Über die Trennung des Zinks von anderen Metallen, insbesondere von Nickel.

VON ALOIS LUDWIG.

Ich habe in vorliegender Arbeit versucht, das Anwendungsgebiet von Neutralsalzen der Weinsäure und Rhodanwasserstoffsäure (speziell deren Ammonsalze) zu erweitern und die Möglichkeit der Verwendung derselben zur quantitativen Trennung des Zinks von Nickel zu prüfen. Ich konnte feststellen, daß die in dieser Richtung angestellten Versuche zur Ausarbeitung brauchbarer Methoden führten und zwar:

1. Trennung des Zn von Ni mit Schwefelwasserstoff aus schwach-mineralsaurer, ammoniartrathaltiger Lösung der beiden Metalle und

2. Trennung des Zn von Ni mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, wobei das Zn als ZnNH_4PO_4 gefällt wird, Ni jedoch durch neutrale Tartrate oder Ammonrhodanid durch Komplexsalzbildung in Lösung bleibt.

Zu 1. Während SMITH und BRUNNER¹⁾ bei der Trennung von Ni mit H_2S das Ammon- bzw. Alkalisalz der schwachen Essigsäure, hingegen ZIMMERMANN²⁾ und G. H. KRAMERS³⁾ die Ammonsalze der starken Säuren (HCNS bzw. H_2SO_4 oder HCl) verwenden, benützte ich das neutrale Ammonsalz der Weinsäure, welche ungefähr in der Mitte zwischen schwachen und starken Säuren steht, eher aber als schwache Säure anzusprechen ist.

Zu 2. Für die Bestimmung des Zinks als ZnNH_4PO_4 und die hierauf basierende Trennung von Nickel untersuchte ich in einer Reihe von Vorversuchen den Einfluß der Neutralsalze auf diese Fällung und gelangte zu folgendem Ergebnis:

Das neutrale Ammontartrat bzw. neutrale Alkalitartrate und Ammonrhodanid, welche die Fällung des Zinks als ZnNH_4PO_4 nicht oder nur wenig störend beeinflussen, bilden bei genügendem Zusatz mit Nickelsalzen derart beständige komplexe Verbindungen, so daß bei Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zu solchen Ni-Lösungen auch

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1895, 26.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 199 (1879), 3; 204 (1880), 246.

³⁾ TRAEDWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie II.

in der Hitze keine oder nur geringe Umsetzung unter Bildung von NiNH_4PO_4 eintritt.

Ich verwende nun diese von verschiedenen Forschern¹⁾ eingehend bearbeitete Fällung des Zinks als ZnNH_4PO_4 für die Trennung der beiden Metalle und erhielt durchwegs zufriedenstellende Analysenergebnisse.

Im folgenden werde ich die einzelnen Methoden noch ausführen und auf die hierbei auftretenden Fehlerquellen, Vor- und Nachteile gegenüber anderen Methoden näher eingehen.

Die Trennung des Zinks von Nickel mit Schwefelwasserstoff aus ammoniartrathaltiger, mineralsaurer Lösung.

Die Fällung des Zinks als Sulfid mit H_2S beruht auf folgender Umsetzungsgleichung²⁾:

$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS} + 2\text{HCl}$. Diese Reaktion ist umkehrbar. Aus konzentrierter Lösung wird das unvollständig oder bei Anwesenheit von genügend freier Mineralsäure gar nicht gefällt. Die Löslichkeit eines Sulfides in einer Säure ist um so größer, je größer dessen Löslichkeitsprodukt ist und je größer die Konzentration der H-Ionen ist. Leitet man nun in eine neutrale Zinksalzlösung H_2S ein, so scheidet sich wohl ZnS aus, aber mit der Zunahme des ZnS steigt auch die Konzentration der Wasserstoffionen.

Die Ausfällung ist demzufolge eine unvollständige. Um die Fällung vollständig zu machen, muß man die Anhäufung der H-Ionen verhindern, indem man die freigewordene Mineralsäure durch eine schwache Säure ersetzt, die nur wenig elektrolytisch dissoziiert ist und daher eine Lösung mit wenig H-Ionen liefert.³⁾

TREADWELL⁴⁾ beschreibt die Fällung des Zinksulfids aus saurer Lösung wie folgt: Die mit NH_3 fast neutralisierte Lösung versetzt man mit NH_4Cl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, fügt etwas NH_4 oder Na-Acetat hinzu und leitet in der Wärme H_2S bis zur Sättigung ein. Nach völligem Absitzen des Niederschlages gießt man die überstehende klare Lösung durch ein Filter, spült den Niederschlag mit 2—4% iger, mit H_2S gesättigter Essigsäure auf das Filter und wäscht mit dieser Flüssigkeit vollständig aus. Nach dem Auswaschen wird der Nieder-

¹⁾ H. TAMM, *Chem. News* 24, 148; G. LÖSEKANN u. TH. MEYER, *Chem. Ztg.* 1886, S. 729; M. AUSTIN, *Amer. Journ. Sci.* 1899 u. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 22 (1900), 212; H. D. DAKIN, *Z. analyt. Chem.* 39 (1900), 273; P. ARTMANN, *Z. analyt. Chem.* 1915, 89; G. LUFF, *Chem. Ztg.* 77 (1921), 613; BALLEREW, *Z. analyt. Chem.* 60 (1921), 442.

²⁾ TREADWELL, *Lehrb. d. analyt. Chem.* II, 1.

³⁾ Vgl. BRUNER u. ZAWADZKI, *Chem. Zentralblatt* 1910, 5.

⁴⁾ TREADWELL, *Lehrb. d. analyt. Chem.* II, 1.

schlag getrocknet, soviel hiervon als möglich, in einen gewogenen Rosßschen Tiegel gebracht, das Filter in der Platinspirale verascht und die Asche der Hauptmasse zugefügt. Nun mischt man den Niederschlag mittels eines Platindrahtes mit $\frac{1}{3}$ seiner Menge reinen Schwefels, bedeckt mit einer dünnen Schicht Schwefel, erhitzt im H-Strom und wägt nach Erkalten im H-Strom das Zinksulfid.

Ich habe bei der Fällung des Zinks als Sulfid in mineralsaurer Lösung Ammontartrat verwendet und folgende Versuchsordnung eingehalten:

Die schwachsaure Lösung von ZnCl_2 oder ZnSO_4 wird mit 3–5 g Ammontartrat $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ versetzt, mit Wasser auf 150–200 ccm Reaktionsvolumen (entsprechend 0,1 g Zn der Lösung) aufgefüllt, bis etwa 70° C erwärmt und in der Wärme bis zur Sättigung H_2S eingeleitet. Hierauf wird $\frac{1}{2}$ –1 Std. am Wasserbad von 60–70° C der Niederschlag absitzen lassen. Nach vollständiger Klärung der Lösung wird der Niederschlag abfiltriert und mit heißem, mit H_2S -gesättigtem Wasser, das im Liter etwa 2 g Ammontartrat enthält, gewaschen. Die ersten 20–30 ccm werden gesondert aufgefangen und nochmals filtriert. Der Niederschlag ist grobflockig, setzt sich gut ab und läßt sich rasch filtrieren. (In beiläufig 20 Min. ist die Filtration beendet.)

Die Filtrate wurden geprüft und waren zinkfrei.¹⁾ Ich habe diese beiden Zinksulfidfällungen durchgeführt und gefunden, daß das ZnS aus Ammontartrathaltiger Lösung grobflockiger ist und sich rascher absetzt als aus Acetatlösung und die Filtrationsdauer eine geringere war.

Verwendet wurde Zinkchlorid und ZnSO_4 purriss. Merk, welches in 50 ccm der Lösung etwa 0,1 g Zn enthielt und Ammontartrat neutr. Merk.

Beleganalysen: Der Zinkgehalt der benutzten Zinklösungen wurde in dieser wie auch in den weiter unten angeführten Bestimmungen nach 3 Methoden ermittelt und zwar:

1. als Metall durch Elektrolyse nach Methode SPITZER²⁾ in NaOH -Lösung,

2. als ZnS aus saurer Lösung mit H_2S nach der oben angeführten Methode und Bestimmung nach ROSE (siehe TREADWELL),

3. als ZnNH_4PO_4 aus neutraler bzw. schwach saurer Lösung nach Zusatz von NH_4Cl mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und trocknen bei 105 bis 110° C.

¹⁾ Bei Versuch 2 und 5 enthält das Filtrat Spuren von Zinksulfid.

²⁾ F. SPITZER, Z. Elektrochemie 11 (1905), 401; vgl. TREADWELL, II.

Der Mittelwert der drei Bestimmungen ist immer als berechneter Vergleichswert angenommen:

Zn ber.	Zusatz von Ammon- azetat	Zn gef.	Zusatz von Ammon- tartrat	Zn gef.	Fehler bei Ammon- tartrat in g Zn	Zn im Filtrat	Reakt.- Vol.
0,1020 g	2 g	0,1022 g	2 g	0,1020 g	—	~	150—200 ccm
"	"	0,1024 g	5 g	0,1018 g	-0,0002 g	Spur	"
"	"	0,1021 g	3 g	0,1023 g	+0,0003 g	~	"
0,0512 g	"	0,0515 g	2 g	0,0514 g	+0,0002 g	~	100—150 ccm
"	"	0,0510 g	2 g	0,0509 g	-0,0003 g	Spur	"
"	"	0,0514 g	2 g	0,0511 g	-0,0001 g	~	"
0,0100 g	1 g	0,0099 g	1 g	0,0102 g	+0,0002 g	~	100 ccm
"	"	0,0101 g	1 g	0,0100 g	~	~	"

Die Trennung des Zinks von Nickel mit Schwefelwasserstoff beruht auf der geringen Löslichkeit des Zinksulfids und der leichten Löslichkeit des Nickelsulfids im Entstehungszustande.^{1) 2)}

Bei der Methode SMITH und BRUNNER³⁾ wird die bei der Fällung des Zinksulfids freigewordene Mineralsäure durch Zufügen von Alkali- oder Ammonacetat gebunden und durch die weniger elektrolytisch dissoziierte Essigsäure ersetzt, dadurch die Konzentration der Wasserstoffionen derart vermindert, so daß die Ausfällung des Zinksulfids eine vollständige wird.

ZIMMERMANN⁴⁾ verwendet zur Trennung Ammonrhodanat, das nach TREADWELL⁵⁾ wahrscheinlich stark aussalzend auf die Fällung des ZnS wirkt und

TREADWELL und G. H. KRAMERS⁶⁾ führen in der „Aussalzmethode“ diese Trennung unter Anwendung von Ammonsalzen einer starken Mineralsäure durch.

Ich habe bei meinen Versuchen das neutrale Ammontartrat benützt und gefunden, daß sich dasselbe zur Trennung verwenden läßt, wenn man nicht zu viel Tartrat verwendet und bei 60—70° C den H₂S-Strom rasch durchleitet.

¹⁾ TRAEDWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie, I, 1.

²⁾ GESSNER u. THIEL, Z. anorg. Chem. 85—87, S. 1—57. Über Nickel- und Kobaltsulfid. (Die scheinbare Anomalie im Verhalten des NiS gegen Säure.)

³⁾ Chem. Zentralblatt 1895, 26.

⁴⁾ Ann. d. Chem u. Pharm. 199 (1879), 3; 204 (1880), 226.

⁵⁾ TREADWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie II, 7.

⁶⁾ TRAEDWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie II, 7.

Die Versuchsordnung ist folgende:

Die schwachsaure Lösung der beiden Metalle, welche bei einem Reaktionsvolumen von 150—200 ccm 0,1 g Zn und 0,1 g Ni enthält, wird mit Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert, bis eine geringe Trübung entsteht. Diese Trübung bringt man durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder zum Verschwinden. Hierauf werden auf je 100 ccm Lösung 8—12 ccm $n/10\text{-HCl}$ und im ganzen 0,5—1 g Ammontartrat zugesetzt und auf 60—70° C erwärmt. Nun leitet man in raschem Strom Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung durch (etwa 6—10 Min.) und läßt auf dem Wasserbade von etwa 60° C absitzen. Nach vollständiger Klärung der Lösung wird heiß filtriert und der Niederschlag mit heißem, mit H_2S -gesättigtem Wasser, das im Liter 1—2 g Tartrat enthält, gewaschen. Die ersten Anteile (etwa 30—50 ccm) fängt man gesondert auf und zieht sie nochmals durchs Filter. Der Zinksulfidniederschlag ist rein weiß, gut und rasch filtrierbar und enthält nur äußerst geringe Spuren von Nickel, so daß eine einmalige Fällung genügt. Der Niederschlag wird getrocknet und im Rose-Tiegel als Sulfid im Wasserstoffstrom bestimmt.

Beleganalysen: Verwendet wurde ZnCl_2 und ZnSO_4 puriss. Merk und NiSO_4 puriss. Merk, kobaltfrei; in 50 ccm der Lösung etwa 0,1 g Ni.

Der Nickelgehalt der verwendeten NiSO_4 -Lösung wurde nach 2 Methoden bestimmt:

1. Fällung des Ni als Nickeldimethylglyoxim nach Tschugaeff¹⁾ Brunck²⁾ aus schwachammoniakalischer Lösung mit Dimethylglyoxim.

2. Bestimmung des Nickels als Metall durch Elektrolyse aus ammoniakalischer Lösung nach Gibbs³⁾ oder Root.⁴⁾

Die Mittelwerte der beiden Bestimmungen dienen als „berechneter“ Vergleichswert. (Siehe Beleganalysen II.)

Ich habe nun weitere Versuche angestellt, um zu konstatieren, ob es notwendig ist mit heißem ammoniartrathaltigem und mit H_2S -gesättigtem Wasser oder bloß mit reinem, heißem, mit H_2S -gesättigtem Wasser zu waschen und ob ein Aufwirbeln des Nieder-

¹⁾ L. Tschugaeff, *Berliner Ber.* **38** (1905), 2520.

²⁾ O. Brunck, *Z. angew. Chem.* **1907**, S. 1844.

³⁾ W. Gibbs, *Z. analyt. Chem.* **3** (1864), 334; vgl. auch Fresenius u. Bergmann, *Z. analyt. Chem.* **19** (1880), 320.

⁴⁾ Root, *Journ. of Phys. Chem.* **7** (1903), 428; **9** (1905), 1; *Zentralblatt* 1904, I, 50; 1905, I, 833.

Beleganalysen. (II.)

Zn berechnet	Gef.	Ni berechnet	Gef.	Zusätze von Ammon- tartrat in g	Dauer der H ₂ S- Zufuhr in Min.	Fehler des ZnS-N in g Zn	Nickelgehalt des ZnS-Nieder- schlages
0,1025 g Zn ¹⁾	0,1026	0,0484 g Ni	0,04839	1	10	+ 0,0001	Spur
"	0,1028	"	0,0484	0,5	8	+ 0,0003	Ni-frei
"	0,1024	0,0973 g Ni	0,0973	0,75	10	- 0,0001	"
"	0,1025	"	0,0973	0,75	10	—	"
"	0,1027	"	0,0972	0,5	7	+ 0,0002	0,0001-2 g Ni
"	0,1022	"	0,0973	1	10	- 0,0003	Ni-frei
"	0,1028	0,0484 g Ni	0,0482	0,5	10	+ 0,0003	0,00025 g Ni
"	0,1024	"	0,0485	0,75	10	- 0,0001	—
0,0513 g Zn	0,0509	0,0204 g Ni	0,0204	0,5	10	- 0,0004	Spuren v. Ni
"	0,0511	"	0,0204	0,5	10	- 0,0002	—
0,1025 g Zn	0,1020	0,0973 g Ni	0,0973	1	10	- 0,0005	—
0,0110 g Zn	0,0112	"	0,0973	0,5	10	+ 0,0002	—
"	0,0111	"	0,0973	1	10	+ 0,0001	—
"	0,0108	"	0,0972	0,75	10	- 0,0002	0,0001 g Ni
"	0,0109	"	0,0974	0,5	10	- 0,0001	—

schlages am Filter unbedingt erforderlich ist. Ich fand, daß es genügt, mit reinem, heißem, mit H₂S-gesättigtem Wasser nur aufzugießen, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, denn der ZnS-Niederschlag enthält bei dieser Arbeitsweise im Maximum 0,0002 g Ni, so daß für technische Analysen diese Arbeitsweise ausreichend gute Resultate liefert.

Ich verminderte weiter den Zusatz von Ammontartrat und HCl und konstatierte, daß bei einem Reaktionsvolumen von 150—200 ccm, Zusätze von 0,1—0,5 g Tartrat und 5—6 ccm n/10-HCl auf je 100 ccm Lösung genügen, um eine vollständige Trennung der beiden Metalle zu erreichen. Die ZnS-Niederschläge werden bei abnehmendem Tartratzusatz immer feiner, lassen sich jedoch gut filtrieren und sind fast Ni-frei.

Beleganalysen. (III.)

Zn berechnet	Gef.	Ni berechnet	Gef.	Zusätze von Ammon- tartrat in g	Dauer der H ₂ S- Zufuhr in Min.	Fehler des ZnS in g Zn	Nickelgehalt des ZnS-Nieder- schlages
0,1025 g Zn	0,1025	0,0973 g Ni	0,0973	0,4	10	—	—
0,1018 g Zn	0,1015	0,1083 g Ni	0,1083	0,25	10	- 0,0003	Spuren v. Ni
"	0,1017	"	0,1083	0,4	10	- 0,0001	"
"	0,1014	"	0,1082	0,1	10	- 0,0004	0,0001 g Ni
0,0508 g Zn	0,0513	0,0484 g Ni	0,0486	0,25	10	+ 0,0005	—
0,0206 g Zn	0,0207	—	0,0484	0,25	10	+ 0,0001	geringe Spur von Ni
0,0108 g Zn	0,0110	0,1083 g Ni	0,1082	0,1	10	+ 0,0002	0,0001 g Ni
—	0,0113	—	0,1083	0,1	10	+ 0,0005	—

¹⁾ Reaktionsvolumen bei 0,1 g Zn 150—200 ccm, bei 0,05 g Zn 100—150 ccm, bei 0,01 g Zn 100 ccm.

Wenn man bei der Trennung unter den sonst gleichen Bedingungen wie früher 2 g und mehr Ammontartrat verwendet und bei höherer Temperatur als 70° C Schwefelwasserstoff einleitet, so fällt ein Teil Nickels als Sulfid mit und auch dann, wenn man länger als 5 bis 7' Schwefelwasserstoff bei 2 g Tartrat einleitet.

Grenzbedingungen für die Trennung bei 0,1 g Zn und 0,1 g Ni in der Lösung:

Nach Neutralisieren der Lösung mit Na_2CO_3 bis zur schwach-sauren Reaktion, Zusatz von 12—15 ccm n/10-HCl und 2 g Ammontartrat, wird auf etwa 70° C erwärmt und 6—7' Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Zinkfällung ist vollständig, das ZnS rein weiß und liefert noch einwandfreie Resultate.

Nach vorigem ist die Grenze für die einfache Trennung für obige Konzentration:

2 g Tartratzusatz,

70° C Temperatur der Lösung,

7 Min. rasches Einleiten von Schwefelwasserstoff,

150—200 ccm Reaktionsvolumen.

Beleganalysen für den Grenzfall (IV):

Zn ber.	Gef.	Ni ber.	Gef.	Ammon- tartrat	Temp.	Dauer der H_2S - Zuleitung	Fehler	Ni-Gehalt des ZnS
1018	1015	1083	1081	2 g	70°	7 Min.	— 3	0,0002 g Ni
—	1023	—	1080	2 g	65—70°	6 „	+ 5	0,0003 „
508	512	—	1082	2 g	65—70°	7 „	+ 4	0,00025 „
—	506	—	1083	2 g	70°	7 „	— 2	— „

Nickelbestimmung im Filtrat von ZnS:

Der Nickelgehalt des Filtrats wurde nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffes entweder mit Dimethylglyoxim als Nickel-dimethylglyoxim nach TSCHUGAEFF-¹⁾ BRUNEK²⁾ oder elektrolytisch als Metall nach Methode GIBBS³⁾ oder ROOT⁴⁾ bestimmt.

Weitere Versuche:

Da die Hydrolyse des Ammontartrats ziemlich weitgehend ist⁵⁾, nur etwa 5 mal geringer als bei Ammonacetat und bei dem Erwärmen

¹⁾ L. TSCHUGAEFF, *Berliner Ber.* **38** (1905), 2520.

²⁾ O. BRUNEK, *Z. angew. Chem.* 1907. 1844.

³⁾ W. GIBBS, *Z. analyt. Chem.* **3** (1864), 334.

⁴⁾ ROOT, *Journ. of Phys. Chem.* **7** (1903), 428; **9** (1905), 1; *Zentralblatt* 1904, I, 50; 1905, I, 833.

⁵⁾ ABEGG, *Handbuch d. anorg. Chem.* III, 3, S. 244; OSTWALD u. RAICH, *Z. physikal. Chem.* **2** (1888), 125.

auf etwa 70°C NH_3 frei wird, der mit H_2S zu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gebunden, NiS ausfällen könnte, untersuchte ich reine neutrale Ni -Lösungen auf ihr Verhalten bei 70°C und verschiedenen Zusätzen von Ammontartrat. Es ergibt sich nun, daß bei einem Reaktionsvolumen von 150—200 ccm folgende Zusätze von HCl notwendig sind, um die Ausfällung von NiS auch bei längerem Einleiten von H_2S zu verhindern:

0,1 g Ni	0,1 g Tartrat	0,05—0,1 ccm n/10- HCl	
0,5 „	„	0,3 —0,8 „	„
1,0 „	„	1,5 —2,5 „	„
2,0 „	„	5,0 —7,0 „	„

Ich konnte auch feststellen, daß sich bei der Trennung des Zn von Ni aus einer Lösung, die etwa 2 g Ammontartrat enthält, beim Einleiten von H_2S sich NiS an den Berührungsstellen mit der Luft ausschied, und zwar besonders an der etwas stark erhitzten Becherglaswand knapp über dem Spiegel der Lösung und am unteren Ende des Schwefelwasserstoffzuleitungsrohres. Werden jedoch Becherglaswand und Einleitungsrohr vor dem Beginn der H_2S -Zufuhr mit etwas kaltem destilliertem Wasser abgespült, so tritt auch an diesen Stellen keine NiS -Bildung auf.

Stellt man nun nach beendeter Fällung (2 g Ammontartrat, 70°C , 6—7' H_2S -Zufuhr) des Zinksulfids, das Becherglas auf ein Wasserbad, das eine höhere Temperatur als 60°C , z. B. 80 — 90°C besitzt, so kann man bemerken, daß sich an dem stärker erwärmten Boden des Glases immer NiS ausscheidet, während der darüber gelagerte ZnS -Niederschlag rein weiß bleibt. Diese NiS -Bildung wird bei längerem Stehen immer stärker, ist direkt proportional der Zeit und Temperatur, so daß nach 12stündiger Dauer bis 70 % des Ni als NiS ausgefällt ist. Hierbei bemerke ich ausdrücklich, daß die Lösung bei diesen Verhältnissen stets sauer reagierte.

Um den Einfluß von größerem Zusatz von NH_4 -Tartrat zu ermitteln, wurden noch folgende Versuche angestellt. Die Lösung, die etwa 0,1 g Zn und 0,1 g Ni als Sulfat und Chlorid in 150—200 ccm enthält, wurde mit 15 ccm n/10- HCl und 3—10 g Ammontartrat versetzt, auf etwa 60 — 70°C erwärmt und 5 Min. lang H_2S eingeleitet. Der Niederschlag von ZnS war rein weiß (längeres Einleiten hätte Ausscheidung von NiS zur Folge) und die Lösung klar. Nun wurde in der Kälte stehen gelassen. Wieder trat NiS -Ausfällung auf und zwar steigend mit dem Zusatz von NH_4 -Tartrat und mit der Zeit. Die Lösung wurde jedesmal geprüft und war stark sauer.

Im ersten Falle dürfte durch die höhere Temperatur des Wasserbades und stärkere Erwärmung des Bodens des Becherglases in der knapp darüber befindlichen Niederschlagsschicht durch Hydrolyse¹⁾ des Ammontartrats freigewordenes NH_3 mit H_2S zu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ zusammenzutreten und die Ausscheidung bedingen und die darüberlagernde Niederschlagsschicht die Einwirkung der Mineralsäure hemmen.

Im zweiten Falle ist die Möglichkeit vorhanden, daß sich durch die längere Berührung mit der Luft die leichtlösliche Form des $\text{NiS}^{2)}$ in die unlösliche Form umsetzt und ausfällt. Durch die Ausscheidung aus den Lösungspartien, die mit der Luft in Berührung sind und die durch das Fallen des frischgebildeten Niederschlags hervorgerufene Flüssigkeitsbewegung gelangen immer wieder neue Anteile an die Oberfläche, so daß sich durch diesen Vorgang die äußerst langsame Zunahme der NiS -Ausscheidung vielleicht erklären läßt. Bei diesen Versuchen lagert sich das ausgeschiedene NiS als schwarze Schicht über dem rein weißen Zinksulfidniederschlag.

Die Trennung des Zinks von Nickel mit Diammonphosphat.

Nachdem ich diese Arbeit abgeschlossen hatte, suchte ich noch andere Wege, um Zn von Ni zu trennen. Angeregt durch die Bemerkung TRAEDWELLS³⁾, daß die Bestimmung des Zinks als ZnNH_4PO_4 zu vorzüglichen Resultaten führt, studierte ich die Arbeiten von H. TAMM⁴⁾, welcher als erster diese Bestimmung empfiehlt und in der einschlägigen Literatur die Untersuchungen von LÖSEKANN und TH. MEYER⁵⁾, M. AUSTIN⁶⁾ und besonders die Ausführung dieser Zinkfällung von H. D. DAKIN⁷⁾.

Ich habe für die frühere Arbeit für den Vergleichswert des Zinks nach dieser Methode von DAKIN den Zinkgehalt der Lösung bestimmt und tadellos übereinstimmende Werte erhalten.

TRAEDWELL⁸⁾ beschreibt diese Methode wie folgt:

Man versetzt die saure Zinklösung in der Platin- oder Porzellanschale mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion (neutraler

¹⁾ Vgl. ABEGG, Handbuch d. anorg. Chemie III, 3, S. 244, Hydrolyse von Ammonsalzen.

²⁾ Vgl. GESSNER u. THIEL, Z. anorg. Chem. 85–87, S. 1–57, Über Co- und Ni-Sulfid.

³⁾ TRAEDWELL, II. Bd.

⁴⁾ H. TAMM, Chem. News 24, 148.

⁵⁾ G. LÖSEKANN u. TH. MEYER, Chem. Ztg. 1886, S. 729.

⁶⁾ M. AUSTIN, Amer. Journ. Sci 1899; Z. anorg. Chem. 22 (1900), 212.

⁷⁾ H. D. DAKIN, Z. analyt. Chem. 39 (1900), 273.

⁸⁾ TRAEDWELL, II. Bd.

Lösung setzt man 2—3 g NH_4Cl zu), verdünnt mit H_2O auf 150 cem und erhitzt auf dem Wasserbade. Zu der warmen Lösung setzt man 10mal so viel Ammonphosphat, als Zink vorhanden ist, zu. Das sich zuerst abscheidende Zinkammonphosphat ist amorph, verwandelt sich aber rasch in einen fein kristallinen Niederschlag, und zwar findet diese Umwandlung um so rascher statt, je mehr Ammonsalz in der Lösung enthalten ist. Man erhitzt $\frac{1}{4}$ Std. weiter, entfernt die Schale, filtriert nach kurzem Stehen durch Gooch-Tiegel, wäscht mit 1%iger heißer Phosphatlösung chlorfrei, dann mehrmals mit kaltem Wasser, trocknet bei $100\text{--}105^\circ\text{C}$ 2 Std. im Trockenschrank und wägt (Faktor 0,3664). Oder man erhitzt nach Einstellen in einen größeren Pt-Tiegel zunächst offen, dann bedeckt mit voller Tekluflamme bis zur Gewichtskonstanz oder erhitzt das getrocknete ZnNH_4PO_4 langsam im elektrischen Ofen bis zur hellen Rotglut und wägt als Pyrophosphat (Faktor 0,4290).

P. ARTMANN¹⁾ prüft den nach dieser Methode erhaltenen Niederschlag von ZnNH_4PO_4 maßanalytisch und zwar durch Titration des darin enthaltenen Ammoniaks auf jodometrischem Wege. (Ich werde auf diese Arbeit weiter unten noch zurückkommen.)

G. LUFF²⁾ klärt in seinen Ausführungen einzelne Punkte dieser Zinkbestimmung auf und schreibt unter Punkt I, Allgemeine Bemerkungen, wie folgt:

Die dem Magnesium verwandten Elemente Zn, Cd, Hg, aber auch Mn, Ni, Co und vielleicht noch manch anderes Element (z. B. Beryllium) bilden, wie das Magnesium, mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ unter bestimmten Bedingungen kristallinische Niederschläge von der Zusammensetzung $\text{Me''NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welche sich zur gewichtsanalytischen Bestimmung eignen. In neutraler Lösung fällt durch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ meist zunächst amorphes Triphosphat, das mit überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in das kristallinische Doppelsalz übergeht:

- a) $3\text{Me''Cl}_2 + 4(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Me''}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
- b) $2\text{Me''}_3(\text{PO}_4)_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 3\text{Me''NH}_4\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
- c) $\text{Me''Cl}_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Me''NH}_4\text{PO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Diese kristallinischen Niederschläge können nach Filtration und Auswaschung entweder bei etwa 100°C getrocknet und als

¹⁾ P. ARTMANN, *Z. analyt. Chem.* **1915**, S. 87. Die Bestimmung des Zinks als ZnNH_4PO_4 und ihre Anwendung auf Trennungen.

²⁾ G. LUFF, Zur Bestimmung des Zinks als Ammonzinkphosphat, *Chem. Ztg.* **77** (1921), 613.

wasserfreies Salz gewogen werden (Gooch-Tiegel) oder man kann sie glühen und als Pyrophosphat zur Wägung bringen.

Weiter eingehend auf die Ausführungen obengenannter Arbeit bemerke ich, daß meine Erfahrungen mit den Angaben G. Lurfs in folgenden Punkten vollkommen übereinstimmen:

1. Das Arbeiten in der Porzellanschale oder im Becherglase führt zu gleich guten Werten.

2. Der ZnNH_4PO_4 -Niederschlag enthält stets geringe Mengen SiO_2 (entsprechend 0,1 g Zn).

3. Die Filtrate enthalten immer Spuren von Zink. (Das Zink im Filtrate wurde mit H_2S als ZnS gefällt und das Zn jodometrisch mit n/100-Jodlösung bestimmt.)

4. Der ZnNH_4PO_4 -Niederschlag kann im Gooch-Tiegel bis 180°C getrocknet werden, ohne daß Fehler durch Zersetzung auftreten.

In der Folge wurden alle Bestimmungen in Bechergläsern bei aufgelegtem Uhrglas durchgeführt und zwar entweder am Wasserbad oder über kleiner Flamme am Drahtnetze.

Dem folgenden etwas vorgreifend, möchte ich bemerken, daß die Umsetzung des amorphen Niederschlages rascher vor sich geht, wenn man zu der fast siedenden Lösung am Rührwerk die $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung zusetzt, hierdurch die Lösung in ständiger Bewegung bleibt und mit kleiner Flamme erhitzt fast Siedetemperatur beibehält. Eventuelles Stoßen wird durch das Rühren verhindert.

Ich habe nun folgende Versuchsanordnung gewählt:

Zu der schwachsauren oder neutralen Zinklösung werden 1,5–3 g NH_4Cl zugesetzt, auf etwa 150 ccm mit Wasser aufgefüllt, bis fast zum Sieden (Blasenwerfen) erhitzt und hierauf mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ gefällt und zwar mit 10–15facher Menge des Zinkgehaltes entsprechend.¹ Der anfänglich amorphe Niederschlag setzt sich nach $\frac{1}{4}$ stündigem weiteren Erhitzen in die kristallinische Form um. (Bei Anwendung des elektrischen Rührers dauert die Umsetzung 5–10 Min.) Das ZnNH_4PO_4 wird nun mit 1%iger heißer Phosphatlösung in den Gooch-Tiegel gespült, bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion mit Phosphatlösung und hierauf mit kaltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird bei 105 – 110°C getrocknet und als ZnNH_4PO_4 gewogen (Faktor = 0,3664).

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate stimmen sehr gut untereinander und ergeben keine Differenz mit den Ergebnissen

¹) Siehe weiter unten, variierte Phosphatzusätze.

der Zn-Fällung nach Methode DAKIN. Hervorzuheben wäre, daß, wie früher erwähnt, die Umsetzung in der fast siedenden Lösung (besonders am Rührer) etwas rascher verläuft als am Wasserbad.

Da ich nun in den weiter unten angeführten Trennungen des Zinks von Nickel die Fällung des Zinks als ZnNH_4PO_4 anwende, suchte ich Reagenzien, die einesteils diese Fällung des Zinks nicht beeinträchtigen und andernteils das Ni als komplexes Salz in Lösung halten.

In der früher genannten Arbeit von Dr. G. LUFF¹⁾ wird angeführt, daß auch Nickel aus schwachsauren oder neutralen Lösungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ gefällt einen dem ZnNH_4PO_4 gleich zusammengesetzten Niederschlag von NiNH_4PO_4 liefert. Ich habe nun Versuche mit reinen Nickellösungen unter Zusatz verschiedener Neutralsalze durchgeführt und gefunden, daß die neutralen Ammonsalze der Weinsäure bzw. Rhodanwasserstoffsäure mit Nickel derart beständige Komplexsalze bilden, so daß bei Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ auch in der Hitze keine oder nur geringe Umsetzung unter Bildung von NiNH_4PO_4 erfolgt.

Es ergibt sich, daß man etwa die 15—20fache Menge Ammontartrat bzw. Ammonrhodanid auf Nickel bezogen zu einer Nickellösung zusetzen muß, bei der Trennung des Zn von Ni jedoch etwa 30—40fache Menge, um die Ausfällung des Ni als NiNH_4PO_4 zu verhindern.

Ebenso wie die erwähnten Ammonsalze eignen sich auch die neutralen Alkalitartrate ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) und $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ zur Nickelkomplexsalzbildung. Die bei der Fällung des ZnNH_4PO_4 auftretenden Nachteile bei Verwendung von Alkalitartraten werde ich bei den diesbezüglichen Versuchen anführen.

Vorversuche.

In einer Reihe von Vorversuchen mit reinen Zn-Lösungen überprüfte ich den Einfluß der verschiedenen, gewählten Neutralsalze, den Zusatz von NH_4Cl und des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Fällungsmittel. Durch diese Arbeiten ermittelte ich die Grenzwerte der einzelnen Reagenzienzusätze, um bei der Trennung lösende Wirkungen und andere Fehlerquellen zu vermeiden.

Da die Ammonsalze der Phosphorsäure und Weinsäure der Affinität der Säuren entsprechend stärker hydrolytisch gespalten sind als das Ammonchlorid bzw. Ammonrhodanid, so ist auch die Wirkung auf den bei der Fällung gebildeten Niederschlag von Zink-

¹⁾ Dr. G. LUFF, *Chem. Ztg.* **77** (1921), 613.

ammonphosphat eine verschiedene. Erstere wirken durch das bei der hydrolytischen Spaltung des $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$ freiwerdende Ammoniak bei Verwendung relativ größerer Zusätze lösend auf den Niederschlag unter Bildung von Zinkammonkomplexverbindungen.

Ammonchlorid und Ammonrhodanid, welche in viel geringerem Maße der Hydrolyse unterworfen sind, wirken dementsprechend nicht lösend, geben jedoch bei hohen Zusätzen zu große Zinkwerte durch eingeschlossene Ammonsalze.

Die neutralen Tartrate (Seignettesalz und neutrales Kaliumtartrat) liefern ebenfalls zu hohe Ergebnisse durch okludierte Alkalisalze.

Verwendet wurden folgende Reagenzien:

Diammonphosphat pro analysi Merk,
 Ammontartrat neutral Merk,
 Seignettesalz pro analysi Merk,
 Kaliumtartrat neutral puriss. Merk,
 Ammonchlorid pro analysi Merk,
 Ammonrhodanid pro analysi Merk.

Zuerst wurde der Einfluß von Diammonphosphat als Fällungsmittel bestimmt. In der Zinklösung wurde der Gehalt an Zink wie früher ermittelt.

Zusätze von Diammonphosphat variiert (V):

Zn berechnet	Gefunden	Zusatz von NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Fehler	Reaktions-Volumen
0,0939 g	0,0939	1,5 g	1 g	—	150 ccm
„	9396	„	1,5 g	—	„
„	939	„	2 g	—	„
„	940	„	3 g	+ 1	„
„	937	„	4 g	— 3	„
„	934	„	5 g	— 5—6	„
„	931	„	6 g	— 8—9	200 ccm
„	921	„	8 g	— 18—19	„
„	918	„	10 g	— 21—23	„

Alle Versuche wurden in Parallelproben durchgeführt. Bis zur 30fachen Menge (bezogen auf Zink) von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ergibt sich kein Fehler, bei Zusatz von mehr Phosphat tritt immer stärkerer Ammoniakgeruch auf und proportional steigende Löslichkeit des Niederschlages.

Ammontartratzusätze variiert (NH_4Cl 1,5 g, Phosphat 1,5 g) (VI):

Zn berechnet	Gefunden	Tartrat	Fehler	Reaktions-Vol.
0,0935 g	0,0935	1 g	—	150 ccm
„	935	2 „	—	„
„	935	3 „	—	„
„	936	4 „	+ 1	„
„	934	5 „	— 1	„
„	936	6 „	+ 1	„
„	936	7 „	+ 1	200 ccm
„	937	8 „	+ 2	„
„	935	9 „	—	„
„	933	10 „	— 2	„
„	924	15 „	— 11—14	250 ccm
„	909	20 „	— 24—28	„

Die Fällung des Zinks als ZnNH_4PO_4 aus ammontartrathaltiger Lösung liefert durchwegs gute Resultate, die Umsetzung des Niederschlages in die kristallinische Form erfolgt etwas rascher als in der vorigen Versuchsreihe und ist derselbe leicht filtrierbar.

Kalium-Natrium-Tartratzusätze variiert (VII):
(1,5 g NH_4Cl , 1,5 g Phosphat).

Zn berechnet	GefundenZ	KNa-Tartrat	Fehler	Reaktions-Vol.
0,0935 g	0,0935	1 g	—	150 ccm
„	0,0937	2 „	+ 2	„
„	0,0939	2 „	+ 4	„
„	0,0940	4 „	+ 5	„
„	0,0944	5 „	+ 9	„

Kaliumtartrat in verschiedenen Mengen zugesetzt (VIII)
(1,5 g NH_4Cl , 1,5 g Phosphat).

Zn berechnet	Gefunden	Kaliumtartrat	Fehler	Reaktions-Vol.
935	935	1 g	—	150 ccm
„	938	2 „	+ 3	„
„	939	3 „	+ 4	„
„	941	4 „	+ 6	„
„	945	5 „	+ 10	„

Die Resultate mit Alkalitartraten sind etwas zu hoch, da sich die Alkalisalze nicht leicht durch Waschen entfernen lassen und sich wahrscheinlich neben ZnNH_4PO_4 auch ZnKPO_4 bzw. ZnNaPO_4 bilden. Wenn man den feinkristallinen Niederschlag in verdünnter heißer Salzsäure löst, die Lösung mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion neutralisiert und dann nochmals fällt¹⁾ erhält man brauchbare, etwas hohe Werte.

¹⁾ TRAEDWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie II, S. 113.

Zusätze von Ammonchlorid variiert: (1,5 g Phosphat) (IX).

Zn berechnet	Gefunden	NH ₄ Cl	Fehler	Reaktions-Vol.
935	935	1,5 g	—	150 ccm
„	935	3 g	—	„
„	935	5 g	—	„
„	936	7,5 g	+ 1	„
„	939	10 g	+ 24	200 ccm

Zusätze von Ammonrhodanid geändert (X):
1,5 g NH₄Cl, 1,5 g Phosphat).

Zn berechnet	Gefunden	Ammonrhodanid	Fehler	Reaktions-Vol.
935	934	2 g	— 1	150 ccm
„	935	4 g	—	„
„	935	6 g	—	„
„	936	7,5 g	+ 1	„
„	939	10 g	+ 24	200 „

Die Versuche mit NH₄Cl und NH₄CNS wurden ebenfalls teils am Wasserbad teils am Rührer ausgeführt. Resultate sind bei Anwendung von zuviel Ammonsalz zu hoch durch eingeschlossenes Chlorid oder Rhodanid und zeigen die Niederschläge ebenso wie bei größeren Zusätzen von (NH₄)₂HPO₄ oder (NH₄)₂C₄H₄O₆ beim Filtrieren aus derart konzentrierten Salzlösungen die unangenehme Eigenschaft des Durchgehens des Niederschlages bei Filtrieren und Waschen des Zinkammonphosphates.

Da nun durch diese Versuche festgestellt war, daß ein Zusatz von 5—7 g Ammontartrat oder Rhodanid keine Fehler verursacht, wandte ich bei den folgenden Trennungen höchstens diese Zusätze an. Die zugesetzte Menge Ammonphosphat war 15mal so groß als der Zinkgehalt der Lösung.

Da eine einmalige Trennung kein Ni-freies ZnNH₄PO₄ lieferte, wurde zweimal gefällt.

Die quantitative Trennung des Zinks von Nickel mit Ammontartrat als Ni-Komplexsalzbildner.¹⁾

Die Durchführung ist nun folgende: Zu der neutralen oder schwachsauren Lösung der beiden Metalle (verwendet wurde

¹⁾ P. ARTMANN, *Z. analyt. Chem.* 1915, S. 87. Ähnliche Versuchsbedingungen bei der Trennung von CuZn mit Ammontartrat. Ich bemerke, daß ich den Weg zu meiner Trennung ohne Kenntnis dieser Arbeiten fand. Ich hatte meine Ver-

ZnCl_2 Merk, NiSO_4 , Co frei Merk) setzt man 1,5—2 g NH_4Cl und 3 g Ammontartrat zu, verdünnt mit Wasser auf 150—200 ccm und erhitzt zum Sieden, fällt mit 15—20facher für Zink berechneten Menge von Diammonphosphat. Der entstandene amorphe Niederschlag setzt sich am Wasserbad oder über kleiner Flamme in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Std. in die kristallinische Form um. Der ZnNH_4PO_4 -Niederschlag enthält jedoch noch geringe Mengen von NiNH_4PO_4 , was sich durch stark blaugrüne Farbe kenntlich macht. Nach Filtrieren und Waschen mit 1%iger heißer $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung, wird der Niederschlag am Filter in heißer verdünnter HCl (höchstens 2—3 ccm konz. HCl) gelöst und mit heißem Wasser in das Trennungsgefäß zurückgespült.

Die saure Lösung wird nun mit NH_3 neutralisiert bis eine kleine Trübung von ausgeschiedenem ZnNH_4PO_4 entsteht und diese Trübung durch Zusatz verdünnter HCl gelöst, so daß die Lösung schwach sauer reagiert. Je nach der Intensität der Blaufärbung des ersten Niederschlages werden nun 1—2 g Ammontartrat zugesetzt, zum Sieden erhitzt und die Fällung mit der 10—12fachen Menge von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wiederholt.

Der nun ausfallende Niederschlag von ZnNH_4PO_4 ist rein weiß und Ni-frei. Enthält er nur ganz geringe Spuren von Ni, so ist er in nassem Zustande blaßhimmelblau bis grünlichblau, so daß man aus der Färbung des ZnNH_4PO_4 einen Schluß auf Reinheit des Niederschlages bzw. Nickelgehalt desselben ziehen kann.

Ich habe jeden Niederschlag auf Anwesenheit von Ni geprüft und dabei gefunden, daß sich ganz geringe Spuren von Ni genau und scharf erkennen lassen, da die Intensität der Färbung des ZnNH_4PO_4 im nassen Zustande dem Nachweis des Nickels mit Dimethylglyoxim an Empfindlichkeit fast gleichkommt. Beim Trocknen verschwindet die Färbung oder geht in hellerschmutziggelb über. Der Niederschlag wird bei 105—110° C getrocknet und als Zinkammonphosphat gewonnen.

suche bereits Anfang September 1921 beendet und lernte erst im Februar 1922 obengenannte Arbeit kennen, als ich meine Trennungsmethode auch auf CuZn anwenden wollte. In seinen zusammenfassenden Schlußbemerkungen behält sich Verfasser die Anwendbarkeit dieser Methode auf Trennung des Zinks von Ni und Hg vor. Da ich in der einschlägigen Literatur bis jetzt keine weiteren Arbeiten Prof. ARTMANNs veröffentlicht fand, teilte mir Prof. ARTMANN auf meine diesbezügliche Anfrage mit, daß Dr. W. HARTMANN bereits im Juni 1921 diese Trennung des Zn von Ni mit Ammontartrat ausarbeitete, ohne sie jedoch bis heute veröffentlicht zu haben. Hierdurch habe ich tatsächlich bis jetzt keinerlei Kenntnis über den Umfang und Arbeitsweise dieser Arbeiten erlangt.

Beleganalysen (XI):

	Zink		Nickel		I. Fällung: Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		II. Fällung $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$		III. Fällung	Reakt.-volumen in ccm	Fehler in g Zn	Ni-Gehalt des ZnNH_4PO_4
	ber.	gef.	ber.	gef.	NH_4Cl	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$				
1	0,1094 g	0,1100	0,1067 g	0,1066	1,5 g	1,5 g	2,5 g	1 g	—	150—180	+ 0,0006	0,0002 g Ni
2	„	0,1091	„	0,1064	„	„	2,5 „	1 „	—	„	— 0,0003	0,00025 g Ni
3	„	0,1096	„	0,1063	„	„	2,5 „	1 „	—	„	+ 0,0002	0,00015 g Ni
4	„	0,1094	„	0,1066	„	„	2,5 „	2 „	2 g	„	—	„
5	„	0,1099	„	0,1066	„	„	2,5 „	2 „	2 „	„	+ 0,0005	Spur „
6	„	0,1096	0,0536 g	0,0537	„	„	2 „	1 „	—	„	+ 0,0002	—
7	„	0,1094	„	0,0536	„	„	2 „	1 „	—	„	+ 0,0003	minim. Spur „
8	„	0,1097	0,0267 g	0,0266	„	„	2 „	1 „	—	„	— 0,0001	—
9	„	0,1093	„	0,0267	„	„	2 „	1 „	—	„	+ 0,0002	—
10	„	0,1096	0,0108 g	0,0107	„	„	2 „	1 „	—	„	—	—
11	„	0,1094	0,0108 g	0,0109	„	„	2 „	1 „	—	„	+ 0,0004	0,0001 g Ni
12	0,1054 g	0,1058	0,1057 g	0,1057	„	„	3 „	2 „	—	„	+ 0,0002	—
13	„	0,1056	„	0,1059	„	„	3 „	3 „	—	„	+ 0,0002	—
14	„	0,1056	„	0,1059	„	„	3 „	3 „	—	„	+ 0,0003	—
15	„	0,1057	„	0,1057	„	„	3 „	1 „	—	„	+ 0,0003	0,00015 „
16	0,0528 g	0,0531	„	0,1060	„	1,0 g	3 „	1 „	—	100—150	+ 0,0003	—
17	„	0,0526	„	0,1060	„	„	3 „	1 „	—	„	+ 0,0002	—
18	„	0,0530	„	0,1059	„	„	3 „	2 „	—	„	+ 0,0002	—
19	„	0,0529	„	0,1058	„	„	3 „	1 „	—	„	+ 0,0001	Spur „
20	0,0106 g	0,01055	„	0,1059	„	„	3 „	1 „	—	80—100	—	—
21	„	0,01048	„	0,1061	„	„	2 „	1 „	—	„	— 0,0001	—
22	„	0,0105	„	0,1058	„	„	2 „	1 „	—	„	— 0,0001	—
23	„	0,0104	„	0,1059	„	„	2 „	1 „	—	„	— 0,0002	—

Ich habe weitere Versuche angestellt, ob durch oftmaliges Lösen und Fällern des ZnNH_4PO_4 bei der Trennung Verluste entstehen und gefunden, daß selbst nach 5—10maliger Wiederholung nur ganz geringe Fehler auftreten.

Über die Bestimmung des Nickels im Filtrate werde ich weiter unten berichten.

Bei einigen Analysen wurde das erste und zweite Filtrat getrennt auf Ni-Gehalt untersucht. (XIa.)

Anal.-Nr.	I. Filtrat	II. Filtrat	Summe
XIa 2	0,1022 g Ni	0,0042 g Ni	0,1064 g Ni
6	0,0508 „ „	0,0029 „ „	0,0537 „ „
7	0,0521 „ „	0,0015 „ „	0,0536 „ „
11	0,0103 „ „	0,0006 „ „	0,0109 „ „
15	0,1031 „ „	0,0026 „ „	0,1057 „ „
17	0,1048 „ „	0,0012 „ „	0,1060 „ „
22	0,1054 „ „	0,0004 „ „	0,1058 „ „

Dem Folgenden vorgehend, möchte ich bemerken, daß diese Trennung bei Anwendungen Ammontartrat die beste und rascheste der hier angeführten Trennungsmethoden ist. Die Umwandlung des amorphen Zn-Niederschlag in die kristallinische Form erfolgt in etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std., und ist derselbe leicht filtrierbar. Bei den Versuchen mit den Alkalitartraten und Ammonrhodanid war die Zeit der Umwandlung des ZnNH_4PO_4 in die kristallinische Form ziemlich gleich wie auch das Aussehen des Niederschlages. Bei den 3 folgenden Trennungen mit Alkalitartraten und Ammonrhodanid zeigt sich nun, daß bei Anwesenheit von 0,1 g Zn und 0,1 g Ni in der Lösung die Umsetzung erst in etwa 2 Std. erfolgt (sowohl am Wasserbad wie auch am Rührer). Die Anwesenheit von viel Ni wirkt retardierend auf die Umwandlung, denn bei der zweiten Fällung, wo nur geringe Mengen Ni vorhanden sind, vollzieht sich dieser Prozeß viel rascher, so daß das Ende der Reaktion in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. erreicht ist.

Da nach 1stündigem Stehen am Wasserbad (oder Rührer) der stark amorphe Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wenig Ni enthält und die überstehende Lösung ganz klar ist, filtrierte ich ab und wiederholte die Trennung, so daß ich hierdurch die Dauer der Analyse verkürzte, ohne Fehler bei dieser Arbeitsweise zu erhalten, da das Zink vollständig gefällt war, nur geringe Mengen Ni enthält und sich heiß ziemlich rasch und gut filtrieren läßt.

**Trennung des Zinks von Nickel mit Kalium-Natriumtartrat
(Seignettesalz) und neutralem Kaliumtartrat.**

Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei Verwendung von Ammontartrat als Komplexsalzbildner. Die Resultate¹⁾ von ZnNH_4PO_4 sind etwas zu hoch durch eingeschlossenes Alkali, das sich auch durch Anwendung von viel Waschwasser nicht gänzlich entfernen läßt. Um Verluste durch langes Waschen zu vermeiden, wird der Niederschlag, wie oben beschrieben, nochmals gefällt. Resultate nach dieser Methode zeigen nur geringe Fehler gegenüber der ersten mit Ammontartrat.

Beleganalysen: Zusätze von 1,5–3 g NH_4Cl , 1,5 g Phosphat bei 0,1 g Zn, 1 g Phosphat bei 0,05 g Zn und geringerem Zinkgehalt. Die Reaktionsvolumina wie früher für die verschiedenen Konzentrationen.

Zink		Nickel		Zusätze von KNa-Tartrat	Fehler in mg/10 Zn	Ni-Gehalt des ZnNH_4PO_4
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden			
0,1091 g	0,1095*	0,1012	0,1012	5 g, 2 g ²⁾	+ 4	Spur
„	0,1088	„	0,1013	3 g, 2 g	– 3	–
„	0,1092	„	0,1010	3 g, 1 g	+ 1	0,00015 g Ni
0,0545 g	0,0549	„	0,1009	3 g, 1 g	+ 4	0,0002 g Ni
„	0,0540	„	0,1011	3 g, 1 g	– 5	0,0001 g Ni
0,0108 g	0,0106	„	0,1012	3 g, 1 g	– 2	–
„	0,0109	„	0,1012	2 g, 1 g	+ 1	–
0,1091 g	0,1093	0,0507	506	3 g, 1 g	+ 2	0,00005 g Ni
„	0,1095	„	508	3 g, 1 g	+ 4	–
„	0,1092	0,0100	0,0100	2 g, 1 g	+ 1	–
„	0,1089	„	0,0098	2 g, 1 g	– 2	–

* Der ZnNH_4PO_4 -Niederschlag lieferte nach der zweiten Fällung einen Zinkgehalt von 0,1104 g Zn, nach Lösen und neuerlicher Fällung 0,1095 g Zn. Je höher die Alkalitartratzusätze waren, um so höher die Auswagen an ZnNH_4PO_4 und zwar bei 5 g und 2 g beträgt der Fehler in der Auswage 0,004–0,005 g als ZnNH_4PO_4 , bei 4 g und 2 g bis 0,003–45 g, bei 3 g und 2 g bis 0,0019–26 g und bei 2 g und 1 g bis 0,0016–21 g.

Zink		Nickel		Zusätze von K-Tartrat	Fehler in mg/10 Zn	Ni-Gehalt d. Ndschl.
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden			
0,1091 g	0,1094	0,1012	0,1010	4 g, 2 g	+ 3	0,0002
„	0,1089	„	0,1011	3 g, 2 g	– 2	Spur
0,0545 g	0,0544	„	0,1012	3 g, 2 g	– 1	–
„	0,0547	„	0,1010	3 g, 1 g	+ 2	0,0001
0,0108 g	0,0111	„	0,1012	2 g, 1 g	+ 3	–
0,1091 g	0,1095	0,0100	0,0098	2 g, 1 g	+ 4	0,0002
„	0,1093	„	0,0100	3 g, 1 g	+ 2	–

¹⁾ Vgl. Bemerkung unter Fällung des Zinks aus reiner Zinklösung bei Anwesenheit von Alkalitartraten.

²⁾ Die Mengen des zugesetzten Neutralsalzes bei der ersten und zweiten bzw. dritten Fällung stehen hintereinander.

Die Trennung des Zinks von Nickel mit Ammonrhodanid.

Die folgenden Versuche mit Ammonrhodanid führten zu durchwegs guten Resultaten. Die Nachteile dieser Trennungsart sind wie früher erwähnt die längere Dauer der Umsetzung der ersten Fällung.

Die Versuchsanordnung ist gleich den obigen, die Behandlung des ersten Niederschlages wie bei Verwendung von Alkalitartraten.

Beleganalysen: Zusätze von NH_4Cl und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und Reaktionsvolumen siehe Tabelle XI.

Zink		Nickel		Zusätze von NH_4CNS	Fehler in $\text{mg}/10 \text{ Zn}$	Ni-Gehalt des ZnNH_4PO_4
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden			
0,0963 g	0,0963	1012	1012	4 g, 2,5 g, 2 g	—	—
	0,0965	„	1010	4 g, 3 g, 2 g	+ 2	0,0002 g Ni
0,1091 g	0,1092	507	507	4 g, 3 g	+ 1	—
„	0,1093	1012	1009	5 g, 3 g, 2 g	+ 2	0,00015 „
0,0544 g	0,0545	507	506	5 g, 3 g	+ 1	Spur
„	0,0545	„	507	4 g, 2 g	+ 1	„
0,0108 g	0,01095	„	506	3 g, 3 g	+ 15	„
„	0,0110	1012	1009	4 g, 3 g	+ 2	0,00025 „
„	0,0108	„	1011	5 g, 2 g, 2 g	—	—
0,1091 g	0,1091	„	1012	5 g, 3 g, 1 g	—	—
„	0,1089	„	1013	4 g, 3 g, 2 g	— 2	—
„	0,1090	0,0100	100	3 g, 1 g	— 1	—
„	0,1092	0,0204	203	3 g, 2 g	+ 1	0,0001 „

Ich habe auch hier bei einigen Analysen das erste und zweite Filtrat getrennt auf Nickelgehalt geprüft und ähnliche Verhältnisse wie früher erwähnt beobachtet, jedoch muß bei größerem Ni-Gehalt der Lösung dreimal gefällt werden, während bei geringen Ni-Mengen zweimalige Fällung ausreicht.

Die Bestimmung des Nickels im Filtrat von ZnNH_4PO_4 .

Die Bestimmung des Nickels im Filtrat von ZnNH_4PO_4 habe ich nach folgenden Methoden durchgeführt:

1. Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim als Nickel-dimethylglyoxim nach TSCHUGAEFF¹⁾-BRUNCK.²⁾

Die Lösung wird in der Hitze mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung versetzt und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt, der Niederschlag 2—3 Std. absitzen lassen, hierauf durch Goosch-Tiegel filtriert, heiß gewaschen, bei 110—120° C getrocknet und gewogen.

2. Fällung des Nickels als Sulfid mit farblosem Schwefelammon

¹⁾ J. TSCHUGAEFF, *Berliner Ber.* **38** (1905), 2520.

²⁾ O. BRUNCK, *Z. angew. Chem.* **1907**, S. 1844.

nach Ansäuern der Lösung mit Essigsäure.¹⁾ Das Nickelsulfid wird filtriert, in Königswasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht und Ni elektrolytisch bestimmt.

3. Bestimmung des Nickels als Metall durch Elektrolyse.²⁾ Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 100—150 ccm eingeeengt, hierauf 30—50 ccm konzentrierter Ammoniak zugesetzt und bei 60° C die Elektrolyse des Nickels durchgeführt. Die Dauer der Abscheidung beträgt bei 2,8—3,3 Volt Klemmenspannung und 0,8 bis 2 Amp. je nach dem Mengenverhältnis der in der Lösung befindlichen Ammonsalze 1—2 Std. Das ausgeschiedene Metall ist rein weiß und zeigt nur bei zu geringem Zusatz von Ammoniak Braunfärbung durch Bildung von Nickeloxydul.

Zusammenfassung.

1. Das neutrale Ammontartrat läßt sich sowohl zur Fällung des Zinks als Sulfid aus saurer Lösung wie auch zur Trennung des Zinks von Nickel mit Schwefelwasserstoff in mineralsaurer Lösung mit Erfolg verwenden und führt unter den früher angeführten Bedingungen bei einmaliger Durchführung der Fällung und Trennung zu brauchbaren Resultaten.

Wie schon erwähnt bildet das Ammontartrat mit Nickelsalzen ziemlich beständige komplexe Verbindungen. Ob nun bei dieser Trennung des Zn von Ni mit H₂S diese Eigenschaft des Tartrates gegenüber Nickel und die Beständigkeit der komplexen Nickelammontartrate gegen Schwefelwasserstoff oder bloß der Ersatz der bei der Fällung freigewordenen Mineralsäure durch die weniger elektrolytisch dissoziierte Weinsäure die Hauptrolle spielt, wäre noch zu untersuchen.

Zur Klarlegung dieser Frage, Anwendung und Übertragung der Methode auf Trennung von Co und Mn, behalte ich mir diesbezügliche Arbeiten vor.

2. Zur Fällung des Zinks als ZnNH_4PO_4 aus schwachsaurer bzw. neutraler mit Neutralsalzen der Wein- und Rhodanwasserstoffsäure versetzten Lösung und hierauf basierende Trennungen von Nickel, führe ich folgendes an:

¹⁾ TREADWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie I, S. 156 und GESSNER u. THIEL, Z. anorg. Chem. 86 (1914), 1.

²⁾ Vgl. ROOT, Journ. of Phys. Chem. 7 (1903), 428; 9 (1905), 1; Zentralblatt 1904, I, 50; 1905, I, 833.

a) Die Fällung des Znals $\text{Zn NH}_4\text{PO}_4$ mit 10—30facher Menge $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ für Zink bei Zusatz von 8—5 g Ammontartrat ergibt bei rascher Umsetzung des amorphen Niederschlages in die kristallinische Form gute, mit der Methode von DAKIN übereinstimmende Werte.

b) Ammonrhodanid und Ammonchlorid, ebenso auch die neutralen Alkalitartrate liefern durch Einschluß von Ammon- bzw. Alkalisalzen im Niederschlag (erstere bei 7—10 g Zusatz letztere schon bei 2—3 g) etwas zu hohe Resultate, hindern aber in reiner Zinklösung in keiner Weise die Umsetzung des anfangs amorphen ZnNH_4PO_4 -Niederschlages.

c) Nickelsalze werden durch Zusatz von Ammontartrat oder Ammonrhodanid zu ihren Lösungen in komplexe Ammonnickeltartrate bzw. Ammonnickelrhodanide, durch neutrale Alkalitartrate in die entsprechenden Nickelalkalitartrate übergeführt; diese komplexen Verbindungen sind ziemlich beständig und erfahren beim Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ auch in der Hitze keine oder nur geringe Umsetzung unter Bildung von NiNH_4PO_4 .

d) Bei der Trennung des Zn von Ni fällt ein Teil des Nickels mit dem ZnNH_4PO_4 mit, selbst bei Anwendung von 5—7 g Neutralsalz enthält der erste Zn-Niederschlag immer geringe Mengen Nickel, so daß doppelte Fällung notwendig ist. Durch die doppelte Fällung unter Verwendung geringerer Mengen von Ammonsalzen werden Fehler vermieden und zwar:

1. Teilweise Löslichkeit des Niederschlages durch das bei der Hydrolyse des Ammontartrates freigewordene Ammoniak unter Bildung von Zinkammonkomplexsalzen,

2. Okkludieren von Ammonrhodanid und hierdurch hervorgerufene hohe Analysenergebnisse und

3. Durchgehen des Niederschlages beim Filtrieren und Waschen des Zinkammonphosphates aus zu konzentrierten Salzlösungen.

e) Die Anwesenheit von größeren Nickelmengen behindert die rasche Umwandlung des Niederschlages bei Verwendung von Ammonrhodanid und Alkalitartraten und wirkt stark verzögernd, während geringer Nickelgehalt die Umsetzung nur in unerheblichem Maße beeinflußt.

f) Der ZnNH_4PO_4 -Niederschlag enthält nur Spuren von Nickel (größter Fehler 0,0003 g Ni) und liefert bei der Trennung gute Resultate.

3. Wie durch eine Reihe von Vorversuchen bereits festgestellt, läßt sich diese Methode auch auf die Trennung des Ni von Co und Mn übertragen, deren genaue Durchführung ich mir vorbehalte.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer und Institutsvorstande, Herrn Prof. Dr. CARL FRENZEL, für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete Wohlwollen, welches er mir bei der Durchführung derselben entgegenbrachte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Brünn, *Laboratorium für anorganische, analytische und physikalische Chemie, deutsche technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1922.