

XXXIX.

Ueber die Analyse der Legirungen von
Kupfer und Zink.

Von

Rivot und **Bouquet**.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXXIII., 24.)

Die Trennungsarten des Zinks und des Kupfers, welche in den besten analytischen Werken angeführt sind, beruhen auf der Anwendung des Schwefelwasserstoffes oder des Kalis. II. Rose empfiehlt das Schwefelwasserstoffgas und verwirft durchaus den Gebrauch des Kalis, da das Kupferoxyd stets eine gewisse Menge Zinkoxyd zurückhalte.

Noch erwähnen wir der zahlreichen Versuche von Pelouze;*) sie können als ein Muster von Genauigkeit, hinsichtlich der Bestimmung des Kupfers angesehen werden.

Das Verfahren von Pelouze besteht in der Fällung des Kupfers aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit, mittelst einer titrirten Lösung des Natronsulphhydrats; aber das erhaltene Oxyd-sulphuret des Kupfers lässt sich in Folge der schnellen Oxydation bei der Berührung mit der Luft schwierig filtriren. Ferner ist es fast unumgänglich nöthig, das Zink durch Differenz zu bestimmen.

Da wir vom Versuchsbureau der *Ecole des Mines* beauftragt wurden, viele Messingsorten zu analysiren, so stellten wir Versuche über die Trennung des Kupfers und des Zinks an, die uns überzeugt haben, dass Schwefelwasserstoff kein befriedigendes Resultat giebt.

Hat man eine schwach saure Flüssigkeit, so fällt Schwefelwasserstoff gleichzeitig mit dem Kupfer fast die ganze Menge des Zinks als Schwefelmetalle. Ist die Flüssigkeit stark sauer, so wird stets eine beträchtliche Menge Schwefelzink mit dem Schwefelkupfer niedergerissen, wie sauer auch die Flüssigkeit sein mag.

*) d. J. 37., 449. und 38., 407.

Wir suchten nach einer andern Trennungsweise und fanden, dass das Kali unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln sehr genau das Kupferoxyd vom Zinkoxyd trennen kann.

Anwendung von Schwefelwasserstoff.

Die Versuche, gewogene Mengen von Kupfer und Zink, mittelst Schwefelwasserstoff zu trennen, wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Beide Metalle werden in Salpetersäure gelöst, die Nitate werden verdampft und in Oxyde verwandelt; die Oxyde löst man in Chlorwasserstoffsäure; in die mehr oder weniger saure Lösung leitet man einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag, welcher alles Kupfer und einen Theil Zink als Schwefelmetalle enthält, wird auf einem Filter gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen trennt man ihn vom Filter und löst ihn in Königswasser. Die Flüssigkeit wird ammoniakalisch gemacht, und das Kupfer durch Kali als Oxyd gefällt. Zur Bestätigung reducirt man das Kupferoxyd durch Wasserstoffgas und bestimmt das Kupfer im metallischen Zustande.

Das Zink findet sich in zwei Flüssigkeiten; erstens in der mit Schwefelwasserstoff behandelten chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit; ferner in der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher das Kupfer durch Kali gefällt worden ist.

In der ersten Flüssigkeit kann man die Menge des Zinks bestimmen, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entgangen ist, wenn man Ammoniak und Schwefelammonium hinzusetzt. Das dadurch erhaltene Schwefelzink wird auf einem Filter gesammelt, sorgfältig getrocknet, gut vom Filter getrennt alsdann durch Rösten und Glühen in Oxyd verwandelt.

Um das in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Zink zu bestimmen, muss man die Alkalien durch eine Säure sättigen und das Zink durch ein kohlen-saures Alkali fällen. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Versuche.

A. — Eine Legirung von Kupfer und Zink aus

Cu 0,96 Grm.

Zn 1,04 „

wurde auf obige Weise behandelt, und die chlorwasserstoffsäure Flüssigkeit vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff hinreichend angesäuert, um das Lakmuspapier stark zu röthen, ohne aber die Menge der Säure zu bestimmen. Die Menge des nicht durch Schwefelwasserstoff gefällten Zinks war in drei Versuchen

1ster Versuch	0,055	Grm.
2ter	„	0,060 „
3ter	„	0,080 „

Diese Resultate ergaben die fast vollständige Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff; das Resultat wird bestätigt durch die Untersuchung der alkalischen Flüssigkeit, welche nach der Fällung des Kupfers durch Kali übrig bleibt.

B. — Wir haben alsdann Flüssigkeiten von einem bestimmten Säuregehalt angewandt:

Zn	0,82	Grm.
Cu	0,85	„

Die beiden Metalle wurden in Oxyde verwandelt, alsdann in einer Flüssigkeit gelöst, welche enthielt:

Wasser	200	Grm.
Rauchende Chlorwasserstoffsäure	20	„

Durch Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und durch Bestimmung des nicht gefällten Zinkes, fanden wir:
Zn 0,672 Grm.

Dies giebt für das gleichzeitig mit dem Kupfer präcipitirte Zink 0,148 Grm., also 18 $\frac{0}{100}$.

C. — Wir nahmen:

Zn	1,10	Grm.
Cu	1,10	„

Die in Oxyde verwandelten Metalle wurden in einer Flüssigkeit gelöst, welche bestand aus

Wasser	200	Grm.
Rauchender Chlorwasserstoffsäure	50	„

Nach dem beschriebenen Verfahren erhielten wir:

Zink, nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt	1,016	Grm. *)
Zink, gefällt durch Schwefelwasserstoff	0,084	„

*) In den Berechnungen ist das Aequivalent des Zinks 406 und das des Kupfers 395. Wir haben uns von der Richtigkeit dieser letzten Zahl

also 7,63% durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zink. Bei diesem Versuche ergab die Bestimmung des Kupfers:

durch Kali gefälltes Kupferoxyd 1,39 Grm.

und wir erhielten durch Reduction des Kupferoxydes mit Wasserstoff:

Metallisches Kupfer 1,098 Grm.

Wir haben uns überzeugt, dass nach der Fällung des Kupfers die alkalische Flüssigkeit eine sehr bemerkliche Menge von Zink enthielt.

D. — Bei der Operation mit einem Gemenge aus:

Cu 1,00 Grm.

Zn 0,54 „

und durch Auflösen der Oxyde in einer Flüssigkeit, welche wie im vorhergehenden Versuche aus

Wasser 200 Grm.

Rauchender Chlorwasserstoffsäure 50 „

bestand, erhielten wir unter Anwendung von Schwefelwasserstoff:

Nicht gefälltes Zink 0,416 Grm.

Gefälltes Zink 0,124 „

demnach 22,90% durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zink.

Die Bestimmung des Kupfers ergab:

durch Kali gefälltes Kupferoxyd 1,250 Grm.

durch Reduction des Oxydes mit Wasserstoff erhaltenes Kupfer 0,995 Grm.

E. — Durch dasselbe Verfahren und mit demselben Verhältniss von Wasser und Chlorwasserstoffsäure, erhielten wir aus einem Gemisch von

Cu 0,70 Grm.

Zn 1,20 „

durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zink 1,088 Grm.

durch dieses Reagens gefälltes Zink 0,112 „

also 9,30% gleichzeitig mit dem Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zink.

mehrmals überzeugt, indem wir bestimmte Mengen von sehr reinem metallischen Kupfer in Oxyd verwandelten, und daraus durch Wasserstoffgas das metallische Kupfer regenerirten.

Die Bestimmung des Kupfers ergab uns:

Kupferoxyd 0,870 Grm.

Kupfer durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoff 0,692 Grm.

F. — Wir hatten ein Gemisch von

Cu 1,00 Grm.

Zn 1,04 „

Die beiden in Oxyde verwandelten Metalle wurden in einer Flüssigkeit gelöst, welche enthielt:

Wasser 125 Grm.

Rauchende Chlorwasserstoffsäure 125 „

Die Auflösung war demnach viel saurer als die gewöhnlich bei den Analysen angewandten Flüssigkeiten.

Der Schwefelwasserstoff fällte alles Kupfer, gleichzeitig aber eine gewisse Menge Zink; wir fanden

durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zink 0,920 Grm.

durch dieses Reagens gefälltes Zink 0,120 „

also 11,54% gleichzeitig mit dem Kupfer gefälltes Zink.

Diese Versuche scheinen uns ganz deutlich zu beweisen, dass der Schwefelwasserstoff nicht allein zur Trennung des Kupfers vom Zink angewandt werden kann. Wie sauer auch die Flüssigkeit, in die man Schwefelwasserstoff einleitet, sein mag, das Schwefelkupfer wird eine veränderliche, stets aber sehr beträchtliche Menge Zink mit niederreißen.

Ebenso folgt aus diesen Versuchen, dass, wenn man den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag in Königswasser löst, und das Kupfer als Kupferoxyd durch Kali aus einer vorher ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt, man für die Bestimmung des Kupfers sehr genaue Resultate erlangt.

Anwendung des Kali.

Nach diesen Versuchen wandten wir das Kali zur Trennung beider Metalle an. Diese Trennungsweise wurde übrigens von Vauquelin in einer Abhandlung über die Analyse des Messings (*Annales de Chimie 1. Serie XXXIII*) empfohlen.

Vauquelin empfiehlt das Messing in Salzsäure zu lösen, die Lösung in der Kälte und in einem verschlossenen Gefäß durch Kali zu fällen, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu sättigen und das Zink durch kohlensaures Kali nieder zu schlagen.

Dieses Verfahren lieferte uns sehr gute Resultate; wir fanden es aber für vorthellhaft, das Kupferoxyd aus einer ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit durch Kali zu fällen. Das erhaltne Kupferoxyd hält kein Zinkoxyd zurück, ebenso wenig enthält es Kali, während, wenn man eine nicht ammoniakalische Flüssigkeit anwendet, es fast unmöglich ist, dem Kupferoxyd selbst durch lang anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser alles Kali zu entziehen.

Die Fällung des Kupferoxyds durch Kali in einer ammoniakalischen Flüssigkeit geschieht sehr gut bei einer Temperatur von 76 bis 80°; bei einer höhern Temperatur haftet Kupferoxyd so fest den Wänden des Gefäßes an, dass man genöthigt ist es, wiederum in einer Säure zu lösen und von Neuem zu fällen.

Es ist nothwendig, nur verdünnte Flüssigkeiten und keinen zu grossen Ueberschuss von Kali anzuwenden. In concentrirten Flüssigkeiten oder bei einem Ueberschuss von Alkali erhält man ein Kupferoxyd, welche hartnäckig eine ansehnliche Menge Kali zurückhält.

Ausführung der Analyse. — Wir verfahren bei der Analyse einer Legirung von Kupfer und Zink auf folgende Weise:

Wir lösen die Legirung in Salpetersäure, verdünnen mit Wasser und sättigen die Säure mit Ammoniak; der ammoniakalischen Flüssigkeit fügen wir einen kleinen Ueberschuss von reinem Kali in Stücken hinzu, und erhitzen gelinde im Sandbade bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Wir filtriren und waschen das Kupferoxyd mit kochendem Wasser aus.

Zu der alkalischen Flüssigkeit setzen wir Chlorwasserstoffsäure bis eine saure Reaction eintritt, alsdann fällen wir das Zink durch kohlensaures Natron. Vor dem Filtriren erhitzen wir 7 bis 8 Stunden im Sandbad, um die freie Kohlensäure zu verjagen. Der alsdann filtrirte Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, vom Filter getrennt und geglüht.

Die beiden Metalle werden demnach als Oxyde bestimmt. Nach diesem Verfahren analysirten wir zwei Mischungen:

Cu 1,00 Grm.	0,70 Grm.
--------------	-----------

Zn 1,00 „	1,10 „
-----------	--------

und wir erhielten:

Kupferoxyd 1,25 Grm. 0,870 Grm.

Zinkoxyd 1,260 „ 1,350 „

entsprechend 1,008 Grm. und 1,08 Grm. Zink.

Das Kupferoxyd wurde durch Wasserstoffgas reducirt, und wir erhielten:

Metallisches Kupfer 0,997 Grm. 0,692 Grm.

Ist das Verhältniss des Zinks sehr gross, so wendet man zur leichteren Trennung zuerst Schwefelwasserstoff an, löst dann das gefällte Schwefelmetall nochmals in Königswasser, und fällt aus der ammoniakalisch gemachten Lösung das Kupfer durch Kali. Die Bestimmung des Kupfers ist dann sehr genau, die des Zinks etwas weniger genau, da es in zwei Theile getrennt wurde. Man könnte zwar die beiden Zink enthaltenden Flüssigkeiten vereinigen, nachdem aus der einen durch Wärme der Schwefelwasserstoff verjagt, und die andre angesäuert worden ist, um das Zink auf einmal zu fällen. Allein in einer so zusammengesetzten Flüssigkeit, die eine gewisse Menge eines Kalisalzes enthält, kann man nicht das Zink als Schwefelmetall zu fällen suchen. Die schnelle Oxydation, welches dieses Sulphür bei der Berührung der Luft erleidet, erlaubt nicht ein fortgesetztes Auswaschen, was doch zur vollständigen Entfernung alles Kalisalzes nöthig ist.

Man muss demnach das kohlensaure Natron anwenden und der Niederschlag wird in diesem Falle um so schwieriger auszuwaschen sein, je grösser seine Menge ist. Wir haben ziemlich befriedigende Resultate erhalten, wenn wir die Bestimmung des Zinks in zwei Theilen vornahmen.

So haben wir bei den oben erwähnten Versuchen D, E, F, wo wir folgende Mengen von Zink in Arbeit nahmen:

0,54 Grm. 1,20 Grm. 1,04 Grm.

einerseits erhalten:

0,416 Grm. 1,088 Grm. 0,920 Grm.

durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zink, welches aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung mit Schwefelammonium gefällt und dann als Oxyd gewogen wurde, ferner

0,117 Grm. 0,109 Grm. 0,115 Grm.

Zink, welches aus der angesäuerten Kaliflüssigkeit durch kohlensaures Natron gefällt und ebenfalls als Oxyd gewogen worden war.

Die Gesammtmenge des erhaltenen Zinks giebt in den drei Versuchen folgende Zahlen:

0,523 Grm. 1,197 Grm. 1,035 Grm.,

welche sich hinreichend den angewandten Mengen von Zink nähern.

Die so eben mitgetheilten Resultate scheinen uns ziemlich befriedigend den Beweis zu liefern, dass die Trennung des Zinks und des Kupfers recht gut gelingt bei Anwendung von Kali oder auch von Schwefelwasserstoff und Kali.

Schwefelwasserstoff allein angewendet, liefert stets sehr ungenaue Resultate.

Uebrigens veranlasst der Schwefelwasserstoff, als Trennungsmittel der Metalle in sauren Flüssigkeiten häufig ungenügende Resultate. So kann dieses Reagens nicht zur Scheidung des Bleis vom Zink angewandt werden; es giebt sogar noch ungenauere Resultate als bei der Trennung des Kupfers vom Zink. Der Grund davon ist sehr einfach: Das Kupfer lässt sich durch Schwefelwasserstoff in einer stark chlorwasserstoffsauen Flüssigkeit fällen, während die Fällung des Bleis nur gut gelingt in einer verdünnten und wenig sauren Flüssigkeit; in diesem Falle wird sich aber fast die ganze Menge des Zinks gleichzeitig mit dem Blei niederschlagen. Wir hatten im Laboratorium der *École des Mines* mehrere Beispiele der vollständigen Fällung des Zinks bei den Analysen der Blende und bleiglanzhaltigen Mineralien, in denen über 50 p. C. Blende enthalten war.

Auch bei den Analysen der nickel- und kupferhaltigen Legierungen fällt Schwefelwasserstoff, wenn er zur Trennung der beiden Metalle angewendet wird, mit dem Kupfer stets noch eine beträchtliche Menge Nickel, wenn auch die chlorwasserstoffsaurer Lösung der beiden Metalle stark sauer ist.

Wir werden jetzt nicht weitläufiger auf diesen Gegenstand eingehen, wir behalten uns aber vor, später die Resultate unserer Versuche mitzutheilen, die wir hinsichtlich der Anwendung des Schwefelwasserstoffes bei Analysen unternommen haben.
