Ueber die Trennung des Zinks von Eisen, Kobalt und Nickel.

Von

P. von Berg.

Vor ungefähr 3 Jahren machte mir Professor Dr. W. Ostwald den Vorschlag, zur Scheidung des Zinks von Eisen, Kobalt und Nickel ersteres durch Schwefelwasserstoff aus ameisensaurer oder monochloressigsaurer Lösung zu fällen. Die Wahrscheinlichkeit, auf diesem Wege eine vollständige Trennung zu erzielen, ergibt sich aus den von Ostwald*) ermittelten Werthen für die relative chemische Affinität der Säuren. Er fand, die Affinität der Salzsäure gleich 100 gesetzt,

für Essigsäure	den Werth	1,23
< Ameisensäure	< <	3,9
< Monochloressigsäure	< <	7,0.

Erstens war wegen der geringen Stärke der in Vorschlag gebrachten Säuren nicht zu befürchten, dass die Fällung des Zinks unvollständig sein werde, namentlich da Ostwald**) bereits in einer früheren Arbeit gefunden, dass beim Versetzen titrirten Schwefelwasserstoffwassers mit äquivalenten Mengen neutraler Zinksulfatlösungen nicht mehr als 2—4 % der ursprünglichen Zinkmenge gelöst blieben, obschon die relative Affinität der Schwefelsäure über 60 beträgt.

Zweitens schienen die genannten Säuren stark genug, um die Bildung der Sulfide von Eisen, Kobalt und Nickel zu verhüten, da dieses ja schon durch die schwache Essigsäure theilweise geschieht und die lösende Wirkung der Säuren, nach Ostwald, stets proportional ihren Affinitätsconstanten verläuft.

In Folge einiger von mir damals angestellten Versuche, die obige Voraussetzung bestätigten, wurden diese Trennungsmethoden seit der Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach angewandt. Im vorigen Jahre ist nun von W. Hampe***) als bequemes Verfahren zur Scheidung des Zinks von den Metallen seiner Gruppe empfohlen worden, die Metalle in ameisensaure Salze überzuführen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Hierauf Bezug nehmend, will ich im Nach-

*) Journal für praktische Chemie 18, 328.

**) Journal für praktische Chemie 19, 468.

***) Chemiker-Zeitung 9, 543; diese Zeitschrift 24, 588.

folgenden auch meine Erfahrungen über diese Methoden mittheilen, wobei ich hauptsächlich die mit W. Hampe in einigen Einzelheiten nicht ganz übereinstimmenden Beobachtungen hervorhebe.

1) Fällung des Zinks aus ameisensaurer Lösung.

Hampe gibt in der schon citirten Arbeit an, dass die vollständige Trennung des Zinks von Eisen, Kobalt und Nickel nur dann gelinge, wenn mindestens 15—20 cc Ameisensäure von 1,2 specifischem Gewicht auf 250—500 cc Flüssigkeit hinzugefügt werden, anderenfalls sich mit dem Schwefelzink Spuren von fremden Schwefelmetallen mit ausscheiden. Die gleiche Beobachtung habe ich anfänglich auch gemacht, als ich mit concentrirten Lösungen arbeiten wollte. Ich steigerte bei meinen Versuchen den Zusatz der Ameisensäure von 1,2 specifischem Gewicht successive von 1 cc bis zu 12 cc, der Niederschlag war dabei niemals rein weiss, sondern stets mehr oder weniger röthlich bis rehbraun gefärbt und gleichzeitig bei Anwendung von viel Säure die Fällung des Schwefelzinks nicht ganz vollständig. Viel bessere Resultate erzielte ich beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen unter Berücksichtigung des von Ostwald gefundenen Gesetzes, dass bei grösserer Verdünnung die Wirkung der Säuren zunimmt. Ostwald hat in seinen im Journal für praktische Chemie unter dem Gesamttitel »Chemische Affinitätsbestimmungen« veröffentlichten Arbeiten bewiesen, dass die lösende Kraft, überhaupt die Wirkung aller verdünnten Säuren nicht nur proportional ihrer Menge und ihren Affinitätsconstanten verläuft, sondern auch, dass diese lösende Kraft bei grösserer Verdünnung ganz erheblich steigt und zwar so, dass sich alle Säuren einem bestimmten Maximum nähern, das für alle Säuren gleich ist. *) Mich nach diesem Gesetz richtend, vermehrte ich bei den folgenden Versuchen nur die Quantität des Wassers, während die Menge der Ameisensäure gleich blieb, die Fällung geschah also in immer verdünnteren Lösungen. Dass dieser Weg der richtige, erkannte ich bald, indem ich bei Gegenwart von nur 3 cc freier Ameisensäure von 1,2 specifischem Gewicht und 360 cc Wasser ein von Eisen freies, oder genauer nur unwägbare Spuren Eisen enthaltendes Schwefelzink erhielt. Hierzu ist noch zu bemerken, dass man nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff gleich filtriren muss, weil bei längerem Stehenlassen des Niederschlages unter der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung sich

*) Journal für praktische Chemie 23, 517.

etwas Schwefeleisen mit ausscheidet, was an der röthlichen Färbung, die der Niederschlag alsdann annimmt, erkannt werden kann. Als vortheilhaft bewährte es sich auch mir, wie W. Hampe empfohlen, die Fällung in heisser Lösung vorzunehmen, der Niederschlag setzt sich dann schneller zu Boden und das Filtriren geht leichter von Statten.

Hampe macht hierbei auf den Umstand aufmerksam, dass bei der Fällung in heisser Lösung sich etwas Schwefelzink so festhaftend an der Glaswand niederschlägt, dass solches sich auf mechanischem Wege nicht entfernen lässt, man also gezwungen sei, diesen kleinen Antheil in Säuren zu lösen und nochmals zu fällen. Ich habe durch diesen Uebelstand nicht zu leiden gehabt, vielleicht deswegen, weil ich nicht in die siedende, sondern nur in eine auf circa $50-60^{\circ}\text{C}$. erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff einleitete und, durch W. Hampe aufmerksam gemacht, dem an den Wänden haftenden Niederschlage nicht Zeit liess einzutrocknen, sondern ihn möglichst schnell mit Hülfe der Federfahne abwischte. Es ist mir so jedesmal gelungen, das Glas vollständig rein zu erhalten und den Niederschlag ohne Verlust auf dem Filter zu sammeln.

Das von mir bei den unten zusammengestellten Analysen eingehaltene Verfahren war folgendes. Nachdem die Lösungen zu der in den Tabellen verzeichneten Flüssigkeitsmenge verdünnt waren, erwärmte ich sie auf circa $50-60^{\circ}\text{C}$., versetzte sie darauf mit annähernd der Hälfte der dem angewandten Zinksulfat äquivalenten Menge ameisen-sauren oder in einigen Fällen auch essigsauren Natrons, gab die in den Tabellen angegebenen Mengen freier Ameisensäure von 1,2 specifischem Gewicht hinzu und leitete alsdann durch die Lösungen einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten des letzteren. Essigsaures oder besser ameisen-saures Natron (in letzterem Fall lässt sich der Niederschlag leichter auswaschen und filtriren) muss zugegen sein, um die durch Zersetzung des Zinksulfats frei werdende Schwefel-säure an Alkali zu binden, ein grosser Ueberschuss an ameisen-saurem Alkali ist jedoch zu vermeiden, weil die Wirkung der freien Ameisen-säure durch die Gegenwart ihrer Salze sehr bedeutend geschwächt wird. Diese Schwächung entspricht, nach auf Veranlassung von Professor Ostwald im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuchen, bei überschüssigem ameisen-saurem Salz nahezu der ganzen Wirkung der freien Säure. Sobald sich die Flüssigkeit einigermaassen geklärt, wurde filtrirt, der Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem ungefähr 1%

freier Ameisensäure hinzugefügt war, ausgewaschen und das Schwefelzink nach bekannter Methode bestimmt. Die zu den Analysen benutzte Zinklösung enthielt $51,9195 \text{ g ZnSO}_4 + 7 \text{ aq.}$ in 500 cc Wasser, entsprechend $14,70 \text{ g ZnO}$.

Tabelle I. Bestimmung des Zinks in reiner Zinksulfatlösung.

	Genommen		Gefunden		Ameisen- säure spec. Gew. 1,2 cc	Gesamt- lösung cc	Differenz in %
	ZnO		ZnS	ZnO			
	g		g	g			
1.	0,2940		0,3532	0,2950	1,0	100	+ 0,33
2.	0,2940		0,3526	0,2945	1,0	100	+ 0,16
3.	0,2940		0,3525	0,2944	2,5	300	+ 0,14
4.	0,2940		0,3521	0,2941	2,5	300	+ 0,02
5.	0,2940		0,3518	0,2938	5,0	300	— 0,06
6.	0,2940		0,3505	0,2927	7,5	300	— 0,43
7.	0,2940		0,3483	0,2909	10,0	300	— 1,03

Aus diesen Analysen ist ersichtlich, dass sich das Zink aus ameisen-saurer Lösung vollständig als Schwefelzink fällen lässt, vorausgesetzt, dass die Menge der freien Säure nicht allzu gross ist. Zur Bestimmung des Zinks neben Eisen gab ich zu je 5 cc obiger Zinklösung je $1,2 \text{ g}$ schwefelsauren Eisenoxydulammons, verdünnte mit Wasser zu dem in der Tabelle verzeichneten Volum, erwärmte auf $50\text{--}60^\circ \text{C.}$, versetzte sodann mit ameisen-saurem Natron und freier Ameisensäure und fällte und bestimmte das Zink, wie schon angegeben, als Schwefelzink.

Tabelle II. Bestimmung des Zinks neben Eisen.

	Genommen		Gefunden		Volum der Lösung cc	Ameisen- säure cc	Differenz in %
	ZnO	FeSO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 6 aq.	ZnS	ZnO			
	g	g	g	g			
1.	0,1470	1,2	0,1777	0,1484	200	2,8	+ 0,96
2.	0,1470	1,2	0,1772	0,1480	200	2,8	+ 0,68
3.	0,1470	1,2	0,1765	0,1474	280	2,8	+ 0,26
4.	0,1470	1,2	0,1762	0,1472	280	2,8	+ 0,11
5.	0,1470	1,2	0,1760	0,1470	360	3,6	— 0,01
6.	0,1470	1,2	0,1758	0,1468	360	3,6	— 0,12

Bei den Analysen No. 1 und 2 war der Niederschlag schwach röthlich gefärbt, enthielt folglich etwas Eisen. Bei den Analysen No. 3 bis No. 6, wo die Fällung in verdünnterer Lösung geschah, war der Niederschlag weiss und zeigte sich bei der Prüfung fast vollständig frei von Eisen. Es ist also möglich aus einer stark verdünnten Lösung bei Gegenwart von wenig freier Ameisensäure das Zink von Eisen durch Fällung als Schwefelzink zu trennen.

Tabelle III. Bestimmungen des Zinks neben Nickel.

	Genommen		Gefunden		Volum der Lösung cc	Ameisen- säure cc	Differenz in %
	ZnO g	NiSO ₄ g	ZnS g	ZnO g			
1.	0,1470	0,25	0,1768	0,1477	360	3,6	+ 0,47
2.	0,1470	0,25	0,1765	0,1474	360	3,6	+ 0,27
3.	0,1470	0,25	0,1761	0,1471	360	3,6	+ 0,06

Das Verfahren bei diesen Analysen war dem schon beschriebenen völlig analog. Die Niederschläge waren fast rein weiss und enthielten nur Spuren von Nickel. Die Methode eignet sich mithin auch zur Bestimmung des Zinks neben Nickel.

Tabelle IV. Bestimmung des Zinks neben Kobalt.

	Genommen		Gefunden		Volum der Lösung cc	Ameisen- säure cc	Differenz in %
	ZnO g	CoSO ₄ g	ZnS g	ZnO g			
1.	0,1470	0,25	0,1764	0,1473	360	3,6	+ 0,22
2.	0,1470	0,25	0,1762	0,1472	360	3,6	+ 0,11
3.	0,1470	0,25	0,1753	0,1464	360	3,6	— 0,40

Die Bestimmung des Zinks neben Kobalt bereitete Schwierigkeiten. Bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff schied sich zunächst gleichfalls nur weisses Schwefelzink aus, nach kurzer Zeit färbte sich jedoch der Niederschlag grün; dieses geschah entweder schon während des Durchleitens oder in anderen Fällen nach beendeter Ausfällung. Lässt man den Niederschlag längere Zeit unter der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung stehen, so bilden sich 3 Schichten, unten eine weisse, dann eine mittlere grüne und endlich eine obere dunkelbraune. Da somit, je nach der Dauer der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und der Zeit des Absetzens, stets mehr oder weniger Schwefelkobalt mit ausfällt, so

habe ich bei allen in Tabelle IV verzeichneten Analysen das unreine Schwefelzink in Salzsäure gelöst, vom ungelösten Schwefelkobalt abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und nochmals nach dem beschriebenen Verfahren als Schwefelzink gefällt. — Das so durch doppelte Fällung erhaltene Schwefelzink war frei von Kobalt.

2) Fällung des Zinks aus monochloressigsaurer Lösung.

Da die Affinitätsconstante der Monochloressigsäure zweimal grösser ist, als die der Ameisensäure, und die Moleculargewichte in demselben Verhältnisse zu einander stehen, so müssen die chemischen Wirkungen gleicher Gewichtsmengen beider Säuren gleich sein. Nachdem also die für die Fällung des Zinks aus ameisensaurer Lösung günstigen Bedingungen durch Versuche ermittelt waren, konnten die gleichen auch für die Fällung aus monochloressigsaurer Lösung als günstig vorausgesetzt werden.

Das Verfahren, das ich zur experimentellen Prüfung dieser Methode eingehalten, war bei allen in der Tabelle zusammengestellten Analysen das gleiche und bestand kurz in Folgendem. Nachdem die betreffenden Lösungen abgemessen und zu dem in der Tabelle verzeichneten Volum mit Wasser verdünnt waren, erwärmte ich sie auf circa $50-60^{\circ}\text{C.}$, fügte 4 cc einer doppelnormalen Ammonlösung (34 g NH_3 im Liter) äquivalent der angewandten Zinkmenge und 7 cc einer vierfach-normalen Lösung von Monochloressigsäure ($378\text{ g CH}_2\text{ClCOOH}$ im Liter) hinzu und leitete darauf einen langsamen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch. Der Niederschlag, der stets — gleichgültig ob Eisen, Nickel oder Kobalt zugegen war — weiss ausfiel, hat eine dichte pulverförmige Beschaffenheit, setzt sich rasch zu Boden und nimmt nur ein kleines Volum ein; er lässt sich daher rasch und gut auswaschen und zeigt nicht die Neigung durchs Filter zu gehen. Sobald die Fällung beendet und Schwefelwasserstoff stark vorwaltete, filtrirte ich sofort, ohne das Absetzen des Niederschlages abzuwarten, wobei ich mich beeilte, den an der Glaswand haftenden Niederschlag, bevor er eintrocknen konnte, mit der Federfahne zu entfernen. Das Auswaschen des Schwefelzinks geschah stets mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem ein wenig Monochloressigsäure hinzugesetzt war. Wie leicht das Filtriren und Auswaschen von statten geht, ersieht man daraus, dass diese ganze Operation, ungeachtet der grossen Flüssigkeitsmenge, bei keinem meiner Versuche mehr als 40 Minuten Zeit beanspruchte.

Die zu den Versuchen benutzte Zinklösung enthielt 22,8031 g $\text{ZnSO}_4 + 7$ aq. in 200 cc Wasser gelöst, entsprechend 6,4561 g Zinkoxyd.

Zusammenstellung der Resultate.

	Genommen		Gefunden		CH_2ClCOOH 4fach norm. cc	NH_3 2fach norm. cc	Volum der Lösung cc	Differenz in %
	ZnO g	g	ZnS g	ZnO g				
1.	0,3228	—	0,3860	0,3224	7	4	450	— 0,13
2.	0,3228	—	0,3851	0,3216	7	4	450	— 0,36
3.	0,3228	1,5 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$ (SO_4) ₂ + 6 aq.	0,3864	0,3227	7	4	450	— 0,02
4.	0,3228	„	0,3861	0,3225	7	4	450	— 0,11
5.	0,3228	„	0,3858	0,3222	7	4	450	— 0,18
6.	0,3228	0,5 NiSO_4	0,3870	0,3232	7	4	450	+ 0,13
7.	0,3228	„	0,3862	0,3225	7	4	450	— 0,08
8.	0,3228	„	0,3859	0,3223	7	4	450	— 0,16
9.	0,3228	0,5 CoSO_4	0,3900	0,3257	7	4	450	+ 0,90
10.	0,3228	„	0,3883	0,3243	7	4	450	+ 0,47
11.	0,3228	„	0,3871	0,3233	7	4	450	+ 0,15

Die Betrachtung obiger Tabelle zeigt, dass sowohl die Ausfällung des Zinks, als auch die Scheidung desselben von Eisen, Nickel und Kobalt eine vollständige ist.

Als ich bei den Versuchen No. 1 und 2 in die farblose, Zinksulfat allein enthaltende Lösung Schwefelwasserstoff einleitete, färbte sich die Lösung gelb, indem sie gleichzeitig einen penetranten Geruch verbreitete. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich in einer theilweisen Zersetzung und Umwandlung der Monochloressigsäure in eine Thiosäure. Die Genauigkeit der Bestimmungen erleidet durch diesen Umstand jedoch keine Beeinträchtigung. Die Trennung des Zinks von Eisen und Nickel war stets vollständig; ich überzeugte mich davon durch eine qualitative Prüfung, bei der sich die Niederschläge als frei von Eisen und Nickel erwiesen. Auch die Scheidung von Kobalt gelingt durch einmalige Fällung, nur ist es, wie schon gesagt, nothwendig, sofort nach dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff zu filtriren. Bei dem Versuch No. 9 war diese Vorsichtsmaassregel nicht genau eingehalten worden; ich filtrirte erst nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehenlassen, der Niederschlag hatte

eine hellgrüne Färbung angenommen und enthielt, wie aus den Zahlen ersichtlich, ungefähr 1 % Schwefelkobalt.

Die Trennung des Zinks von den Metallen der Eisengruppe gelingt nach dieser Methode noch leichter und sicherer, als nach der zuerst beschriebenen und kann diese Methode mithin empfohlen werden, sowohl ihrer Genauigkeit wegen, als auch wegen ihrer bequemen und schnellen Ausführbarkeit.

Zum Schluss spreche ich Herrn Professor Ostwald für die freundliche Unterstützung, die er mir zu Theil werden liess, meinen besten Dank aus.

Riga, Polytechnikum, 10. Mai 1886.

Ueber eine directe Trennung des Mangans vom Eisen.

Von

L. Blum.

Die Trennung, welche ich in Folgendem mittheile, beruht in der Ausfällung des Mangans aus einer ammoniakalischen Lösung, in welcher alles Eisen gelöst bleibt. Das Princip derselben besteht in folgender Reaction: Ferrocyankalium bringt in einer mit Weinsteinsäure versetzten ammoniakalischen Lösung eines Eisenoxydsalzes keinen Niederschlag hervor, während das Mangan aus einer solchen Lösung als Manganferrocyanür gefällt wird.

Der in sauren Eisenoxyd-Lösungen durch Ferrocyankalium erzeugte blaue Niederschlag von Eisenferrocyanid wird beim Behandeln mit Alkalien unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt. Enthält die Lösung, in welcher die Zersetzung vor sich geht, ein weinsteinsaures Salz, dann wird das sich abscheidende Eisenoxydhydrat in statu nascendi von diesem gelöst. Manganferrocyanür wird durch Ammoniak nicht zersetzt.

Die Trennung führe ich auf folgende Weise aus. Eine chlorwasserstoffsäure Lösung, welche Eisenchlorid und Manganchlorür enthält, versetze ich mit so viel Weinsteinsäure, dass auf Zusatz von Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction kein Niederschlag entsteht. Die klare, Ammoniak im Ueberschuss enthaltende Lösung wird nun mit Ferrocyankalium gefällt, wodurch alles Mangan als Manganferrocyanür abgeschieden wird. Sind ausser Mangan noch Nickel, Kobalt und Zink zugegen, so