

Weise stattfindet, einleitet oder so beschleunigt, daß schließlich Explosionstemperatur erreicht wird. Daß es aber eine Reihe von Tagen dauerte, bis eine solche Reaktion zu beobachten war, daß sie sich bei Kleinversuchen überhaupt nicht beobachten ließ, das gehört zu den Rätseln, die uns derartige Ereignisse so oft aufgeben, und deren Lösung der Zukunft vorbehalten bleiben muß.

Jedenfalls war es angebracht, daß nach solchen Erfahrungen auch Rhina seine Abscheidung des Stickstoffdioxyds auf dem Abkühlungswege nicht beibehielt. Die Kühler wurden abgeschaltet, und das durch Luftverbrennung entstehende dioxydhaltige Gas wird jetzt direkt in die Salpetersäuretürme geleitet. Natürlich gehen damit eine Menge Vorteile verloren, die mit der Isolierung des Dioxyds und der Oxydation der reinen Substanz zu Salpetersäure verbunden waren. Aber die Sorge um die Sicherheit der Anlagen und der darin beschäftigten Personen mußte vorgehen.

So ist ein bemerkenswerter chemischer Prozeß, ein Verfahren, das auf das feinste ausgearbeitet und mit allen Hilfsmitteln der modernen Maschinentechnik in die Praxis übersetzt war, nach jahrelangem Kampfe zum Erfolgen gekommen, weil es nicht gelang, eine chemisch harmlose Flüssigkeit zu finden, die bei -70° als Kälteträger dienen konnte. Zu Nutz und Frommen der Fachgenossen, die sich vielleicht mit ähnlichen Aufgaben tragen, habe ich die Mißerfolge geschildert, die der Lohn gewesen sind für die dauernde Arbeit derjenigen, die sich in den Dienst dieser Sache gestellt haben. Der Achtung, die man vor dieser Arbeit haben muß, tun sie keinen Eintrag. [A. 39.]

Über die Bestimmung geringer Zinkmengen im technischen Nickel.

Von Ing. Dr. K. BREISCH und Ing. Dr. K. CHALUPNY.

Mitteilungen aus der metallurgischen Versuchsanstalt der Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp, A.-G., Berndorf, N.-Ö.

(Eingeg. 15.2. 1922.)

Die zur Trennung des Zinks vom Nickel am häufigsten verwendeten Methoden beruhen auf der Fällung des Zinksulfides in schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Wir haben nun zwecks Bestimmung geringer Mengen Zinks neben viel Nickel fast sämtliche Verfahren durchprobiert und konnten feststellen, daß nur durch mehrmals wiederholte Fällung reines Zinksulfid erhalten werden konnte, da bei nur einmaliger Fällung desselben erhebliche Mengen Schwefelnickel mitfallen und man bei vollständiger Abscheidung des Zinks stets ein völlig geschwärztes Sulfid erhält. Unsere diesbezüglichen Versuche beschäftigten sich hauptsächlich mit der Fällung aus ameisensaurer Lösung, in welcher die Trennung am weitestgehenden durchzuführen ist. Wir erhielten jedoch auch hier schon bei einem Verhältnis $Zn : Ni = 1 : 5$ völlig geschwärztes Zinksulfid. Interessant ist auch die Beobachtung, daß bei der von Hampe¹⁾, v. Berg²⁾, Funk³⁾ usw. angegebenen Ameisensäurekonzentration (auf 100 ccm Flüssigkeit 3–4 ccm Ameisensäure, Dichte 1.2) das Zink bei Abwesenheit von Nickel durch Schwefelwasserstoff völlig ausfällbar ist, dagegen bei Gegenwart großer Nickelmengen (Zink : Nickel = 1 : 100) kein Zinksulfid fällt. Erst auf Zusatz einer gewissen Menge Ammoniumnitrat (etwa 2 g) beginnt das Zinksulfid rasch auszufallen, bleibt auch bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff weiß, doch ist die Fällung nicht vollständig. Gibt man nun noch mehr Ammoniumnitrat zu, so bekommt man Sulfidfällungen, welche rasch grau, bei längerem Stehen vollständig schwarz werden. Dieselbe Wirkung, die das Nickelchlorid auslöst, erreichten wir auch durch Zusatz der äquivalenten Menge Natriumchlorid, jedoch nicht im selben Maße. Ist nun die Aussicht, geringe Zinkmengen von viel Nickel auf diese Weise zu trennen, durch das Verhalten des Salzmischung nicht sehr groß, so kommt bei der Untersuchung technischen Nickels noch dazu, daß man durch die Neutralisation der überschüssigen, zur Lösung verwendeten Säure Alkali- oder Ammonsalze in unbekannter Menge in Lösung hat, was dann eine Dosierung des nötigen Ammoniumnitratzusatzes völlig unmöglich macht. Aus diesen Gründen suchten wir nach einer Methode, welche gestattet, das Zink unabhängig von der Größe der vorhandenen Nickelmenge frei von diesem zur Abscheidung zu bringen. Der Versuch, das Zink aus einer cyankalischen Zink-Nickellösung elektrolytisch abzuscheiden, mißlang, da immer auch ein geringer Teil des Nickels, und zwar anscheinend nach der Abscheidung des Zinks an der Kathode ausfällt, was sich auch durch Zusatz von Alkalihydroxyd nicht vermeiden läßt, gleichgültig, bei welcher Temperatur und Spannung man arbeitet. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß dabei der überwiegende Teil des Nickels an der Anode als höheres Nickeloxyd in Form schwarzer Flocken abgeschieden wird. Auch die von Vortmann⁴⁾ angegebene elektrolytische Trennung in alkalischer Tartratlösung entspricht bei diesem Verhältnis Zink : Nickel nicht mehr, es wird immer Nickel mitgefällt.

Die Beständigkeit des Nickelcyankomplexes in Betracht ziehend, versuchten wir nun das Zink in einer cyankalischen Nickel-Zinklösung auszufällen; in Unkenntnis der bereits von Wöhler⁵⁾ und Klaye u.

¹⁾ Hampe, Ztschr. f. anal. Chem. 24, 588 [1885].

²⁾ v. Berg, Ztschr. f. anal. Chem. 25, 513 [1886].

³⁾ Funk, Ztschr. f. anal. Chem. 46, 93 [1907].

⁴⁾ Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14, 546 [1893].

⁵⁾ Wöhler, Ann. 89, 376.

Deus⁶⁾ ausgeführten Arbeiten kamen wir zum gleichen Resultat, daß nämlich bei Vermeidung eines Cyankaliüberschusses durch Zugabe von Schwefelkali nur das Zink quantitativ abgeschieden werden kann und stets unabhängig von der Menge des vorhandenen Nickels frei von diesem ausfällt. Das Vorhandensein von Ammonsalzen ist unbedingt zu vermeiden, da bei Erwärmen und Kochen eine unangenehme Blausäureentwicklung eintritt, und in der Flüssigkeit dunkle Flocken von Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Cyankali abgeschieden werden, was sich schon bei früheren Arbeiten von uns ergab. Der Verwendung von Schwefelnatrium steht kein Hindernis im Wege, man erhält dieselben Resultate wie bei Anwendung von Schwefelkali. Wir fanden es unzweckmäßig, das abfiltrierte Zinksulfid als solches auszuwählen, da die Resultate durch den hohen Alkaligehalt der Lösung jedenfalls beeinflußt werden. Am einfachsten ist es, den völlig nickel-frei gewaschenen Niederschlag mit heißer verdünnter Schwefelsäure direkt in ein Becherglas zu lösen und aus ammoniakalischer Lösung das Zink schnellelektrolytisch auf verkupferter Platindrahtnetzelektrode abzuscheiden. Wir machten dabei auch die bemerkenswerte Erfahrung, daß selbst Spuren von Wasserstoffperoxyd, welche wir zur Oxydation des in der Flüssigkeit verbliebenen Schwefelwasserstoffs und Schwefel verwendeten, für die Zinkelektrolyse außerordentlich nachteilig sind, da selbst nach mehrstündiger Elektrolyse immer noch beträchtliche Mengen Zink nicht zur Abscheidung gelangen; der eigentliche Grund dieser Störung ist uns unbekannt geblieben. Zu erwähnen wäre noch, daß starkes Röhren die Abscheidung sehr verzögert, und man daher am besten den Rührer nicht mehr als 180–200 Touren pro Minute machen läßt. Das Waschen des Zinkniederschlages durch Abspritzen ist nicht angängig, da dabei sicher ein nicht unbeträchtlicher Teil abgespült wird; am zweckmäßigsten hebt man die Elektrode aus dem Bad, stellt ein Becherglas mit destilliertem Wasser unter, taucht wieder ein, läßt kurze Zeit unter Stromschluß den Rührer laufen und wiederholt diesen Vorgang zwei- bis dreimal, worauf man nach Eintauchen in Alkohol kurze Zeit bei 80 Grad trocknet.

Diese Methode ergibt auch bei sehr geringem Zinkgehalt des untersuchten technischen Nickels vollständig zuverlässige Werte und ist rasch und einfach durchzuführen, da eine separate Abscheidung des im Nickelmetall enthaltenen Silicium, Eisen, Mangan entfällt.

Zur Durchführung der Zinkbestimmung im technischen Nickel empfehlen wir folgendermaßen vorzugehen:

5–10 g Probe werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 750 ccm Inhalt vorsichtig in konzentrierter Salpetersäure gelöst, dann mit Kaliumhydroxyd neutralisiert. Hierauf versetzt man unter kräftigem Umschwenken (um Klumpenbildung von Nickelcyanid zu vermeiden) mit einer frisch bereiteten, ziemlich konzentrierten Cyankaliumlösung, bis der Hauptteil des ausgefallenen Nickelcyanids als Doppelsatz in Lösung gegangen ist, setzt nun die Auflösung des Restes durch vorsichtige Zugabe einer verdünnten Cyankalilösung fort, möglichst unter Vermeidung eines Überschusses. Man erkennt das Vorhandensein einer ausreichenden Cyankaliummenge am besten daran, daß die Flüssigkeit eine goldgelbe, gegenüber der früheren weit intensivere Färbung zeigt. Nach Verdünnung auf etwa 250–300 ccm läßt man solange am Sandbad stehen, bis die letzten grünen Klümpchen von Nickelcyanid in Lösung gegangen sind, und filtriert dann von dem hauptsächlich aus Eisenhydroxyd und Kieselsäure bestehenden Niederschlag ab. Das Filtrat wird auf etwa 500–700 ccm verdünnt, mit 20–30 ccm zweifach normaler Schwefelnatriumlösung versetzt und dann 20–30 Minuten gekocht, wobei wegen Gefahr von Siedeverzügen einige Vorsicht am Platze ist. Man läßt dann solange am Sandbad stehen, bis sich der Zinksulfidniederschlag vollständig abgesetzt hat. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit etwas Ammoniumnitrat- und wenig schwefelnatriumhaltigem Wasser aus, löst mit verdünnter heißer Schwefelsäure in ein Becherglas, vertreibt durch kurzes Kochen den Schwefelwasserstoff, neutralisiert genau mit Ammoniak, fügt noch 25 ccm konzentriertes Ammoniak und 10 ccm Chlorammoniaklösung (1 : 10) zu und scheidet das Zink auf einer verkupferter Platindrahtnetzelektrode mit einer Stromstärke von zwei Ampera ab. Röhren, Waschen und Trocknen wie bereits erwähnt.

[A. 42.]

Neue Bücher.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von M. Le Blanc. 9. und 10. neu bearbeitete Auflage, VIII u. 370 S. mit 32 Abbildungen. Leipzig 1922. Verlag von Oscar Leiner. Preis geheftet M 44.

Die Elektrochemie ist auffallend arm an guten und dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechenden Lehrbüchern. Um so erfreulicher ist die rasche Aufeinanderfolge der Auflagen des bewährten Le Blancschen Buches, denn sie ermöglicht dem Verfasser, die Darstellung auf dem Laufenden zu halten und legt zugleich Zeugnis ab von dem stetigen Interesse der Chemiebeflissensten an diesem für die Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Sondergebiet der physikalischen Chemie. Die eben erschienenen Doppelaufgabe ist kein Neudruck mit Anhang, vielmehr sind die Forschungsergebnisse der letzten Jahre in den Text verarbeitet. Trotzdem ist es gelungen, den Preis für heutige Verhältnisse niedrig zu halten. A. Sieverts. [BB. 248.]

⁶⁾ Klaye u. Deus, Ztschr. f. anal. Chem. 10, 197 [1871].