bewirken, dass man die Auflösung dieser beiden Metalle, nachdem ein etwaiger Säureüberschuss zuvor grösstentheils neutralisirt worden, mit gelbem schwefelwasserstoffsauem Ammoniak bis zum Aufhören der Fällung versetzt, und nun wieder Essigsäure bis zur ziemlich stark sauren Reaction hinzufügt. Nach Verlauf einiger Minuten bringt man den Niederschlag auf ein Filtrum und wäscht ihn ohne Unterbrechung, am besten mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit schwefelwasserstoffsauem Ammoniak meistens einen rein gelbröthlichen Niederschlag von Schwefelmangan, welcher sich in Essigsäure völlig wieder auflöst. Sollte jedoch eine geringe schwarze Trübung hinterbleiben, so muss dieser Rückhalt von Schwefelkobalt auf einem besondern Filter gesammelt werden. Diese Scheidungsmethode hat vor der vorhin angegebenen den Vorzug, dass sie weniger Zeit kostet und dabei zugleich die Vollständigkeit der Trennung des Kobalts vom Mangan controlirt.

E. Auf keine Weise kann, unserer Erfahrung nach, der Erdkobalt, von welchem in neuester Zeit ziemlich starke Anbrüche von vorzüglicher Reinheit am Rothenberge bei Saalfeld Statt gefunden haben, leichter analysirt, und das Kobalt daraus besser, überhaupt bequemer rein dargestellt werden, als nach dem beschriebenen Verfahren. Durch die Auflösung des Erdkobalts in Salzsäure wird zuerst Schwefelwasserstoffgas zur Entfernung des Kupfers, Arseniks und Bleies, so wie des Antimons, welches auch darin vorzukommen scheint, geleitet. Hierauf kann das Eisen durch essigsames Kali oder Natron in der Siedhitze abgeschieden, und dann das Kobalt durch Schwefelwasserstoff oder durch schwefelwasserstoffsames Ammoniak niedergeschlagen werden, während alles Mangan aufgelöst bleibt, oder von der hinzugefügten Essigsäure wieder aufgelöst wird. Das gefällte Schwefelkobalt enthält gar kein Nickel, aber wohl, wie es scheint, manchmal eine Spur von Zink. Vortheilhafter für die Bearbeitung grösserer Mengen des Erdkobalts ist es jedoch, die mit Schwefelwasserstoffgas behandelte salzsaure Auflösung desselben mit einer Auflösung von Schwefelbarium oder Schwefelleber zu vermischen, und das mit niedergeschlagene Schwefelmangan, Schwefeleisen und Schwefelzink mit verdünnter Salzsäure in der Kälte auszuziehen. Der dabei Statt findende Verlust an Kobalt wird, wie mir scheint, durch die geringeren Unkosten vollkommen aufgewogen, vornämlich bei den gewöhnlichen käuflichen unreineren Sorten des Erdkobalts. Ehe das Schwefelkobalt in Salpetersäure aufgelöst wird, kann dasselbe zweckmässig geröstet werden.

Zink.

Die genaue Scheidung des Zinks vom Mangan ist bisher immer sehr schwierig gewesen. Obwohl ich noch ein Paar andere Scheidungsmethoden anführen könnte (Vergl. *meine*

Anleitung S. 195 und 214), will ich doch hier nur auf die Methode verweisen, welche in *H. Rose's Handbuch* S. 95 als die einzig zuverlässige angegeben wird. Sie besteht bekanntlich darin, dass beide Metalle erst durch kohlenaures Kali gefällt werden. Der geglühete Niederschlag wird hierauf in einer Glaskugel erhitzt, während durch dieselbe ein Strom trocknen salzsauren Gases geleitet wird. Das entstehende Zinkchlorid destillirt bei lange fortgesetztem Hindurchströmen des Gases allmähig ab, das Manganchlorür bleibt aber zurück. Ich werde weiter unten zeigen, dass die neue Methode um vieles einfacher und leichter, und dabei vollkommen scharf ist.

A. Zu den aus sauren Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen gehört das Zink, streng genommen, nicht. Indessen kann dasselbe dieser in der analytischen Chemie zweckmässig aufgestellten Abtheilung der Metalle dennoch recht wohl hinzugerechnet werden, in so fern ein grosses Uebermaass von Mineralsäuren die Fällung des Zinks wenigstens für eine lange Zeitdauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs verhindern kann, und weil die Abscheidung des Zinks aus seinen Verbindungen mit Mineralsäuren doch niemals vollständig durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden kann.

Neutrale Auflösungen des salpetersauren und schwefelsauren Zinkoxyds und des Zinkchlorids werden durch Schwefelwasserstoffgas sogleich getrübt und geben einen reichlichen Niederschlag von Schwefelzink. Indessen ist diese Fällung des Zinks bei weitem nicht vollständig, obwohl sie um so viel reichlicher ist, je länger der Schwefelwasserstoff einwirkt. Das endliche Aufhören derselben kündigt sich durch Entstehung von oftmals irisirenden Flittern an, welche ein Mehrfach-Schwefelzink seyn dürften, entstanden durch allmähliche Zersetzung des fortwährend in die Flüssigkeit ein-

tretenden Schwefelwasserstoffgases. Wenn also aus diesen neutralen Salzen das Zink durch Schwefelwasserstoff nichts weniger als vollständig fällbar ist, so kann offenbar ein Zusatz von irgend einer Säure, insbesondere von Essigsäure, die Fällung auch nicht vervollständigen. Nur der in der analytischen Chemie bis jetzt fast unberücksichtigt gebliebene, aber nichtsdestoweniger der Beachtung sehr werthe Fall, wo eine Säure durch eine andere *paralysirt* wird (vergl. *meine Anleitung* S. 204), könnte möglicherweise die Angabe des englischen Chemikers Smith (*S. Annal. der Pharm. B. 20. pag. 211; Archiv der Pharm. N. R. B. X. pag. 77*) rechtfertigen, zufolge welcher das Zink aus dem Zinkchlorid nach Zusatz von Essigsäure durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden soll. Indessen findet eine solche Paralyse — *sit venia verbo* — hier nicht Statt. Obgleich man der Angabe des englischen Chemikers hie und da scheint Glauben beigemessen zu haben, so wird man sie doch auf dem Prüfstein des Versuchs völlig unrichtig finden. Smith giebt an, dass, als er abgewogene Mengen von Nickel- und Zinkoxyd in Salzsäure auflöste, die Flüssigkeit bis zur Trockenheit abdampfte und den Rückstand wieder in Essigsäure auflöste, alsdann dieselbe Menge des Zinks durch Schwefelwasserstoff wieder gefällt worden sey. War dieses, was sehr unwahrscheinlich ist, wirklich der Fall, so müssen durch das Abdampfen basische Salze entstanden seyn, und aus der Flüssigkeit, welche wieder mit Essigsäure gebildet wurde, konnte das Zink durch Schwefelwasserstoff nur deshalb vollständig gefällt werden, weil es mit Essigsäure verbunden war. Dieser Umstand macht aber einen bedeutenden Unterschied in dem Verhalten des Zinks, indem er die hier herrschenden Gesetze der chemischen Verwandtschaft total abändert.

Die Auflösungen des Zinks in einer Mineralsäure mit

Ueberschuss von Säure werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht sehr leicht zersetzt. Es wäre aber völlig irrig anzunehmen, dass selbst eine gute Menge freier Säure die Fällung des Zinks auch dann absolut verhindere, wenn die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs *sehr lange* währt. Ein starkes Uebermaass von Schwefelsäure verhindert noch am besten das Niederfallen von Schwefelzink. Wenn aber das schwefelsaure Zinkoxyd mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert wird, so wird die Wirkung des Schwefelwasserstoffs so vermindert, dass sie als völlig vernichtet zu betrachten ist. Daher ist es, wenn nicht gerade nothwendig, doch immer rathsam, die Auflösungen zinkhaltiger Körper in überschüssiger Salpetersäure, Salzsäure oder Salpetersalzsäure, welche anhaltend mit Schwefelwasserstoff, namentlich zur vollständigen Fällung des Arsens aus der Arsensäure, behandelt werden müssen, zuvor mit etwas *Schwefelsäure* noch zu versetzen.

Ganz anders, und zwar beinahe ganz so wie das Kobalt, verhält sich das Zink gegen Schwefelwasserstoff, wenn es als *essigsäures* Zinkoxyd in Auflösung ist. Aus den mit einer hinreichenden Menge von essigsaurem Natron oder Kali vermischten Auflösungen des Zinks in Mineralsäuren wird nämlich das Zink durch Schwefelwasserstoff schon nach ziemlich kurzer Zeit *vollständig* gefällt. Nur wenn die Auflösungen ein grosses Uebermaass von einer Mineralsäure, und folglich nach Zusatz des essigsauren Alkalis von Essigsäure enthalten, bleibt eine Spur des Zinks aufgelöst; welche aber ebenfalls niederfällt, wenn man die grössere Menge der Essigsäure durch Kochen der Flüssigkeit fortschafft und das Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas erneuert.

Es ist zwar so schon einleuchtend, dass die vollständige Abscheidung des Zinks nur dann Statt hat, wenn dasselbe nicht mehr mit Mineralsäuren, sondern lediglich mit *Essig-*

säure verbunden ist. Indessen kann dieses auch noch direct bewiesen werden. Vermischt man nämlich völlig neutrales Zinkchlorid, nach Verdünnung mit Wasser, mit Essigsäure, so bringt Schwefelwasserstoffgas einen dem Augenschein nach eben so starken Niederschlag hervor, als ohne den Zusatz von Essigsäure. Filtrirt man nach dem Aufhören der Fällung von Schwefelzink die Flüssigkeit, erhitzt man sie mässig zur Entfernung des freien Schwefelwasserstoffs, und fügt man derselben eine nur dem abgeschiedenen Schwefelzink entsprechende Menge von kohlensaurem Baryt hinzu, so wird aus der nur freie *Essigsäure* enthaltenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas aufs neue eine grosse Menge von Zink niedergeschlagen. Bei mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens wird die Flüssigkeit endlich von Zink vollständig befreit.

B. Hieraus folgt nun von selbst eine äusserst leichte Methode der genauen Trennung des Zinks vom *Mangan*, über welche, weil sie mit der für das Kobalt angegebenen identisch ist, nichts weiter braucht angeführt zu werden.

Auch sieht man die Unmöglichkeit ein, auf diesem Wege das Zink vom *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* zu trennen. Da jedoch die ersteren beiden Metalle aus ihrer Auflösung in Essigsäure nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können, so muss man sich des Umstandes erinnern, dass bei solcher Fällung alles Zink vermengt bleibt mit dem Theile des Nickels und Eisens, welcher als Schwefeleisen und Schwefelnickel niederfällt. Von dem Eisen kann das Zink leicht und vollständig getrennt werden durch essigsaureres Kali in der Siedhitze.

C. Das Zink wird aus seinen sauren Auflösungen durch einen hinlänglichen Zusatz von Schwefelalkalien vollständig gefällt, und in einem Uebermaasse des Fällungsmittels nicht wieder aufgelöst. Es scheint dabei gleichgültig zu seyn, ob

das Schwefelalkali 1 Atom Schwefel oder mehr davon enthalte. Indessen scheidet sich das Zink aus seiner Auflösung in Ammoniak oder Kali erst beim Stehen langsam *vollständig* ab, so wohl wenn Schwefelwasserstoff, als auch wenn schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak, besonders gelber, der alkalischen Flüssigkeit hinzugefügt wird.

Sonderbar und beachtenswerth ist aber das Verhalten des auf verschiedene Weise gefällten Schwefelzinks gegen Säuren. —

1) Das durch schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak niedergeschlagene Schwefelzink, welches sehr voluminös und augenscheinlich ein Hydrat ist, wird von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure ziemlich leicht und ganz vollständig schon in der Kälte wieder aufgelöst, und nur wenn die Flüssigkeit stehen bleibt, kann aufs neue wieder etwas Schwefelzink entstehen. Daher können noch sehr kleine Mengen von *Nickel* oder *Kobalt* in einer Zinkauflösung auf diesem Wege äusserst leicht und schnell entdeckt werden, indem schwarze Flocken unaufgelöst zurückbleiben. Namentlich ist für die Analyse des Argentans diese Prüfung von Interesse. — Von *Essigsäure* wird jedoch das so gefällte Schwefelzink nicht wieder aufgelöst, besonders wenn zur Fällung stark gelber schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak gedient hatte. Wenn indessen der Niederschlag mit einer reichlichen Menge von Essigsäure übergossen wird, so löst sich ein wenig Schwefelzink jederzeit wieder auf. Man braucht aber nur die Fällung mit der filtrirten Flüssigkeit und den Zusatz von Essigsäure zu wiederholen, um alles Zink vollständig abzuscheiden.

2) Das aus neutralen Auflösungen des Zinks in Mineralsäuren, so wie das aus neutralem oder saurem essigsaurem Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas zuerst niederfallende Schwefelzink erfordert hingegen zu seiner Auflösung

etwas mehr Salzsäure oder Salpetersäure, als der Niederschlag des Zinks durch schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak. Die Schwerlöslichkeit desselben nimmt aber mit der Langsamkeit seiner Bildung in der Art zu, dass, wenn das Schwefelzink erst nach mehrstündigem Einwirken des Schwefelwasserstoffs auf stark saure Flüssigkeiten entstand, wo es sich öfters in irisirenden weissen Flittern an das Glas anlegt, dasselbe in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte beinahe völlig unauflöslich geworden ist. Die Ursache dieser Schwerlöslichkeit könnte wohl die seyn, dass durch allmälige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs Zweifach-Schwefelzink entstände, oder man müsste sie in dem gleichsam krystallinischen Aggregatzustande dieses Niederschlages, der Zinkblende vergleichbar, suchen. Nur das muss noch hinzugefügt werden, dass dieses Schwefelzink von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erst beim Kochen aufgelöst wird, aber etwas Schwefel hinterlässt.

D. Von dem *Mangan* kann daher das Zink mittelst des schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak gerade eben so getrennt werden, wie das Kobalt, weshalb hier nichts weiter hinzuzufügen, sondern nur zu erinnern ist, dass in der hinzugefügten Essigsäure leichter etwas Zink, als Kobalt aufgelöst wird, während umgekehrt durch Schwefelwasserstoff aus Auflösungen mit einer vorwaltenden Mineralsäure nur allein ein Theil des Zinks, aus essigsaurer Auflösung aber, wie es scheint, eher das Kobalt, als das Zink gefällt werde.

Zur Reinigung des *Kobalts* und *Nickels* von Zink könnte man den durch schwefelwasserstoffsaurer Ammoniak bewirkten Niederschlag mit ziemlich vieler verdünnter Salzsäure in der Kälte übergiessen oder mit weniger Säure mässig erwärmen, die Flüssigkeit aber bald absondern, weil beim Stehen einer nicht stark sauren, mit Schwefelwasserstoff im-

prägnirten Flüssigkeit etwas Schwefelzink regenerirt werden kann. Es sind jedoch keine ganz entscheidende Versuche in dieser Beziehung von uns angestellt worden, da der Verlust von Nickel und Kobalt dabei zu gross zu seyn schien. Die genaue Trennung des Zinks von diesen beiden Metallen muss nach andern Methoden geschehen; die von *Eisen* kann sehr leicht mit essigsaurem Natron oder Kali bewirkt werden.

Nachträgliches.

In der obigen Abhandlung habe ich nicht allein die neuen Methoden selbst, sondern auch, was ich immer für nothwendig halte, die allgemeinen und speciellen Gründe für dieselben anzugeben versucht. Daher ergibt sich nun auch von selbst eine noch erweiterte gleiche oder ähnliche Anwendung der *Essigsäure* und der *essigsauren Alkalien* in der analytischen und praktischen Chemie. Insbesondere können wahrscheinlich auf dieselbe Weise das *Ceroxydul*, das *Uranoxyd*, die *Alaunerde*, und gewiss nicht minder die Beryllerde, Zirkonerde und die übrigen Erden, trotz der bisherigen Schwierigkeit, von *Eisen* vollkommen befreit werden. Die von mir in dieser Beziehung angestellten Versuche sind indessen noch nicht so weit vorgerückt, dass sie einen festen Anhalt gewähren könnten. Nur hinsichtlich des Ceroxyduls und des Uranoxyds will ich bemerken, dass die Niederschläge derselben durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak von Essigsäure leicht wieder aufgelöst werden. Wenn also keine Doppelschwefelmetalle durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak gebildet werden, so muss die vollständige Trennung des Eisens auf diese Weise leicht möglich und leichter ausführbar seyn, als bisher.

Eine für die Scheidung des *Eisens* fast noch wichtigere und bessere Anwendung lässt sich von dem essigsauren Kali und Natron machen, da diese Alkalisalze das Eisenoxyd

aus seinen Auflösungen in Mineralsäuren bei der Siedhitze vollkommen niederschlagen, was nicht allein, wie schon oben angeführt worden ist, in Betreff des Zink-, Kobalt- und Nickeloxys und des Manganoxyduls, sondern auch der alkalischen Erden, des Eisenoxyduls, Kupferoxys u. a. M. nicht der Fall ist.

Sodann scheint mir die genaue quantitative Bestimmung der *Phosphorsäure* und *Arseniksäure* mittelst der essigsäuren Alkalien von nicht geringem Interesse zu seyn. Man braucht nur den Auflösungen der phosphorsauren und arseniksauren Salze in Salpetersäure oder Salzsäure eine genügende Menge von Eisenchlorid, und dann von essigsäurem Natron oder Kali hinzuzufügen und nun die Flüssigkeiten zu kochen. Alle Phosphorsäure und alle Arseniksäure gehen über in das niederfallende Eisenoxydhydrat. Diese Scheidungsmethode, welche namentlich die Untersuchung der Pflanzenaschen sehr erleichtert, bedarf jedoch mehrfacher Beleuchtung, um sie als zuverlässig und nützlich überzeugend empfehlen zu können.

Ueber das Verhalten des Zinns und Bleis zu Arsen;

von
Dr. Herberger
in Kaiserslautern.

In Verbindung mit Herrn A. Weigand habe ich Versuche unternommen über das Verhalten des Zinns und Bleis zum Arsenmetall, mit besonderer Beziehung auf derartige Legierungen ambulanter Zinngiesser. Diese Versuche, deren mühevollere Hälfte Herr Weigand bearbeitet hat, wurden