

Trennung von Kobalt und Nickel durch Salzsäure



Von der
Königl. Technischen Hochschule
zu Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation
vorgelegt von
Dipl.-Ing. **Josef Renner**

Referent: Prof. Dr. OTTO RUFF
Korreferent: Prof. Dr. ALFRED WOHL

Tag der Promotion: ~~19. Juli 1913~~
21. Juli 1913



ZÜRICH □ 1913
Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

II 38393



B-ka GPG
D/G-242/57

Inhalts-Übersicht.

Dem Andenken meines Vaters gewidmet.

Inhalts-Uebersicht.

	Seite
Einleitung	7
1. Bisher gebräuchliche Verfahren	7
2. Verfahren von Pinerua	10
A. Verhalten von Kobaltchlorid und Nickelchlorid gegen Aether-Salzsäure und Chloroform-Salzsäure	12
I. Vorversuche	12
II. Versuche zur Scheidung von Kobalt und Nickel durch Extraktion des Chloridgemisches	15
1. Beschreibung des Extraktionsapparates	16
2. Vorversuche mit den Einzelsalzen in Aether	16
3. Vorversuche mit den Einzelsalzen in Chloroform	17
4. Trennungsversuche	
a. der eingedampften Salze	17
b. der mit organischen Füllkörpern gemeinsam ingedampften Salze	18
c. der auf Papier eingetrockneten Salze	19
d. der gefällten Salze	19
5. Resultate der Extraktionsversuche	20
B. Trennung von Kobalt und Nickel durch Fällung der Nitrat- lösungen in Aceton mittelst Salzsäure	21
I. Trocknung des Acetons	21
II. Verhalten der Chloride gegen trockenes Aceton und Aceton-Salzsäure	22
1. Verwendung eingedampfter Chloride	22
2. Prüfung der verwendeten Nitrate auf Reinheit	23
3. Eindampfen und Trocknen der Nitratlösungen	24
4. Fällung des Nickels	25
5. Analyse des ausgefällten Nickelsalzes	25
6. Verhalten des gefällten Nickels gegen Aceton und Aceton-Salzsäure	26
7. Einfluss des Wassergehalts auf die Fällung	26
8. Einfluss von freier Salpetersäure auf die Fällung	27

	Seite
III. Fällung und Auswaschen aus der Acetonlösung . . .	28
1. Filtrieren durch ein gewöhnliches Filter . . .	28
2. Auswaschversuche im Soxhlet-Apparat . . .	28
3. Verwendung von Aceton-Aethergemisch . . .	29
4. Handauswaschapparat	30
5. Analysen	33
IV. Praktische Ausführung der Trennung von Kobalt und	
Nickel	34
1. Nickelbestimmung	37
2. Kobaltbestimmung	37
3. Bestimmung von Kobalt und Nickel im Lauf der	
Analyse	38
C. Regenerierung von Aceton und Phosphorsäure . . .	38
D. Zusammenfassung der Hauptresultate	39

Einleitung.

Es gibt wohl kein Gebiet der analytischen Chemie, das in so reichem Masse bearbeitet worden ist, wie die quantitative Trennung von Kobalt und Nickel.

Als Methoden der Trennung, die annehmbare quantitative Resultate liefern, sind zu bezeichnen: die Nitrittrennung von N. W. Fischer¹⁾, die Nitroso- β -Naphthol-fällung von Ilinski und v. Knorre²⁾, das Liebig-Wöhlersche Cyanidverfahren³⁾, die Bestimmung des Nickels als Nickeldicyandiamidin, nach der von W. Heilborn⁴⁾ modifizierten Grossmannschen Methode, und schliesslich die von Rosenheim und Huldchinsky⁵⁾ vorgeschlagene Trennung, die auf dem verschiedenen Verhalten der Doppelrhodanide des zweiwertigen Kobalts und Nickels beruht.

Trotz der grossen Anzahl der vorgeschlagenen Methoden, sind es doch nur wenige, die Eingang in die Praxis gefunden haben.

1. Am häufigsten dürfte das Verfahren von N. W. Fischer ausgeführt werden. Das Kobalt wird als Kobaltkaliumnitrit in essigsaurer Lösung ausgefällt. In der ursprünglichen Angabe Fischers sind keine Beleg-

1) Fischer, Pogg. Annal. 72 (1847) 477.

2) Ilinski und v. Knorre, Ber. 18, 699.

3) Liebig, Annal. der Chem. und Pharm. 65, 244; 67, 128.

4) Heilborn, Inaugural-Dissertation, Münster i. W., 1909.

5) Rosenheim und Huldchinsky, Ber. 34, 2050.

analysen enthalten; wir finden solche in einer kritischen Arbeit von Gauhe⁶⁾. Er analysiert Gemische, die abwechselnd einen Ueberschuss von Kobalt und von Nickel enthalten. Der Kobaltniederschlag ist meistens nickelhaltig, bei einem zehnfachen Ueberschuss an Kobalt bis fünf Prozent der verwendeten Nickelmenge. — Die Methode ist sehr zeitraubend; man muss zur quantitativen Fällung des Kobalt bis zu achtundvierzig Stunden stehen lassen. Der feinkörnige Kobaltniederschlag lässt sich nur schwer filtrieren und auswaschen, wobei er rasch die Poren des Filters zusetzt. Die Bestimmung des Nickels ist umständlich; es muss mehrfach ausgefällt, filtriert und wieder gelöst werden, der grossen Menge der Alkalisalze wegen, die sich aus dem ersten Niederschlag nicht vollständig auswaschen lassen. Man zieht es deshalb in der Regel vor, das Nickel aus der Differenz zu bestimmen. — Die Methode eignet sich fast nur für Kobaltbestimmungen.

Nächst der eben besprochenen ist die von Ilinski und v. Knorre⁷⁾ vorgeschlagene Trennung wohl die bekannteste. In salzsaurer Lösung wird das Komplex Kobaltinitroso- β -naphtol als roter, flockiger Niederschlag ausgefällt, das Nickelsalz bleibt in Lösung.

Die vom Verfasser angeführten zwei Beleganalysen enthalten wenig Kobalt neben viel Nickel. Die Kobaltwerte fallen in der Regel zu nieder aus, wie auch die Arbeiten von Fischer⁸⁾ und von Krauss⁹⁾ zeigen. Für Nickel sind keine Werte angegeben; es wird meistens aus der Differenz bestimmt.

⁶⁾ Gauhe, Ztschr. f. analyt. Chem. 5 (1866) 73.

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ Fischer, Dissertation, Berlin 1888.

⁹⁾ Krauss, Dissertation, Erlangen 1889.

Nicht allein die Ungenauigkeiten sind es, die verhindert haben, dass die Methode von der Praxis allgemeiner übernommen wurde. Die Trennung selbst ist sehr unangenehm und nur schwer durchführbar. Sobald man die vom Verfasser eingehaltene Grenze der Kobaltmenge überschreitet, sind die Niederschläge ausserordentlich voluminös und lassen sich nur schwer auswaschen. Die grösste Schwierigkeit bringt aber das Veraschen des Kobaltniederschlags. Um ein Verpuffen zu verhindern und die letzten Spuren Kohle aus dem Glührückstand zu entfernen, sind verschiedene Wege angegeben worden. Beim Veraschen bildet sich eine widerstandfähige Koksmasse, die nach Krauss¹⁰⁾ nur durch Glühen im Sauerstoffstrom vollständig entfernt werden kann.

Eines der ältesten Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel ist das von Liebig¹¹⁾ vorgeschlagene, das dieser später selbst modifiziert hat, und das von Wöhler weiter ausgearbeitet wurde. Es beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Doppelcyanide. Auf Zusatz von Quecksilberoxyd zu den gemischten cyankalischen Lösungen von Kobalti- und Nickelosalz fällt alles Nickel aus, während Kobalt in Lösung bleibt. Analysen nach dieser Methode finden wir in der Arbeit von Gauhe¹²⁾, ferner in der Dissertation von Krauss¹³⁾. Die Resultate sind befriedigend, wenn auch die Kobaltwerte in der Regel zu nieder ausfallen. Diese Trennung wird nur noch selten durchgeführt, weil sie äusserst peinliches Einhalten der gegebenen Bedingungen erfordert und damit zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Sie ist des-

¹⁰⁾ loc. cit.

¹¹⁾ loc. cit.

¹²⁾ loc. cit.

¹³⁾ Krauss, Ztschr. f. analyt. Chem. 30, 227.

halb auch in die modernen Lehrbücher nicht übernommen.

Weniger bekannt ist die Trennung nach Rosenheim und Huldshinsky¹⁴⁾. Die Doppelrhodanide des zweiwertigen Kobalts und Nickels werden aus konzentriert-wässriger Lösung mit einem Gemisch von 25 Vol. Aether und 1 Vol. Amylalkohol ausgeschüttelt. Hierbei geht das komplexe Kobaltsalz mit blauer Farbe in die Aetherlösung, während sich das Nickel in der wässrigen Schicht findet. Das Ausschütteln wird durchgeführt in dem von I. W. Rothe¹⁵⁾ angegebenen Apparat. Darin liegt ein grosser Nachteil des Verfahrens; die aetherische Lösung hat mehrfach Glashähne zu passieren, die Verluste unvermeidlich machen, namentlich da man die Hähne wegen der Verwendung von Aether nicht einfetten kann. Die Schichtung des Aethers ist nicht genau und beim Ablassen der Flüssigkeit bleiben Aethertropfen in der wässrigen Lösung an der Glaswand haften. Deshalb kann diese Methode, wie viele Ausschüttelungsverfahren, nur technische Annäherungswerte geben.

2. Gegenüber den bisher beschriebenen, mehr oder weniger umständlichen und schwierig auszuführenden Verfahren scheint eine von Piñerù¹⁶⁾ vorgeschlagene Trennung sehr einfach ausführbar. Piñerù löst die Chlorüre von Kobalt und Nickel in wenig Wasser, gibt dazu ein Gemisch von gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Aether und sättigt das Ganze unter Eiskühlung mit Salzsäuregas. Das Nickel fällt als ein

¹⁴⁾ loc. cit.

¹⁵⁾ Mitteil. der Kgl. Techn. Versuchsanstalt Berlin 10 (1892) 132—142.

¹⁶⁾ Pinerù, Gazz. Chim. 27, 56. Compt. Rend. (1897) 124, 862.

gelbes, schweres, kristallines Pulver aus; Kobalt bleibt mit dunkelblauer Farbe in Lösung; durch Dekantation, Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages mit Aether-Salzsäure werden beide getrennt, und nach einer bekannten Methode bestimmt.

Havens¹⁷⁾ hat dann das Verfahren einer genauen Kritik unterzogen und findet, dass in der von Piñerúa angegebenen Mischung von wässriger Salzsäure mit Aether, auch nach dem Sättigen mit Salzsäuregas noch beträchtliche Mengen Nickelchlorür löslich sind. In 14 ccm Flüssigkeit konnten 0,002 g metallisches Nickel nachgewiesen werden. Havens sucht den Wassergehalt möglichst herunterzudrücken, indem er die Chloride in wenig Wasser löst, mit Aether versetzt und nun mit Salzsäuregas sättigt; den Niederschlag wäscht er nachher mit an Salzsäuregas gesättigtem Aether aus.

Wie Havens selber angibt, fallen die Nickelwerte immer zu hoch aus; bei Anwesenheit von nur 0,01 g Kobalt beträgt der Fehler schon 6 und mehr Prozent der angewandten Nickelmengen; es wird also Kobalt eingeschlossen und Havens gibt dementsprechend an, dass die Methode sich nur zur Trennung von ganz kleinen Mengen Kobalt eigne.

Eine Reihe an dieses letzte Verfahren anschließender Versuche hat mir gezeigt, dass Nickel aus einzelnen nicht wässrigen Lösungsmitteln durch Einleiten von Salzsäure in guter Form quantitativ ausfällt, während Kobalt gleichzeitig vollständig in Lösung bleibt. Aus der grossen Anzahl der Substanzen, mit denen ich Untersuchungen anstellte, seien genannt: verschiedene Alkohole, Aceton, Chloroform, Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Tetrachloraethan

¹⁷⁾ Havens, Ztschr. f. anorg. Chem. 18 (1898) 378.

etc. Von diesen erschienen am geeignetsten Aether und Chloroform, da die anderen Mittel zum Teil beide Salze lösen, wie die Alkohole, zum Teil aber Kobalt, ebenso wie das Nickel nur schwer oder gar nicht in Lösung bringen, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloraethan etc.

Das Verhalten von Kobaltchlorid und Nickelchlorid in Aether-Salzsäure und Chloroform-Salzsäure war so günstig, dass es trotz der negativen Versuche von Havens aussichtsreich erschien, hierauf ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel aufzubauen. Nach einigen erfolglosen Versuchen ist mir dieses auch gelungen, wie ich im Folgenden zeigen will.

Als Grundlage für eine solche Methode musste zuerst die Wirkung der zu verwendenden Lösungsmittel auf Kobaltchlorid und Nickelchlorid studiert werden. Zu diesem Zwecke habe ich die nächsten Proben angesetzt.

A. Verhalten von Kobaltchlorid und Nickelchlorid gegen Aether-Salzsäure u. Chloroform-Salzsäure.

I. Vorversuche.

Wie schon aus den Versuchen von Havens zu ersehen ist, spielt die Feuchtigkeit der verwendeten Salze und Lösungsmittel eine grosse Rolle. Ich habe daher zunächst das Verhalten von Kobalt- und Nickelchlorid mit wechselndem Wassergehalt gegen die zur Untersuchung gelangenden Lösungsmittel geprüft.

Wasserhaltiges, kristallisiertes Kobaltchlorür $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Aether übergossen und Salzsäuregas eingeleitet. Das Salz zerfloss und löste sich dann vollständig mit tiefblauer Farbe im Aether auf.

Bei Verwendung von teilweise getrocknetem, aber nicht ganz entwässertem Kobaltchlorür löste sich ein grosser Teil des Kobalts wie oben, es blieben aber rosa Partikelchen eines Hydrates zurück. Vollkommen wasserfreies, bei 140° getrocknetes Kobaltchlorür, das beim Erhitzen im Glühröhrchen kein Wasser mehr abgab, verhielt sich am günstigsten, wenn es in gleicher Art behandelt wurde. Das Salz ging vollständig in Lösung, aber erst nach längerer Zeit und bei Verwendung von viel Aether.

In Umkehrung dieser Versuche habe ich eine klare Lösung von Kobaltchlorid in Aether-Salzsäure mit Aether von verschiedenem Wassergehalt stark verdünnt. 1 ccm Kobaltsalzlösung, enthaltend 0,005 g Salz blieb beim Verdünnen mit absolutem Aether auf 20 ccm vollständig klar. Bei Zugabe von Aether mit $\frac{1}{4}\%$ Wasser trübte sich die Lösung nach einer halben Stunde; bei $\frac{1}{2}\%$ Wasser setzte sich das Kobalt sehr bald fast vollständig als rosa Niederschlag an der Glaswand fest.

Die gleichen Versuche habe ich mit ganz reinem, kobaltfreiem, wasserhaltigem und entwässertem Nickelchlorür angestellt. Das Salz wurde mit Aether übergossen, mit Salzsäuregas gesättigt und nach längerem Stehen der Aether mehrfach sorgfältig abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Aethers konnte in den Proben mit wasserhaltigem Salz, mit Brom und Kalilauge noch Nickel nachgewiesen werden. Bei den Versuchen mit ganz getrocknetem Nickelchlorür war das Filtrat nickelfrei; selbst die Dimethylglyoximprobe versagte.

Wie ich schon oben gezeigt habe, könnte an Stelle des Aethers auch Chloroform verwendet werden. Es hat vor dem Aether sogar verschiedene Vorzüge, die schon der höhere Siedepunkt mit sich bringt. Es ver-

mag mehr Salzsäure aufzunehmen als der Aether und gibt sie nicht so leicht wieder ab. Zudem ist beim Chloroform die Wasseranziehung eine geringere. Ich habe darum in der Folge die gleichen Versuche wie mit Aether auch mit Chloroform durchgeführt. Das Verhalten war das gleiche wie beim Aether, nur fielen die Resultate im ganzen etwas günstiger aus. Der Aether könnte also mit Vorteil durch Chloroform ersetzt werden.

Die angeführten Versuche zeigen, dass ein grösserer Wassergehalt Nickel in Lösung bringt, während eine geringere Menge Feuchtigkeit Kobalt aus seiner aetherischen oder Chloroformlösung ausfällen kann. Dieses erklärt auch den Einschluss von Kobalt in Nickel, den schon Havens in seiner Arbeit erwähnt. Demnach hat nur die Anwendung ganz trockener Salzgemische bei dieser Trennungsmethode Aussicht auf Erfolg. Wie ich oben gezeigt habe, ist aber in diesem Falle das Kobaltsalz nur schwer löslich, so dass der Gedanke naheliegt, das Auswaschen des Kobalts im Soxhlet-Extraktionsapparat vorzunehmen. Dadurch werden grosse Mengen Lösungsmittel zu dem Salzgemisch gebracht, die Operation wird automatisch und kann sich selbst überlassen werden; vor allem ist dadurch Gelegenheit gegeben, die ganze Trennung im geschlossenen Gefäss vorzunehmen, so dass ein Zutritt von Feuchtigkeit aus der Luft, der bei einem Aether-Salzsäuregemisch sonst unvermeidlich ist, nicht eintreten kann.

Im allgemeinen sind Extraktionen in der quantitativen Analyse kaum verwendbar, weil der zu extrahierende Körper stark von dem zurückbleibenden eingeschlossen wird. Bei der fein verteilten, kristallinen Form, in der die zu extrahierende Substanz hier vorliegt, scheint die Extraktion aber durchaus nicht aus-

1. Der Apparat ist in den Teilen A, B und D ein gewöhnlicher Soxhletscher Extraktionsapparat; A dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, B des zu extrahierenden Stoffes, D ist der Kühler. Es kommt neu hinzu das Vorgefäss C, in dem die im Kühler kondensierte Flüssigkeit durch das Einleitungsrohr E mit Salzsäure gesättigt wird und dann beim Ueberlauf durch selbsttätiges Abhebern auf das Filter B gelangt. Es hat den Zweck, ein Herausschleudern von Salzteilen, das bei direktem Einleiten in das Filtriergefäss unvermeidlich wäre, zu verhindern und ausserdem das Zurücksteigen der Kobaltlösung in das Gaseinleitungsrohr zu umgehen. Da durch die Salzsäure stark Feuchtigkeit angezogen wird, ist der Apparat überall durch Glasschliffe verschlossen; die eingeleitete Salzsäure wird durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet.

Eine gewisse Schwierigkeit bildete das quantitative Einbringen der Salze in den Extraktionsapparat, da die getrocknete Substanz zum Teil sehr fest an den Gefässwandungen anhaftete. Das Eindampfen und Trocknen wurde daher in ganz dünnwandigen Glasschälchen vorgenommen, die Hauptmenge der Substanz als solche in den Apparat gebracht, die Schälchen mit dem Rückstand vorsichtig zertrümmert und ebenfalls zugegeben.

2. Ich habe nun zunächst Aether als Extraktionsmittel angewandt. Eine grosse Reihe von Versuchen zeigten, dass die Extraktion des Kobalts sich nicht vollständig durchführen liess, oder doch nur in sehr langer Zeit. Selbst nach vierundzwanzig- und sechsunddreissigstündiger Extraktion färbte sich bei längerem Stehen der Aether wieder blau, und beim Nickelsalzrückstand konnte mit Kaliumnitrit und mit Nitroso- β -naphtol noch Kobalt nachgewiesen werden. Aether wirkte hiernach

als Extraktionsmittel auf das Kobaltchlorid zu langsam ein und erwies sich somit als unbrauchbar.

3. Bessere Resultate erzielte ich mit Chloroform, dessen allgemeine Vorzüge schon oben angegeben sind. Es gelangte wie der Aether mit vollständig getrocknetem Kobaltchlorür und Nickelchlorür zur Verwendung. Das Chloroform selbst wurde über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die ersten Versuche führte ich mit den reinen Einzelsalzen aus. Sie zeigten sofort, dass Kobalt weitaus schneller in Lösung ging als in Aether, ohne dass Nickel angegriffen wurde. Zum Beispiel gingen 0,5 g Kobaltchlorür, im Extraktionsapparat mit 200 ccm Chloroform unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas behandelt, nach drei bis vier Stunden vollkommen in Lösung; aus der Lösung schied sich das Kobalt mit zunehmender Anreicherung bei fortschreitender Extraktion zum Teil wieder als feine rosa Nadeln aus.

Einen gleichen Versuch habe ich mit 0,5 g Nickelchlorür in 200 ccm Chloroform angesetzt. Nach vierstündiger Extraktion wurde das Chloroform abdestilliert. Es blieb ein schwacher, kohligter Rückstand, der von geringer Zersetzung des Chloroforms herrührte. Nach dem Verglühen des Rückstands und Extraktion der Kohle mit Königswasser konnte mit Brom und Kalilauge kein Nickel nachgewiesen werden.

Die Proben ergaben ein genügend günstiges Resultat, um nun auch Trennungsversuche auszuführen. Die Ergebnisse waren die folgenden:

4. a) Von zwei Lösungen von reinem Kobaltchlorid und reinem Nickelchlorid, deren Gehalt durch Elektrolyse bestimmt war, wurden je 20 ccm gemeinsam zur Trockne verdampft, zwölf Stunden bei 150° ge-

trocknet und im Extraktionsapparat mit Chloroform-Salzsäure extrahiert. Nach sechs Stunden lief das Chloroform farblos ab, nahm also kein Kobalt mehr auf. Das Nickel auf dem Filter wurde in Wasser gelöst, wobei schon an der Farbe der Lösung meist Kobaltgehalt zu erkennen war. Die Elektrolyse einer so behandelten Probe ergab beispielsweise:

Co angewandt 0,0915 g	Ni angewandt 0,08858 g
nicht bestimmt	gefunden 0,0913 g
	Differenz 0,00272 g

Nicht viel bessere Resultate lieferten die Proben, wenn sie längere Zeit, bis zu sechsunddreissig Stunden, mit Chloroform extrahiert wurden.

Das Nickelsalz hielt also auch bei der Extraktion mit Chloroform Kobalt in beträchtlichen Mengen zurück. Der Fehler war darin zu suchen, dass die getrockneten Salze eine zu kompakte Masse bildeten, die immer Reste des Kobalts der Extraktion entzogen.

Ich habe nun versucht, den Einschluss des Kobalts dadurch zu umgehen, dass ich Kobalt und Nickel in feinerer Verteilung anwandte. Eine solche Verteilung kann auf verschiedenem Wege erreicht werden.

4. b) Zunächst wurden dem Kobaltchlorid und Nickelchlorid Substanzen beigemischt, die mit ihnen zusammen aus Lösungen auskristallisieren und sich durch leichte Löslichkeit in Chloroform auszeichnen, so dass sie bei der nachherigen Extraktion durch Chloroform zuerst entfernt werden und die Metallsalze in poröser Form zurücklassen. Hierfür kamen in Betracht Quecksilberchlorid, Benzoessäure, Antranilsäure, Phenantren, Salicilsäure und ähnliche. Die Resultate der Extraktionen, die mit diesen gemischten Stoffen ausgeführt wurden, waren zwar besser als die früheren, entspra-

chen aber nicht den Erwartungen; als Schwierigkeit kam noch hinzu, dass bei der zum Trocknen der Salze nötigen Temperatur die organischen Füllkörper wegsublimierten oder zerstört wurden.

4. c) Das gleiche Ziel wie durch das Beimengen der Fremdkörper liess sich auch erreichen durch Aufsaugenlassen der zu untersuchenden Lösungen auf Filtrierpapier, Trocknen desselben und Behandeln im Extraktionsapparat. Es zeigte sich, dass das Papier das Kobalt nur langsam abgab; am günstigsten verhielten sich die auf dichten Barytfiltern bei niederer Temperatur getrockneten Proben, aus denen das Kobalt mit Chloroform-Salzsäure vollständig zu entziehen war, aber erst nach sechs bis acht Stunden, wobei das Papier stark brüchig wurde. Bei anderen Filtersorten konnte nach vierundzwanzigstündiger Extraktion noch Kobalt im Papier nachgewiesen werden.

4. d) Eine wesentlich feinere Verteilung als nach den hier angegebenen Methoden erhielt ich, wenn die beiden Salze nicht gemeinsam eingedampft, sondern gefällt wurden. Als besonders günstig erwies sich die Fällung als Phosphate, die einen sehr feinflockigen Niederschlag bilden. Die aus wässriger Lösung eingedampften und getrockneten Salze wurden mit Phosphorsäure aufgenommen und auf 180° erhitzt, um alles Wasser zu entfernen; höher durfte die Temperatur nicht gehen, weil sich sonst, mit Aether nicht mehr mischbare, Metaphosphorsäure bildet. Die so erhaltene Lösung der Phosphate in Phosphorsäure wurde mit Aether versetzt, wodurch die Salze quantitativ ausfielen und dann mit Aether-Salzsäure extrahiert werden konnten. Zur Ausführung von Versuchen habe ich die wässrigen Lösungen der Salze gleich in dem oberen Gefäss C des schon früher gebrauchten Soxhlet-Apparates einge-

dampft und weiter behandelt wie beschrieben. Beim Einleiten von Salzsäure ging dann Kobalt mit blauer Farbe in Lösung, während Nickel als körniger Niederschlag ausfiel.

Ich lasse einige Beleganalysen für auf diese Art ausgeführte Trennungen folgen:

Analysen:

Nr.	Kobalt			Nickel		
	angew.	gefund.	Diff.	angew.	gefund.	Diff.
1.	0,0123	0,0120	—0,0007	0,0133	0,0137	+0,0004
2.	0,0246	0,0237	—0,0009	0,0266	0,0271	+0,0005

Aus diesen Analysen geht hervor, dass auch hier wieder Kobalt vom Nickel eingeschlossen wurde, wenn auch in weit geringerem Masse als früher. Wie aus den zu hoch gefundenen Nickelwerten ersichtlich, betrug der Fehler bei Analyse Nr. 1 etwas mehr als 3 %, bei Analyse Nr. 2 nicht ganz 2 % der angewandten Kobaltmengen.

5. Hiernach erschien die vollständige Trennung von Kobalt und Nickel durch Extraktion der festen Salzgemische über den erreichten Grad hinaus aussichtslos. Ich habe daher keine weiteren Versuche in dieser Richtung gemacht, vielmehr diese Art der Extraktion gänzlich zu umgehen gesucht.

Unter Beibehaltung des Prinzips der Trennung von Piñerúa bin ich dabei von verschiedenen chlorfreien Kobalt- und Nickellösungen in nicht wässrigen Lösungsmitteln ausgegangen. In ihnen lässt sich durch Einleiten von Salzsäure Nickel ausfällen, während Kobalt von vornherein gelöst bleibt, so dass die Wahrscheinlichkeit des Einschlusses von Kobalt geringer ist. Die besten Resultate haben dabei Nitratlösungen in

Aceton ergeben¹⁾; sie liegen den weiteren Arbeiten zu Grunde.

B. Trennung von Kobalt und Nickel durch Fällung der Nitratlösungen in Aceton mittelst Salzsäure.

I. Trocknung des Acetons.

Wie die bisherigen Versuche ergaben, musste das Lösungsmittel, welches bei der Trennung zur Verwendung kam, nach Möglichkeit trocken sein. Zu den meisten Versuchen wurde Kahlbaumsches „Aceton, Sp. 56—57“ angewandt, das noch geringe Feuchtigkeit enthält. Versuche zur Trocknung mit Calciumchlorid, Kaliumkarbonat oder auch entwässertem Kupfersulfat, das Naumann²⁾ empfiehlt, ergaben keine günstigen Resultate, da mit dem ersten sich zu viel Kondensationsprodukte bildeten, die beträchtliche Acetonverluste bedingten, das Kupfersulfat aber bei grösseren Flüssigkeitsmengen zu langsam einwirkte. Dagegen erwies sich die Trocknung mit kristallisierter Phosphorsäure vorteilhaft. Das Aceton blieb ca. 12—24 Stunden mit der Säure stehen, wobei es eine leichte Bräunung annahm; es wurde dann langsam abdestilliert, unter Verwendung eines Fraktionieraufsatzes, um ein

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten wie Aceton zeigt auch Aethylacetat, mit dem ich ebenfalls eine grosse Reihe von Versuchen angestellt habe. Das Ergebnis war aber nicht ganz so günstig wie bei Verwendung von Aceton, weil das Aethylacetat beim Einleiten von Salzsäure leicht unter Abspaltung von Wasser zersetzt wird, was, wie ich oben gezeigt habe, die Scheidung von Kobalt und Nickel ungünstig beeinflusst. Aethylacetat schied daher in den weiteren Versuchen aus.

²⁾ Ber. 37, 3601.



Ueberspritzen von Phosphorsäure sicher zu vermeiden und niedrigsiedende Kondensationsprodukte zurückzuhalten.

Das in der beschriebenen Weise vorbereitete Aceton zeigte keine Einwirkung auf wasserfreies Nickelchlorid; auch nach dem Sättigen mit Salzsäuregas war es gegenüber Nickelchlorid indifferent, während es Kobaltchlorid glatt auflöste, wie folgende Versuche bestätigen.

II. Verhalten der Chloride gegen trockenes Aceton und Acetonsalzsäure.

1. Zum Beispiel habe ich 0,2 g trockenes (eingedampftes) Nickelchlorid im Thörner'schen Kolben mit 50 ccm Aceton übergossen, und eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde dreimal sorgfältig filtriert, dann das Aceton abdestilliert; es blieb ein kleiner öliger Rückstand von Kondensationsprodukten, der sich mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstören liess. Nach dem Aufnehmen mit Wasser war im Rückstand kein Nickel nachzuweisen, weder mit Brom und Kalilauge, noch mit Dimethylglyoxim. Nickelchlorid ist also in reinem Aceton völlig unlöslich.

Das gleiche Verhalten zeigte Nickelchlorid auch gegen Acetonsalzsäure. Eine grössere Anzahl Proben von Nickelchlorid wurden im Reagensglas mit Aceton übergossen, mit Salzsäuregas gesättigt und verschiedenen lang gekocht. In dem wie oben abfiltrierten und behandelten Aceton konnte kein Nickel nachgewiesen werden, weder mit Brom und Kalilauge, noch mit Dimethylglyoxim.

Versuche in grösserem Masstabe gaben dasselbe Resultat. Wie oben habe ich z. B. 0,2 g Nickelchlorid

mit 50 ccm Aceton übergossen und dieses Mal eine Stunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet, dann eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, unter gleichzeitigem Hindurchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes. Nach dem Filtrieren und Zerstören der reichlich gebildeten Kondensationsprodukte mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat konnte mit Brom und Kalilauge kein Nickel im Filtrat nachgewiesen werden. Mit Dimethylglyoxim zeigte sich erst nach längerem Stehen ein geringer Niederschlag; die Empfindlichkeit dieser Reaktion, die Nickel noch in Verdünnung von 1 : 400 000¹⁾ deutlich nachweist, geht aber weit über die quantitativ erforderliche Genauigkeit hinaus.

In gleicher Weise behandeltes Kobaltchlorid löste sich vollständig mit tiefblauer Farbe auf und blieb auch ganz gelöst, nachdem die überschüssige Salzsäure durch Kohlensäure verdrängt war.

Die vorstehenden Versuche erwiesen prinzipiell die Brauchbarkeit des Acetons zur Trennung von trockenem Kobalt- und Nickelchlorid. Es blieb demnach nur noch festzustellen, ob sein Verhalten gegenüber den aus Nitratlösungen gefällten Chloriden ein gleich günstiges sei. In der Tat traf dies zu, wie die anschliessenden Versuche zeigen.

2. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der zu fällenden Nitratlösungen verwandte ich Kahlbaumsches „Kobaltnitrat, frei von Nickel“ und „Nickelnitrat, frei von Kobalt“. Diese Salze, mit denen auch die späteren quantitativen Versuche gemacht wurden, unterwarf ich zunächst einer Prüfung auf ihre Reinheit. Dazu wurde die wässrige Lösung des Nickelsalzes mit zwei Tropfen

¹⁾ Tschugaeff, Ber. 38, 2520.

Natronlauge alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure versetzt und eine essigsäure konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit zugegeben. Die Mischung blieb nach zwölf Stunden noch vollständig klar, was die Abwesenheit von Kobalt zeigte. Eine andere Probe wurde mit Nitroso- β -naphtol geprüft. In der mit Salzsäure angesäuerten Lösung schied sich nach Zusatz von Nitroso- β -naphtol auch nach vierundzwanzig Stunden kein Niederschlag ab. Auch dieser Versuch ergab also die Abwesenheit von Kobalt.

Zur Prüfung des Kobaltnitrats auf Nickel wurde aus einer Probe das Kobalt durch Nitroso- β -naphtol ausgefällt, abfiltriert und ausgewaschen, das Filtrat mit Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser aufgenommen und mit Ammoniak neutralisiert. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff blieb die Lösung farblos; das Kobalt war also nickelfrei.

Die so geprüften und rein befundenen Nitrate dienen zur Herstellung von Vorratslösungen. Ihr Gehalt an Metall ergab sich aus der Elektrolyse abgemessener Proben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure.

Für die folgenden Versuche wurden bestimmte Mengen Nitratlösung entnommen, eingedampft und getrocknet.

3. Dem Eindampfen der Salze musste besondere Sorgfalt gewidmet werden, da bei Temperaturen über 50—60° die entwässerten Nitrate sich zum Teil zersetzen, unter Bildung basischer Nitrate, die nachher in Aceton unlöslich sind. Die Proben wurden in einem Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbad stark konzentriert, dann mit einem Tropfen Salpetersäure ($D = 1,39$) versetzt und unter Durchsaugen von Luft in einem Trockenschrank bei 30—40° vollständig getrocknet. Die Luft passierte dabei zunächst eine Waschflasche

mit Schwefelsäure, um, wie später angeführt wird, schädliche Ammoniakdämpfe zurückzuhalten, dann ein je zur Hälfte mit geschmolzenem Kaliumcarbonat und Glaswolle beschicktes U-rohr, um mitgerissene Schwefelsäureteilchen zu entfernen. Der Wassergehalt der getrockneten Proben wurde mehrfach bestimmt; Ni wurde zu 23,0 % gefunden, was einem Hydrat: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

4. Die so entwässerten Proben waren in Aceton ohne Rückstand löslich. Beim Einleiten von Salzsäure in die Nickellösung fiel nach kurzer Zeit ein hellgelber körniger Niederschlag aus. Seine Zusammensetzung ergab die in folgender Weise ausgeführte Analyse.

5. Der unter Ausschluss von Feuchtigkeit ausgefällte Niederschlag wurde in geschlossenem Apparat unter Verwendung geeigneter Trockenvorlagen im Filterröhrchen über Asbest filtriert, mit Aceton und Aether gewaschen bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen war und endlich in getrocknetem Luftstrom zur Gewichtskonstanz gebracht. Das so erhaltene Salz diente einer Wasser- und Chlorbestimmung.

Analyse.

Wasserbestimmung:

Angewandt Nickelchlorid	0,1286 g
Verlust nach Erhitzen im Trockenschrank bei 180° bis zur Gewichtskonstanz	0,0276 g
Demnach Wasser gefunden	21,46 %
für $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ berechnet	21,74 %

Chlorbestimmung.

Angewandt Nickelchlorid	0,1806 g
entspricht nach Abzug der oben gefundenen 21,46 % Wasser Nickelchlorid	0,1418 g
Gefunden Chlor 0,0775 g =	54,68 %
für NiCl_2 berechnet	54,78 %

Das ausgefallene Salz war also ein Hydrat des normalen Nickelchlorürs $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das hier gefundene Wasser war schon im verwendeten Nitrat vorhanden, wie die Analyse auf Seite 25 dieser Arbeit ergibt.

6. Das Verhalten dieses Nickelchlorids gegen trockenes Aceton zeigte sich trotz seines Wassergehaltes nicht ungünstiger als das des wasserfreien getrockneten Salzes, wie die folgenden Versuche zeigen.

Aus einer Lösung von trockenem Nickelnitrat in reinem und trockenem Aceton wurde das Nickel im Reagensglas durch Einleiten von Salzsäuregas wie oben angegeben ausgefällt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags, Verdampfen des Filtrats und Zerstören des kohligen Rückstandes mit Salzsäure und Kaliumchlorat konnte mit Brom und Kalilauge kein Nickel nachgewiesen werden.

Bei in grösserem Masstab durchgeführten Versuchen, mit ca. 0,2 g Nickelnitrat und 50 ccm Aceton im Thörner'schen Kolben, blieb das Resultat dasselbe wie vorher. Im Filtrat liess sich mit Brom und Kalilauge kein Nickel nachweisen. Nur bei einigen Proben, die bei langsamerem Filtrieren der stark rauchenden Flüssigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufgenommen hatten, liess sich im Filtrat mit Dimethylglyoxim Nickel nachweisen. Dies deutet darauf hin, dass ein höherer Feuchtigkeitsgrad auch hier schädlich ist und es erschien daher notwendig, den Einfluss des Wassers im Aceton quantitativ zu untersuchen. Er kommt in folgenden Analysen zum Ausdruck.

7. 1. Analyse. Nickelchlorid fällt aus Aceton mit $\frac{1}{4}$ % Wasser.

Nickelchlorid angewandt	0,1288 g
auf dem Filter gefunden	0,1268 g
Differenz	0,0020 g

Im Filtrat durch Elektrolyse

gefunden 0,0019 g Ni

2. Analyse. Nickelchlorid gefällt aus Aceton mit 2 % Wasser,

bei Anwesenheit von Kobaltchlorid; (Die Trennung wurde nach dem später angegebenen Verfahren durchgeführt).

Kobalt		Nickel	
angewandt	0,0909 g	angewandt	0,0920 g
gefunden	0,1187 g	gefunden	0,0639 g
Differenz	+0,0278 g	Differenz	-0,0281 g

Die Analysen zeigen, dass ein zunehmender Wassergehalt das Nickel in steigendem Masse in Lösung bringt.

8. Ausser Wasser kann auch freie Salpetersäure, die von der Herstellung der Nitrates anwesend ist, von den eingedampften Salzen zurückgehalten werden. Um die Einwirkung dieser freien Säure zu studieren, wurden (ebenfalls nach dem später angegebenen Verfahren) einige Trennungen aus salpetersaurer Lösung ausgeführt. Hierzu kamen abgemessene Proben der Salze, die in gewohnter Weise getrocknet und in Aceton aufgenommen, vor dem Einleiten der Salzsäure aber mit Salpetersäure versetzt waren, in Anwendung.

HNO ₃ D=1.39	Kobalt			Nickel		
	angew.	gefunden.	Diff.	angew.	gefunden.	Diff.
5 Tropf.	0,0909	0,0961	+0,0052	0,0920	0,0866	-0,0054
1 „	0,1363	0,1371	+0,0008	0,0736	0,0730	-0,0006

Wie die Differenzen zeigen, gingen durch freie Salpetersäure erhebliche Mengen Nickel mit dem Aceton in Lösung, was namentlich später, bei Umwandlung eventuell in anderer Form vorliegender Verbindungen in Nitrates, zu berücksichtigen ist.

Aus den Versuchen ging insgesamt hervor, dass das Verhalten der aus Nitratlösungen gefällten wasserhaltigen Einzelchloride ein günstiges ist. Unter geeigneten Vorsichtsmassregeln bietet es eine brauchbare Grundlage zu den Versuchen zur Trennung von Kobalt und Nickel, die im folgenden zusammengestellt sind.

III. Fällung und Auswaschen des Nickels aus der Acetonlösung.

1. Proben von Kobaltnitrat und Nickelnitrat wurden gemeinsam eingedampft, getrocknet und in Aceton gelöst, dann das Nickel mit Salzsäure ausgefällt, wie vorher bei den Versuchen mit den einzelnen Salzen. Die rotgefärbte Lösung wurde zunächst violett, dann dunkelblau und schliesslich hellblau; dann erst trat Trübung ein und alles Nickel schied sich als feinkörniger Niederschlag aus. Kobalt blieb mit blauer Farbe in Lösung. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages auf einem gewöhnlichen Papierfilter, war im Papier mit Kaliumnitrit und mit Nitroso- β -naphthol noch Kobalt nachweisbar. Auch beim Filtrieren durch ein Asbestfilter im Filterröhrchen hielt das Nickel noch Kobalt zurück, wie mit Nitroso- β -naphthol nachgewiesen wurde. Nach dem vorher Gesagten konnte ich das auch kaum anders erwarten, da Acetonsalzsäure aus der Luft ziemlich stark Feuchtigkeit aufnimmt, die dann das Kobalt ausfällt.

2. Um dieses zu umgehen, führte ich die Auswaschversuche im Soxhletapparat durch, der ein Aufnehmen von Feuchtigkeit aus der Luft verhindert. Hierbei trat anfangs eine neue Schwierigkeit auf. Durch die Destillation kam immer die gleiche kleine Menge Aceton mit derselben Salzsäure zusammen, die stark kondensierend wirkt; dadurch reicherte sich nach und nach das Ace-

ton stark an Kondensationsprodukten und Wasser an, die schliesslich bei höherer Konzentration mit übergingen und lösend auf Nickel wirkten. Abgesehen davon wirkten die Kondensationsprodukte im Extrakt störend bei der weiteren Behandlung, namentlich bei Bestimmung des Kobalts, wo sie nach Abdestillieren des überschüssigen Acetons als schmierige, schwerzerstörbare Masse zurückblieben.

Um die starke Zersetzung des Acetons zu vermeiden, konnten zwei Wege eingeschlagen werden. Ich konnte entweder statt mit Aceton allein mit Aceton-Aether arbeiten; dann bildeten sich weniger Kondensationsprodukte und es ginge beim Destillieren in der Hauptsache Aether über, während das Aceton grösstenteils im Kolben zurückbliebe. Oder es könnte der Soxhletapparat durch einen Handauswaschapparat ersetzt werden, bei dem immer frisches Aceton zur Verwendung gelangt.

3. Das erste Verfahren mit Aceton-Aethergemisch erschien von vorneherein nicht aussichtslos, trotzdem, wie schon früher gezeigt wurde, Aether das Kobalt nur schwer dem Filter entzieht, weil geringe Acetonbeimengung die Löslichkeit des Kobaltchlorids wesentlich erhöht. Deshalb habe ich folgende Versuche in dieser Richtung gemacht.

Die Salze wurden in Aceton gelöst und das Nickel durch Salzsäure gefällt; zum Auswaschen des Niederschlages gab ich dann aber Aether in den Extraktionsapparat und extrahierte mit diesem.

Die Resultate sind aus den Analysen 1 und 2 ersichtlich.

Analysen.

Nr.	Kobalt			Nickel		
	angew.	gefunden.	Diff.	angew.	gefunden.	Diff.
1.	0,1130	0,1100	—0,0030	0,1010	0,1031	+0,0021
2.	0,1268	0,1224	—0,0044	0,1514	0,1560	+0,0046

Wie diese Analysen zeigen, fielen die Kobaltwerte beträchtlich zu nieder aus; das war nach den früheren Versuchen der Verwendung von Papierfiltern zuzuschreiben, die, auch wenn sie vorher getrocknet sind, Kobalt stark zurückhalten.

Dieser Fehler liess sich zum Teil vermeiden, wenn ich die Papierhülse durch ein Asbestfilter ersetzte, wie dies bei Analyse 3 und 4 geschehen ist.

Nr.	Kobalt			Nickel		
	angew.	gefunden.	Diff.	angew.	gefunden.	Diff.
3.	0,1268	0,1240	—0,0028	0,1514	0,1544	+0,0030
4.	0,1136	0,1118	—0,0018	0,1010	0,1028	+0,0018

Wie aus der Tabelle ersichtlich, waren die Verluste an Kobalt tatsächlich bedeutend geringer als vorhin; immerhin genügten die Resultate mit ihren bis zweiprozentigen Abweichungen den Anforderungen der quantitativen Trennung nicht. Aber abgesehen davon ist das Bereiten der Asbestfilter eine ziemlich schwierige Arbeit; die Filter müssen sehr dicht sein, da sie sonst den Nickelniederschlag nicht zurückhalten; andererseits muss die Waschflüssigkeit doch genügend rasch durchfliessen, da ja nicht, wie sonst bei Asbestfiltern, die Flüssigkeit durchgesaugt wird, und ständig Aether nachdestilliert.

4. Nach diesen wenig befriedigenden Analysen gab ich den Versuch, den Niederschlag automatisch auszuwaschen, auf und wandte die vorher angegebene

andere Methode der Auswaschung an. Natürlich musste diese wieder im völlig geschlossenen Apparat vorgenommen werden. Der verwendete Apparat und die Arbeit damit sollen im Folgenden an Hand nebenstehender Figur 2 zunächst kurz beschrieben werden; dem

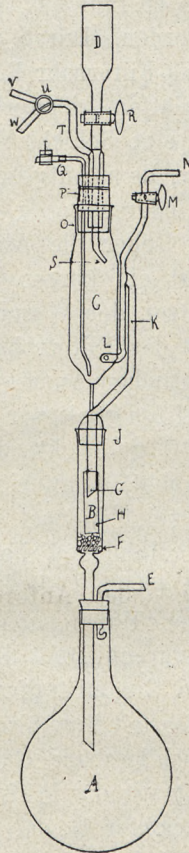


Fig. 2.

Trennungsvorfahren selbst ist der nächste Abschnitt IV gewidmet.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus vier Stücken, A, B, C, D. — A ist ein Rundkolben von ca. 1 Ltr. Inhalt; er ist verschlossen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung das Rohr E geführt ist; dieses trägt ein Chlorcalciumrohr und kann vorkommenden Falles mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden. Durch die zweite Bohrung des Stopfens führt das Filterrohr B. Es trägt bei F ein zwischen zwei Siebplatten gelagertes dichtes Asbestfilter; auf ihm liegt eine Schicht Glasperlen, die dazu dient, den Asbest vor dem Aufgeschwemmtwerden zu schützen und den Niederschlag gleichmässig auf das Filter zu verteilen. Ueber die Abflussöffnung G des oberen Gefässes C ist ein kurzes Glasrohr H geschoben, um ein Verspritzen der Waschflüssigkeit zu verhindern. Bei J steht das Filterrohr durch einen Glasschliff mit dem eigentlichen Auswaschgefäss C in Verbindung. Die Waschflüssigkeit wird durch den Heberarm K von C nach B gedrückt; die Ausflussöffnung L ist seitlich angebracht, damit sich beim Ueberdrücken der Flüssigkeit keine Wirbel bilden können. Bei M ist ein Wohl'scher Hahn und die Oeffnung N dieses Arms ist wieder mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Bei O ist in den Hals des Gefässes C ein leicht drehbarer Ring P eingeschliffen, der seinerseits einen doppelt durchbohrten Gummistopfen trägt. Durch die eine Bohrung führt das mit Gummischlauch und Schraubenquetschhahn verschliessbare Gaseinleitungsrohr Q; die zweite Bohrung trägt das Aufsatzstück D. Es besteht aus dem Hahntrichter D, der in eine seitlich umgebogene Spitze S mündet, und dem Rohr T, in das der Trichter wie aus der Zeichnung ersichtlich eingeschmolzen ist. Das Rohr T trägt bei U einen Dreiweghahn, dessen freie Schenkel V und W mit einer Chlor-

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, wurde das Verhältnis Kobalt zu Nickel weitgehend variiert, von 1:20 bei Analyse Nr. 1 bis nahezu 20:1 bei Analyse Nr. 16. Aus den Kolonnen 4 und 7 ergeben sich die jeweiligen Abweichungen der gefundenen Mengen Kobalt und Nickel von den angewandten.

Diese Fehler schwanken beim Kobalt im Durchschnitt um 0,3 %, beim Nickel um 0,25 % der angewandten Mengen. Nur bei einigen Analysen, zu denen sehr geringe Substanzmengen angewendet werden, steigt die prozentuale Abweichung naturgemäss; dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Fehler doch noch innerhalb der Grenzen liegen, die bei der elektrolytischen Bestimmung der Einzelmetalle bisher erreicht wurden.¹⁾

Auf Grund dieser Resultate gebe ich nun im Folgenden eine Vorschrift zur Trennung von Kobalt und Nickel durch Fällung mit Salzsäure aus Acetonlösung.

IV. Praktische Ausführung der Trennung von Kobalt und Nickel.

Die Nitrate von Kobalt und Nickel werden in der auf Seite 24 dieser Arbeit angegebenen Weise eingedampft und getrocknet. Zur Ausführung der Trennung befestigt man zunächst das Auswaschgefäss C des Apparates (Fig 2) für sich in einer Klammer. Der Hahn M ist geschlossen, ebenso die Ausflussöffnung G durch Schlauch und Schraubenquetschhahn. Die in Aceton (s. o.) gelösten Nitrate werden in das Gefäss C gegeben und das Erlenmeyerkölbchen, in dem dieselben getrocknet wurden, gut mit Aceton nachgespült; dabei ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit höchstens bis zwei

¹⁾ Fresenius u. Bergmann, Ztschr. f. analyt. Chem. 19, 314.

Centimeter unter die Heberhöhe von K reichen darf. An Stelle des oben erwähnten Gummistopfens in P dient zunächst ein anderer ebenfalls doppelt durchbohrter Stopfen als Verschluss; durch ihn führen zwei Glasröhren, von denen die eine kurz über der Flüssigkeit mündet und zum Einleiten, die andere zum Abführen der Salzsäure dient; letztere steht mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung, um Feuchtigkeit abzuhalten. Bei G leitet man nun einen langsamen, über Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorperoxyd getrockneten Kohlensäurestrom ein, um die Flüssigkeit gut durchzurühren, während gleichzeitig durch das oben erwähnte Rohr ein ebenfalls gut getrockneter Salzsäurestrom hindurchgeht. Das Nickel fällt in der auf Seite 28 beschriebenen Weise aus, Kobalt bleibt in Lösung.

Wenn sich kein neuer Niederschlag mehr bildet, ist zunächst das Einleiten von Salzsäure zu unterbrechen, darauf der Hahn M langsam zu öffnen und erst dann die Kohlensäure bei G abzustellen, da andernfalls die Flüssigkeit im Heber K leicht über die Biegung emporschnellen könnte. Hierauf wechselt man den Verschluss gegen den ursprünglich beschriebenen Aufsatz D aus und setzt das Ganze auf das Filterröhrchen auf.

Handelt es sich bei der vorzunehmenden Analyse um kleine Nickelmengen, sodass also der Niederschlag in C nur gering ist, so empfiehlt es sich, Glasperlen zuzugeben, um den toten Raum unterhalb der Abflussöffnung L, der bei grossen Niederschlägen nötig ist, zu verringern, was das nachherige Auswaschen sehr beschleunigt. Nun wird der Hahn M geschlossen und bei W durch den Dreiweghahn U ein, wie schon oben angegeben, gut getrockneter langsamer Kohlensäurestrom eingeleitet. Dadurch steigt die Flüssigkeit von

C durch L und K nach dem Filterröhrchen B. Hierbei ist noch zu beachten, dass der Schraubenquetschhahn an Q gut geschlossen sein muss, da sonst die Flüssigkeit durch dieses Rohr ausfliessen kann.

Sollte der Widerstand in B zu gross sein, so kann man durch den Wohl'schen Hahn M die überschüssige Luft entweichen lassen; doch darf der Hahn nur so weit geöffnet werden, dass die Flüssigkeit nicht in diesem Schenkel hochsteigt. Wenn das Aceton zu langsam durch das Filter fliesst, kann man bei E durch eine Wasserstrahlpumpe vorsichtig absaugen; doch soll während der ganzen folgenden Operation das Filterröhrchen nie leer werden, weil sich sonst aus dem verdunstenden Lösungsmittel leicht Kobalt abscheidet, das nachher nur schwer wieder in Lösung geht.

Nach dem Sinken der Flüssigkeit in C bis zur Oeffnung L ist durch Drehen des Hahnes U, T nach V zu öffnen. Durch den Trichter D wird frisches Aceton zugegeben (ca. 30 bis 40 ccm), unter gleichzeitigem Drehen des Rings P im Schliff O, wodurch das bei S einfliessende Aceton die Wandung von C wäscht, sodass sich dort kein Kobalt ansetzen kann. Nach Schliessen des Hahnes R leitet man durch Q kurze Zeit Kohlensäure ein, um den Niederschlag mit dem frischen Aceton gut durchzurühren. Nach dem Absetzen des Niederschlages beginnt wieder das Ueberdrücken der Flüssigkeit auf das Filter und damit das weitere Auswaschen bis zur Entfernung des Kobaltchlorids.

Ein grosser Vorteil dieser Methode ist die kurze Zeit, in der sich die Trennung durchführen lässt. Das Fällen und Auswaschen des Nickels dauert nicht länger als etwa eine Stunde, sodass bei einiger Uebung, im gleichen Apparat eine ganze Anzahl Analysen in einem Tag gemacht werden können.

1. Nickelbestimmung.

Nach Beendigung des Auswaschens ersetzt man den Kolben A durch einen frischen, um das in L und B befindliche Nickel nach Lösen in Wasser aufzunehmen. Die Auflösung geschieht in derselben Weise, wie vorher das Auswaschen.

Die Nickelbestimmung erfolgt durch Elektrolyse, nachdem die wässerige Nickellösung in einer Porzellan- oder Platinschale eingedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht ist.

2. Kobaltbestimmung.

Aus dem Kolben A wird zuerst das überschüssige Aceton auf dem Wasserbade bis auf ca. 20 ccm abdestilliert, am besten unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes, um Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und erwärmt ca. ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade oder über freier Flamme, um den Rest organischer Substanz nach Möglichkeit zu entfernen. Zur Bestimmung des Kobalts kann nun die Lösung direkt eingedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Da sich dabei aber in der Regel sehr unangenehme kohlige Rückstände bilden, tut man besser, das Kobalt aus der Lösung in bekannter Weise mit Brom und Kalilauge auszufällen. Den Niederschlag kann man nach dem Filtrieren, Auswaschen und Veraschen des Filters entweder direkt als Oxyd in bekannter Weise weiter verarbeiten oder in Schwefelsäure lösen und das Kobalt, wie vorher Nickel elektrolytisch bestimmen. Beim Fällen des Kobalts ist dabei zu beachten, dass wegen der noch vorhandenen geringen Mengen organischer Substanzen ein grösserer Ueberschuss an Brom und Kalilauge nötig ist, um einen gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten; auch em-

sichtslos. Ich habe demnach zunächst eine Reihe von Versuchen zur Scheidung von Kobalt und Nickel durch Extraktion des Chloridgemisches im Soxhlet-Apparat gemacht.

II. Versuche zur Scheidung von Kobalt und Nickel durch Extraktion des Chloridgemisches.

Es sei erst kurz der zur Verwendung gelangte Extraktionsapparat beschrieben, dessen Konstruktion im übrigen aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich ist.

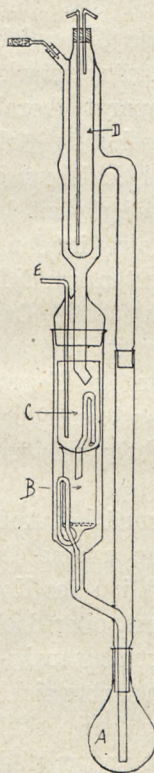


Fig. 1.

pfiehlt es sich, nach dem Ausfällen noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad in bedeckter Schale zu erwärmen, wodurch sich das Kobalthydroxyd als tief-schwarzer gut filtrierbarer Niederschlag absetzt.

3. Bestimmung von Kobalt und Nickel im Laufe der Analyse.

Liegen Kobalt und Nickel als Hydroxyde oder als Sulfide vor, wie das im Laufe der Analyse wohl meistens der Fall ist, so werden diese gut ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und mit Wasser mehrmals nahezu zur Trockne verdampft, um alle überschüssige Salpetersäure, die wie gezeigt wurde, störend wirkt, zu entfernen. Ferner ist zu beachten, dass die zur Trennung kommenden Salze frei von fremden Beimengungen sein müssen, da z. B. bei Anwesenheit von Lithium-, Ammoniak-, Quecksilbersalzen und anderen das Nickel in Aceton mit blauer Farbe in Lösung geht, woraus sich dann Verluste ergeben.

C. Regenerierung von Aceton und Phosphorsäure.

Da in Hüttenlaboratorien etc. die Trennung von Kobalt und Nickel eine häufig vorkommende Arbeit ist, ist es natürlich von Interesse, das nach einer grösseren Anzahl von Analysen sich ansammelnde Aceton und die zur Trocknung desselben verwendete Phosphorsäure wiederzugewinnen.

Das vom Kobalt abdestillierte Aceton wird längere Zeit mit Natriumbicarbonat geschüttelt, um die mit über-gegangene Salzsäure zu entfernen, dann abfiltriert und wie im Anfang angegeben, mit Phosphorsäure getrocknet und sorgfältig destilliert.

Die Phosphorsäure, die nach Abdestillieren des Acetons eine dunkle, schmierige Masse darstellt, ist mit Wasser zu verdünnen und unter Zusatz von Kohle längere Zeit zu kochen. Sie wird dadurch völlig entfärbt; man filtriert von der Kohle ab, konzentriert auf dem Wasserbad und erhitzt schliesslich über freier Flamme bei 180°.

D. Zusammenfassung der Hauptresultate.

Ich habe zunächst festgestellt, dass das von Piñerò und Havens eingeschlagene Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel keine befriedigenden Resultate ergeben kann, weil die Verfasser in ihren Lösungen beträchtliche Mengen Wasser haben, die unter allen Umständen Nickel in Lösung bringen müssen.

Ich habe dann weiter versucht, eine Trennung von Kobalt und Nickel durch Extraktion der festen Chloride mittelst Aether im Soxhlet-Apparat durchzuführen, doch ist dies nicht gelungen, weil das zurückbleibende Chlorid das sich lösende in zu hohem Grade einschliesst.

Ausgehend von Lösungen der Nitate von Kobalt und Nickel in Aceton habe ich dann ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem das Nickel durch Salzsäure ausgefällt und das Kobalt mit Aceton ausgewaschen wird.

Ich habe ferner eine Apparatur angegeben, um diese Trennung bequem durchführen zu können.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Wagner, bin geboren am 22. März 1881
 in Berlin, im Bezirk Köpenick, im Ortsteil Köpenick.
 Ich habe meine Schuljahre in Berlin, im Ortsteil Köpenick,
 von 1897 bis 1903 an der Kaiserlich-Königlichen
 Oberrealschule Köpenick (heute: Oskar-Neubach-Schule) zugebracht.
 Am 1. März 1903 habe ich meine Schuljahre
 an der Kaiserlich-Königlichen Oberrealschule Köpenick
 mit dem Zeugnis der Reife abgeschlossen.
 Im Sommer 1903 habe ich meine Studien an der
 Kaiserlich-Königlichen Oberrealschule Köpenick
 mit dem Zeugnis der Reife abgeschlossen.
 Von Mai 1903 bis zum 1. April 1904 war ich bei der A. G.
 für Chemische Industrie Hermann bei Mühlhausen i. B.
 angestellt.
 Am 1. April 1904 habe ich als Hilfsassistent an das
 physikalische und elektrochemische Laboratorium der
 Königl. Techn. Hochschule in Danzig

