

II.

Ueber die Anwendung der unauflöslichen Salze als Scheidungsmittel in der chemischen Analyse,

VON

HORACE DEMARCAV.

Ann. de Chim. et de Phys. T. LV. April 1834. S. 398—412.

Die Zerlegung der auflöslichen Salze mittelst unauflöslicher hat die Aufmerksamkeit der ausgezeichnetsten Chemiker auf sich gezogen. Gay-Lussac und Dulong haben sich damit hauptsächlich zu dem Behufe beschäftigt, um die Theorie der Verwandtschaften und der chemischen Proportionen dadurch zu erläutern. Ein berühmter englischer Gelehrter, Herr Herschel hat sich deren Erfahrungen zuerst zur Anwendung auf die chemische Analyse bedient, und neuerdings haben andere Chemiker, insbesondere Herr Fuchs, den Gebrauch des kohlensauren Kalks und der übrigen kohlensauren alkalischen Erden zur Scheidung des Eisenoxyds von den Oxyden des Mangans, Kobalts, Nickels u. s. w. vorgeschlagen. Indess kann Herr Herschel alle jene Thatsachen, auf welche der deutsche Chemiker seine Versuche stützt, als die seinigen in Anspruch nehmen*).

Die Carbonate der alkalischen Erden und die anderer Metalloxyde bieten auf den ersten Blick so grosse Vortheile, als sichere und bequeme Scheidungsmittel, dar, dass es auffallend erscheint, ihre Anwendung bis jetzt so eingeschränkt und so wenig gekannt zu sehen. Der Zweck nachfolgender Versuche war, alle Vortheile, welche man aus deren Anwendung in der chemischen Analyse ziehen kann, einer aufmerksamen Prüfung zu unterwerfen.

Eine Reihe von Metalloxyden wird charakterisirt durch die Unfähigkeit, die Säuren vollständig zu neutralisiren, und durch

*) Es ist ein eigenthümliches Ding mit dieser Art von Reclamationen; dieselben Ansprüche, welche Herr Herschel an die von Fuchs empfohlene Scheidungsmethode zu machen hat, würden bei einer Menge von Erfindungen und Entdeckungen von Männern geltend gemacht werden können, denen man sie, und wohl nicht ganz mit Unrecht, in der Regel nicht zuzuschreiben pflegt.

D. Ueb.

die Eigenschaft, nur im Ueberschusse von Säuren sich aufzulösen. Dahin gehören die Oxyde des Eisens, des Chroms, des Zinnes, des Wismuths und des Antimons, so wie die Oxyde der elektro-negativen Metalle, welche die Eigenschaft schwacher Säuren besitzen; diese letztern sind isomorph unter sich und ihr Sauerstoffäquivalent ist genau dasselbe. Setzt man zu der Auflösung eines dieser Metalloxyde, welche, wie oben gesagt, einen Ueberschuss an Säure enthalten muss, entweder ein Alkali oder irgend eine Base, die sich des Säureüberschusses bemächtigt, so ist klar, dass jenes Oxyd, ohne Einmischung einer stärkern Verwandtschaft, niedergeschlagen werden wird.

In der That, wenn man kohlensauen Kalk, Baryt, Strontian oder kohlensaure Magnesia zur Auflösung eines beliebigen Eisenoxydsalzes fügt, so erfolgt schon in der Kälte Zersetzung und das Oxyd wird so vollständig niedergeschlagen, dass die empfindlichsten Reagentien keine Spur mehr davon anzeigen. Man kann unmittelbare Anwendung von diesem Verfahren machen, um das Eisenoxydul, die Oxyde des Mangans, des Kobalts und des Nickels vom Eisenoxyde zu trennen; es genügt, dazu kohlensauen Kalk, Baryt oder kohlensaure Magnesia*) in die Auflösung zu werfen, um das Eisen augenblicklich niederzuschlagen; die Flüssigkeit enthält nicht eine Spur mehr davon zurück. Diese Methode scheint nichts Neues zu haben, da sie von andern Chemikern bereits angewandt ist; aber ich glaube, man hat noch nicht wahrgenommen, dass die Auflösung, um eine genaue Scheidung zu bewerkstelligen, ganz kalt erhalten werden müsse.***) Wir werden weiterhin sehen, dass dieses Verfahren, wenn man die Wirkung der Wärme damit verbindet, nichts Empfehlenswerthes hat, im Gegentheile vielmehr verwerflich ist.

Ich muss hier bemerken, dass man das kohlensaure Natron und Ammoniak, kochend in die Auflösung geschüttet, angewandt hat, um das Eisenoxyd vom Manganoxydul und vom Ko-

*) *Carbonata . . de „manganese,*“ wie im Originale steht, ist, dem vorhergehenden Satze nach zu urtheilen, ein Druckfehler, und soll ohne Zweifel heissen *„de magnesie.“*

D. Ueb.

**) Dass auch dieses bereits von Herrn von Kobell geschehen ist, wissen die Leser dieser Zeitschrift. (Vgl. Bd. 1. Hft. 2. S. 81.).

D. Ueb.

baltoxyde zu trennen. Herschel hat gezeigt, dass man, wenn die Neutralität sorgfältig beobachtet wird, in dieser Weise eine mathematisch genaue Scheidung bewerkstelligen könne. In der That, setzt man zu einer kochenden Auflösung, die z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Manganoxydul enthält, einige Tropfen kohlensauren Ammoniaks, so entsteht ein Niederschlag, der ausser dem Eisenoxye noch kohlensaures Kobaltoxyd und kohlensaures Manganoxydul enthält. Wenn man sie aber anhaltend kochen lässt, so verändert der Niederschlag seine Natur, die kohlensauren Metalloxyde bemächtigen sich der Säure des unverändert gebliebenen Eisensalzes und, während jene sich wieder auflösen, fällt gleichzeitig eine entsprechende Menge Eisenoxyd nieder. Die Zersetzung der anfänglich gebildeten kohlensauren Metalloxyde verursacht ein sichtbares Freiwerden von Kohlensäure, und setzt man so lange kohlensaures Natron oder Ammoniak hinzu, als dieses Freiwerden sich wahrnehmen lässt, indem man gleichzeitig Sorge trägt, mittelst Lackmuspapiers der Neutralität der Lösung sich zu versichern: so kann man das Eisenoxyd vollständig trennen. Die Anwendung der kohlensauren alkalischen Erden gewährt aber den grossen Vortheil, dass ein Ueberschuss nicht schadet, während die andere Methode die grösste Aufmerksamkeit erfordert; dieser Vortheil verschafft der Anwendung dieser Carbonate einen grossen Vorzug.

Nun aber entsteht die Frage: welches kohlensaure Salz der alkalischen Erden verdient in der Analyse als Fällungsmittel den Vorzug? Die kohlensauren Salze des Kalks, der Magnesia, des Baryts und des Strontians leisten gleich gute Dienste. Ihre Wirkung ist dieselbe; aber offenbar enthält die Lösung, aus welcher das Metalloxyd gefällt worden, eine entsprechende Menge derjenigen Base, deren man sich zum Füllen bedient hatte; und da es wenigstens eben so schwierig ist, den Kalk und die Magnesia von den Oxyden des Nickels und Kobalts und von dem Manganoxydul zu scheiden, als diese letzteren frei von Eisen zu erhalten; so würde die Anwendung des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia die Analyse nur verwickeln, anstatt zu vereinfachen, und man würde die Methode mit dem kohlensauren Natron und Ammoniak vorzuziehen haben.

Die Anwendung des kohlensauren Baryts und Strontians bietet hingegen viel Bequemlichkeit für die Analyse dar, und

nicht die geringste Schwierigkeit. Hat man ein Mineral aufgelöst, um es zu analysiren, und das Eisen, mittelst Salpetersäure oder Chlornatrons, vollständig oxydirt, so schlägt sich das Oxyd, nach einem Zusatze von kohlensaurem Baryt, in der Kälte völlig nieder. Die Auflösung enthält nun neben den anderen Metalloxyden eine dem präcipitirten Eisenoxyd entsprechende Barytmenge; nichts ist leichter als die Scheidung dieser letztern; es reicht hin, verdünnte Schwefelsäure zur Flüssigkeit hinzuzusetzen und den dadurch gebildeten schwefelsauren Baryt nachher durch Filtriren zu trennen; die übrigen Metalloxyde lassen sich dann leicht vermittelt der gewöhnlichen Reagentien scheiden.

Das durch kohlensauren Baryt als basisches Salz gefüllte Eisenoxyd ist gemengt mit dem Ueberschusse des hinzugefügten Carbonats; indem man den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bleibt der Baryt zurück und das vollständig aufgelöste Eisen kann nun durch Ammoniak gefällt werden.

Dieses Verfahren lässt nichts zu wünschen übrig, wenn das Eisenoxyd von den Oxyden des Kobalts, des Mangans und Nickels zu scheiden ist. Ich habe es auch angewandt, um das Ceroyd frei von Eisen zu erhalten. Der angewandte Cerit bot mir eine Erscheinung dar, die bis jetzt unbemerkt geblieben ist. Salzsäure bewirkte, auf das sehr fein gepulverte Mineral gegossen, starke Entwicklung eines Gases, das ich als Wasserstoffgas, demjenigen ganz ähnlich, welches man mittelst Eisen und Zink bereitet, erkannt habe. Das aufgefangene Gas bot alle Erscheinungen dar, die den Wasserstoff charakterisiren; mit atmosphärischer Luft gemengt bildete es Knallluft u. s. w. Ich pulverte nun eine kleine Portion Cerit in einem Achatmörser recht fein, und erhielt nach dem Schlämmen desselben einen Rückstand von metallischem Eisen, einem Körper, der bis jetzt in diesem Zustande noch nicht in jenem Minerale wahrgenommen worden war. Um mich von dieser Thatsache völlig zu überzeugen, erwärmte ich den durch Schlämmen erhaltenen Rückstand mit Essigsäure, und erhielt hierauf durch Ammoniak einen Niederschlag, der mir das Vorhandensein des Eisens im metallischen Zustande bewies. Der recht fein gepulverte Cerit wurde mit Salzsäure behandelt und die Auflösung

mit Vorsicht bis zur Trockne verdampft, um die Kieselerde zu scheiden. Ich erhitzte den Rückstand mit schwach angesäuertem Wasser; die Flüssigkeit liess ich mit ein wenig Salpetersäure kochen, um das Eisen vollständig zu oxydiren und setzte kalt kohlensauren Baryt hinzu. Das Eisenoxyd wurde vollständig niedergeschlagen, und nach Scheidung des Baryts durch Schwefelsäure erhielt ich mittelst kohlensauren Kalis einen schön weissen Niederschlag von kohlensaurem Ceroxydul.

Besonders ist die Anwendung des kohlensauren Baryts äusserst bequem und fördernd bei der qualitativen Analyse von aus *Eisen*, *Thonerde*, *Magnesia* oder *Mangan* bestehenden Mineralien. Man löst in Salzsäure und setzt, nachdem man hierauf die Lösung ein wenig mit Salpetersäure hat kochen lassen, kohlensauren Baryt im Ueberschusse kalt hinzu, wodurch blos das *Eisen* gefällt wird. Dann fügt man Salmiaklösung und nachher Ammoniak zur filtrirten Flüssigkeit; hiedurch wird die *Thonerde* niedergeschlagen. Leicht ist nunmehr das *Mangan* oder die *Magnesia* aufzufinden; *erstens*, indem man mit Chlornatron erhitzt, wodurch *Mangan-Hyperoxydhydrat* sich bildet, das in Form eines schwarzbraunen Pulvers sich niederschlägt; die *Magnesia* vermittelt phosphorsauren Ammoniaks. Es giebt keine raschere und sicherere Methode zur Auffindung und Scheidung dieser Oxyde in der ganzen analytischen Chemie.

Das *Wismuthoxyd* verhält sich in seinen Auflösungen ganz ähnlich wie das Eisenoxyd. Bekanntlich ist dessen Anwesenheit leicht zu erkennen, aber die Scheidung vom Kupfer und vom Blei, welche gleichfalls gefällt werden vom Schwefelwasserstoff, bietet einige Schwierigkeiten dar. Eine Lösung, die blos *Wismuth* und *Kupfer* enthält, wird durch kohlensauren Baryt in der Kälte gänzlich zerlegt und das *Wismuthoxyd* vollkommen frei von Kupfer daraus niedergeschlagen. Auf dieselbe Art lässt sich *Wismuth* vom Blei, vom Mangan und vom Nickel trennen. Zwar kann, was die beiden letztern Metalle anbelangt, das Nämliche wohl auch durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden, jedoch minder leicht; denn das Schwefelmetall (Schwefelwismuth) muss erst in Salpetersäure wieder gelöst und von Neuem gefällt werden, während bei Anwendung

432 Demarcay Anwendung unlöslicher Salze

des kohlensauren Baryts nichts weiter nöthig ist, als das Wismuthoxyd in Schwefelsäure zu lösen *).

Das *Antimonoxyd* und das *Zinnoxid* können aus ihren Auflösungen in Salzsäure vollständig durch kohlensauren Baryt niedergeschlagen werden; sie verhalten sich in dieser Beziehung genau wie das Eisen und das Wismuthoxyd. Diese Scheidungsmethode gewährt grosse Bequemlichkeit bei vielen Analysen, die sich im praktischen Leben häufig darbieten. Ich will deren nur zwei näher bezeichnen. Man nimmt gewöhnliches Zinn zur Verfertigung vieler Gefässe für den häuslichen Gebrauch; von Wichtigkeit ist es, die Quantität des Bleies, Kupfers und Antimons zu bestimmen, die in der dazu verwandten Legirung vorhanden sind. Ersteres wird betrügerischer Weise, das zweite, das Kupfer, um der Zusammensetzung eine grössere Härte zu geben, hinzugesetzt. Wird diese Legirung in Salzsäure gelöst und lässt man durch die Auflösung Chlorgas lange genug hindurchstreichen, um alles Zinnoxidul in Oxyd umzuwandeln, so reicht es schon hin, in der Kälte kohlensauren Baryt hinzuzusetzen, um vollständig das Zinn- und das Antimonoxyd zu fällen, während Kupfer und Blei aufgelöst bleiben. In gleicher Weise lässt sich die Quantität des Bleis im künstlichen Schwefelantimon auffinden.

Wir kennen aber nur ein Mittel, *Zinn* vom *Antimon* zu scheiden; dieses ist von Herrn Gay-Lussac angegeben worden und besteht in der Reduction des Antimonoxyds durch metallisches Zinn. In dem Falle, wo man die Quantität des Zinnoxides direct bestimmen will, was nach Gay-Lussac's Methode unmöglich ist, kann kohlensaurer Baryt angewandt werden. In der That wird das Oxydul des Zinns durch dieses Salz nicht gefällt wie das Oxyd. Wenn man daher Antimonoxyd vom Zinnoxidul aus einer Lösung beider Körper in Salzsäure scheiden will, so reicht es hin, kohlensauren Baryt hinzuzusetzen, welcher alles Antimon, ohne das Zinnoxidulsalz zu zersetzen, niederschlägt. Es leuchtet ein, dass man unter diesen Umständen so viel als möglich den Zutritt der Luft vermeiden muss, denn sonst geht das Zinnoxidul in Oxyd über und wird ebenfalls niedergeschlagen.

*) Viele Kobalterze enthalten Wismuth. Diese Methode ist vortreflich zu deren Analysen.
D. Verf.

Das *Chromoxyd* ist in seiner Zusammensetzung und in allen seinen Verbindungen dem *Eisenoxyde* so sehr ähnlich, dass *a priori* sich schliessen lässt, es werde sich gegen den kohlensauren Baryt eben so verhalten, wie jenes. In der That wird eine Auflösung des Chromoxyds in Salzsäure schon in der Kälte durch kohlensauren Baryt gänzlich zersetzt, indem dieser das Oxyd vollständig niederschlägt. Durch dieses Verfahren kann man das Chromoxyd leicht von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Mangans und von allen denen trennen, die ich weiter oben bei Gelegenheit des Eisenoxyds angeführt habe; sehr wichtig wird es, wenn die Auflösung Eisen und Chrom zugleich enthält. Man weiss, dass, wenn jenes Mineral, welches diese beiden Metalle enthält, mit Salpeter geschmolzen wird, das Chromoxyd in Chromsäure übergeht und sich mit dem Kali verbindet, welches ein leicht auflösliches Salz darstellt, während das Eisenoxyd zurückbleibt. Indess hat man grosse Schwierigkeiten zu überwinden, um diese beiden Metalle, wenn sie gleichzeitig in einer Säure gelöst sind, von einander zu scheiden; die kaustischen Alkalien lösen zwar das Chromoxyd sehr leicht auf, aber das Eisenoxyd hält immer eine gewisse Menge von Chrom zurück, so dass dieses Verfahren zu keinem scharfen Resultate führen kann. In diesem Falle sättigt man die Auflösung jener beiden Metalle mit Schwefelwasserstoff, und setzt nun kohlensauren Baryt, oder besser noch kaustische Magnesia, hinzu; das Chromoxyd wird dadurch vollständig gefällt und das Eisen bleibt als Oxydul aufgelöst. Der in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelwasserstoff verbindet das Oxydul, sich in Oxyd umzuwandeln und in Folge dessen die Zerlegung dieses Salzes.

Das Oxyd und das Oxydul des *Quecksilbers* werden aus der Auflösung in Salpetersäure eben so gefällt, wie das Wismuthoxyd; man kann dieses Verfahren daher anwenden zur Scheidung dieses Metalls von denen, welche gleich ihm durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Wie bereits erwähnt, hat man die Anwendung der kohlensauren alkalischen Erden zur Scheidung verschiedener Oxyde empfohlen, ohne dass diese Idee verdiente Aufmerksamkeit auf sich gezogen hätte; indess liegt der Grund, warum diese Methode so wenig Beifall gefunden hat, darin, dass man nicht

434 Demarcay Anwendung unlöslicher Salze

genug den wichtigsten Umstand dabei beobachtet hat, die Temperatur nämlich, in welcher man die Fällung bewerkstelligen muss.

Ich habe die Art und Weise beobachtet, in welcher eine grosse Anzahl verschiedener Auflösungen sich gegen die unlöslichen kohlensauen alkalischen Erden und Metalloxyde verhalten. Die Beschreibung dieser Versuche kann dazu dienen, diese Fällungsmittel zu classificiren.

Die Wirkung dieser Salze ist verschieden, je nach der Temperatur, bei welcher man arbeitet, und nach der Säure, worin die Körper, Behufs ihrer Scheidung, aufgelöst werden. In der chemischen Analyse kommt hauptsächlich die Untersuchung der Auflösungen salpetersaurer Salze oder Metallchlorüre vor. Wir wollen zuerst die Art, wie diese Carbonate auf die Auflösungen der Chlorüre wirken, ins Auge fassen.

Wir finden, dass die *Chlorüre* des Kobalts, des Nickels, des Mangans, des Zinks und des Kupfers durch die Carbonate des Kalks, Baryts und der Magnesia vollständig zersetzt werden. Diese Metalloxyde werden gefällt, während der Kalk oder der Baryt u. s. w. ihrer Säure sich bemächtigt. Ich muss indess bemerken, dass in diesem Falle Wärme angewandt werden muss, wass beim Eisen und Chrom unnöthig ist. Die ebenerwähnte Zersetzung der Metallchlorüre steht im graden Widerspruche mit den Versuchen von Fuchs, in welchen Mangan, Nickel und Kobalt nicht durch kohlensauen Kalk gefällt worden sind. Dies bewog mich, jene Versuche mit der grössten Sorgfalt zu wiederholen, und stets habe ich gefunden, dass diese Metalle niedergeschlagen wurden, sowohl bei Anwendung von gepulverter gebrannter Kreide, als auch, wenn durch Fällung von Chlorcalciumlösung mittelst kohlensauen Natrons bereiteter kohlensaurer Kalk dazu genommen wurde, er mochte zuvor geglüht worden sein oder nicht. Der phosphorsaure Kalk (gebrannte Knochen) schlägt diese Oxyde gleichfalls nieder aus ihren Lösungen, jedoch als Phosphate. Die Chlorüre des Zinks und des Kupfers sind die, welche zuerst und mit der grössten Leichtigkeit gefällt werden. Es schien mir anfangs möglich, dass diese Wirkung bei jenen Metallen in einer Temperatur Statt finde, in der Kobalt und Nickel vielleicht aufgelöst blieben. Ich bediente mich eines Wasserbades, um mit Leichtigkeit die

Temperatur vermindern oder steigern zu können; der Versuch bewies mir, dass in einer Temperatur über 60° Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Kupfer durch den kohlensauren Kalk niedergeschlagen werden. Ich muss jedoch bemerken, dass die zur vollständigen Abscheidung erforderliche Zeit verschieden ist, dass zuerst aber das Kupfer und Zink, hernach das Kobalt und Nickel, und zuletzt erst das Mangan gefällt werden.

In gleicher Weise werden die Lösungen dieser Metallsalze durch die Carbonate des Strontians, des Baryts und der Magnesia zersetzt. Die nämliche Wirkung findet Statt, wenn die Oxyde in Salpetersäure gelöst sind; sie werden vollständig niedergeschlagen. Die kohlensauren alkalischen Erden können aber nicht zur Scheidung der Oxyde des Kobalts, des Nickels, des Zinks und des Mangans von einander angewendet werden; ich habe zu diesem Behuf einige Versuche angestellt, die ich kurz beschreiben will.

Die Oxyde des Kobalts, des Nickels und des Zinks sind löslich im kaustischen und im kohlensauren Ammoniak, während das Manganoxydul und das Bleioxyd dieses nicht sind. Hieraus könnte man schliessen, dass die erstern auch in Salmiak auflöslich wären; hinsichtlich des Manganoxyduls und des Bleioxids musste man aber zu Versuchen seine Zuflucht nehmen. Die Metalloxyde, sowohl die völlig trocknen, als die eben erst gefällten, lösen sich vollständig in einer kochenden Salmiaklösung auf; und da diese Eigenschaft allen elektro-positiven Oxyden ohne Ausnahme zuzukommen scheint, so besitzen die kohlensauren und phosphorsauren Salze des Kalks, Baryts, Strontians, Zinks u. s. w. die Fähigkeit, sich im Chlorammonium aufzulösen, indem sie das Ammoniak austreiben.

Ich habe vermittelst anderer Oxyde das Kobalt vom Nickel und vom Mangan zu scheiden gesucht; allein das Resultat hat meinen Erwartungen nicht entsprochen. Setzt man z. B. rothes Quecksilberoxyd zu Kobalt, Nickel- oder Zinkchlorür, so werden diese Salze vollständig zerlegt; die Oxyde schlagen sich ohne Zweifel als basische Salze nieder und das Oxyd nimmt eine rothbraune Farbe an, derjenigen ähnlich, welche man durch einen unzureichenden Zusatz von Kalkwasser oder von einem Alkali zu einer Sublimatlösung erhält. Eine Lösung des Kobalt-, Nickel- oder Zinkoxyds in Salpetersäure erleidet nicht

436 Demarcay Anwendung unloslicher Salze

die geringste Veränderung, wenn man sie mit Quecksilberoxyd kochen lässt; die Oxyde werden nicht gefällt und es bildet sich kein basisches Salz. Man weiss aber auch, wie gering die Verwandtschaft des Quecksilberoxyds zu der Salpetersäure ist, da schon heisses Wasser ihre Verbindung in ein saures Salz und in Quecksilberoxydhydrat zerlegt.

Setzt man Ammoniak, aber nicht im Ueberschusse, zu salpetersaurem Blei, so erhält man einen voluminösen weissen Niederschlag, der nichts Anders ist, als basisch salpetersaures Blei. Erhitzt man dieses Salz mit salpetersaurem Kobalt, Nickel oder Zink, so werden diese letztern zerlegt und die Oxyde werden niedergeschlagen. Das Zinnoxidul bringt mit Hülfe der Wärme die nämliche Wirkung in diesen Lösungen hervor.

Ich habe durch ähnliche Processe das Zink vom Nickel und vom Kobalt zu scheiden gesucht. Diese Versuche haben mich zu folgenden Erfahrungen geführt:

Man kennt bis jetzt nur eine einzige sichere und genaue Methode, das Zinkoxyd vom Kobalt – und vom Nickeloxyde zu trennen. Sie besteht darin, dass man über das Gemenge dieser Oxyde, die man gleichzeitig bis zum Rothglühen erhitzt, einen Strom von Salzsäuregas hinwegleitet. Es bilden sich Nickel – und Zinkchlorür; dieses letztere sublimirt in der Rothglühhitze und kann daher vom Nickel, welches völlig feuerbeständig ist, geschieden werden. Man kann die Quantität des in dem Gemenge enthaltenen Zinks berechnen, indem man das Nickelchlorür wägt. Dieses Verfahren ist sehr genau, aber die Schwierigkeit, es mit Genauigkeit anzustellen, macht ein einfacheres wünschenswerth.

Wenn man zu einer Lösung des Zinks – oder Nickeloxyds kaustisches Kali setzt, so werden beide gefällt; aber ein Ueberschuss von Kali löst den grössten Theil des Zinks, vorzüglich beim Erhitzen, wieder auf. Ein Theil bleibt jedoch immer dem Nickel beigemengt, darum ist diese Methode, welche sich auf dem ersten Blick durch ihre Einfachheit empfiehlt, schon längst von den Chemikern aus der quantitativen Analyse als eine ungenaue verbannt worden.

Fällt man eine Lösung dieser beiden Oxyde, des Zinks und des Nickels, mittelst kohlensauren Natrons und erhitzt man sie dann mit im Ueberschusse hinzugesetztem Chlornatron, (chlo-

rite de soude) so verändert der Niederschlag seine Natur; er wird schwarz und flockig und das Nickeloxyd wandelt sich in Hyperoxyd um. Es stand zu hoffen, diese Veränderung werde die ausgezeichnete Verwandtschaft des Nickels zum Zinke vernichten. Ich liess den Niederschlag daher mit Kali kochen, welches, ohne das Nickelhyperoxyd zu verändern, alles Zinkoxyd auflösen konnte; aber das Hyperoxyd hielt immer noch eine gewisse Menge von diesem letzteren zurück, wovon ich mich mittelst Salzsäuregases überzeugte. Diese Menge war zwar sehr gering, aber dennoch beträchtlich genug, um dieses Scheidungsmittel als ein ungenaues verwerflich zu machen. Ich glaubte anfangs, ein Theil des Nickeloxydes möge sich vielleicht nicht in Hyperoxyd umgewandelt haben; als ich diese beiden Metalle aber mittelst Schwefelkaliums in Schwefelmetalle umwandelte und diese mit Chlornatron und mit kaustischem Kali kochen liess, erhielt ich ebenfalls einen zinkhaltigen Niederschlag von Nickelhyperoxyd. Ein beachtungswerther Umstand ist die Leichtigkeit, womit sich dieses Hyperoxyd in einer sauren oder neutralen Lösung zersetzt, während dieses in einer stark alkalischen Flüssigkeit, selbst bei der Temperatur des siedenden Wassers, nicht geschieht.

Dieselben Versuche stellte ich mit Zink und Kobalt an, jederzeit aber mit eben so wenig Erfolg. Chlornatron wandelte das Kobaltoxyd anfangs in Hyperoxyd, späterhin aber in Kobaltsäure um, welche die Auflösung grün färbte. Diese zersetzte sich selbst nach und nach in Oxygen und in Hyperoxyd, wenn man die Auflösung verdampfte.

Ich nahm salpetersaures Zink und salpetersaures Nickel und verdampfte beide in einer Platinschale über einer Weingeistlampe bis zur Trockne, liess hernach schwach rothglühen, und erhielt nun einen aus basisch salpetersaurem Zink und Nickelhyperoxyd, bestehenden Rückstand, den ich in mit 10 Theilen Wasser verdünnter Essigsäure erhitze, aber ohne es kochen zu lassen, um das Zink aufzulösen. Ich filtrirte das Nickelhyperoxyd ab und analysirte es nach dem Auswaschen und Trocknen mittelst Salzsäuregas; ich erhielt Zinkchlorür.

Einen andern Theil dieses Gemenges von basisch salpetersaurem Zink, und Nickelhyperoxyd erhitze ich mit kaustischem Kali so stark, dass dieses letztere zum Schmelzen kam;

438 Demarcay Anwend. unlös. Salze als Scheidungsm.

nach Lösung des Rückstandes in kochendem Wasser, filtrirte ich. Das Hyperoxyd hatte Zink zurückgehalten. Ich wiederholte den Versuch, indem ich das Nickelhyperoxyd kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelte, um das zurückgebliebene Zink aufzulösen; dieser Versuch gelang noch weniger, als die vorhergehenden.

Ich suchte die Sublimation des Zinkchlorürs durch Vermischung und Erhitzung mit Salmiak zu erleichtern. In dieser Absicht verdampfte ich eine Auflösung von Zinkchlorür, Nickelchlorür und Salmiak in einer sehr weiten Platinschale und erhitzte bis zum Rothglühen. Die Sublimation ging mit Schnelligkeit von Statten, war aber nicht vollständig, wovon ich mich überzeugen konnte, wenn ich einen Strom von Salzsäuregas über das Nickelchlorür hinwegstreichen liess.
