

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem
Gebiete der chemischen, technisch-chemi-
schen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abderhalden-Halle, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. H. Biltz-Breslau, Dr. Birckenbach-Ludwigshafen a. Rh., Prof. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Karlsruhe, Prof. Dr. Bruck-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dr. Dafert-Wien, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Ditz-Prag, Hofrat Prof. Donath-Brünn, Prof. Dr. Ebler-Heidelberg, Prof. Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Priv.-Doz. Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Priv.-Doz. Dr. Großmann-Berlin, Prof. Dr. Gutbier-Stuttgart, Prof. Dr. Haber-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Hauser-Berlin, Prof. Dr. Herz-Breslau, Prof. Dr. Herzog-Prag, Prof. Dr. Hinrichsen-Berlin, Prof. Hönig-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Prof. Dr. Jordis-Erlangen, Dr. Jorissen-Leiden, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. Kremann-Graz, Prof. Dr. Klüster-Berlin, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Geh. Rat Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Prof. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Moser-Wien, Prof. Dr. Neuberger-Berlin, Prof. Dr. Neumann-Darmstadt, Dir. Nissen-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Prof. Dr. Rosenthaler-Straßburg, Dr. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. Rupp-Königsberg, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Skrabal-Graz, Priv.-Doz. Dr. Stähler-Berlin, Dir. Dr. Teichert-Wangen, Prof. Dr. Ubbelohde-Karlsruhe, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Hofrat Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Darmstadt, Prof. Dr. Wölbling-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Gertrud Woker-Bern und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

=====
=====
XVI. BAND.
=====

Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts und ihre Trennung von den anderen Elementen.

Von

Privatdozent Dr. H. Großmann,

Universität Berlin.



VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART.

1913.

Preis M. 5.—

Verlag von **FERNAND ECKE** in Stuttgart.

Chemie in Einzeldarstellungen.

Herausgegeben von **Professor Dr. J. Schmidt.**

I. Band.

Die Ketene.

Von **Prof. Dr. H. Staudinger**

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 8 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 4.80; geb. M. 5.60.

II. Band.

Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.

Von **Prof. Dr. A. Skita**

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 5 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 3.20; geb. M. 4.—

III. Band.

Spektrochemie organischer Verbindungen. Molekularrefraktion und -Dispersion.

Von **Dr. Fritz Eisenlohr**

Privatdozent an der Universität Greifswald.

Mit 13 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 7.—; geb. M. 7.80.

IV. Band.

Handbuch der organischen Arsenverbindungen.

Von **Dr. A. Berthelm**

Mitglied des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.

Lex.-Format. 1913. geh. M. 7.60; geb. M. 8.40.

V. Band.

Die Hydrazine.

Von **Prof. Dr. H. Wieland**

an der Universität München.

Lex.-Format. 1913. geh. M. 8.—; geb. M. 8.80.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298772

DIE CHEMISCHE ANALYSE.

XVI. Band:

Die Bestimmungsmethoden des Nichteisens und Kohlenstoffes
und ihre Trennung von den anderen Elementen.

Herausgegeben von H. Grollmann.

STUTTGART

VERLAG VON FRIEDRICH EYBOLD

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem
Gebiete der chemischen, technisch-chemi-
schen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abderhalden-Halle, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. H. Biltz-Breslau, Dr. Birkenbach-Ludwigshafen, Prof. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Karlsruhe, Prof. Dr. Brunck-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dr. Daferl-Wien, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Dr. Ditz-Prag, Hofrat Prof. Donath-Brünn, Prof. Dr. Ebler-Heidelberg, Prof. Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Priv.-Doz. Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Priv.-Doz. Dr. Großmann-Berlin, Prof. Dr. Gutbier-Stuttgart, Prof. Dr. Haber-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Hauser-Berlin, Prof. Dr. Herz-Breslau, Prof. Dr. Herzog-Prag, Prof. Dr. Hinrichsen-Berlin, Prof. Hönl-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Prof. Dr. Jordis-Erlangen, Dr. Jorissen-Leiden, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. Kremann-Graz, Prof. Dr. Küster-Berlin, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Geh. Rat Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Prof. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Moser-Wien, Prof. Dr. Neuberg-Berlin, Prof. Dr. Neumann-Darmstadt, Dir. Nissenson-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Prof. Dr. Rosenthaler-Straßburg, Dr. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. Rupp-Königsberg, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Skrabal-Graz, Priv.-Doz. Dr. Stähler-Berlin, Dir. Dr. Teichert-Wangen, Prof. Dr. Ubbelohde-Karlsruhe, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Hofrat Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Darmstadt, Prof. Dr. Wölbling-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Gertrud Woker-Bern und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

XVI. Band:

**Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts
und ihre Trennung von den anderen Elementen.**

Von

Privatdozent Dr. H. Großmann,

Universität Berlin.

STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1913.

Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts

und ihre Trennung

von den anderen Elementen.

Von

Privatdozent Dr. H. Großmann,

Universität Berlin.



STUTT GART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1913.



III-306672

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung, vorbehalten.

Copyright 1913, by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

~~III 15969~~

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

BPK-B-410/2017

Akc. Nr.

~~56750~~

V o r w o r t.

Es gibt wohl wenige Probleme der analytischen Chemie, welche so vielfach bearbeitet worden sind wie die Trennung der beiden Elemente Nickel und Kobalt voneinander, die fast immer in der Natur zusammen vorkommen. Diese Tatsache erklärt es, daß auch die analytischen Bestimmungs- und Trennungsmethoden dieser beiden Metalle voneinander und von anderen Elementen, insbesondere von den Gliedern der Schwefelammoniumgruppe gemeinsam in einem Band der Sammlung „Die chemische Analyse“ monographisch behandelt werden sollen. Bei der außerordentlich großen Zahl der in Betracht kommenden analytischen Arbeiten erschien eine kritische Sichtung um so mehr geboten, als durch die allgemeinere Einführung der Elektroanalyse und durch die Auffindung von zwei organischen Fällungsmitteln für Nickelsalze in den letzten Jahren die analytische Chemie des Nickels und Kobalts ein ganz anderes Bild wie früher darstellt. Die meisten analytischen Lehrbücher haben allerdings diesem veränderten Stand der Dinge nur zum Teil Rechnung getragen. Aus diesem Grunde dürfte eine kritische Zusammenstellung im Zusammenhang, wie sie im folgenden versucht worden ist, nicht ganz überflüssig erscheinen, wobei vor allem die neueren Methoden, die sich auch bereits in der Praxis vielfach eingeführt haben, in den Vordergrund gestellt sind, während auf absolute Vollständigkeit in der Aufführung der älteren Literatur verzichtet wurde. Dadurch wurde aber vor allem eine größere Klarheit der Darstellung erreicht, die gerade für den Praktiker besonders notwendig erscheint.

Bei der Abfassung dieses ~~Buchs~~ ~~hatte~~ ich mich der besonders eifrigen Unterstützung durch Herrn Dr. Johannes Kerb zu erfreuen, dem ich hierfür auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen will.

Auch dem Herausgeber der Sammlung „Die chemische Analyse“, Herrn Professor Dr. B. M. Margosches, bin ich für zahlreiche Anregungen und für die Herstellung der Register zu besonderem Dank verpflichtet.

Berlin, Oktober 1913.

H. Großmann.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Vorwort	5—6
Allgemeines	11—16
Geschichtliches	11—12
Vorkommen von Nickel- und Kobalterzen in der Natur	12—16
Erster Abschnitt	17—53
Nickel	17—53
A. Qualitativer Nachweis des Nickels	17—26
Reaktionen der wäßrigen Lösungen	18—26
Mikrochemischer Nachweis von Nickel	24—26
B. Quantitative Bestimmungsmethoden des Nickels	26—53
I. Gewichtsanalytische Methoden	26—38
Bestimmung als Oxyd bzw. als Metall	27—33
a) Fällung als Nickelo- bzw. Nickelhydroxyd	27—28
b) Fällung als Nickelkarbonat	28
c) Fällung als Nickeloxalat	28—29
d) Fällung als Nickelsulfid	29—33
Bestimmung als Sulfid	33
Bestimmung als Sulfat	33—34
Bestimmung als Oxalat	34
Bestimmung als Pyrophosphat	34—35
Bestimmung als Dimethylglyoximsalz	35—37
Bestimmung als Dizyandiamidinsalz	37—38
II. Elektroanalytische Methoden	38—47
Bestimmung in ammoniakalischer Lösung	38—40
Bestimmung in Zyanidlösung	40
Bestimmung in phosphorsaure Lösung	40—41
Bestimmung in Borat- und Borsäurelösung	41
Bestimmung in schwefelsaurer Lösung	42
Bestimmung in oxalsaure Lösung	42
Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Salpetersäure	42—43
Elektroanalytische Schnellmethoden	43—47
Schnellelektrolyse mit Quecksilberkathode	46
Elektrolyse mittels magnetischer Rührung	46
Schnellelektrolyse ohne Rührung	46—47

	Seite
III. Maßanalytische Methoden	47—52
IV. Kolorimetrische Methode	52—53
V. Gasvolumetrische Methode	53
 Zweiter Abschnitt	 54—75
Kobalt	54—75
A. Qualitativer Nachweis des Kobalts	54—63
Reaktionen der wäßrigen Lösungen	55—62
Mikrochemischer Nachweis des Kobalts	59—62
Qualitativer Nachweis von Kobalt neben Nickel	62—63
Nachweis auf elektrolytischem Wege nach Cöhn und Gläser	62
Chemischer bezw. spektroskopischer Nachweis als Rhodanid nach Vogel	62
Spektroskopischer Nachweis von Kobalt und Nickel nach Vogel	62—63
B. Quantitative Bestimmungsmethoden des Kobalts	63—75
I. Gewichtsanalytische Methoden	63—66
Bestimmung als Oxyd bezw. als Metall	64—65
Fällung als Hydroxyd	64—65
Bestimmung als Oxyd bezw. Oxalat	65
Fällung als Oxalat	65
Bestimmung als Sulfat	65
Bestimmung als Kalium-Kobaltsulfat	65
Bestimmung als Kalium-Kobaltsilikat	65—66
Bestimmung als Pyrophosphat	66
II. Elektroanalytische Methoden	66—70
Bestimmung in ammoniakalischer Lösung	66—67
Bestimmung in Natriumpyrophosphatlösung	67
Bestimmung bei Gegenwart von Natriumphosphat und freier Phosphorsäure	67—68
Bestimmung in weinsaurer und borsaurer Alkalilösung	68—69
Elektroanalytische Schnellmethoden	69—70
Schnellelektrolyse mit Quecksilberkathode	70
III. Maßanalytische Methoden	70—74
IV. Spektrometrische Methode	74—75
Kolorimetrische Bestimmung von Nickel und Kobalt	75
 Dritter Abschnitt	 76—113
Nickel und Kobalt	76—113
A. Trennung des Nickels und Kobalts von den anderen Metallen	76—96
I. Trennung des Nickels und Kobalts von der Schwefelwasserstoffgruppe	76—79
Trennung des Nickels und Kobalts vom Kupfer	76—79

	Seite
II. Trennung des Nickels und Kobalts von den übrigen Gliedern der Schwefelammoniumgruppe	79—96
Trennung des dreiwertigen Eisens, Chroms, Aluminiums (Titans und Uranyl) von Nickel und Kobalt (zweiwertigem Mangan und Zink) nach der Bariumkarbonatmethode	79—80
Trennung des Eisens, Titans (Aluminiums) von Nickel und Kobalt (Mangan und Zink)	80—81
Azetatmethode	80—81
Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt (Mangan und Zink)	81—83
Formiatmethode	81—82
Oxalatmethode	82—83
Trennung des Eisens durch Extraktion mit Aether nach Rothe	83—84
Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt (Mangan)	84—87
Fällung in ameisensaurer Lösung	85—87
Elektrolytische Trennung des Zinks vom Nickel	87—88
Trennung des Zinks vom Kobalt	88
Trennung des Nickels und Kobalts von Mangan	89—90
Trennung des Nickels von den anderen Gliedern der Schwefelammoniumgruppe nach der Dimethylglyoximmethode von Brunck	90—93
Nickel—Eisen	90—92
Nickel—Aluminium	92
Nickel—Zink	92
Nickel—Mangan	92—93
Nickel—Chrom	93
Trennung des Nickels von den anderen Gliedern der Schwefelammoniumgruppe nach der Dizyandiamidinmethode von Großmann	94—96
Nickel—Eisen	94
Nickel—Aluminium	94—95
Nickel—Zink	95
Nickel—Mangan	95—96
Nickel—Chrom	96
B. Trennung des Nickels und Kobalts voneinander	97—113
I. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Elemente in ihren höheren Oxydationsstufen gründen	97—104
a) Methode von Jorissen 97. b) Methode von Terreil 97 bis 98. c) Methode von Delvaux 98. d) Methode von Vortmann 98—99. e) Methode von Popp 99. f) Methode von Gibbs und Rose 99. g) Methode von Fleischer 99 bis 100. h) Methode von Donath und Mayrhofer 100 bis 101. i) Methode von Gucci 101. k) Methode von Rose 101. l) Methode von Liebig und ihre Modifikationen 102—104.	
II. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelverbindungen beider Elemente gründen	104—105
a) Methode von Fleck 104—105. b) Methode von Künzel 105.	

	Seite
III. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Phosphorsäureverbindungen beider Elemente gründen	105—106
Methode von Dirvell und ihre Modifikationen	105—106.
IV. Trennungs- und Bestimmungsmethoden der beiden Elemente auf verschiedener Grundlage	106—113
a) Methode von Fischer und ihre Modifikationen	106—108.
b) Methode von Demarçay	108.
c) Methode von Sky	108.
d) Methode von Clarke	108.
e) Methode von Gibbs	108.
f) Methode von Ilinski und G. v. Knorre	109—110.
g) Methode von Rosenheim und Huldshinsky	110—111.
h) Methode von Brunck	112.
i) Methode von Großmann	112 bis 113.
j) Methode von Vortmann	113.
Vierter Abschnitt	114—130
Untersuchung technisch wichtiger nickel- bzw. kobalt-haltiger Materialien	114—130
Analyse von Nickelstahl	114—119
a) Verfahren von Brunck	114—115
b) Verfahren von Großmann und Heilborn	115—117
Maßanalytische Methode zur Bestimmung des Nickels in Spezialstählen nach Moore-Johnson	117—119
Analyse von Neusilber	119
Analyse von Walznickel	119—120
Analyse von Garnierit	120—121
Untersuchung einer Nickelspeise nach Nissenon	121
Untersuchung von Smalte nach Pufahl	121—122
Analyse von Kobaltstahl	122—124
Kobalt- und Nickelbestimmung in Erzen auf trockenem Wege (Betriebsprobe)	124—129
Nickelbestimmung in gehärteten Fetten und in Nahrungsmitteln	129—130
Schlußwort	131—132
Sachregister	133—137
Autorenregister	138—140

Allgemeines.

Geschichtliches.

„Nickel“ und „Kobalt“ bedeuten eigentlich Schimpfnamen, welche die Bergleute verschiedenen Erzen gaben, die durch ihr Aussehen, Gewicht usw. die Erwartung täuschten, daß sich daraus ein gutes Metall erschmelzen lassen würde. Das Wort Kobalt findet sich in bergmännischen Schriften seit dem Ende des 15. Jahrhunderts unter verschiedenen Schreibweisen als *Kobold*, *Kobelt*, *Kobolt*, *Cobel*, *Cobalt* erwähnt. Aber bedeutend früher kannte man bereits die Eigenschaft der *Kobalterze*, Glasflüsse blau zu färben. Schon bei den Aegyptern und Römern wurden nämlich Kobalterze für diesen Zweck benutzt. Die fabrikmäßige Herstellung der blauen Kobaltfarben begann ungefähr im Anfang des 16. Jahrhunderts in Sachsen. Nach einer Mitteilung von Bruckmüller soll ein Franke, Peter Weidenhammer, der Erfinder der blauen Farbe sein und diese seit 1520 in Schneeberg im sächsischen Erzgebirge aus Wismutgrauen hergestellt haben. Ueber das Nickel wußte man dagegen bis zum Beginn des 18. Jahrhunderts fast nichts. Allerdings hatten die sächsischen Bergleute öfters Rotnickelkies, den sie für ein Kupfererz hielten, in den Händen gehabt. Da es ihnen aber auf keine Weise gelingen wollte, Kupfer aus diesem Erze zu erschmelzen, so nannten sie das Mineral *Kupfernickel*. Das Wort Nickel soll etymologisch von dem niederdeutschen Worte *nikker*, d. h. Teufel, abgeleitet sein. Erst 1751 zeigte der schwedische Chemiker Cronstedt, daß in den Kobaltgruben von Helsingland Erze vorhanden sind, welche einen grünen Vitriol liefern, aus dem sich ein weißes, hartes, sprödes Metall gewinnen läßt. Da sich dieses Element nur in dem Freiburger Kupfernickel neben Arsen, Schwefel und Eisen in reichlichen Mengen findet, so nannte er das neue Metall „Nickel“. Die elementare Natur des Kobalts hatte schon früher, im Jahre 1735, ebenfalls ein schwedischer Forscher, Brand, nachgewiesen und besonders gezeigt, daß nur das Kobalt und seine Verbindungen die Färbung der Smalte (smaltum ist das deutsche Wort: Schmelzglas) hervorrufe.

Die chemischen Eigenschaften des Nickels studierten dann später besonders Bergmann, der die elementare Natur des Metalls, gegen die immer noch nach Cronstedt Einwendungen gemacht wurden, völlig sicherstellte, ferner Richter, Proust und Tuppiti. Später hat dann besonders Clemens Winkler sich mit dem Nickel beschäftigt und vor allem (1889) gezeigt, daß die Annahme von Krüß und Schmidt, das Nickel enthalte noch ein fremdes Element, irrtümlich war.

Vorkommen von Nickel- und Kobalterzen in der Natur.

Die Verbindungen des Nickels und Kobalts finden sich in der Natur meist zusammen, jedoch in wechselnden Mengen, und man kann sogar behaupten, daß Erze, welche nur eines dieser Metalle enthalten, nicht vorhanden sind. Auch in den Meteoriten hat man die Anwesenheit beider Metalle neben Eisen stets nachgewiesen.

Man unterscheidet aber nach dem Vorwalten des einen oder anderen Elementes zwischen Nickelerzen und Kobalterzen:

A. Nickelerze.

Erze	Chemische Zusammensetzung	Gehalt an Nickel in Prozenten
<i>Garnierit, Pimelith und Schuchardit</i> <i>Chloanthit</i> <i>Gersdorffit</i> <i>Rotnickelkies</i> <i>Nickelblüte</i> <i>Nickelhaltiger Magnetkies</i>	Wasserhaltige Magnesiasilikate NiAs ₂ NiAsS NiAs Ni ₃ As ₂ O ₈ · 8H ₂ O —	Wechselnder Gehalt bis 25% NiO bis zu 28,1 Nickel " " 35,4 " " " 43,5 " — bis 5% Nickel

B. Kobalterze.

Erze	Chemische Zusammensetzung	Gehalt an Kobalt in Prozenten
<i>Glanzkobalt</i> <i>Kobaltkies</i> <i>Skutterit</i> <i>Speiskobalt</i> <i>Nickelhaltiger Magnetkies</i>	CoAsS (CoNi) ₃ S ₄ CoAs ₃ CoAs ₂ —	bis zu 35,4 Kobalt bis zu 14—58 Kobalt ca. 20 Kobalt bis zu 28,1 Kobalt Mit geringem Kobaltgehalt wechselnd
<i>Asbolan</i> (kobalthaltige Manganschwärze) <i>Kobaltblüte</i>	— Co ₃ As ₂ O ₈ · 8H ₂ O	—

Vom Standpunkt der Lagerstättenlehre sind bei den Nickel- und Kobalterzen zu unterscheiden:

- A. Magmatische Ausscheidungen.
- B. Sulfidisch-arsenidische Gänge.
- C. Silikatisch-oxydische Gänge.
- D. Lager.
- E. Nickel und Kobalt als Beimengung anderer Erze.

Wirtschaftlich besonders wichtig sind in der Gegenwart vor allem die Gruppen A—C. Zur Gruppe A gehört das wichtige Nickel-magnetkiesvorkommen im Sudburydistrikt in Ontario (Kanada), zur Gruppe B die ehemals wichtigen Vorkommnisse im Königreich Sachsen (Erzgebirge), die aber seit der Auffindung der vielen Kobalt-Silberarsenidmineralien im Temiscamingdistrikt (Kanada) sehr verloren haben. Zur dritten Gruppe gehört das wichtige Garnieritvorkommen in Neukaledonien, das vor allen den deutschen Markt mit Rohmaterial für die bedeutende Nickelproduktion versorgt. Ein eigentümliches Nickelsilikatvorkommen in Frankenstein in Schlesien sei außerdem noch erwähnt.

Die Entwicklung der Nickelproduktion und einige weitere interessante statistische Daten zeigen die folgenden Tabellen:

Produktion von Nickel in Tonnen aus neukaledonischen, kanadischen und deutschen Erzen und Zwischenprodukten.

	Deutschland	Frankreich	England	Vereinigte Staaten und Kanada	Gesamtproduktion
1907	2600	1800	3200	6500	14100
1908	3000	1400	3000	7000	14600
1909	3500	1200	3200	9000	17300
1910	4500	1500	3500	10000	20100
1911	5000	2000	4500	12000	24500
1912	5000	2100	5200	15000	28500

Im Jahre 1903 betrug die Gesamtproduktion an Nickel erst 9900 t im Werte von 32,7 Millionen Mark, im Jahre 1912 dagegen hatte fast eine Verdreifachung der Produktion an Menge und Wert (92,6 Millionen Mark) stattgefunden. Der Wert des Nickels betrug in diesen Jahren durchschnittlich 3,30 Mark pro Kilogramm.

Ueber Welt-Nickelerzeugung liegen folgende Zahlen in Tonnen vor:

	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912
Kanada (Nickel im Erz)	8565	9745	9610	8685	11921	16900	15500	20300
	Erzmenge 50mal so groß							
Neukaledonien (Erz)	125 289	118 890	119 000	118 000	108 600	114 600	120 060	72 315
Deutschland (Erz) .	10 848	ca. 10 000			10 086	10 042	—	—
Norwegen (Erz) .	5 477	6 081	5 781	5 190	—	—	—	—

Im Gegensatz zum Nickel, das als Metall und in Form seiner Legierungen zu Münzzwecken benutzt wird und dessen Verbrauch neuerdings besonders in der Panzerplattenfabrikation, die sich des Nickelstahls und anderer nickelhaltiger Legierungen bedient, sehr gestiegen ist, spielt das metallische Kobalt auf dem Markt keine Rolle¹⁾. Nur seine Verbindungen, vor allem das Kobaltoxyd, werden noch in der Gegenwart zur Herstellung von Blaufarben benutzt.

Die Welt-Kobalterzeugung ist nicht genau festzustellen, da Amerika seit der Entdeckung des Temiscamingdistrikts große Mengen geringwertiger Kobaltpräparate herstellt. Man schätzt die Weltproduktion auf 250 000 kg, wovon Deutschland allein mindestens 100 000 kg verbraucht.

Der Preis für Nickelmetall schwankt seit einigen Jahren zwischen 3,25 und 3,50 Mark pro Kilogramm. Hingegen hat sich der Preis für Kobaltoxyd, das als Standard gilt, seit der Entdeckung der kanadischen Lager sehr erheblich verschlechtert. Vor wenigen Jahren wurden noch 13,50 Mark für das Kilogramm bezahlt, gegenwärtig aber kaum noch die Hälfte.

Sowohl der Nickel- als der Kobaltmarkt werden von Ringen kontrolliert, der Nickelmarkt von der Gesellschaft „Le Nickel“ und der Kobaltmarkt von der „Kobaltkonvention“. Der Einfluß der letzteren Organisation auf die Preisgestaltung hat aber infolge des Auftretens Kanadas stark nachgelassen, während der Nickelring noch in der Gegenwart in der Lage ist, den verhältnismäßig wenigen Fabrikanten einen guten Gewinn von ihrer Produktion zu garantieren.

Ueber Produktion, Ein- und Ausfuhr Deutschlands an Nickel-erz, Nickel und Kobalt seien dem Werke von Krusch²⁾ folgende Angaben entnommen:

¹⁾ Erst in der letzten Zeit hat das Metall für die Herstellung von Schnelldrehstählen eine größere Bedeutung erlangt.

²⁾ Krusch, Die Versorgung Deutschlands mit metallischen Rohstoffen (Erzen und Metallen), Leipzig 1913, S. 201.

I. Nickel.

1. Nickelerz.

Produktion in Tonnen				Einfuhr in Tonnen		Ausfuhr in Tonnen	
1909		1910		1909	1910	1909	1910
10 086	Wert 201 720 M.	10 042	Wert 200 840 M.	ca. 47 000	ca. 52 000	Nichts oder unbedeutend	
Mit 2—3 % gewinnbarem Nickel				Mit 6—7 % von Neukaledonien			

Die Nickelgewinnung aus deutschen Erzen dürfte 1910 etwa 250 t Metall betragen haben.

2. Nickel.

Produktion in Tonnen		Einfuhr in Tonnen		Ausfuhr in Tonnen	
1909	1910	1909	1910	1909	1910
ca. 3500	ca. 4500	Unbekannt und wahrscheinlich unbedeutend			

Im ganzen kann Deutschland nur $\frac{1}{18}$ seines Konsums aus einheimischen Erzen decken.

Die 100 000 kg Kobaltoxyd werden in Deutschland hauptsächlich aus neukaledonischem Asbolan und zum geringen Teil aus kanadischen Erzen gewonnen. Der Markt ist zurzeit völlig gestört.

Eine eingehende Schilderung der Eigenschaften der beiden Metalle und ihrer Verbindungen erübrigt sich an dieser Stelle¹⁾. Nur sei erwähnt, daß sehr genaue Atomgewichtsbestimmungen der beiden Elemente in den letzten Jahren von Th. W. Richards und Baxter ausgeführt worden sind, deren eingehende Beschreibung in dem von J. Koppel übersetzten Werke: „Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte von Th. W. Richards und seinen Mitarbeitern“ (Leipzig 1909, L. Voß) zu finden ist.

Die auf die genaue Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt sich erstreckenden Arbeiten sind folgende: Th. W. Richards u. A. S. Cushman, Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Nickel. I. Abhandlung: Analyse des Nickelbromids, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16 (1898) 167—183; Dieselben, II. Abhandlung: Die Bestimmung des Nickels im Nickelbromid, Ebenda 20 (1899) 352—376; Th. W. Richards u. G. P. Baxter, Revision des Atomgewichts von

¹⁾ Vgl. hierüber Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. der anorg. Chemie, 6. Aufl., Bd. 5, Abt. I, S. 1—586 u. 1384—1544, Artikel Nickel bezw. Kobalt. Verfaßt von A. Gutbier bezw. W. D. Roth.

Kobalt. I. Abhandlung: Analyse des Kobaltbromids, Ebenda 16 (1898) 362—376; Dieselben, II. Abhandlung: Die Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromid, Ebenda 21 (1899) 250—272; Dieselben, III. Abhandlung: Die Analyse von Kobaltchlorür und Kobaltoxydul, Ebenda 22 (1899) 221—234; Dieselben, IV. Abhandlung: Die Analyse von Kobaltchlorid, Ebenda 51 (1906) 171—180.

Diese analytisch musterhaften Arbeiten haben die Frage nach den Atomgewichtsgrößen der beiden Elemente Nickel und Kobalt für die nächste Zeit sicherlich definitiv gelöst, was auch aus der Tatsache zu entnehmen ist, daß die Atomgewichte von Richards in der internationalen Atomgewichtstabelle seit Jahren keine Veränderungen erfahren haben, abgesehen von der durch die Neubestimmung des Stickstoffatomgewichts sich ergebenden Korrektur für den Stasschen Silberwert und Chlorwert, der seit 1909 von 107,930 auf 107,880 und von 35,478 auf 35,457 abgeändert worden ist. Unter Zugrundelegung der beiden zuletzt genannten Werte ergibt sich der Atomgewichtswert für Nickel = 58,68 und für Kobalt = 58,97. Diese Werte sind in allen internationalen Atomgewichtstafeln von 1909 an bis 1913 enthalten.

Eine ausführliche Kritik der früheren Atomgewichtsbestimmungen, die unter sich recht wenig übereinstimmende Werte geliefert haben, ist in den oben angeführten Arbeiten von Richards und seinen Mitarbeitern enthalten.

* * *

Im folgenden ist nun die Schilderung der analytischen Erkennungs- und Bestimmungsmethoden der beiden Elemente Nickel und Kobalt derart gegeben, daß zuerst für jedes Element gesondert die qualitativen Reaktionen und die quantitativen Bestimmungsmethoden behandelt sind; es folgt dann die Trennung beider Elemente von den Gliedern der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe und die Trennung der beiden Metalle in ihren gemischten Lösungen. Zum Schluß sind endlich einige praktische analytische Beispiele technisch besonders wichtiger Materialien wiedergegeben.

Erster Abschnitt.

Nickel.

A. Qualitativer Nachweis des Nickels.

Bevor wir zur Besprechung der quantitativen Bestimmungsmethoden des Nickels übergehen, sollen in Kürze die Hauptreaktionen, die zum qualitativen Nachweis dieses Elementes dienen, einschließlich der mikrochemischen Analyse besprochen werden.

Im metallischen Zustand ist das Nickel silberweiß, magnetisch, wenn auch viel schwächer als Eisen, schwerlöslich in Salz- und Schwefelsäure, leichtlöslich dagegen in Salpetersäure.

Die vom Nickel bekannten Oxyde, das Nickelooxyd NiO , das Nickelioxyd Ni_2O_3 und das Peroxyd NiO_2 liefern beim Lösen in Säuren stets Salze des zweiwertigen Nickels. Nur das Nickelooxyd verhält sich also als ein stabiles *Basenanhydrid*.

Die Nickelverbindungen sind im kristallisierten Zustande grün gefärbt, desgleichen in Lösungen. Ein Zusatz von konzentrierter Salzsäure ändert die Farbe der Lösungen nicht. Im wasserfreien Zustand erscheinen sie gewöhnlich gelb. Mit den meisten Säuren bildet das Nickel wasserlösliche Salze, unlöslich sind Karbonat, Phosphat und Sulfid.

Die *Borax-* oder *Phosphorsalzperle* wird durch Nickelsalze in der Oxydationsflamme braun gefärbt, fast von derselben Nuance wie die stark gesättigte Manganperle; in der Reduktionsflamme erhitzt, wird die Perle grau durch das ausgeschiedene metallische Nickel, das man mit der Lupe leicht im farblosen Glas auffinden kann ¹⁾.

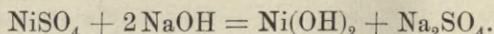
Mit *Soda* auf *Kohle* erhitzt, geben die Nickelverbindungen graue Flitter von magnetischem Metall ²⁾.

¹⁾ Bunsen, Ann. Chem. 138 (1861) 257.

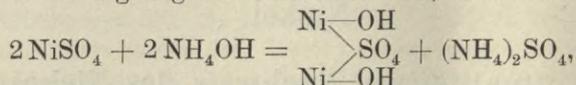
²⁾ Genth, Ann. Chem. 60 (1846) 208; Berzelius, Jahresber. d. Chem. 32 (1821) 156.

Reaktionen der wäßrigen Lösungen.

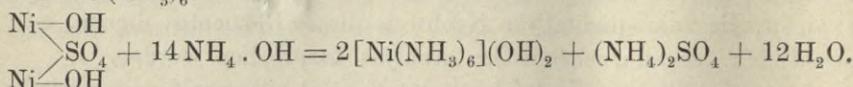
Alkalihydroxyde fällen apfelgrünes Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_2$, welches im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist, dagegen leichtlöslich in Säuren:



Ammoniak, in geringer Menge zugesetzt, fällt in neutralen, ammonialsalzfreien Lösungen grünes basisches Salz, z. B.:



welches sich in überschüssigem Ammoniak oder in Ammonsalzen mit blauer Farbe löst unter Bildung eines komplexen Nickelammoniakions $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$:



Da diese komplexe Base sowie ihre Salze in Wasser leichtlöslich sind, so erzeugt Ammoniak bei Anwesenheit genügender Mengen von Ammonsalzen überhaupt keine Fällung. Die Farbe dieser komplexen Lösungen ist blauviolett, aber weniger intensiv als die einer Cupri-lösung unter den gleichen Bedingungen.

Alkalikarbonate fällen apfelgrünes Nickelkarbonat NiCO_3 . *Ammoniumkarbonat* fällt ebenfalls zuerst Nickelkarbonat, welches sich aber im Ueberschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Nickelammoniakkarbonat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3$ löst. *Bariumkarbonat* fällt in der Kälte Nickellösungen nicht, bei längerem Kochen schlägt es alles Nickel als basisches Karbonat nieder.

Natriumhypochlorit, *Chlor-* oder *Bromwasser* fällen bei Gegenwart von Alkalien alles Nickel als braunschwarzes Nickelhydroxyd¹⁾ $\text{Ni}(\text{OH})_3$ bzw. ein Gemisch von NiO_2 mit niederen Oxyden. Durch das vorhandene Alkali bildet sich zunächst Nickelhydroxyd, welches sich dann unter dem Einfluß des Natriumhypochlorits bzw. des Chlors oder Broms weiter zu Nickelhydroxyd oxydiert.

¹⁾ Nach den Angaben von Bellucci und Clavari hängt der Oxydationsgrad von der Höhe der Temperatur und der Dauer der Einwirkung ab [Atti d. Reale Accad. dei Lincei [5] 14, II (1905) 234; Chem. Zentralbl. 1905 II, 1156].

Schwefelwasserstoff gibt mit mineralsauren oder stark essigsauren Nickellösungen keine Fällung. Aus schwach essigsauren Lösungen bei Gegenwart von Alkali- oder Ammoniumazetat wird alles Nickel als schwarzes Sulfid gefällt.

Schwefelammonium fällt schwarzes, wasserhaltiges Nickelsulfid NiS , welches in überschüssigem gelbem Schwefelammonium etwas löslich ist und Lösungen von intensiv brauner Farbe liefert. Die Gegenwart von freiem Ammoniak begünstigt die Bildung der braunen Lösungen.

Ueber die Natur der braunen Nickellösung herrschen verschiedene Meinungen. Nach Lecrenier¹⁾ soll die Braunfärbung bei Anwesenheit von Polysulfid von der Bildung eines Nickelsulfosalzes herrühren. Antony und Magri²⁾ nehmen ein höheres Nickelsulfid NiS_4 an, das sich in Sulfidlösungen mit brauner Farbe lösen soll, und sehen in diesem Produkte eine Uebergangsform zur „kolloidalen Lösung“.

E. H. Riesenfeld³⁾ sowie Thiel und Ohl⁴⁾ vertreten die Ansicht, daß die braunen Nickellösungen kolloidales Nickelsulfid enthalten. Auch Treadwell⁵⁾ schließt sich dieser Auffassung an, nach welcher alle am Nickelsulfid gemachten Beobachtungen sich erklären lassen.

Durch schwaches Ansäuern der braunen, kolloidalen Lösung mit Essigsäure und Kochen bringt man das Hydrosol zum Gerinnen und erhält alsdann nach dem Filtrieren eine nickelfreie Lösung.

Bei Gegenwart von viel Ammonsalz findet überhaupt keine Lösung von Nickelsulfid durch Schwefelammonium statt. Will man daher Nickel aus ammoniakalischer Lösung als Sulfid fällen, so versetzt man am besten die Lösung mit Chlorammonium und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Der so entstandene Niederschlag läßt sich leicht filtrieren; das Filtrat ist völlig nickelfrei.

Das Nickelsulfid ist in verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich, leicht dagegen in Salpetersäure und Königswasser.

Die Tatsache, daß Nickelsulfid (ebenso wie Kobaltsulfid) aus merklich sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, andererseits aber, aus geeigneten Lösungen gefällt, sich in ver-

¹⁾ Lecrenier, Chem.-Ztg. 13 (1889) 431 u. 449.

²⁾ Antony u. Magri, Gaz. chim. ital. 31, II (1901) 215; Chem.-Ztg. 26 (1902) 37.

³⁾ E. H. Riesenfeld, Anorg. chem. Praktikum, Freiburg i. B., S. 163.

⁴⁾ Thiel u. Ohl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 61 (1909) 397.

⁵⁾ Treadwell, Anal. Chemie I, 5. Aufl., 1911, S. 129.

dünnter Säure nicht mehr löst, ist verschiedentlich versucht worden zu erklären.

Einerseits wurde die Annahme gemacht, daß das frisch gefällte Nickelsulfid ein hydratisches Sulfid sei, das an der Luft in wasserfreies oder wasserärmeres übergehe. Andererseits wird die Schwerlöslichkeit des gefällten Nickelsulfids in Säuren auch nur als scheinbare Schwerlöslichkeit aufgefaßt infolge sehr geringer Auflösungsgeschwindigkeit.

Die Versuche von W. Herz¹⁾, der eine leichter lösliche Form des Nickelsulfids bei rascher Fällung und Reinigung unter Luftabschluß beobachtete, machen es sehr wahrscheinlich, daß das frisch gefällte Nickelsulfid eine Umwandlung in eine schwerlösliche Modifikation durchmacht. Das stimmt auch mit den bisher unveröffentlichten Beobachtungen von A. Thiel und Geßner²⁾ überein, deren Untersuchungen zu wichtigen Ergebnissen führten.

Es ist folgendes festgestellt:

1. *Nickelsulfid, mit Alkalisulfid aus Nickelsalzlösung gefällt, ist nichts Einheitliches, sondern besteht aus dreierlei Anteilen. Ein Teil löst sich sehr rasch schon in 0,01-n-HCl; der Rückstand löst sich in kalter, H₂S gesättigter 2-n-HCl nur bis zu einer Menge von einigen Milligrammen pro 100 ccm, und zwar stellt sich ein ausgesprochenes Lösungsgleichgewicht ein. Ein zweiter Anteil, der in dem so verbliebenen Rückstande enthalten ist, löst sich nun ziemlich rasch in 2-n-HCl und hinterläßt dabei als Rückstand einen dritten und letzten Anteil, der sich in dem letztgenannten Lösungsmittel nur bis zur konstanten Menge von einigen Zehntelmilligrammen pro 100 ccm löst. Rasch löst sich dieser Rückstand nur in oxydierenden Reagentien.*

2. *Alle drei Anteile enthalten Nickel und Sulfidschwefel (und zwar nur Sulfidschwefel) im Atomverhältnis 1:1. Auch der löslichste Anteil ist höchstwahrscheinlich kein Hydrat, sondern ebenfalls einfach NiS.*

3. *Bei Luftabschluß kann man das ursprüngliche Gemisch der drei Anteile auch unter reinem Wasser lange Zeit aufheben, ohne daß das Mengenverhältnis der drei Substanzen sich merklich ändert. An der Luft dagegen verschwindet allmählich die löslichste Form.*

4. *Von den drei Anteilen, die in der angegebenen Reihenfolge mit α -, β - und γ -NiS bezeichnet werden, läßt sich α -NiS durch ge-*

¹⁾ W. Herz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28 (1903) 342.

²⁾ A. Thiel, Private Mitteilung an den Verfasser.

eignete Behandlung (insbesondere mit Essigsäure) in β -NiS und dieses weiterhin in γ -NiS umwandeln. Auf diese Weise erhält man α -NiS-freie Präparate.

5. γ -NiS fällt in reinem Zustande beim Erhitzen relativ stark mineral-saurer, mit H_2S gesättigter Nickelsalzlösungen. Dagegen sind Präparate von α -NiS ohne Gehalt an β - und γ -NiS, und solche von β -NiS ohne γ -NiS nicht erhältlich. Es sind NiS-Niederschläge mit Gehalten an α -NiS bis zu rund 90 % hergestellt worden.

6. Der Widerspruch im Verhalten des NiS gegen Säuren besteht nur scheinbar, denn

- a) ist frischgefälltes NiS gar nicht unlöslich in verdünnter Mineralsäure, sondern löst sich darin zum Teil, oft sogar zum größten Teil;
- b) fällt NiS auch aus sauren Lösungen bei geeigneter Versuchsanordnung aus, und
- c) ist der in letzterem Falle sich bildende Niederschlag identisch mit dem Rückstande, den frischgefälltes NiS bei der Behandlung mit Mineralsäure hinterläßt.

7. Angesichts der außerordentlich großen Löslichkeitsunterschiede zwischen den drei NiS-Formen faßt Thiel ihre Verschiedenheit als eine solche chemischer Natur auf, da kapillarmechanische Verhältnisse zur Erklärung derartiger Unterschiede nicht ausreichen, und nimmt ferner an, daß β - und γ -NiS Polymere sind, letzteres das höchste. Diese Auffassung steht in Einklang mit den sehr eigenartigen Bildungsverhältnissen der drei Formen, von denen β - und γ -NiS ausgesprochene Fällungsverzögerungen zeigen, die auf die Langsamkeit der Polymerisation zurückzuführen sind.

8. Unerklärt ist vorderhand noch die Tatsache, daß trotz des ausgesprochenen Lösungsgleichgewichts, das β - und γ -NiS mit geeigneten Lösungsmitteln bilden, die Gleichgewichtseinstellung von der anderen Seite her (z. B. durch Fällung von β - oder γ -NiS aus 2-n-HCl mit H_2S) nicht erreicht werden konnte.

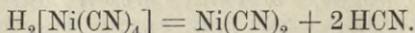
Natriumthiokarbonat gibt in konzentrierter, ammoniakalischer Nickelsalzlösung eine braunrote bis tiefschwarze, in sehr verdünnten Lösungen eine karminrote Färbung. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, und es läßt sich mit ihrer Hilfe, wie Windelschmidt¹⁾ gefunden hat, noch 0,01 mg Nickel in 100 ccm nachweisen.

¹⁾ Windelschmidt, Inaug.-Dissert., Münster i. W. 1907.

Ammoniummolybdat fällt, wie E. Pozzi-Escot¹⁾ gefunden hat, aus neutralen oder schwachsauren Nickellösungen einen grünlich-weißen, kristallinischen Niederschlag von unlöslichem Nickelmolybdat. Nickel läßt sich auf diese Weise auch in Gegenwart der 500fachen Menge Kobalt nachweisen. Nach Ansicht von Pozzi-Escot kann diese Reaktion auch zum mikrochemischen Nachweis von Nickel dienen. Nach Großmann²⁾ ist diese Reaktion jedoch bei Gegenwart großer Mengen Kobalt zum Nachweis von Nickelspuren unzuverlässig, weil sich in diesem Falle das violette, wasserfreie Molybdat des Kobalts auch ausscheidet.

Zyankalium, in geringer Menge zugesetzt, fällt hellgrünes Nickelozyanid $\text{Ni}(\text{CN})_2$. In überschüssigem Zyankalium ist das Nickelozyanid leichtlöslich unter Bildung von komplexem Nickelokaliumzyanid $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Die Lösung dieses Salzes ist durch verdünnte Mineralsäuren leicht zersetzlich, da die freiwerdende Nickelozyanwasserstoffsäure im Gegensatz zu der Kobaltzyanwasserstoffsäure sehr unbeständig ist und sofort unter Entwicklung von Blausäure und Ausscheidung von Nickelozyanid zerfällt:



Das Nickelokaliumzyanid wird durch Schwefelammonium nicht zersetzt (Unterschied von Mangan und Zink). Natriumhypochlorit und Brom scheiden aus alkalischer Lösung das Nickel als braunschwarzes Nickelhydroxyd ab (*Unterschied von Kobalt*).

Natriumphosphat fällt apfelgrünes Nickelphosphat $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, das sich in Säuren, auch in Essigsäure, leicht löst.

Kaliumnitrit fällt verdünnte Nickellösungen nicht (*Unterschied von Kobalt*). In konzentrierten Lösungen entsteht ein braunroter Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4 \text{KNO}_2$. Bei Gegenwart von Erdalkalien entstehen gelbe, kristallinische Doppelverbindungen, z. B. $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2 \text{KNO}_2$, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich mit grüner Farbe in kochendem Wasser.

Dimethylglyoxim [*Tschugaeffs*³⁾ *Reaktion*], am besten in 1%iger alkoholischer Lösung angewandt, scheidet aus schwach ammoniakali-

¹⁾ E. Pozzi-Escot, Compt. rend. 145 (1907) 1435.

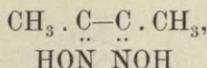
²⁾ Großmann, Chem.-Ztg. 32 (1908) 315; Bull. Soc. Chim. [4] 3 (1908) 17.

³⁾ Tschugaeff, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 2520; vgl. auch Kraut, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 1793 u. Brunck, Ebenda 20 (1907) 834.

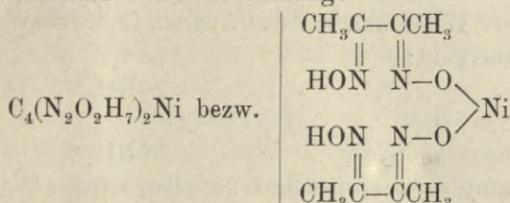
schen oder essigsäuren Nickellösungen bei nicht allzu großer Verdünnung einen rosenroten Niederschlag von Nickeldimethylglyoxim aus:
 $2C_4N_2O_2H_8 + NiCl_2 + 2NH_3 = (C_4N_2O_2H_7)_2Ni + 2NH_4Cl$.

Bei sehr kleinen Nickelmengen erhält man zunächst eine gelbstichige Lösung, aus der sich beim Erkalten rosenrote Nadeln abscheiden.

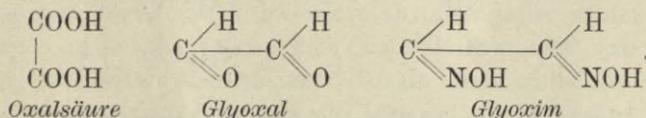
Das Dimethylglyoxim



welches mit Nickelsalzen die Verbindung:



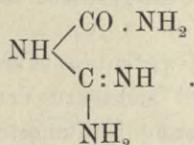
bildet, ist das Dimethylderivat des Glyoxims, also ein Abkömmling der Oxalsäure:



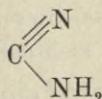
Wegen der Herstellung dieses Körpers aus Diazetyl $CH_3CO \cdot CO \cdot CH_3$ und Hydroxylamin bezeichnet man ihn auch als *Diazetyldioxim*.

Dizyandiamidin [*Nickelreagens Großmann*¹⁾], als Chlorid oder Sulfat angewandt, fällt aus ammoniakalischen Nickellösungen nach Zusatz von überschüssigem Alkalihydroxyd einen gelben, kristallinischen Niederschlag von Nickeldizyandiamidin $(C_2H_5N_4O)_2Ni + 2H_2O$.

Das Dizyandiamidin ist aufzufassen als *Guanylharnstoff*:

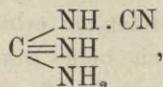


Zu dem Zyanamid

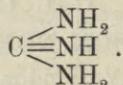


¹⁾ Großmann, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3356; Chem.-Ztg. 31 (1907) 535; weitere Literatur siehe im Quantitativen Teil S. 37.

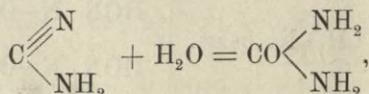
steht dieser Körper in folgender Beziehung: Das Zyanamid polymerisiert sich leicht beim Aufbewahren, insbesondere bei Gegenwart von Ammoniak zum *Dizyandiamid*:



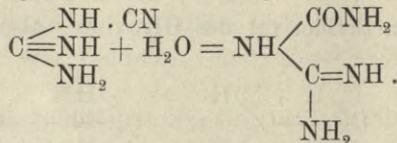
auch als *Guanylzyanamid* bezeichnet wegen seiner Beziehung zum *Guanidin*:



In gleicher Weise nun wie das *Zyanamid* durch Wasseraufnahme in *Harnstoff* übergeht:



bildet das *Guanylzyanamid* den *Guanylharnstoff* (*Dizyandiamidin*):



Als besonders empfindlichen Nachweis von Nickel empfiehlt Copaux¹⁾ die *Photographie des Funkenspektrums*. Er konnte damit noch 0,5 mg Nickel, die *neben 1 g Kobalt* vorhanden waren, nachweisen.

Mikrochemischer Nachweis von Nickel.

H. Behrens²⁾ empfiehlt zum mikrochemischen Nachweis des Nickels folgende Bestimmungsarten:

a) Fällung als Kalium-Nickel-Bleinitrit $\text{K}_2\text{NiPb}(\text{NO}_2)_6$. Grenze: 0,008 μ Nickel.

Kaliumnitrit bewirkt weder in sauren noch in ammoniakalischen Lösungen von Nickel sichtbare Veränderung. Setzt man zu einer ammoniakalischen Lösung Kaliumnitrit und danach ein wenig Bleiazetat, so erfolgt ein dicker, weißer Niederschlag von unlöslichen Bleisalzen. Wird nunmehr neben diesen Niederschlag ein Tröpfchen Essigsäure gebracht, so schlägt sich das Tripelnitrit $\text{K}_2\text{NiPb}(\text{NO}_3)_6$ als

¹⁾ Copaux, Ann. Phys. Chim. [8] 6 (1905) 517.

²⁾ H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2. Aufl., Hamburg 1899, S. 51.

gelbes Pulver auf und neben dem Bleisalz nieder. In sauren Lösungen erfolgt nach dem Zusatz von Bleiazetat bis zu 6000facher Verdünnung des Nickels sofortige Fällung, in stärker verdünnten Lösungen wird sie durch gelindes Erwärmen befördert. Die Verbindung kann ebenso wie das Kalium-Kobalt-Nitrit, dem sie in Form und Farbe vollkommen ähnlich ist, aus heißem Wasser umkristallisiert werden oder besser noch aus einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit, die mit Essigsäure angesäuert ist. Barium, Strontium und Kalzium können bei dieser Reaktion das Blei vertreten, jedoch wird der Verlauf hierbei verlangsamt. Man wird zu Kalziumsalzen greifen, wenn lösliche Sulfate in großer Menge zugegen sind, muß dann aber länger warten und erhält einen weniger dichten Niederschlag als mit Bleisalzen.

Nach Schoorl¹⁾ bekommt man von dem Kaliumnickelbleinitrit ziemlich große Würfel, wenn man zu der essigsäuren Nickellösung Kaliumnitrit hinzusetzt, umrührt und zu dieser Lösung, welche auch beim Stehen ganz klar bleiben muß, lokal am Rande ein Kriställchen Bleiazetat hinzufügt. Nach einigem Stehen setzen sich dann langsam die Würfel des Tripelsalzes ab, das außer in der Bildungsweise auch in der Farbe von dem Kobaltkaliumnitrit bedeutend verschieden ist. Etwa vorhandenes Kobalt muß natürlich vorher abgeschieden werden, indem man die Lösung mit Essigsäure und einer genügenden Menge Kaliumnitrit geraume Zeit stehen läßt. Im Filtrat wird dann die obige Reaktion ausgeführt.

b) Fällung als Ammonium-Nickelphosphat $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,01 μ Nickel.

Die Fällung als *Ammonium-Nickelphosphat* ist nach reichlichem Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak auszuführen. Sie gelingt am besten mit Ammoniumchlorid und Ammoniumkarbonat. Die Kristalle des Ammonium-Nickelphosphats sind kürzer als die des Ammonium-Kobaltphosphats; sie haben oft das Ansehen von quadratischen Täfelchen. Durch Wasserstoffsuperoxyd und ätzende Alkalien werden sie nicht gebräunt, auch wirkt Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydierend auf ammoniakalische Nickellösungen.

c) Fällung als Nickeloxalat $\text{NiC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Grenze: 1 μ Nickel.

Oxalsäure fällt außerordentlich träge, und die Empfindlichkeit der Reaktion läßt auch viel zu wünschen übrig. Sie ist kaum halb

¹⁾ Schoorl, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 213.

so groß als in Kobaltlösungen. Der Niederschlag von Nickeloxalat ist feinpulverig, den ganzen Tropfen gleichmäßig trübend; er gleicht in dieser Beziehung dem Kuprioxalat. Von Ammoniakflüssigkeit wird Nickeloxalat leicht aufgelöst und bei dem Verdunsten des Lösungsmittels in unveränderter Gestalt wieder abgeschieden. Ammoniumchlorid ändert an diesem Verhalten nichts, während Kobaltoxalat bei reichlichem Zusatz von Ammoniumchlorid mehrere Stunden lang in der ammoniakhaltigen Flüssigkeit gelöst bleiben kann. Das von Laugier auf dies ungleiche Verhalten der Oxalate gegründete Verfahren zur Scheidung des Kobalts von Nickel ist durch Haushofer für eine mikrochemische Reaktion herangezogen worden. Es ist zeitraubend und wird durch die Reaktionen a) und b) entbehrlich gemacht.

d) Auch die Tschugaeffsche Reaktion läßt sich nach Schoorl¹⁾ sehr bequem zum mikrochemischen Nachweis des Nickels verwenden. Schoorl führt die Reaktion auf der Ecke eines Objektträgers aus, indem er der ammoniakalischen Nickellösung einige Kriställchen von *Dimethylglyoxim* zusetzt, dann gelinde erwärmt, um gleich darauf den Tropfen wieder abkühlen zu lassen. Es bildet sich dann scharlachrotes Nickeldimethylglyoxim, welches unter dem Mikroskop in sehr schönen Nadelbüscheln erscheint. Dieselben sind stark dichroitisch, von rotviolett bis hell gelbbraun. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist sehr groß, 0,5 μ in einem Tropfen Lösung lassen sich noch bequem erkennen. Auch bei Anwesenheit von Kobalt ist dieser Nickelnachweis anwendbar, wenn man vorher zu der ammoniakalischen Lösung etwas Ammoniumazetat hinzusetzt.

B. Quantitative Bestimmungsmethoden des Nickels.

I. Gewichtsanalytische Methoden.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Nickels sind neben der gerade bei diesem Metall besonders häufig angewandten elektrolytischen Methode, welche in einem besonderen Abschnitt behandelt werden soll, folgende Bestimmungsformen vorgeschlagen worden und zum Teil auch noch in Gebrauch:

Bestimmung als Oxyd.	
„	„ (reduziertes) Metall.
„	„ Sulfid.

¹⁾ loc. cit.

Bestimmung als Sulfat.

- " " Oxalat.
 " " Pyrophosphat.
 " " Dimethylglyoximverbindung.
 " " Dizyandiamidinverbindung.

Bestimmung als Oxyd bezw. als Metall.

a) Fällung als Nickel- bezw. Nickelhydroxyd.

a) Die älteste Methode ist die Bestimmung als Oxyd. Es sei hier die Vorschrift von Busse¹⁾ gegeben. Man läßt die Nickellösung in 10%ige Natronlauge fließen, welche in einer Platinschale erhitzt wird. Der so erhaltene grüne Niederschlag von *Nickelhydroxyd* Ni(OH)_2 wird zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen und nach Veraschen des Filters wird geglüht. (Das Nickel, welches bei zu langem Auswaschen hierbei mit ins Filtrat geht, ist nach Fresenius²⁾ so gering, daß es vernachlässigt werden kann.) Da das auf diese Weise erhaltene Nickeloxyd stets noch Alkali enthält, wird es nochmals mit siedendem Wasser gewaschen und geglüht, nach dem Erkalten wird es dann zur Wägung gebracht.

Falls die Fällung in einer Porzellanschale vorgenommen wurde, ist das Nickeloxyd stets kieselsäurehaltig. In diesem Falle ist es daher nötig, das Nickeloxyd in Salz- oder Salpetersäure zu lösen, einzudampfen, den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und die ungelöst gebliebene Kieselsäure abzufiltrieren und zur Wägung zu bringen.

Nach Classen³⁾ muß bei der Bestimmung des Nickels als Oxyd eine Reduktion des NiO durch Filterkohle oder durch reduzierende Gase vermieden werden. Eventuell glüht man von neuem nach Befechten des Glührückstands mit Salpetersäure. Hierbei kann indes der umgekehrte Fall eintreten, daß nämlich infolge Bildung von höherem Oxyd ein zu hohes Gewicht gefunden wird. Es empfiehlt sich daher, zur Kontrolle das Nickeloxyd im Rosetiegel im Wasserstoffstrom zu Metall zu reduzieren und nochmals zur Wägung zu bringen.

Nach Jannasch und Lesinsky⁴⁾ liefert ein Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zu der Nickellösung vor der Ausfällung durch Aetzkali ein viel besser auszuwaschendes Hydroxyd.

¹⁾ Busse, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 58.

²⁾ Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 393.

³⁾ Classen, Ausgewählte Methoden der anal. Chem. I, 1901, S. 405.

⁴⁾ Jannasch u. Lesinsky, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 2336.

β) Popp¹⁾ versetzt die Nickellösung mit Bromwasser, bevor er mit Natronlauge fällt. Das ausfallende schwarze Nickelhydroxyd wird genau wie das Nickelhydroxyd weiter behandelt.

Treadwell²⁾ zieht diese Methode der Fällung ohne Zusatz von Bromwasser bei weitem vor, weil das Nickelhydroxyd sich viel leichter filtrieren und auswaschen läßt und viel weniger durch Alkali verunreinigt ist als das Nickelhydroxyd.

Treadwell empfiehlt ferner die Berechnung der vorhandenen Nickelmenge aus dem Gewichtsverlust bei der Reduktion des Nickeloxys. Bezeichnet x das gesuchte Gewicht des Nickels, p die Sauerstoffabnahme, so ergibt sich die Gleichung:

$$x = \frac{58,7 \cdot p}{16}.$$

Hierdurch wird das Auswaschen des Alkalis aus dem Niederschlag und die Bestimmung der Kieselsäure überflüssig gemacht. Jedoch wird jeder Fehler bei der Bestimmung von p fast vervierfacht.

Diese Bestimmungsmethoden, bei denen das Nickel durch Alkali ausgefällt wird, geben jedoch, wie die auf Veranlassung von Thiel ausgeführten Untersuchungen von Windelschmidt³⁾ zeigen, Fehler bis über 5% der angewandten Nickelmenge.

b) Fällung als Nickelkarbonat.

Nach Gibbs⁴⁾ läßt sich Nickel auch durch kohlen-saures Alkali quantitativ ausfällen, und zwar soll sich das niedergeschlagene grüne, basische Karbonat leichter auswaschen lassen, als das durch Aetzkali gefällte Hydroxyd.

c) Fällung als Nickeloxalat.

Um die nicht zu vermeidende Anwesenheit von Alkali zu umgehen, fällt Classen⁵⁾ das Nickel als Oxalat. Er fügt zu der möglichst neutralen Lösung des Nickelsalzes so viel neutrales Kaliumoxalat (das weder durch saures Oxalat noch durch Oxalsäure ersetzt

¹⁾ Popp, Ann. Chem. 131 (1864) 363.

²⁾ Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. II, 2. Aufl., S. 94.

³⁾ Windelschmidt, Inaug.-Dissert., Münster i. W. 1907, S. 14.

⁴⁾ Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868) 259.

⁵⁾ Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 189.

werden darf, da die sauren Doppelverbindungen des Metalls durch Essigsäure nur teilweise zersetzt werden), und zwar 1 Teil Kaliumoxalat auf 3 Teile Wasser, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich unter Bildung eines Doppelsalzes wieder gelöst hat. Dann versetzt er die Lösung unter Umrühren mit konzentrierter Essigsäure, und zwar ungefähr mit dem gleichen Volumen.

Der entstehende Niederschlag scheidet sich in der Wärme gut ab, so daß die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Enthält die zu fallende Flüssigkeit freie Säure, so entfernt man dieselbe vorher durch Eindampfen im Wasserbade. Zum Auswaschen des Niederschlags benutzt man ein Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig, Alkohol und Wasser. Um das Oxalat in das Oxyd überzuführen, erhitzt man den trockenen Niederschlag (nach Verbrennen des Filters an der Platinspirale) im bedeckten Platintiegel erst ganz schwach, steigert die Temperatur nach und nach, so daß das entweichende Kohlenoxydgas keine Teile des Niederschlags mit sich fortreißt, und glüht schließlich bei Luftzutritt.

Beim Glühen der oxalsauren Verbindungen von Nickel (auch von Kobalt) resultieren, wenn das Glühen bei Luftzutritt nicht längere Zeit fortgesetzt wird, kohlenstoffhaltige Rückstände, wodurch dann die Resultate (freilich nur um ein geringes) zu hoch gefunden werden. Bei ungenügendem Auswaschen der Oxalate ist das erhaltene Oxyd mit Kaliumkarbonat verunreinigt, das sich leicht zu erkennen gibt, wenn man den Rückstand mit Wasser übergießt und mit Lackmuspapier prüft. Bei alkalischer Reaktion bringt man den Rückstand in ein Becherglas, übergießt mit heißem Wasser, digeriert einige Zeit auf dem Wasser- oder Sandbade und entfernt die letzten Reste von Alkalikarbonat in dem abfiltrierten Niederschlage durch Auswaschen mit heißem Wasser.

Nach Naß ¹⁾ ist jedoch auch diese Methode nicht quantitativ, da das Nickeloxalat nicht vollständig ausfällt ²⁾.

d) Fällung als Nickelsulfid.

Da es häufig besonders bei Trennungen vorkommt, daß das Nickel als Sulfid ausgeschieden wird, so liegen auch hier eine größere Anzahl von Arbeiten vor, die sowohl das quantitative Ausfällen des Schwefelnickels wie seine Ueberführung in das Oxydul behandeln.

¹⁾ Naß, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 508.

²⁾ Vgl. auch S. 34: „Bestimmung des Nickels als Oxalat.“

Die Hauptschwierigkeit bei der Fällung des Nickelsulfids ist seine teilweise Löslichkeit in Schwefelammonium.

Fresenius¹⁾, der diese Löslichkeit der Anwesenheit von freiem Ammoniak im Schwefelammonium zuschreibt, schreibt die Anwendung von ammoniakfreiem farblosem oder hellgelbem Schwefelammonium vor. Dagegen fand Lecrenier²⁾, daß ammoniakfreies Schwefelammonium, das mit Schwefel gesättigt ist, also Polysulfide enthält, Nickelsulfid auflöst. Nach ihm beruht die Löslichkeit also auf der Anwesenheit von Polysulfid, mit dem sich das Nickelsulfid, analog dem Zinnsulfid, zu einem Ammoniumsulfonickelat [vielleicht $(\text{NH}_4)_2\text{NiS}_3$?] verbindet. Die Tatsache, daß das einmal in Ammoniumpolysulfid gelöste Nickelsulfid beim Kochen mit Natriumsulfid nicht wieder ausfällt, scheint diese Ansicht zu stützen.

Aber auch farbloses Schwefelammonium vermag in zwei Fällen das Nickelsulfid nicht vollständig zu fällen. Erstens nämlich, wenn die Lösung zu verdünnt ist, wobei das Nickelsulfid mit brauner Farbe kolloid gelöst gehalten wird, so daß es erst nach dem Zusatz von Ammonsalzen ausfällt, und zweitens, wie schon oben erwähnt, bei Gegenwart von freiem Ammoniak.

Auf Grund dieser Tatsachen gibt Lecrenier folgende Vorschriften für die quantitative Ausfällung von Nickelsulfid:

Aus der Lösung, die am besten 0,1 g Nickel auf 200 ccm Wasser enthält, vertreibt man den größten Teil des Ammoniaks durch Kochen und leitet sodann behufs Sättigung der letzten Spuren von Ammoniak Kohlensäure ein. Man kann auch das Ammoniak durch eine Säure neutralisieren und dann Ammoniumkarbonat hinzufügen, um die Lösung wieder alkalisch zu machen. Das zugesetzte Schwefelammonium wird durch Zusatz des doppelten Volumens einer 10%igen Natriumsulfidlösung entfärbt, was bei Wasserbadtemperatur in wenigen Minuten geschieht.

Der Niederschlag von Nickelsulfid wird nach erfolgtem Absetzen filtriert, sorgfältig gewaschen, mit Königswasser gelöst und das Nickel, nach erfolgtem Verdampfen zur Trockne als NiO oder durch Elektrolyse (siehe weiter unten) bestimmt.

Eine Methode, bei der das Nickelsulfid ebenfalls durch farbloses, ammoniakfreies Schwefelammonium gefällt wird, gibt F. W. Schmidt³⁾. Das ausgefällte Sulfid wird durch Erhitzen mit einer ammoniakali-

¹⁾ Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. 89 (1863) 261.

²⁾ Lecrenier, Chem.-Ztg. 13 (1889) 431 u. 439.

³⁾ F. W. Schmidt, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 225 u. 1624.

schen Lösung von Quecksilbercyanid in Oxyd übergeführt. Die Vorschrift lautet: Zu der reichlich mit Ammoniumnitrat versetzten Nickel-salzlösung, welche sich in einem Erlenmeyerkolben befindet, fügt man gerade so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eine schwachblaue Farbe annimmt. Hierauf gibt man zu der über freier Flamme zum Sieden erhitzten Lösung überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser, wodurch nach kurzem Aufkochen alles Nickel in Form eines voluminösen, leicht filtrierbaren Niederschlags sich abscheidet und die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Man filtriert nun die noch siedendheiße Lösung und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, dem man gleichfalls Ammoniumnitrat zusetzt.

Filtration und Auswaschen dürfen nicht unterbrochen werden; doch ist es nicht nötig, allzu ängstlich hierbei zu operieren.

Das abfiltrierte und ausgewaschene Nickelsulfid wird noch feucht samt Filter in einen gewogenen Tiegel gebracht und mit so viel von einer kalt gesättigten Auflösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak übergossen, daß Filter und Niederschlag eben davon bedeckt sind. Darauf dampft man auf einer Asbest- oder Eisenplatte ein, die durch die kleinen Flämmchen der Erhitzungsschlange eines Gasofens erwärmt wird. Die eingetrocknete Masse erhitzt man zunächst vorsichtig (unter gut ziehendem Abzug wegen der Quecksilber- und Zyan-dämpfe), indem man durch kreisende Bewegung mit der Bunsenflamme nur die Ränder des Tiegels erwärmt, bis keine Dämpfe mehr entweichen, erhitzt dann nach und nach die ganze Tiegelwand des schief gestellten Tiegels, schließlich den aufrecht gestellten Tiegel mit der vollen Flamme und glüht über dem Gebläse zur Konstanz. Der Rückstand ist NiO. Die Beleganalysen stimmen auf + 0,3 % der angewandten Nickelmenge.

Auch Cormimboeuf¹⁾ empfiehlt die Fällung des Nickels als Nickelsulfid, Trennung des Niederschlags vom Filter nach dem Trocknen und Veraschung des Filters im Porzellantiegel. Darauf soll der Niederschlag hinzugegeben und das Ganze vorsichtig geröstet werden. Alsdann bringt man den Inhalt des Porzellantiegels in einen Platintiegel, erhitzt zur hellen Rotglut und wägt als NiO. Allerdings leidet das Platin hierbei durch anhaftendes Nickeloxyd.

Aus der Nachprüfung dieser Methoden stellt Windelschmidt²⁾ folgende Bedingungen für ein günstiges quantitatives Arbeiten auf: Die Nickellösung wird bei einem Volumen von 100 ccm fast bis zum

¹⁾ Cormimboeuf, Ann. Chim. anal. appl. 11 (1906) 6.

²⁾ Windelschmidt, Inaug.-Dissert., Münster i. W. 1907, S. 21.

Sieden erhitzt, mit 1 ccm Eisessig versetzt und letzterer mit konzentriertem Ammoniak nahezu neutralisiert. Dann fällt man mit 150 bis 200 ccm völlig gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und rührt mit einem Glasstab um. Das Schwefelwasserstoffwasser muß unbedingt frisch gesättigt sein, da sonst das Filtrat Braunfärbung zeigt. In der Luft über dem Filter und über dem Becherglase muß nämlich stets reichlich Schwefelwasserstoff vorhanden sein, sonst oxydiert sich der Niederschlag und geht durch das Filter, welches auch vorher mit Schwefelwasserstoffwasser angefeuchtet werden muß. Die vollständige Ausfällung des Nickels erkennt man an der Farbe der Flüssigkeit, welche von der Seite gesehen zwischen den schwarzen Flocken hellgrau durchschimmert. Anderenfalls ist die Farbe braun bis schwarz. Man filtriert sofort durch ein quantitatives Filter, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltiger Ammoniumazetatlösung und zuletzt mit schwefelwasserstoffhaltigem absolutem Alkohol aus und trocknet im Trockenschrank. Dann wird das Nickelsulfid vom Filter, das stets zum großen Teil durch Nickelsulfat grün gefärbt ist, möglichst getrennt und das Filter zuerst für sich verascht. Zu der Asche wird der Niederschlag hinzugefügt, das Ganze im Ammoniakluftstrom geröstet und bis zur Gewichtskonstanz geglüht (Abzug wegen der Ammoniakdämpfe!). Die nötige Apparatur wird leicht hergestellt, indem man von einem Wasserstrahlgebläse aus einen Luftstrom durch eine 5 bis 10 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) enthaltende Waschflasche und von dieser durch ein Porzellanrohr in den Tiegel mit durchbohrtem Deckel leitet. Um die Oxydation an der Luft zu vermeiden, filtriert man statt durch ein Papierfilter am besten durch das Asbestfilter eines Goochtiegels. Nach dem Auswaschen wird sofort in den Tiegel der Ammoniakluftstrom eingeleitet. Den im Untersatz stehenden Tiegel erwärmt man anfangs mit kleiner Flamme, die man allmählich vergrößert, und vertreibt auf diese Weise den Alkohol aus dem Niederschlage.

Nach 5—10 Minuten ist dieser getrocknet, und man kann ihn jetzt mit der Flamme eines Teclubrenners 20 Minuten lang rösten. Danach erhitzt man noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit der vollen Flamme eines großen Teclubrenners. Zu frühes starkes Erhitzen hat Schmelzen des Sulfids zu Kügelchen zur Folge, die nur oberflächlich oxydiert werden.

Durch diese Behandlung wird alles Sulfid in Oxyd umgewandelt und die etwa entstehende Schwefelsäure durch sofortige Einwirkung des feuchten Ammoniaks entfernt. Die Differenz in den Beleganalysen übersteigt nicht $+0,21$ bis $-0,08$ % des angewandten Nickels, wenn

dessen Menge etwa 0,14 g beträgt. Leider ist dies zwar recht genaue, aber immerhin ziemlich umständliche Verfahren nicht allgemein anwendbar, da bei größeren Mengen Nickelsulfid die Wirkung des Ammoniaks nicht mehr durchgreifend ist. Bei einer Menge von 0,1726 g Nickel z. B. zeigten die Glührückstände ein Uebergewicht von 3—4 mg, und das Gewicht blieb trotz weiteren Glühens selbst über dem Gebläse konstant.

Bestimmung als Sulfid.

Die Bestimmung des Nickels als Sulfid ist mehrfach versucht worden. So hat Gibbs¹⁾ NiS durch Erhitzen von neutralen Nickel-salzlösungen mit unterschwefligsaurem Natrium in zugeschmolzenen Glasröhren ausgefällt und bestimmt. Auch Bayley²⁾ will ausgefallenes Nickelsulfid durch einstündiges Glühen mit Schwefel in einem geschlossenen Tiegel als solches zur Wägung gebracht haben. Doch fehlen nähere Angaben sowie Beleganalysen vollständig. Dagegen hat schon Gauhe³⁾ gezeigt, daß die gewichtsanalytische Bestimmung als Nickelsulfid nicht möglich ist. Endlich sucht Windelschmidt⁴⁾ das an sich gut ausfällbare Sulfid als quantitative Bestimmungsform zu verwerten. Er trocknet den im Goochtiegel abfiltrierten Niederschlag, um die Oxydation zu Sulfat zu verhindern, im luftfreien Kohlen-säurestrom, dem er später Schwefeldampf zusetzt, kommt jedoch schließlich zu dem Resultat, daß „an die Möglichkeit einer Verwendung der Nickelsulfide als Wägeformen nur dann zu denken sein wird, wenn man entweder ein völlig indifferentes Gas, etwa ganz reinen Stickstoff, zum Trocknen und Glühen des Sulfids benutzt, so daß man dieses direkt verwenden kann, oder aber, wenn die verschiedenen Sulfide sehr verschiedene Zersetzungstemperaturen (infolge der verschiedenen Schwefeldampfdrucke) haben und sich unter den angewandten Bedingungen nicht gegenseitig lösen“. Gegenwärtig bietet diese Bestimmungsmethode kein größeres Interesse mehr.

Bestimmung als Sulfat.

v. Miller und Kiliiani⁵⁾ bringen das Nickel als wasserfreies Sulfat NiSO₄ zur Wägung, indem sie die Nickelsalzlösung nach Ent-

¹⁾ Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 3 (1864) 189.

²⁾ Bayley, Journ. Soc. Chem. Ind. 6 (1887) 499.

³⁾ Gauhe, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 188.

⁴⁾ Windelschmidt, loc. cit. S. 24.

⁵⁾ v. Miller u. Kiliiani, Kurzes Lehrb. d. anal. Chem., München 1891, S. 146.
Großmann, Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts.

fernung anderer nichtflüchtiger Substanzen mit Schwefelsäure in einer Platinschale eindampfen, die freie konzentrierte Säure vorsichtig abrauchen und den Rückstand bis zur Konstanz vorsichtig glühen.

Bei der Kontrolle dieser Bestimmungsmethode fand Windelschmidt¹⁾, daß selbst beim Glühen auf dem Gebläse stets etwas freie Schwefelsäure zurückgehalten wird, so daß die Resultate um etwa 1,5 % zu hoch ausfallen. Beim Glühen im Ammoniakstrom dagegen, bezw. in Gegenwart eines Ammoniumsalses wurde etwas Nickelsulfat unter Bildung von grauem Nickeloxydul zerlegt, so daß man zu niedrige Resultate erhält. Für genaue Bestimmungen ist also auch diese Methode nicht zu empfehlen.

Bestimmung als Oxalat.

Gibbs²⁾ fällt das Nickel aus den neutralen konzentrierten Salzlösungen der Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure mit einem Ueberschuß von Oxalsäure unter Zusatz von viel starkem Alkohol. Nach einigen Stunden ist die Lösung frei von Nickel. Der Niederschlag läßt sich leicht auswaschen. Da beim Glühen zu Nickeloxyd infolge der feinen Beschaffenheit der Substanz leicht Verluste entstehen, so empfiehlt es sich mehr die Oxalsäure mit Permanganat zurückzutitrieren. Die Methode läßt sich nur in Abwesenheit von Alkali- und Ammoniumsalsen anwenden, da sich mit diesen leichtlösliche Doppeloxalate bilden, z. B. $K_2Ni(C_2O_4)_2$.

Bestimmung als Pyrophosphat.

Nach Clark³⁾ fügt man zur Nickelsalzlösung das zehnfache Gewicht Ammoniumphosphat, kocht mit einem Ueberschuß von Ammoniak und läßt abkühlen. Zu der ammoniakalischen Flüssigkeit läßt man aus einer Bürette verdünnte Salzsäure zufließen, bis die blaue Farbe in grün umschlägt. Bei vorsichtigem Zusatz und gutem Umrühren kann man die Flüssigkeit ganz neutral erhalten. (Lackmuspapierprobe.) Das Phosphat fällt schon aus, während die Flüssigkeit noch alkalisch ist. Zur quantitativen Abscheidung fügt man 20 % absoluten Alkohol hinzu und läßt den Niederschlag mehrere Stunden lang stehen. Dann

¹⁾ Windelschmidt, loc. cit. S. 19.

²⁾ Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868) 259; Journ. f. prakt. Chem. 103 (1868) 394.

³⁾ Clark, Journ. Soc. Chem. Ind. 15 (1896) 866.

wird abfiltriert und mit kaltem, 10% Alkohol enthaltendem Wasser gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag wird vom Filter getrennt, das Filter für sich verascht, und dann der Niederschlag zu Pyrophosphat gegläht. Die Beleganalysen stimmen auf 0,2—0,4 %.

* * *

Alle diese älteren Methoden werden an Exaktheit und Einfachheit der Anwendung bei weitem übertroffen von zwei neuen Methoden, die in der Folge besprochen werden sollen.

Bestimmung als Dimethylglyoximsalz.

Die Tschugaeffsche Nickelreaktion, welche im qualitativen Teil besprochen wurde, ist von O. Brunck ¹⁾ zu einer ausgezeichneten quantitativen Bestimmung des Nickels ausgearbeitet worden.

Das Nickel kann in Form eines beliebigen Salzes vorliegen. Die Konzentration der Lösung ist gleichgültig. Die Anwesenheit von Ammonsalzen stört nicht. Die Lösung kann daher freie Säure in beträchtlicher Menge enthalten. Theoretisch sind auf 1 Teil Nickel 4 Teile des Reagens notwendig, das man in Form einer 1%igen alkoholischen Lösung anwendet. Ein geringer Ueberschuß genügt zur vollständigen Abscheidung, ein großer schadet nicht; nur soll das Volumen der alkoholischen Reagenslösung nicht mehr als die Hälfte des Volumens der zu fällenden wäßrigen Nickellösung betragen, weil sich sonst die lösende Wirkung des Alkohols auf den Niederschlag bemerkbar macht. Die Nickellösung, die im praktischen Falle meist freie Säure enthalten wird, erhitzt man in einem Becherglase bis nahe zum Sieden und fügt ungefähr das Fünffache der annähernd bekannten oder geschätzten Nickelmenge von dem Reagens hinzu. Gibt man nun tropfenweise Ammoniak hinzu, so beobachtet man, wenn die freie Säure nahezu vollständig neutralisiert ist, plötzlich einen Farbenumschlag von grün in rötlichgelb, und sofort beginnt die Kristallisation der Nickelverbindung. Man setzt weiter Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit ganz schwach danach riecht, und filtriert die noch heiße Lösung durch einen Neubauertiegel unter Anwendung der Saugpumpe. Der Niederschlag läßt sich sehr gut von den Wänden des Becherglases entfernen und leicht mit heißem Wasser auswaschen. Fügt man das

¹⁾ O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 834 u. 1844.

Reagens zu der vorher bereits ammoniakalisch gemachten Nickellösung oder fällt man in der Kälte, so ist der Niederschlag noch voluminöser und läßt sich etwas schwerer filtrieren.

Verfährt man in der angegebenen Weise, so ist die ganze Operation des Fällens, Filtrierens und Auswaschens in weniger als einer Viertelstunde beendet. Der Niederschlag wird bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die etwa in $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist. Der so getrocknete Niederschlag hat genau die Zusammensetzung $C_8H_{14}N_4O_4Ni$ und enthält 20,31% Nickel.

In Ermangelung eines *Neubauer*-Tiegels ist auch ein *Gooch*-Tiegel verwendbar, doch wird dadurch die Genauigkeit der Methode und die Schnelligkeit der Ausführung etwas beeinträchtigt. Nach Wägung des Tiegels läßt sich der Niederschlag durch Klopfen als zusammenhängender Kuchen entfernen. Noch anhängende Teilchen lösen sich in wenig warmer Salzsäure.

Da das Nickel-dimethylglyoxim in stark verdünnter Essigsäure unlöslich ist, kann man die bei der Reaktion frei werdende Mineralsäure anstatt durch Neutralisation mit Ammoniak auch durch Zusatz von Natriumazetat unschädlich machen. Nach Zugabe des Dimethylglyoxims fügt man in diesem Falle Natriumazetat hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und alsdann noch etwa 1 g des Salzes. Enthält die Lösung von vornherein freie Mineralsäure, so würden unter Umständen beträchtliche Mengen Natriumazetat bis zum Auftreten des Niederschlags verbraucht, und die freiwerdende Essigsäure könnte kleine Mengen Nickel-dimethylglyoxim in Lösung halten. In diesem Falle neutralisiert man vor Zusatz des Oxims die freie Säure nahezu vollständig, indem man Kalilauge zufügt, bis eine bleibende Trübung entsteht, worauf man tropfenweise verdünnte Salzsäure zugibt, bis die Trübung wieder verschwindet.

Die Beleganalysen von Brunck stimmen vorzüglich. Die Fehler sind meist kleiner als $\pm 0,1\%$.

Die Dauer der Analyse einschließlich des Trocknens des Niederschlags beträgt nur 1 Stunde.

Auf die Vorzüge dieses Verfahrens, insbesondere auch für die Technik, weist unter anderen Pufahl hin¹⁾.

Der anfänglich hohe Preis des Reagens, der vielleicht früher viele von seiner Verwendung abhielt, hat sich jetzt sehr ermäßigt, da

¹⁾ Pufahl; vgl. Lunge u. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. II, 1910, S. 754.

das Präparat jetzt von C. A. F. Kahlbaum für 1,50 Mark pro 10 g in den Handel gebracht wird.

Außerdem läßt sich das Dimethylglyoxim aus den gesammelten Niederschlägen leicht wiedergewinnen, indem man diese aufschlämmt, in eine Porzellanschale spült und mit Zyankalium erwärmt, bis alles mit rotgelber Farbe in Lösung gegangen ist. Nötigenfalls filtriert man noch durch ein Faltenfilter. Man versetzt dann mit Essigsäure und saugt das ausfallende Oxim auf einem Neubauertiegel ab und trocknet. Ist dasselbe rötlich gefärbt, so kann man es aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisieren.

Ein bequemes und billiges Verfahren zur Gewinnung des Dimethylglyoxims hat Biltz¹⁾ angegeben.

Bestimmung als Dizyandiamidinsalz.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Nickels, welche gleichfalls genaue Resultate liefert, ist die von Großmann und seinen Mitarbeitern²⁾ aufgefundene Ausfällung des Nickels aus ammoniakalischen Lösungen mit *Dizyandiamidinsulfat* (*Nickelreagens Großmann*).

Versetzt man eine ammoniakalische Nickelsalzlösung mit Dizyandiamidinsulfatlösung — und zwar verwendet man auf 0,1 g Nickel etwa 2 g des käuflichen Sulfats (eine größere Menge schadet nichts) —, so fällt auf Zusatz von überschüssiger Natron- oder Kalilauge ein gelber kristallinischer Niederschlag aus, der lufttrocken die Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Die schön kristallisierte Verbindung ist in reinem Wasser sehr schwer, in ammoniakhaltigem Wasser praktisch nicht löslich. Ammoniumsalze verzögern in großer Menge die Bildung des Niederschlags bei gewöhnlicher Temperatur etwas, während warme konzentrierte Lösungen den Niederschlag leicht auflösen. Da aber alle Fällungen des Nickels nach dieser Methode bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden müssen, so ist dies Verhalten der Ammoniumsalze für die praktische Analyse belanglos.

Arbeitet man in relativ konzentrierter Lösung, d. h. beträgt das Volumen nicht mehr als etwa 150—200 ccm, so beansprucht die quanti-

¹⁾ H. Biltz, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 164.

²⁾ Großmann u. Schück, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3356; Dieselben, Chem. Ztg. 31 (1907) 535; Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1642; Großmann u. Heilborn, Stahl u. Eisen 1909, Nr. 4; Inaug.-Dissert. von Heilborn, Münster 1909.

tative Abscheidung des Niederschlags meist nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Stunde. Der Niederschlag setzt sich sehr schnell ab und wird am besten auf einem Goochtiiegel abfiltriert und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. Man kann ihn im Trockenschrank ohne Gefahr auf 140° erhitzen und wägt dann wasserfreies Nickeldizyandiamidin $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2$, das den sehr günstigen Umrechnungsfaktor 0,2250 besitzt. Arbeitet man in konzentrierter Lösung (Gesamtvolumen der Lösung 60—100 ccm), so beansprucht die Fällung bei gleicher Genauigkeit nicht mehr Zeit als nach der Methode von Brunck. Zu erwähnen ist noch die große Wohlfeilheit des Dizyandiamidinsulfats, welches die Firma C. A. F. Kahlbaum zum Preise von 2,30 Mark pro 100 g in den Handel bringt.

Auch dieses Verfahren hat sich schon mit Erfolg in der Praxis eingebürgert und wird z. B. bei den *Nickelwerken von Basse und Selve* bei der Analyse von Nickel und Nickellegierungen häufig gebraucht.

II. Elektroanalytische Methoden.

Bestimmung in ammoniakalischer Lösung.

Die elektrolytische Bestimmung des Nickels, und zwar in ammoniakalischer Lösung, wurde zuerst von Gibbs¹⁾ vorgeschlagen und von der Mansfelder Oberberg- und Hüttendirektion²⁾ in Eisenleben praktisch erprobt. Merrick³⁾, Schweder⁴⁾, Ohl⁵⁾ bestätigen diese Angaben. Sie alle warnen insbesondere vor der Anwesenheit von Chlorammonium und elektrolysieren das Sulfat in ammoniakalischer Lösung. Cheney und Richards⁶⁾ empfehlen außerdem noch phosphorsaures Natrium.

Fresenius und Bergmann⁷⁾ prüften diese sämtlichen Angaben sehr eingehend und bestätigten sie. Als Resultat ihrer eingehenden Untersuchungen finden sie folgende Versuchsbedingungen als besonders günstig: 50 ccm Nickellösung, die 0,1—0,15 g Nickel enthalten, werden mit 100 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,96) entsprechend 2,5—4 g Ammoniak und 10 ccm Ammoniumsulfatlösung, welche 6—9 g des wasser-

¹⁾ Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 3 (1864) 336.

²⁾ Derselbe, Zeitschr. f. anal. Chem. 11 (1872) 10; siehe auch Wrightson, Ebenda 15 (1876) 300, 303, 333 u. Herpin, Ebenda 15 (1876) 335.

³⁾ Merrick, Amer. Chemist 3 (1873) 241 u. 353.

⁴⁾ Schweder, Zeitschr. f. anal. Chem. 16 (1877) 344.

⁵⁾ Ohl, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 523.

⁶⁾ Cheney u. Richards, Amer. Journ. Science Sill. [3] 14 (1877) 178.

⁷⁾ Fresenius u. Bergmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 314.

freien Salzes enthalten, und der nötigen Menge Wasser auf 200 ccm aufgefüllt und bei einem Elektrodenabstand von $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ cm bei einer Stromstärke von 300 ccm Knallgas in der Stunde ($ND_{100} = 0,5$ bis 0,7 Amp und 2,8—3,3 Volt) bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Als Kathode wurde ein Platinkonus benutzt. Die Dauer der Elektrolyse betrug 4—5 Stunden. Sobald die blaugefärbte Lösung farblos wird, was jedoch nicht unbedingt als Zeichen der quantitativen Abscheidung gelten kann, prüft man einige Tropfen der Lösung mit einer Lösung von Kaliumsulfokarbonat. Bewirkt das letztere nur noch eine ganz geringe Rosafärbung, so kann die Nickelabscheidung als vollständig betrachtet werden. Bei zu langer Einwirkung des Stromes bildet sich leicht Nickelsulfid. Bevor man den Strom unterbricht, hebt man die Lösung aus dem Bade und ersetzt sie durch Wasser.

Bei 0,1233 g angewandtem Nickel fanden Fresenius und Bergmann 0,1233 abgeschiedenes Nickel.

Windelschmidt¹⁾, der diese Methode nachprüfte, erhielt ebenfalls vorzügliche Resultate. Nach ihm eignen sich Nickelsulfat und Nickelchlorür gleich gut für die Elektrolyse. Nur muß man dafür Sorge tragen, daß genügend Ammoniak im Ueberschuß vorhanden ist und mindestens so viel Ammoniumsalz, daß die betreffenden Doppelsalze sich bilden können. Die günstigste Temperatur ist 60—90°. Hierbei geht unter der gewöhnlichen Stromdichte $ND_{100} = 1$ Amp die Abscheidung rasch und gut vonstatten. Die Resultate²⁾ sind vorzüglich. Bei 0,2—0,5 g angewandtem Nickel zeigen sich keine größeren Differenzen als $\pm 0,0001$ —0,0002 g bei dem gefundenen Metall.

In bezug auf die Beendigung der Elektrolyse bemerkt Windelschmidt, daß man den Strom öffnen kann, dann aber die Kathode sofort aus dem Bade herausheben und in reines Wasser eintauchen muß, um sie schließlich an der Wasserleitung abzuspülen. Es ist nur zu vermeiden, daß die Kathode lange mit der Badlösung befeuchtet bleibt.

Metallmengen von 0,1—0,5 g können nach dieser Arbeitsweise in 35—75 Minuten in guter Form abgeschieden werden.

Vortmann³⁾ versetzt die Nickellösung mit Wein- oder Zitronensäure, dann mit Natriumkarbonat im Ueberschuß und elektrolysiert bei 0,3—0,4 Amp. Seine Metallabscheidung enthält jedoch geringe

1) Windelschmidt, loc. cit. S. 34 ff.

2) Windelschmidt, loc. cit. S. 36, Tabelle 11a und S. 37, Tabelle 11b.

3) Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 546.

Spuren von Kohlenstoff, welche bei der Auflösung des Metalls in Salpetersäure sich abscheiden.

v. Foregger¹⁾ versetzt 1 g gelöstes Nickelsulfat mit 15—20 g Ammoniumkarbonat, verdünnt mit Wasser auf 150 ccm und elektrolysiert bei 60° mit einer Stromstärke $ND_{100} = 1—1,5$ Amp bei 3,5 bis 4 Volt Spannung. Die Abscheidung ist in 2 Stunden vollständig.

Nach Oettel²⁾ ist auch Ammoniumchlorid der Nickelabscheidung nicht hinderlich. Es gibt folgendes Beispiel:

Bei einem Strom von $ND_{100} = 0,45$ Amp in Gegenwart von 40 ccm freiem Ammoniak (spez. Gew. 0,95), 10 g Ammoniumchlorid und einer 1,0456 g Nickel äquivalenten Nickelchloridmenge wurden bei einer Verdünnung auf 200 ccm in 6 $\frac{1}{4}$ Stunden 1,0462 g Metall zur Wägung gebracht. Hierbei ist die Anwesenheit von Salpetersäure möglichst zu vermeiden.

Bestimmung in Zyanidlösung.

Smith³⁾ gibt für die Bestimmung des Nickels in Zyanidlösung die folgenden von ihm gefundenen Bedingungen an:

Man gibt einen kleinen Ueberschuß von Zyankalium (0,1 g mehr, als zur Fällung und Wiederauflösung des Nickels notwendig ist) zu der Nickellösung hinzu, fügt dann 2 g Ammoniumkarbonat zu der Lösung, verdünnt auf 150 ccm, erwärmt auf 60° und elektrolysiert mit $ND_{100} = 1,5$ Amp und 6—6,5 Volt. Das Nickel wird in 3 $\frac{1}{2}$ Stunden vollständig abgeschieden.

Bestimmung in phosphorsaurer Lösung.

Campbell und Andrews⁴⁾ setzen zu einer ammoniakalischen Lösung von Nickel bzw. zu Nickellhydrat 30 ccm einer 10%igen Dinatriumphosphatlösung in einer Platinschale, dann 25 ccm konzentriertes Ammoniak, verdünnen auf 175 ccm und elektrolysieren mit einem Strom $ND_{100} = 0,14$ Amp bei einem Elektrodenabstand von etwa 0,5 cm. Die Elektrolyse ist in 12 Stunden beendet.

Auch Brandt⁵⁾ elektrolysiert Nickel, indem er es mit über-

¹⁾ v. Foregger, Dissert., Bern 1896.

²⁾ Oettel, Zeitschr. f. Elektrochem. 1 (1894) 192.

³⁾ E. Smith, Quantitative Elektroanalyse. Uebersetzt von A. Stähler. Leipzig 1908, S. 126.

⁴⁾ Campbell u. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. 17 (1895) 125.

⁵⁾ Brandt, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 581.

schüssigem Natriumpyrophosphat fällt, mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat wieder löst und dann den Strom einwirken läßt, der gegen Ende der Abscheidung verstärkt werden muß. Es muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Die Abscheidung beginnt schon bei Strömen von 0,1 ccm Knallgas pro Minute. Bei einer Stärke von 2—3 ccm Knallgas¹⁾ können 0,2—0,3 g Nickel in 24 Stunden abgeschieden werden. Eine Probe auf noch gelöstes Nickel mit Ammoniumsulfid wird empfohlen. Die Beleganalysen stimmen auf $\pm 0,03\%$ der angewandten Nickelmenge.

Taggart²⁾ stellt ebenfalls fest, daß weder die Anwesenheit von Natriumphosphat noch von freier Phosphorsäure der Elektrolyse schädlich ist. Die günstigsten, von ihm gefundenen Bedingungen sind die folgenden:

Eine Nickelsulfatlösung entsprechend 0,3264 g Nickel wurde mit 35 ccm Dinatriumphosphatlösung gefällt und der Niederschlag mit 6,75 ccm Phosphorsäurelösung vom spez. Gew. 1,347 gelöst und auf 175 ccm verdünnt. $ND_{100} = 2,25$ Amp, 6 Volt Badspannung, Temperatur 88°, Zeit 5 Stunden. Das abgeschiedene Nickel wog 0,3265 g. Auch bei 50° erhält Taggart gute Resultate. Als besonders notwendig wird der Ersatz des verdampfenden Wassers erwähnt, um die Ausscheidung des Nickeldoppelsalzes zu verhindern.

Dagegen finden Perkin und Prebble³⁾, daß die Elektrolyse von Nickellösung in Gegenwart von Phosphat und freier Phosphorsäure (im Gegensatz zum Kobalt) unbefriedigende Resultate liefert.

Bestimmung in Borat- und Borsäurelösung.

Die beiden eben genannten Autoren stellten ferner Versuche an unter Zusatz von Ammoniumborat und freier Borsäure zur Nickelsulfatlösung. Bei 1 g Substanz erhielten sie bei gewöhnlicher Temperatur in 21—23 Stunden bei 40° in 5½ Stunden 14,62% Nickel statt 14,87% angewandten Metalls. Der Niederschlag selbst zeigte eine schöne mattsilberne Farbe.

Dieselben Autoren fanden auch beim Zusatz von Ammoniumtartrat — 3 g zu 1 g gelöstem Nickelammoniumsulfat — bei einer Temperatur von 40—55°, Stromstärken 0,2—1,2 Amp und Badspannung 2,5—4 Volt günstige Resultate. Dauer der Elektrolyse 4—6 Stunden.

¹⁾ Etwa 0,2—0,3 Amp.

²⁾ Taggart, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 1039; Chem. Zentralbl. 1903 II, 1395.

³⁾ Perkin u. Prebble, Chem. News 90 (1904) 307.

Bestimmung in schwefelsaurer Lösung.

Im Gegensatz zu den anderen Autoren empfiehlt Riche¹⁾ in leicht angesäuerter schwefelsaurer Lösung bei 60—80° niederzuschlagen.

Er fand nach 2 Stunden 0,1050 g Nickel bei 0,1048 g angewandtem Metall.

Bestimmung in oxalsaurer Lösung.

Classen gibt in seinen „Ausgewählten Methoden“²⁾ an, Nickelösungen unter Zusatz von Ammoniumoxalat bei 60—70°, einer Stromstärke von ca. 1 Amp und 3—4 Volt Elektrodenspannung zu elektrolysieren. Auch Treadwell³⁾ empfiehlt diese Methode als „vortrefflich“. Demgegenüber weist Windelschmidt⁴⁾ nach, daß das hierbei erhaltene metallische Nickel über 3% seines Gewichts an Kohlenstoff enthalten kann, was auch durch rechtzeitige Stromunterbrechung, wie Verwer⁵⁾ vermutete, nicht zu vermeiden ist. Zu dem gleichen Resultate kam auch Wolmann⁶⁾.

Daher ist diese Methode als nicht quantitativ zu verwerfen. Classen selbst empfiehlt sie in seiner „Quantitativen Elektrolyse“ (1908) auch nur noch als Trennungs-, nicht mehr als Bestimmungsmethode.

Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Salpetersäure.

Windelschmidt hatte in seiner Dissertation⁷⁾ nachgewiesen, daß nicht einfach die Gegenwart von Salpetersäure im Elektrolyten, wie Neumann⁸⁾ behauptete, an sich störend auf die Abscheidung des Nickels wirkt. Ein Zusatz von Ammoniumnitrat zu der ammoniakalischen Lösung der Sulfate hatte zu unverändert guten Ergebnissen

¹⁾ Riche, Ann. Chim. Phys. [5] 13 (1878) 508.

²⁾ Classen, Ausgewählte Methoden I, 1901, S. 408.

³⁾ Treadwell, Anal. Chem. II, S. 100.

⁴⁾ Windelschmidt, Dissert., loc. cit. S. 26; vgl. auch Thiel u. Windelschmidt, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1137.

⁵⁾ Verwer, Chem.-Ztg. 25 (1901) 792.

⁶⁾ Wolmann, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1906/07) 541.

⁷⁾ Windelschmidt, loc. cit. S. 38—42.

⁸⁾ Neumann, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, 1897, S. 119.

geführt. Von störendem Einflusse sind allein die freien, oxydierend wirkenden Stickoxyde. Als Mittel hiergegen wurden reduzierende Zusätze, wie Natriumbisulfit und Natriumhypophosphit, vorgeschlagen, jedoch stellte es sich heraus, daß sich hierbei infolge der Abscheidung von Schwefel bzw. Phosphor zu hohe Analysenresultate ergaben.

Erst A. Thiel¹⁾ zeigte, daß die Elektrolyse des Nickels auch in Nitratlösung gelingt, wenn die oxydierenden Stickoxyde durch gründliches Auskochen und durch Oxydation mit Ueberschwefelsäure oder Reduktion mit Harnstoff entfernt werden. Beides ist gleich geeignet. Die mit 1 g Harnstoff versetzte Lösung braucht nur aufgekocht zu werden, um sofort nach Zusatz von Ammoniak gebrauchsfertig zu sein. Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat und Salzsäure (zur Vermeidung der Abscheidung von Superoxyd) kocht man zweckmäßig einige Zeit zur Zerstörung der Ueberschwefelsäure. Bei einer Stromdichte $ND_{100} = 2$ Amp und Temperaturen von 60–70° war die Elektrolyse meist in 1 Stunde beendet. Als Kathoden wurden Drahtnetzelektroden angewandt. Das Gesamtvolumen der Lösung betrug 150 ccm, der zugesetzte Ammoniak 30 ccm (spez. Gew. 0,91). Die einzelnen Bestimmungen schwankten bei etwa 0,096 g Nickel um $\pm 0,0004$ g Metall. Nach A. Schumann²⁾ gelingt die Elektrolyse von Nickelnitratlösungen ebenfalls ohne weiteres, wenn man in stark ammoniakalischer Lösung arbeitet und außerdem Ammoniumsulfat hineingibt.

Platinelektroden werden, sobald sie nicht mehr von einer schützenden Nickeloxydhaut bedeckt sind, stark angegriffen. Die hierdurch bedingten Fehler lassen sich durch Verwendung passivierter gerader Eisendrähte als Anoden praktisch beseitigen.

*Elektroanalytische Schnellmethoden*³⁾.

Gooch und Medway⁴⁾ benutzen bei der Schnellelektrolyse als rotierende Kathode einen Platintiegel.

Die Lösung befand sich in einem Becherglas, als Anode diente

¹⁾ A. Thiel, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 201.

²⁾ A. Schumann, Sammlung berg- und hüttenmännischer Abhandlungen, Nr. 41, Kattowitz 1909, Gebr. Böhm.

³⁾ Siehe auch Bd. IV/V der Sammlung „Die chemische Analyse“, A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, 1908, S. 162 ff., woselbst genaue Arbeitsvorschriften und Literaturangaben zu finden sind.

⁴⁾ Gooch u. Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] 15 (1903) 320.

ein Platinteller. Elektrolysiert wurde Nickelammoniumsulfat, in 25 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt, und hierin 1 g Ammoniumsulfat gelöst. Weiteres Verdünnen verzögert die Abscheidung. Nach der Beendigung der Analyse wird der Tiegel mit dem Niederschlag herausgehoben, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und durch Fächeln mit der Flamme leicht getrocknet. Elektrolysiert wird bei 600—800 Touren pro Minute. Die Zeitdauer beträgt 20—30 Minuten. Die Resultate befriedigen sehr. Bei 0,09 bis 0,17 angewandtem Nickel wurden beim Arbeiten mit Stromstärken von 1,5—4 Amp und Spannungen von 5—13 Volt in der angegebenen Zeit keine größeren Differenzen als $\pm 0,0001$ — $0,0002$ g gefunden.

J. F. Exner¹⁾ arbeitet mit rotierender Anode. Die Kathode ist eine Platinschale, die Anode ein dicker Platindraht, der zu einer Spirale gewickelt ist, deren Durchmesser 2 Zoll beträgt. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt 110—125 ccm, die Tourenzahl 500—600 pro Minute. Der Elektrolyt wird vor dem Stromschluß zum Sieden erhitzt. Es wird noch während der Strom geschlossen ist, nach Anhalten des Motors und Einschalten eines Widerstands, abgehebert und ausgewaschen, dann mit Alkohol ausgespült und in der Wärme getrocknet. Angewandt wurden 0,25—0,5 g Nickel in der Form des Sulfats. Dazu wurden 1,5 g Ammoniumsulfat und 20—25 ccm konzentrierter Ammoniak hinzugesetzt. In einem Falle wurden an Stelle des Ammoniumsulfats 10 ccm 30%iger Essigsäure als Zusatz benutzt. Die Stromstärke ND_{100} betrug 4—5 Amp, die Spannung 10—12 Volt, beim Arbeiten mit essigsaurer Lösung 6,5 Volt. Die Elektrolyse war in 15—17 Minuten, bei der essigsaurer Lösung sogar schon in 10 Minuten beendet. Die Resultate stimmen auf $\pm 0,0002$ g des angewandten Metalls. Die Niederschläge waren grau, dicht und gut zusammenhängend.

A. Fischer und Boddaert²⁾ elektrolysieren ebenfalls mit einem Platindraht als rotierender Anode. Sie verwenden Ammoniumoxalatlösung, welche, wie schon oben gezeigt, einen kohlenstoffhaltigen Niederschlag liefert, weshalb man diese Methode nicht zur direkten Bestimmung des Nickels, sondern nur zur Trennung (von Chrom, Aluminium, Mangan) verwenden darf. Bei 0,3364 g Nickel verwenden sie 80 ccm kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung bei 8 Amp und 6,2—7 Volt, einer Temperatur von 22—60°, einer Zeitdauer von

¹⁾ J. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 896.

²⁾ A. Fischer u. Boddaert, Zeitschr. Elektrochem. 10 (1904) 945.

40 Minuten und finden 0,3356 bzw. 0,3359 g Metall, also eine Differenz von + 0,0005—0,0008 g. Die Tourenzahl betrug bis 800 pro Minute.

Smith und West¹⁾ elektrolysieren ebenfalls mit rotierender Anode wie Exner bei 500—650 Touren. Das Volumen der Lösung schwankt zwischen 100 und 125 ccm. Sie elektrolysieren Nickelsulfat teils in ammoniakalischer, teils in organischsaurer Lösung und erhalten dementsprechend mattgraue bzw. glänzende, platinähnliche Niederschläge. Zu den sauren Lösungen setzen sie einige Tropfen einer Mischung von 5 ccm Glycerin, 45 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser hinzu, um die Bildung von Peroxyd an der Anode zu verhindern. Es seien hier einige ihrer Versuchsbedingungen und Resultate gegeben:

a) *Ammoniumazetatlösung*: Zu der Lösung, welche 0,4444 g Nickel enthielt, wurden 25 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,94) und 10 ccm 26%iger Essigsäure gegeben. Elektrolysiert wurde bei 5 Amp und 4,6 Volt. Nach 20 Minuten war die Ausscheidung quantitativ.

b) *Natriumazetatlösung*: Die 0,4431 g Nickel enthaltende Lösung wurde mit 30 ccm 10%iger Natriumazetatlösung und 0,25 ccm 26%iger Essigsäure versetzt. Stromstärke 5 Amp, Spannung 7,5 Volt. Nach 25 Minuten war die Abscheidung vollständig.

c) *Ammoniakalische Ammoniumsulfatlösung*: Die Lösungen, welche 0,25—1 g Nickel enthielten, wurden mit 1,2 g Ammoniumsulfat und 20—30 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,94) versetzt und bei 4—5,2 Amp und 5,5—6,5 Volt elektrolysiert. Die angegebenen Resultate bei 0,25 g nach 15 Minuten, bei 0,5 g nach 20 Minuten und bei 1 g nach 25 Minuten sind vorzüglich.

d) *Ammoniumformiatlösung*: Die 0,4444 g Nickel enthaltende Lösung wurde mit 20 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,94) und 10 bis 15 ccm 25%iger Ameisensäure versetzt. Stromstärke 5 Amp, Spannung 4 Volt. Nach 15 Minuten ist die Abscheidung vollendet.

e) *Natriumformiatlösung*: Die 0,4444 g Nickel enthaltende Lösung wurde mit reiner Soda bis zur vollständigen Ausfällung des Nickels aus dem Sulfat versetzt und alsdann der Niederschlag in überschüssiger Ameisensäure gelöst. Die Abscheidung war bei 5 Amp und 4 Volt in 30 Minuten vollendet.

f) *Ammoniumlaktatlösung*: Die 0,4443 g Nickel enthaltende Lösung wurde mit 25 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,94) und 2,5 ccm

¹⁾ Smith u. West, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 1595.

konzentrierter Milchsäure versetzt. Stromstärke 5 Amp, Spannung 7,5 Volt. Die Resultate sind schon nach 15 Minuten quantitativ.

Schnellelektrolyse mit Quecksilberkathode.

Kollock und Smith¹⁾ arbeiten nach folgender Methode. In ein Reagenzglas von 7,5 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser wird ein Platindraht als Kontakt für die Kathode in den Boden eingeschmolzen. Die als Kathode angewandte Quecksilbermenge beträgt 40—50 g.

Die rotierende Anode hat eine Länge von 7,5 cm und besteht aus 1 mm starkem Platindraht, der zu einer Spirale von 1,5 cm Durchmesser gewickelt ist. Abgehebert und ausgewaschen wird wie gewöhnlich nach Anhalten der Anode. Elektrolysiert wurde aus schwefelsaurer Lösung. 0,4802 g Nickel in Form der Sulfatlösung wurden mit 0,25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, auf 12 ccm verdünnt und bei 5 Amp, 7 Volt und 640 Touren pro Minute in 12 Minuten vollständig zur Abscheidung gebracht.

Ueber eine besondere Rührvorrichtung siehe A. Fischer²⁾.

Elektrolyse mittels magnetischer Rührung.

Eine Apparatur, bei welcher sich der Elektrolyt in dem magnetischen Felde befindet, welches der Elektrolysenstrom in einer Drahtspule hervorruft und so eine magnetische Rührung bewirkt, hat Frary³⁾ konstruiert.

Classen⁴⁾ gibt für diesen Apparat folgende Daten: Nickelösung, enthaltend 0,2 g Nickel, wird mit 1,5 g Ammoniumsulfat und 25 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91) versetzt. Elektrolysierstrom: 5 Amp, Induktionsstrom: 4,8 Amp, Anfangstemperatur: 70°, Endtemperatur: 80°, Dauer: 20 Minuten.

Die Fällung ist quantitativ, der Niederschlag hell und dicht.

Schnellelektrolyse ohne Rührung.

J. T. Stoddard⁵⁾ zeigte, daß auch mit feststehenden Elektroden und unbewegten Flüssigkeiten sehr schnelle elektrolytische Abscheidungen möglich sind, wenn man erhitzt und starke Ströme

¹⁾ Kollock u. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 1263.

²⁾ A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 469.

³⁾ Frary, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 308; Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1897.

⁴⁾ Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 1908, S. 84.

⁵⁾ J. T. Stoddard, Journ. Amer. Chem. Soc. 31 (1909) 385.

benutzt, die kräftige Gasentwicklung hervorrufen. Es schied sich z. B. aus Lösungen, welche 0,34, 0,49, 0,6 g Nickel als Sulfat enthielten und mit 1,5 g Ammoniumsulfat und 12—15 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt waren, an einer Drahtnetzelektrode¹⁾ in 8, 12 und 16 Minuten alles Nickel ab. Farblos waren die Lösungen bereits nach 5, 8 und 10 Minuten. Die Stromstärke betrug 6 Amp. Erhitzen während der Elektrolyse ist nicht notwendig, da der starke Strom erhitzend wirkt. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Verwendung einer viel einfacheren, billigeren Apparatur als bei der Elektrolyse mit rotierender Kathode oder Anode.

* * *

Zusammenfassend kann man demnach sagen, daß am empfehlenswertesten unter den elektrolytischen Bestimmungsmethoden die schon lange bekannte Methode der Abscheidung aus stark ammoniakalischer Sulfatlösung ist, und daß die übrigen vorgeschlagenen zahlreichen anorganischen und organischen Elektrolyte im Grunde in analytischer Hinsicht ziemlich überflüssige, wenn nicht schädliche Zusätze darstellen. Für die Zwecke der Praxis kommen auch besonders die elektroanalytischen Schnellmethoden als sehr empfehlenswert in Betracht.

III. Maßanalytische Methoden.

Obwohl in der Literatur eine ganze Reihe von volumetrischen Bestimmungsmethoden des Nickels beschrieben sind, hat sich nur eine Methode eine etwas allgemeinere Anerkennung verschafft. Es ist das zuerst im Prinzip von Moore²⁾ und (später) fast gleichzeitig von demselben Autor³⁾ sowie den amerikanischen Chemikern Campbell und Andrews⁴⁾ beschriebene Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Nickels mit Hilfe von *Zyankalium* bei Verwendung von Silberjodid als Indikator. Da dieses hervorragend genaue Verfahren in Deutschland noch nicht allgemein bekannt ist, so sei es im folgenden ausführlicher beschrieben, während die übrigen maßanalytischen Methoden des Nickels nur kurz erwähnt werden sollen, da sie niemals eine größere Verbreitung gefunden haben.

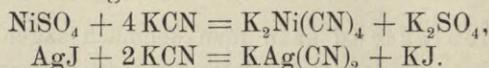
¹⁾ Nach Vorschlag von Cl. Winkler, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 2192.

²⁾ Moore, Chem. News 59 (1889) 160.

³⁾ Derselbe, Chem. News 72 (1895) 92.

⁴⁾ Campbell u. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. 17 (1895) 125.

Titration mittels Zyankaliums. Zur Bestimmung des Nickels in reinen Salzlösungen verwendet man eine schwach aber deutlich ammoniakalisch riechende Lösung, welche mit 1 ccm einer 20%igen Jodkaliumlösung und etwa 0,5 ccm einer Silbernitratlösung versetzt wird, die im Liter 5,850 g AgNO_3 enthält. Hierauf titriert man mit einer Zyankaliumlösung, welche im Liter 13,46 g KCN enthält und die zur Erhöhung ihrer Haltbarkeit nach Johnson¹⁾ zweckmäßig mit ca. 5 g reinem Aetzkali versetzt wird. Die Trübung von Silberjodid verschwindet in dem Augenblick vollständig, wenn alles Nickel in das komplexe Kaliumnickelzyanid und ebenso das Silber in die entsprechende Verbindung KAg(CN)_2 übergeführt worden ist. Hierbei spielen sich folgende Reaktionen ab:



Da die Kaliumcyanidlösung erheblich konzentrierter ist, als das Silbernitrat, so titriert man zweckmäßig mit der eingestellten Silberlösung zurück bis zum Neueintreten einer Trübung.

Der große Vorteil dieser maßanalytischen Bestimmungsmethode besteht nicht nur in der leicht erzielbaren großen Genauigkeit und Schnelligkeit, mit der zahlreiche Bestimmungen nebeneinander ausgeführt werden können, sondern auch in der vielseitigen Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung des Nickels bei Gegenwart zahlreicher Metalle, wie *Eisen, Zink, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram* usw., deren gewichtsanalytische Trennungsmethoden vom Nickel jedenfalls ziemlich zeitraubend sind. Die Möglichkeit, auch bei Gegenwart dieser Metalle Nickel mit Zyankalium zu titrieren, beruht darauf, daß es durch Zusatz anorganischer und organischer Verbindungen, wie Natriumpyrophosphat, weinsaurer oder zitronensaurer Salze, gelingt, komplexe Ionen dieser Metalle zu erhalten, welche mit Zyanionen nicht reagieren.

Bei Anwesenheit von *Kobalt* in Mengen, welche größer sind als 10 % des vorhandenen Nickels, ist das Verfahren nicht direkt anwendbar, da infolge der dann auftretenden Oxydationserscheinungen bei der Bildung des Kaliumkobaltizyanids Komplikationen eintreten, wobei sich die Lösung stets auch bräunlich färbt. Unter allen Umständen wird aber nach der Zyankaliummethode bei geringerem Kobaltgehalt Nickel und Kobalt gefunden, womit man sich in der Praxis vielfach allein begnügt. Will man aber auch den Nickelgehalt allein in solchen oder

¹⁾ Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc. 29 (1907) 1201.

noch kobaltreicheren Gemischen bezw. Erzen titrimetrisch bestimmen, so kann man sich mit Vorteil einer Kombination des seinerzeit von Großmann und B. Schüeck¹⁾ vorgeschlagenen Dizyandiamidinverfahrens bedienen, indem man nämlich bei Anwesenheit von Rohrzucker, als fällungsverhinderndes Mittel für Kobalhydroxyd, das Nickel wie gewöhnlich mit Dizyandiamidinsulfat, Ammoniak und Kalilauge fällt, hierauf auf einem gewöhnlichen Filter — an Stelle des für die gravimetrische Bestimmung vorgeschlagenen Goochtiegels — abfiltriert und den Niederschlag in verdünnter warmer Salzsäure löst. Hierauf kühlt man ab, macht schwach ammoniakalisch und titriert das Nickel mit Zyankalium, wie oben beschrieben.

Nach A. Classen, Theorie und Praxis der Maßanalyse 1912, benutzt man zweckmäßig bei der Ausführung der Zyankaliummethode folgende Lösungen:

1. Eine Lösung von Nickelnitrat. Man löst genau 10 g reines Nickel in Salpetersäure, verjagt die Stickstoffoxyde durch Kochen und verdünnt auf 1 Liter. Eine neutrale, vom Ammoniumsalz freie Nickellösung erfordert mehr Ammoniak, um beim Verdünnen eine klare blaue Lösung zu geben, als eine saure oder Ammoniumsalz enthaltende. Es ist daher zweckmäßig, daß die Nickellösung eine gewisse Menge freier Salpetersäure enthalte, um beim Uebersättigen mit Ammoniak die nötige Menge Ammoniumsalz zu bilden, damit ein Ueberschuß von Ammoniak, der die Reaktion stört oder gar verhindert, vermieden werden kann.

2. Eine Lösung von 3 g reinem Silber in Salpetersäure oder von 5 g Silbernitrat in Wasser, in beiden Fällen auf 1 Liter verdünnt.

3. Eine 10%ige Kaliumjodidlösung.

4. Eine Lösung von reinstem Zyankalium; Moore hatte 22 bis 25 g KCN pro Liter angegeben, andere nehmen 10—20 g. Da der Wirkungswert dieser Lösung häufig kontrolliert werden muß, so kommt es auf die bei der Bereitung angewandte Menge Zyankalium nicht an.

Einstellung der Zyankaliumlösung gegen die Silberlösung. Man verdünnt 3—5, allgemein C_{Cy} ccm Zyankaliumlösung, genau gemessen, mit 150 ccm Wasser, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und fügt einige Tropfen der Jodkaliumlösung hinzu. Dann läßt man aus der Bürette die Silberlösung bis zur schwachen Opaleszenz hinzu-

¹⁾ Großmann u. B. Schüeck, Chem.-Ztg. 31 (1907) 535 u. 911, 32 (1908) 853; Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1878. Weiteres siehe bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Nickels S. 37.

fließen. Hat man richtig gearbeitet, so muß die Trübung durch eine Spur hinzugefügter Zyankaliumlösung wieder verschwinden. Wurden C_{Ag} ccm Silberlösung verbraucht, so entspricht 1 ccm Silberlösung $\frac{C_{Cy}}{C_{Ag}}$ ccm Zyankaliumlösung, und man kennt somit das Volum Zyankaliumlösung, welches für die bei der Nickeltitration zuzusetzende Menge Silberlösung abzuziehen ist.

Einstellung der Zyankaliumlösung gegen Nickel-
lösung, die eigentliche Titerstellung der Zyankaliumlösung.

Man mißt 10 ccm der Nickellösung ab (= 0,1 g Nickel), macht mit Ammoniak schwach alkalisch, fügt einige Tropfen Jodkaliumlösung hinzu und verdünnt auf etwa 150 ccm. Hierzu setzt man genau 1 ccm Silberlösung und verteilt den Silberjodidniederschlag gleichförmig durch Umrühren. Alsdann läßt man die Zyankaliumlösung aus der Bürette unter beständigem Umrühren hinzufießen, bis der Niederschlag gänzlich gelöst ist. Da man diesen Punkt wegen der großen Menge von Niederschlag nicht sehr genau treffen kann, da man daher jedenfalls einen Ueberschuß von Zyankalium hinzugefügt hat, so tropft man wieder Silberlösung (a ccm) hinzu bis zur ganz schwachen Trübung und nimmt diese schließlich durch Zyankaliumzusatz (b) hinweg.

Wurden im ganzen C_Y ccm Zyankalium verbraucht, so haben diese dazu gedient, das Nickel in das komplexe Salz $K_2Ni(CN)_4$ umzuwandeln und außerdem das Jodsilber zu lösen. Die vom Silber verbrauchte Menge Zyankalium läßt sich aber berechnen aus dem zugesetzten Volum Silberlösung $(1 + a)$ ccm, indem man diese Zahl mit dem oben bestimmten Faktor $\frac{C_{Cy}}{C_{Ag}}$ multipliziert. Das so erhaltene Volum Zyankaliumlösung wird von dem Gesamtvolum C_Y abgezogen und gibt also das Volum Zyankaliumlösung, welches zur Umwandlung von 0,1 g Nickel verbraucht wurde, also den Titer der Zyankaliumlösung aus der Proportion:

ccm KCN gesamt	ccm KCN für Silberzusatz	Gramm Nickel
-------------------	--------------------------------	-----------------

$$(C_Y + b) - (1 + a) \frac{C_{Cy}}{C_{Ag}} : 0,1 = 1 : x;$$

woraus

$$x = \frac{0,1}{(C_Y + b) - (1 + a) \frac{C_{Cy}}{C_{Ag}}} \text{ g}$$

Nickel werden durch 1 ccm der Zyankaliumlösung unter den beschriebenen Versuchsbedingungen angezeigt.

Die Titration des Nickels nach Lecoeuvre¹⁾ bietet gegenüber dem Verfahren in ammoniakalischer Lösung keinerlei Vorteile und läßt sich auch bei Gegenwart anderer Metalle nicht ausführen.

* * *

Sonstige maßanalytische Methoden. Nach C. Wicke²⁾ kann man aus Nickelsalzen beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge und unterchlorigsaurem Natrium Nickelsesquioxhydhydrat erhalten, wenn man so lange kocht, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat und sich im Filtrat keine unterchlorige Säure mehr nachweisen läßt. Zur Reduktion des Hydrats ließ Wicke²⁾ eine überschüssige Menge einer titrierten Lösung von arseniger Säure hinzufließen und erhitzte so lange, bis das Nickeloxhydhydrat in rein grünes Oxydulhydrat reduziert war. Hierauf wurde Weinsäure zugesetzt, bis zur klaren Lösung digeriert, mit Natriumkarbonat bis zur schwachen Alkaleszenz versetzt und die überschüssige Arsenitoxydlösung mit Normaljodlösung zurücktitriert. Der Fehler des Wickeschen Verfahrens besteht im wesentlichen darin, daß es nicht gelingt, auf diesem Wege ein Hydroxyd des dreiwertigen Nickels von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Aus diesem Grunde erscheint auch das Verfahren von Goutal³⁾, $\text{Ni}(\text{OH})_3$ aus einer zyankalischen Lösung durch Brom und Natronlauge abzuscheiden, als aussichtslos.

Künzel⁴⁾ hat vorgeschlagen, Nickel und auch Kobalt aus ammoniakalischer Lösung mittels Schwefelkalium unter Verwendung von Nitroprussidnatrium als Indikator zu titrieren. Eine Prüfung dieser Methode durch Krauß⁵⁾ ergab jedoch, daß nach diesem der Schaffnerschen Zinktitration nachgebildeten Verfahren außerordentlich schwankende Resultate erhalten werden, da die entstandenen Sulfide überhaupt nicht die konstante Zusammensetzung RS besitzen und zudem in Ammoniak nicht ganz unlöslich sind.

¹⁾ Lecoeuvre, Chem. News 71 (1895) 188.

²⁾ C. Wicke, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 424.

³⁾ Goutal, Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 177.

⁴⁾ Künzel, Journ. f. prakt. Chem. 88 (1863) 486.

⁵⁾ Konstantin Krauß, Kritische Studien über die Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel. Mitteilungen des pharmazeutischen Instituts Erlangen, Heft 2, S. 135—164; Chem. Zentralbl. 1889 II, 613.

Nach Cantoni und Rosenstein¹⁾ läßt sich Nickel bei Gegenwart von Alkali und Erdalkalisalzen mit Ferro- oder noch besser mit Ferrizyankalium titrieren, wobei der Reaktionsendpunkt durch Tüpfelproben mit Ferrichlorid bzw. Ferrosulfatlösung zu ermitteln ist. Eine größere Bedeutung kommt dieser Methode jedoch nicht zu, da bereits bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht ganz scharfe Resultate erhalten werden können, wie aus den Analysen der Autoren selbst hervorgeht.

Nach Tarugi²⁾ läßt sich Nickel mit Hilfe von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Kalkmilch in der Siedehitze titrimetrisch bestimmen. Der Endpunkt der Reaktion:

$$4 \text{NiCl}_2 + 3 \text{CaO} + 2 \text{KMnO}_4 = 2 \text{KCl} + 3 \text{CaCl}_2 + 2 \text{MnO}_2 + \text{Ni}_4\text{O}_7$$

soll gut erkennbar sein. Die gleiche Reaktion ist auch nach Tarugi ebenfalls für die Titration von Kobalt und Mangan verwendbar.

IV. Kolorimetrische Methode.

M. Lucas³⁾ benutzt zur schnellen Bestimmung von Nickel die Rotfärbung, welche durch Kalium- oder Ammoniumsulfokarbonatlösungen in Lösungen von Nickelsalzen hervorgerufen wird, und vergleicht dieselbe mit Typenlösungen. Da *Kobaltsalze* eine braunrote Färbung geben, so müssen die beiden Metalle vor Anwendung der Methode getrennt werden. Auch *Kupfer*, das eine ebenso starke Färbung wie Nickel hervorruft, muß vorher mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Bei Anwendung der Methode, z. B. beim Nickelstahl, werden 0,5 g der Legierung in Königswasser gelöst, nacheinander mit Ammoniak und Ammoniumsalz behandelt und die Lösung auf 500 ccm verdünnt. Von drei Proben von je 50 ccm wird die erste mit 10 ccm einer Kaliumsulfokarbonatlösung, die zweite mit 10 ccm Ammoniumsulfokarbonatlösung versetzt. Ist die Färbung im ersten Falle brauner als im zweiten, so ist neben dem Nickel auch Kobalt vorhanden. Es muß dann erst eine Trennung der beiden Metalle vorgenommen werden. Bei Abwesenheit von Kobalt kann die Lösung sofort mit den Typenlösungen verglichen werden, welche mittels einer titrierten Nickelnitratlösung, die 1 g Nickel pro Liter enthält, dargestellt werden. Die dritte Probe dient zu einem Ver-

¹⁾ Cantoni u. Rosenstein, Bull. Soc. Chim. [4] 1 (1907) 1163—1169; Chem. Zentralbl. 1908 I, 765.

²⁾ Tarugi, Atti del VI Congresso intern. di Chimia applicata, Bd. I, S. 130.

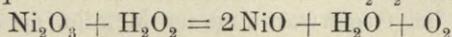
³⁾ M. Lucas, Bull. Soc. Chim. [3] 21 (1899) 432.

suche unter Berücksichtigung der durch den ersten Versuch angegebenen günstigsten Bedingungen. Zum Schluß prüft man mit Ferrozyankalium auf die Anwesenheit von Kupfer, das man eventuell kolorimetrisch bestimmt, um es von der gefundenen Nickelmenge abzuziehen. Die Analysen sollen auf $\frac{1}{10}$ des Gehalts an Nickel genau sein. Die Methode ist wohl nur anzuwenden, wenn es sich um sehr kleine Nickelbeimengungen handelt.

Ueber die kolorimetrische Bestimmung von Nickel und Kobalt siehe S. 75.

V. Gasvolumetrische Methode.

Die gasvolumetrische Methode von Syssoyeff¹⁾ beruht auf der Annahme, daß Nickelperoxydhydrat, welches durch Einleiten von Chlor in eine alkalische Lösung von K_2NiCN_4 entsteht, die Zusammensetzung Ni_2O_3 aq besitzt und demnach mit H_2O_2 nach der Gleichung



reagiert. Der freigemachte Sauerstoff wird dann in einem etwas modifizierten Lungeschen Nitrometer aufgefangen und aus seiner Menge der Nickelgehalt berechnet. Auch bei Anwesenheit von *Eisen* soll das Verfahren anwendbar sein, da Eisen als Ferrizyanid in Lösung bleibt. Die Untersuchungen von Bellucci haben jedoch gezeigt, daß Nickelperoxydhydrat niemals genau die Zusammensetzung $Ni(OH)_2$ hat, weshalb die im Prinzip recht geistvolle Methode keinen Anspruch auf Exaktheit machen kann. Beleganalysen sind nicht angegeben worden. (Für eine annähernde schnelle Bestimmung dürfte die Methode immerhin in Frage kommen.)

¹⁾ Syssoyeff, Monit. scient. [4] 6, II (1892) 865; Chem. Zentralbl. 1893 I, 230.

Zweiter Abschnitt.

Kobalt.

A. Qualitativer Nachweis des Kobalts.

In analoger Weise wie beim Nickel sollen in diesem Abschnitt die qualitativen Reaktionen zum Nachweis des Kobalts, die mikrochemische Analyse dieses Elements, sowie noch insbesondere der Nachweis von Kobalt bei Gegenwart anderer Metalle, speziell Nickel, besprochen werden.

Im metallischen Zustande ist das Kobalt stahlgrau, magnetisch wie das Nickel, unterscheidet sich aber von diesem Element durch seine viel größere Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren.

Die vom Kobalt am meisten bekannten ¹⁾ drei Oxyde: das Kobaltoxyd CoO , das Kobaltokobaltioxyd Co_3O_4 und das Kobaltioxyd Co_2O_3 liefern beim Lösen in Säuren stets Salze des *zweiwertigen* Kobalts.

Dreiwertig tritt das Kobalt nicht in einfachen Salzen, dagegen in zahlreichen komplexen Verbindungen, insbesondere in den Kobaltammoniakderivaten auf.

Die Kobaltverbindungen sind im kristallisierten Zustande rot, im wasserfreien Zustande blau, gelb oder grün gefärbt. Wäßrige Lösungen der Kobaltosalze sind rot, bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure blau gefärbt.

Die *Borax-* oder *Phosphorsalzperle* wird durch Kobaltverbindungen sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme blau gefärbt. Beim längeren Verweilen in der Reduktionsflamme werden die Kobaltverbindungen schließlich zu Metall reduziert und die Perle erscheint alsdann grau wie beim Nickel.

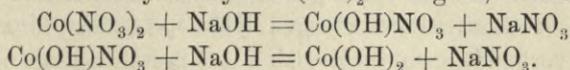
Mit *Soda* auf *Kohle* erhitzt, geben die Kobaltverbindungen graue magnetische Metallfitter.

¹⁾ Näheres über andere Oxyde siehe unter Kobalt in Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. V, S. 204 ff.

Reaktionen der wäßrigen Lösungen.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Kobaltverbindungen sind denjenigen des Nickels ähnlich (siehe S. 17 ff.).

Alkalihydroxyde fallen zunächst in der Kälte blaues basisches Salz, welches in der Hitze durch Alkali weiter zerlegt wird und in rosenrotes Kobaltohydroxyd $\text{Co}(\text{OH})_2$ übergeht, z. B.:



Das Kobaltohydroxyd entsteht häufig schon in der Kälte sofort oder nach einigem Stehen, insbesondere wenn das angewandte Alkali nicht zu konzentriert war. Der Luftsauerstoff oxydiert das Kobaltohydroxyd allmählich zu braunem Kobaltihydroxyd $\text{Co}(\text{OH})_3$ (*Unterschied vom Nickel*, dessen Hydroxyd sich an der Luft nicht weiter oxydiert). Bei Gegenwart von Oxydationsmitteln entsteht das Kobaltihydroxyd sofort.

In überschüssiger, sehr konzentrierter Kali- oder Natronlauge ist das Kobaltohydroxyd mit blauer Farbe löslich¹⁾. Bei Zusatz von Seignettesalz verschwindet diese Farbe fast ganz oder macht einer matten Rosafärbung Platz. Fügt man zu der blauen Lösung des Kobaltihydroxyds Zyankalium, so färbt sie sich gelb und wird beim Stehen an der Luft intensiv braun. Beim Verdünnen mit Wasser fällt aus der blauen Lösung mißfarbenes Hydrat aus.

Setzt man vor der Fällung mit Alkalihydroxyd vorher etwas Rohrzuckerlösung hinzu, so entsteht eine sehr intensiv violettrot gefärbte Lösung, die charakteristisch für Kobaltlösungen ist²⁾.

Fügt man zu starker Alkalilauge, der vorher etwas Glycerin zugesetzt wurde, eine kleine Menge der Lösung einer Kobaltverbindung oder auch festes Kobaltkarbonat, so entsteht eine blaue Lösung, welche sich beim Erhitzen intensiver färbt, aber keinen Niederschlag ausscheidet. Durch Sauerstoffaufnahme färbt sich diese blaue Lösung an der Luft allmählich grün. Setzt man Wasserstoffsperoxyd hinzu, so tritt die schöne grüne Färbung sofort ein.

Ammoniak fällt in Abwesenheit von Ammoniumsalzen aus neutralen Kobaltlösungen blaues basisches Kobaltosalz, welches in Ammoniumsalzen löslich ist. Daher verhindert die Anwesenheit genügender

¹⁾ Ed. Donath, Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 137.

²⁾ Großmann, Chem.-Ztg. 33 (1909) 841.

Mengen Ammoniumsalze überhaupt die Fällung. Die schmutzig-gelben ammoniakalischen Kobaltlösungen gehen an der Luft allmählich in die beständigen roten Kobaltammoniakverbindungen über, welche durch Alkalihydroxyde nicht fällbar sind; schneller vollzieht sich diese Oxydation unter dem Einfluß von verdünnter Permanganatlösung. Es gelingt auf Grund dieser Reaktion sogar der Nachweis geringer Spuren von Kobalt neben viel *Nickel*, indem man zu einer hellblau gefärbten ammoniakalischen Lösung eines gewöhnlichen käuflichen Nickelsalzes wenig (etwa $\frac{1}{10}$ ccm) einer 1%igen KMnO_4 -Lösung hinzufügt. Ist kein Kobalt vorhanden, so färbt sich die Lösung violett, im anderen Fall bleibt sie himmelblau gefärbt.

Alkalikarbonate fällen rötliches basisches Salz, dessen Zusammensetzung schwankt. *Ammoniumkarbonat* fällt ebenfalls rötliches basisches Salz, das aber im Ueberschuß des Fällungsmittels sich unter Bildung von Kobaltammoniumkarbonat $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2$ wieder auflöst. *Bariumkarbonat* fällt bei Luftabschluß in der Kälte Kobaltlösungen nicht, in der Siedehitze fällt es alles Kobalt als basisches Salz. Bei Luftzutritt wird allmählich alles Kobalt als Kobaltihydroxyd gefällt. Hypochlorite und Wasserstoffperoxyd beschleunigen die Fällung.

Schwefelwasserstoff fällt mineralsaure Kobaltlösungen nicht. Aus neutralen Lösungen fällt er bei Gegenwart von Alkaliazetat schwarzes Kobaltsulfid CoS .

Schwefelammonium fällt ebenfalls schwarzes Kobaltsulfid. Dasselbe ist unlöslich in Schwefelammonium, Essigsäure und verdünnter Salzsäure, löst sich aber leicht in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel, welcher bei längerer Einwirkung konzentrierter Salpetersäure sich allmählich löst.

Zyankalium gibt mit neutralem Kobaltsalz einen rotbraunen Niederschlag von Kobaltzyanid $\text{Co}(\text{CN})_2$, welcher sich in der Kälte im Ueberschuß des Fällungsmittels zu Kobaltokaliumzyanid $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ löst.

Beim Erwärmen an der Luft, rascher durch Oxydationsmittel wird die braune Lösung hellgelb unter Bildung von Kobaltkaliumzyanid $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, welches durch überschüssiges Brom, Chlor usw. nicht weiter verändert wird (*Unterschied vom Nickel*).

Das Kaliumkobaltizyanid unterscheidet sich vor dem Kalium-

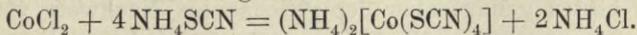
kobaltozyanid durch seine viel größere Beständigkeit. Die braune Lösung des Kaliumkobaltozyanids entwickelt mit Salzsäure Zyanwasserstoff unter Abscheidung von gelbem Kobaltozyanid, während das Kaliumkobaltizyanid durch Salzsäure nicht zersetzt wird.

Mit zahlreichen Schwermetallen bildet das Kaliumkobaltizyanid schwer- oder unlösliche Salze von charakteristischer Färbung, z. B. mit Kobaltsalzen rosenrotes Kobaltkobaltizyanid und mit Nickelsalzen grünliches Nickelkobaltizyanid. Enthält also eine Kobaltlösung noch *Nickel*, so erhält man beim Versetzen derselben mit Zyankalium bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags und darauffolgendem Kochen mit Salzsäure eine Fällung von grünlichem Nickelkobaltizyanid.

Setzt man zu einer Lösung des Kaliumsalzes *Silbernitrat*, so fällt alles Kobalt als Silberkobaltizyanid aus Ag_3CoCN_6 ; bei Anwesenheit von Nickel setzt sich das Kaliumnickelzyanid derart um, daß Silberzyanid abgeschieden wird und Nickelnitrat in Lösung geht. Das Filtrat ergibt daher nach Entfernung des Silbers die Nickelreaktionen ¹⁾.

Kaliumnitrit fällt aus Kobaltsalzlösungen bei Gegenwart von Essigsäure gelbes kristallinisches Kaliumkobaltinitrit $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ (Fischersches Salz). In Gegenwart einer starken Säure ist diese zuvor mit Soda zu neutralisieren. Bei sehr verdünnten Lösungen bildet sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen. Die Reaktion eignet sich sehr zum Nachweis kleiner Mengen Kobalt neben Nickel (vgl. auch S. 59).

*Kalium- bzw. Ammoniumrhodanat*²⁾ geben mit Kobaltsalzlösungen eine tiefrote Färbung infolge Bildung von Alkali-Kobaltrhodanat, die mit Alkoholen, besonders Amylalkohol³⁾, in blau bis tiefblau umschlägt. Hierbei kann die infolge der Anwesenheit von dreiwertigem Eisen eintretende Rotfärbung verdeckend wirken⁴⁾:



Kaliumsulfokarbonat gibt mit Kobaltsalzen gelbe bis braune, nicht besonders charakteristische Niederschläge.

¹⁾ Sanchez, Bull. Soc. Chim. [4] 5 (1909) 641; vgl. auch H. Großmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 21 (1909) 2005.

²⁾ Vogel, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1314.

³⁾ Morrell, Zeitschr. f. anal. Chem. 16 (1877) 251.

⁴⁾ Weiteres siehe weiter unten beim Nachweis des Kobalts neben Nickel usw.

Ammoniummolybdat fällt reine Kobaltlösungen nicht (*Unterschied vom Nickel*). Die Reaktion ist jedoch als charakteristische Unterscheidungsreaktion nicht brauchbar.

Ammoniumphosphat gibt mit Kobaltlösungen folgende charakteristische Reaktion ¹⁾: Versetzt man eine Kobaltlösung mit Ammoniumphosphat im Ueberschuß, löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz von Salzsäure wieder auf und erhitzt zum Sieden, so bildet sich bei allmählichem Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, der sich bei weiterem vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wieder löst. Nach einiger Zeit bildet sich aber langsam ein neuer kristallinischer Niederschlag von purpurvioletter Farbe. Es scheidet sich das Ammoniumkobaltphosphat aus: $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nitroso-β-naphthol $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ fällt, wie Ilinski ²⁾ zuerst zeigte, aus salzsauren Kobaltlösungen einen voluminösen purpurroten Niederschlag von Kobalti-Nitroso-β-naphthol, während *Nickel* in sauren Lösungen keine Fällung gibt. Man versetzt die zu untersuchende angesäuerte Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, fügt eine frisch bereitete Lösung des Nitroso-β-naphthols in 50%iger Essigsäure hinzu und erhitzt zum Sieden; die Fällung tritt sofort ein. Bei ganz minimalen Spuren von Kobalt, wobei obige Arbeitsweise nur eine Rotfärbung liefern sollte, kann man die Fällung ohne Alkoholzusatz mit kalt gesättigter wäßriger Nitroso-β-naphthollösung hervorrufen. Viel empfindlicher und rascher arbeitendes Reagens als Kaliumnitrit.

Dimethylglyoxim ³⁾ gibt mit Kobaltsalzen rotgelb gefärbte lösliche Verbindungen (*Unterschied vom Nickel*).

Dizyandiamidinsalze fallen auch bei Gegenwart von organischen Hydroxylverbindungen sowie von Ammoniak und Alkalihydroxyden, Kobaltsalze nicht (*Unterschied vom Nickel*).

Am besten gelingt aber der gleichzeitige Nachweis von Kobalt und Nickel, wenn man die Lösungen beider Salze mit Rohrzucker versetzt und dann, wie oben beschrieben, verfährt. Man erhält dann bei Anwesenheit beider Elemente eine rotviolett gefärbte Lösung und einen gelben kristallinischen Niederschlag.

¹⁾ Dirvell, Compt. rend. 89 (1879) 903.

²⁾ Ilinski, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 2592, 18 (1885) 699; Chem.-Ztg. 19 (1895) 421.

³⁾ Tschugaeff, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 2520.

Mikrochemischer Nachweis des Kobalts.

Nach H. Behrens¹⁾ eignen sich zur mikrochemischen Abscheidung des Kobalts folgende Methoden:

a) Fällung als Kalium-Kobaltinitrit $K_3Co(NO_2)_6 + 3H_2O$.
Grenze: 0,1 μ Kobalt.

In saurer wie in ammoniakalischer Kobaltlösung, in letzterer nach Zusatz von Essigsäure, fällt Kaliumnitrit gelbe Körnchen (2—4 μ), welche in durchfallendem Licht fast schwarz erscheinen. Langsam aus heißer Lösung abgeschieden, entstehen dunkelgelbe Würfel und Oktaeder (20 μ). Bei sehr verdünnten Lösungen dauert die vollständige Ausfällung sehr lange. Der Wert dieser Reaktion liegt darin, daß bei Abwesenheit der durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat leicht zu entfernenden Bariumgruppe durch KNO_2 nur Kobalt fällt und die das eventuell vorhandene Nickel enthaltende Flüssigkeit leicht von dem am Glas festhaftenden Niederschlag getrennt werden kann. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann durch Zusatz von Cäsiumchlorid verdoppelt, durch Zusatz von Thalliumnitrat vervierfacht werden.

b) Fällung als Kobalto-Merkurisulfozyanat (Kobalt-Quecksilberrhodanid) $Co(CNS)_2Hg(CNS)_2$. Grenze: 0,3 μ Kobalt.

Als Reagens dient eine Lösung von Ammonium-Merkurisulfozyanat. Enthält diese Lösung nur so viel Ammoniumsulfozyanat, als zur Auflösung des Merkurisulfozyanats nötig ist, so fallen unansehnliche weiße Nadeln der Verbindung $Co(CNS)_2 \cdot 2Hg(CNS)_2$. Um die richtige Fällung zu erhalten, muß man noch die Hälfte der angewandten Menge Ammoniumsulfozyanat zu der Reagenslösung hinzusetzen. Es fallen alsdann dicke, blaue, rhombische Kristalle, die gewöhnlich zu unregelmäßigen Klumpen und Stachelkugeln gruppiert sind. In heißem Wasser sind die Kristalle ziemlich löslich und kommen beim Verdunsten der Lösung am Rande wieder zum Vorschein. Starke Säuren lösen leicht unter Zersetzung. Ammoniak bringt die blaue Farbe zum Verschwinden, Essigsäure stellt dieselbe wieder her. Aetznatron und Wasserstoffsperoxyd färben die Mutterlauge braun, greifen die abgeschiedenen Kristalle aber kaum an.

Das Reagens fällt Lösungen von Nickel, Mangan und Magnesium nicht. In Lösungen von Zink und Kadmium scheidet es farblose Kristalle ab, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt blaßblaue Mischkristalle. Enthält die Lösung neben Kobalt noch Kupfer, so

¹⁾ H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2. Aufl., Hamburg 1899, S. 48.

entstehen neben den blauen Gebilden der Kobaltdoppelverbindung gelbgrüne Rauten und Nadeln von Kupri-Merkurisulfozyanat, aber keine Mischkristalle.

Kupferhaltige Mischkristalle können aber entstehen, wenn neben Kobalt und Kupfer Zink oder Kadmium in weit überwiegender Menge zugegen ist. Derartige Mischkristalle sind eigentümlich bräunlichviolett gefärbt, ähnlich wie die Boraxperle in der Reduktionsflamme, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt und Kupfer. Die Bildung dieser verschiedenen Mischkristalle kann natürlich auch für gleichzeitigen Nachweis von Zink, Kobalt und Kupfer verwendet werden. Ein Zusatz von Zinkazetat kann dazu dienen, die Empfindlichkeit der Reaktion auf Kobalt zu verdreifachen und dieselbe auch bei Anwesenheit großer Mengen von Alkalisalzen auszuführen.

N. Schoorl¹⁾ empfiehlt für die mikrochemische Erkennung des Kobalts nach dieser Methode folgende Arbeitsweise: Man mischt gleiche Gewichtsteile festes Ammoniumrhodanat und festes Quecksilberchlorid mit so viel Wasser, daß beim schwachen Erhitzen eine klare Lösung eintritt. Man bringt nun das Kobaltsalz in festem Zustande auf den Objektträger, indem man einen Tropfen Kobaltlösung verdunsten läßt, und setzt zu diesem Rückstande ein wenig des oben beschriebenen Reagens hinzu. Zur Verhütung einer zu frühzeitigen Kristallisation vermeide man ein Berühren des Objektträgers mit dem Platindraht. Nach wenigen Minuten ruhigen Stehens setzt sich das intensiv blaue Kobalt-Quecksilberrhodanat in unregelmäßigen dreieckigen Figuren (Sphäroiden) ab. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist sehr groß. Es gelingt noch der Nachweis des Kobalts bei einer Menge von einem Millionstel- bis einem Zehnmillionstelmilligramm des Metalls.

Nickel in Mengen von mehr als 1:1 stört die schöne Form der Kristallbilder.

c) Fällung als Ammonium-Kobaltophosphat $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Grenze: 0,02 μ Kobalt.

Die saure Kobaltlösung wird mit Chlorammonium versetzt und ein Tropfen einer Lösung von Natriumphosphat in Ammoniak hinzugefügt. Oder man versetzt die kobalthaltige Lösung mit Ammoniumkarbonat im Ueberschuß und fügt eine geringe Menge Natriumphosphat hinzu. Man erhält so in kurzer Zeit schöne, langgestreckte Kristalle des Doppelposphats, welche bei Anwesenheit eines großen Ueberschusses von Ammoniumsalzen eine Länge von mehr als 100 μ er-

¹⁾ N. Schoorl, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 211.

reichen können. Aetzende Alkalien und Wasserstoffsuperoxyd färben die Kristalle dunkelbraun (Unterschied von der entsprechenden Nickelverbindung). Außerdem kann man auch die Kristalle des Doppelposphats auf Kobalt prüfen, wenn man sie mit einem Tropfen Wasser wäscht, durch Erwärmen mit Essigsäure löst und dann nach Reaktion b) untersucht; es empfiehlt sich in diesem Falle Zusatz von Zinkazetat.

d) Fällung als Purpureokobaltchlorid $N_6H_{14}Co_2(NH_4)_4Cl_6$. Grenze: 0,2 μ Kobalt.

Man verfährt ebenso wie bei der Fällung als Doppelposphat, nur daß an Stelle des Natriumphosphats Kaliumpermanganat angewendet wird. Zunächst scheiden sich im Anfang bisweilen dicke, bräunliche Kristalle aus, wahrscheinlich Luteokobaltchlorid. Sie verschwinden beim Erwärmen mit einem kleinen Ueberschuß von Salzsäure, wodurch kleine violette Prismen und tetragonale Pyramiden von Purpureokobaltchlorid gefällt werden. Die Verbindung kann aus sehr verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden. In Salzsäure mittlerer Konzentration ist sie beinahe unlöslich. Magnesium, Zink und Nickel können von Kobalt und Mangan getrennt werden, nachdem die beiden letzteren in Superoxyde umgewandelt sind, was durch Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter ammoniakalischer Lösung oder durch Erhitzen der trockenen Nitrate bis zur Schwärzung erreicht wird. Magnesium, Zink und Nickel können aus dem Rückstand mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden.

* * *

Zum Nachweis des Kobalts neben Nickel, Eisen, Mangan und Magnesium versetzt O. Richter¹⁾ die Lösungen der Metalle mit Natriumammoniumphosphat $NaH(NH_4)PO_4 + 4H_2O$ und fällt so das Kobalt als Kobaltammoniumphosphat $NH_4CoPO_4 + 6H_2O$. Auf Zusatz von ätzenden Alkalien färbt sich das Salz infolge Wasserentziehung blau. Ebenso wirken andere wasserentziehende Mittel, wie Glycerin, Aethylalkohol, Chloralhydrat. Es empfiehlt sich folgende Ausführung: Die Lösung wird mit 10%iger Natriumammoniumphosphatlösung versetzt. Nach dem Eintrocknen wird Glycerin (Konzentration 5:2) hinzugefügt und das Deckglas aufgelegt. Die Niederschläge und das auskristallisierte Natriumphosphat lösen sich. Nach erneutem Erwärmen (bis zum einmaligen Aufwallen) wird die Blaufärbung makroskopisch sichtbar.

¹⁾ O. Richter, Tschermaks Mittel. 20 (1901) 99.

Ueber 2%ige Kobaltsalzlösungen sind für diesen Kobaltnachweis ungeeignet. Neben 1,2 mg Magnesium sind noch 0,023 mg Kobalt durch die Färbung zu erkennen.

Qualitativer Nachweis von Kobalt neben Nickel.

Von speziellen Methoden zum Nachweis von Kobalt neben Nickel bezw. Eisen seien noch folgende erwähnt:

Nachweis auf elektrolytischem Wege nach Cöhn und Gläser¹⁾.

Die verdünnte Lösung des Neutralsalzes wird mit Kaliumsulfat und etwas Kaliumbichromat versetzt, zum Sieden erhitzt und zwischen zwei Platindrähten einige Minuten bei einer Spannung von 2,3—2,4 Volt elektrolysiert. Bei Anwesenheit von Kobalt färbt sich die Anode dunkel durch einen Anflug von Kobaltoxyd Co_2O_3 . Diese Methode steht an Empfindlichkeit nicht hinter der Fischerschen Nitritmethode zurück.

Chemischer bezw. spektroskopischer Nachweis als Rhodanid nach Vogel²⁾.

Die Lösung, in der das Eisen als Oxyd enthalten ist, wird mit einem Ueberschuß von Rhodanammonium, alsdann mit Soda versetzt, bis die blutrote Farbe der rotgelben des Eisenhydroxyds gewichen ist. Man filtriert dann ab und schüttelt das Filtrat im Reagenzglase mit einer Mischung gleicher Volumina Amylalkohol und Aether. Diese Mischung absorbiert das Kobaltrhodanid, welches sich als blaue Flüssigkeit auf der wäßrigen Lösung abscheidet. Bei Gegenwart von Nickel erscheint die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit mehr grün.

Das Kobalt gibt sich sofort durch den Absorptionsstreifen zwischen C und D zu erkennen, namentlich bei Lampenlicht. Die Erscheinung tritt noch ein bei 400 Teilen Eisenchlorid auf 1 Teil Kobaltchlorid, ebenso bei 200 Teilen Nickelchlorid auf 1 Teil Kobaltchlorid. Weder Aether noch Amylalkohol allein extrahieren so gut das Kobaltrhodanat wie die obengenannte Mischung.

Spektroskopischer Nachweis von Kobalt und Nickel nach Vogel³⁾.

Mittels eines Taschenspektroskops untersucht Vogel die Lösungen, die sich in einem Reagenzglase im auffallenden Lichte be-

¹⁾ Cöhn u. Gläser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 33 (1903) 23.

²⁾ Vogel, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 2314.

³⁾ Vogel, Ber. d. chem. Ges. 8 (1875) 1533.

finden. Dabei zeigen CoCl_2 und NiCl_2 in Lösungen 1:20 keine sehr charakteristischen Spektralreaktionen. Eigentümlich ist dagegen die Reaktion des Kobalthydroxyds. Es zeigt vor seiner Oxydation durch Luft (mit Alkali niedergeschlagen) sowohl in der roten wie in der blauen Modifikation zwei sehr charakteristische Absorptionsstreifen, einen stärkeren bei C, einen schwächeren bei D. Außerdem wird die ganze blaue Seite des Spektrums von E ab verschluckt. Die blaue Modifikation zeigt, verglichen mit dem rötlichen, eine etwas starke Absorption in gelb und orange, sonst aber dieselben Streifen. Bei sehr geringer Menge der Niederschläge erscheint nur der Streifen α bei C. 2 ccm CoCl_2 -Lösung (1:500) geben mit KOH nach dem Absetzen des Niederschlags den Streifen α im Orange noch ganz deutlich. Eine Lösung (1:100) mit einem Tropfen KOH beide Streifen höchst intensiv. Entfernt man durch vorheriges Kochen die Luft aus der Lösung, so erscheint die Reaktion noch schöner. Bei 100 Teilen Nickel auf 1 Teil Kobalt erkennt man im Niederschlag noch den Streifen α , bei 50 Teilen Nickel auf 1 Teil Kobalt sieht man beide Streifen sehr schön. Chrom- und Eisenoxyd bei 10facher Menge verhindern schon sein Erscheinen. Charakteristisch ist für Nickel das Spektrum des blauen Nickeloxyd-ammoniaks mit seinem deutlichen Absorptionsstreifen in gelb.

B. Quantitative Bestimmungsmethoden des Kobalts.

I. Gewichtsanalytische Methoden.

Die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Kobalts sind — mit Ausnahme der nur für das Nickel anwendbaren Dimethylglyoxim- und Dizyandiamidinmethode — fast die gleichen wie für das Nickel und, was von vornherein betont werden kann, auch in vielen Fällen mit den gleichen Fehlerquellen behaftet. Häufig wird man sich daher einer dieser Methoden nur zur Abscheidung bezw. Trennung des Kobalts von anderen Metallen bedienen und die genaue Bestimmung nachher auf elektrolytischem Wege ausführen.

Wir kennen folgende Bestimmungsmethoden für das Kobalt:

Bestimmung als Oxyd,

- | | | |
|---|---|-----------------------|
| „ | „ | (reduziertes) Metall, |
| „ | „ | Oxalat, |
| „ | „ | Sulfat, |
| „ | „ | Kaliumkobaltsulfat, |
| „ | „ | Kaliumkobaltsilikat, |
| „ | „ | Pyrophosphat. |

Bestimmung als Oxyd bezw. als Metall.

Fällung als Hydroxyd.

Die Ausfällung des Kobalts aus seinen Lösungen für diese Bestimmungsart kann wie beim Nickel mit siedender Alkalilauge allein oder unter Zusatz eines Oxydationsmittels erfolgen. Letztere Methode ist jedoch vorzuziehen, weil sie besser filtrierbare und auswaschbare Niederschläge liefert.

Treadwell¹⁾ empfiehlt die Fällung unter Zusatz von Bromwasser. Er erhitzt die Kobaltlösung in einer Porzellanschale zum Sieden und fällt durch Zusatz von Kalilauge und Bromwasser Kobaltihydroxyd aus. Der Niederschlag wird auf einem Barytfilter (z. B. Schleicher- und Schüll-Blauband) abfiltriert, da er durch gewöhnliches quantitatives Filtrierpapier leicht durchläuft, getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten mit Wasser extrahiert, um das stets anhaftende Alkali zu entfernen. Alsdann wird im Wasserstoffstrom geglüht und das Kobalt als Metall gewogen. Nach dem Wägen löst man das Metall in Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und filtriert die zurückbleibende Kieselsäure ab, deren Gewicht vom Metall abgezogen werden muß. Die Wägung nach einfachem Glühen an der Luft als Oxyd hält Treadwell für unzulässig, da sich Oxydgemische von CoO und Co_3O_4 von wechselnder Zusammensetzung bilden.

Jannasch²⁾ benutzt Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel. Er versetzt die heiße Kobaltlösung mit einem Gemisch von 10 ccm Wasser, 10 g Aetznatron und 30 ccm Wasserstoffperoxyd, wodurch ebenfalls schwarzes Kobaltihydroxyd gefällt wird. Nach nochmaligem Erhitzen filtriert man die Fällung ab, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht (das sauber vom Niederschlag befreite Filter zunächst für sich veraschend) und wägt als Co_3O_4 und als Kobalt.

Statt das Kobalt mit Kalilauge zu fällen, kann man es auch mit Quecksilberoxyd aus seinen Lösungen abscheiden. Smith und Heyl³⁾ studierten diese alte, schon von Berzelius benutzte Methode, die den Vorteil bietet, daß man die Kobaltlösung einfach mit Quecksilberoxyd eindampft, den Rückstand glüht, wobei die Quecksilberverbindungen entweichen, und so Kobaltoxyd erhält, welches nicht durch Alkali ver-

¹⁾ Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. II, 3. Aufl. 1905, S. 101.

²⁾ Jannasch, Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 74.

³⁾ Smith u. Heyl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7 (1894) 82.

unreinigt ist. Jedoch auch das auf diese Weise erhaltene Oxyd hat keine konstante Zusammensetzung und ist zur direkten Bestimmung unbrauchbar.

Bestimmung als Oxyd bezw. Oxalat.

Fällung als Oxalat.

Gibbs¹⁾ und Classen²⁾ schlagen vor, das Kobalt ebenso wie das Nickel als Oxalat zu bestimmen bezw. als Oxalat auszufällen und als Oxyd zu bestimmen³⁾. Naß⁴⁾ weist auch beim Kobalt die groben Ungenauigkeiten der Methode nach.

Bestimmung als Sulfat.

Die Bestimmung des Kobalts als Sulfat empfehlen sowohl v. Miller und Kiliani⁵⁾ als auch Treadwell⁶⁾. Diese Methode ist recht empfehlenswert und liefert jedenfalls exaktere Resultate als beim Nickel. Zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode versetzt man die eingedampfte Kobaltlösung (natürlich können auch durch Glühen erhaltene Oxyde zu dieser Bestimmung verwendet werden) in einem Tiegel mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuß. Man engt auf dem Wasserbade ein und raucht die überschüssige Säure ab (Luftbad oder Finkenerturm!). Alsdann glüht man bei schwacher Rotglut bis zur Gewichtskonstanz.

Bestimmung als Kalium-Kobaltsulfat.

Diese Methode benutzt Julien⁷⁾, um das Kobalt nach der Ausfällung als Kaliumkobaltinitrit zu bestimmen. Er wäscht das ausgefällte Kaliumkobaltinitrit zuerst mit 10%iger Kaliumazetatlösung, dann mit 80%igem Alkohol vollständig aus, trocknet, verascht, glüht und raucht mit Schwefelsäure ab.

Bestimmung als Kalium-Kobaltsilikat.

Diese Methode kann nach Brauner⁸⁾ ebenfalls angewendet werden, wenn das Kobalt als Kobaltkaliumnitrit vorliegt. Man be-

¹⁾ Gibbs, Journ. Amer. science Sill. [2] 44 (1867) 213.

²⁾ Classen, Ber. d. chem. Ges. 10 (1867) 1315.

³⁾ Siehe bei der quantitativen Analyse des Nickels S. 28.

⁴⁾ Naß, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 501.

⁵⁾ v. Miller u. Kiliani, Anal. Chem. S. 157.

⁶⁾ Treadwell, Anal. Chem. Bd. II, 3. Aufl., S. 101.

⁷⁾ Julien, Chem. News 25 (1872) 17.

⁸⁾ Brauner, Zeitschr. f. anal. Chem. 16 (1877) 195.

feuchtet das abfiltrierte gelbe Kaliumkobaltinitrit mit verdünnter Salpetersäure und spült mit heißem Wasser in einen kleinen Platintiegel, der mit geglühtem Quarzpulver gewogen ist. Man verdampft zur Trockne, mischt, wenn nötig, mit einem gewogenen Platindraht und glüht in einem doppelten Platintiegel. Die Gewichtszunahme der Kieselsäure, multipliziert mit 0,2726, gibt das Gewicht des Kobalts an.

Bestimmung als Pyrophosphat.

Nach Dakin¹⁾ wird zu der mit Ammoniak neutralisierten Kobaltlösung Diammoniumphosphat in der zehnfachen Menge des vorhandenen Kobalts zugesetzt. Der amorphe violette Niederschlag geht bald in einen tiefblauen, schließlich in prachtvoll kristallisiertes, hochrotes Kobaltammoniumphosphat über. Die Flüssigkeit wird 10 Minuten erhitzt, dann nach dem Erkalten abfiltriert und zuerst mit einer heißen 1%igen Ammoniumphosphatlösung und schließlich mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag kann bei 100—105° getrocknet werden und ebensogut als Doppelsalz ($\text{CoNH}_4 \cdot \text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) wie geglüht als Pyrophosphat $\text{CO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht werden. Die Beleganalysen stimmen auf 0,1—0,3% der angewandten Kobaltmenge.

II. Elektroanalytische Methoden.

Die für die elektrolytische Bestimmung des Nickels geltenden Methoden sind im allgemeinen auch für das Kobalt anwendbar; jedoch ist von vornherein zu bemerken, daß das elektrolytisch abgeschiedene Kobalt erheblich leichter oxydabel ist als das Nickel und daher stets ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden muß. Auch starke Ströme sind in der Regel beim Kobalt zu vermeiden²⁾.

Bestimmung in ammoniakalischer Lösung.

Nach den Arbeiten von Schweder³⁾, Ohl⁴⁾, Fresenius und Bergmann⁵⁾ sind die besten Bedingungen für diese Methode fol-

¹⁾ Dakin, Zeitschr. f. anal. Chem. 39 (1900) 784.

²⁾ Näheres siehe bei Perkin u. Prebble, Chem. News 90 (1904) 307 und bei P. Bruylants, Le dosage électrolytique du Cobalt, Bull. Soc. Chim. de Belgique 23 (1909) 383; vgl. Chem. Zentralbl. 1909 II, 2198.

³⁾ Schweder, Zeitschr. f. anal. Chem. 16 (1877) 344.

⁴⁾ Ohl, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 523.

⁵⁾ Fresenius u. Bergmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 314.

gende: 50 ccm Kobaltlösung, welche 0,1—0,15 g Kobalt als Sulfat enthalten, werden mit 50 ccm Ammoniak — entsprechend 2,5—4 g NH_3 — und 10 ccm Ammoniumsulfatlösung — entsprechend 6—9 g wasserfreiem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — auf 200 ccm aufgefüllt. Der Elektrodenabstand beträgt $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ cm. $\text{ND}_{100} = 0,5$ — $0,7$ Amp; Spannung = 2,8 bis 3,3 Volt. In 5—7 Stunden ist das Kobalt ausgeschieden. Aussehen schön metallisch.

Auch beim Kobalt wendet man Kaliumsulfokarbonat als Reagens auf die Beendigung der Ausscheidung an, da selbst die verdünntesten Kobaltlösungen hiermit eine weingelbe Farbe annehmen.

Bei Anwesenheit von zu wenig Ammoniak sind die Resultate infolge der Bildung von Sesquioxyd schlecht¹⁾; zu viel Ammoniak verlangsamt die Kobaltabscheidung.

Oettel²⁾ führt die Elektrolyse des Kobalts gleich der des Nickels bei Gegenwart von Ammoniumchlorid aus, dessen Menge mindestens 4mal so groß sein soll als die des Kobalts; auch soll die Lösung ein Fünftel ihres Volumens Ammoniak (spez. Gew. 0,92) enthalten. $\text{ND}_{100} = 0,4$ — $0,5$ Amp.

Bestimmung in Natriumpyrophosphatlösung.

Die Elektrolyse in Natriumpyrophosphatlösung nach Brandt gilt für Kobalt zu denselben Bedingungen wie für Nickel.

Bestimmung bei Gegenwart von Natriumphosphat und freier Phosphorsäure.

Zusatz dieser Reagenzien bewirkte ebenfalls schön metallischen Niederschlag bei guten analytischen Resultaten. Es darf hierbei keine zu große Menge Alkaliphosphat zugesetzt werden, damit sich kein schwer wieder in Lösung gehender Niederschlag bildet. Die besten Resultate werden durch folgende Arbeitsweise erhalten: Etwa 1 g Kobaltdoppelsulfat wurde in 50 ccm Wasser gelöst und 5 ccm einer 5%igen Phosphorsäurelösung hinzugefügt. Hierzu kommen noch 25 ccm einer 10%igen Dinatriumphosphatlösung. Die Lösung wird auf 130 ccm aufgefüllt und unter Anwendung einer Drahtnetzkatode elektrolysiert. Nach etwa einer halben Stunde hat sich auf der Anode ein bräunlicher Ueberzug von Kobaltperoxyd gebildet, der nach Zusatz von

¹⁾ Schucht, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 493.

²⁾ Oettel, Zeitschr. f. Elektrochem. 1 (1894) 192.

0,5 g Hydroxylaminsulfat bzw. -chlorid verschwindet. Häufig genügt schon 0,1 g der Hydroxylaminverbindung. Einige Kubikzentimeter Formaldehyd haben zwar dieselbe Wirkung, aber erst nach längerer Zeit. Die freie Phosphorsäure soll hauptsächlich die Bildung des unlöslichen Doppelsalzes verhindern. Jedoch verlangsamt eine zu große Menge der Säure die Abscheidung des Metalls. Es empfiehlt sich daher gegen Ende der Ausfällung einen Teil der freien Säure zu neutralisieren. Im allgemeinen ist die Methode außerordentlich genau und empfehlenswert. Aus der obenerwähnten Lösung wurde bei $ND_{100} = 0,2-1,0$ Amp und 3—4 Volt bei Zimmertemperatur das Kobalt in 12—14 Stunden, bei 58° , 0,4—1,1 Amp und 2,2—3,75 Volt in 3 Stunden 50 Minuten, bei 63° , 0,3—1,0 Amp und 2,5—3,3 Volt unter Anwendung einer rotierenden Kathode in 2 Stunden 40 Minuten quantitativ abgeschieden.

Bestimmung in weinsaurer und borsaurer Alkalilösung.

Nach Vortmann¹⁾ scheidet sich Kobalt aus einer stark alkalischen, weinsaures Alkali enthaltenden Lösung durch Elektrolyse ab. Da hierbei jedoch die Bildung von Hydroxyd in die Erscheinung tritt, ist es nötig, 1—2 g Jodkalium zuzusetzen. $ND_{100} = 0,3-0,6$ Amp. Allerdings setzt sich an der Anode meist ein gelbgrüner, schleimiger Niederschlag ab, der noch Spuren von Kobalt enthält. Daher ist die Bestimmungsmethode nur zur Trennung zu empfehlen.

Auch Perkin und Prebble²⁾ setzen Tartrate und Oxalate zum Elektrolyten, erhalten aber stets zu hohe Werte infolge Kohlenstoffabscheidung. Ein Zusatz von Natriumhypophosphit bewirkt Abscheidung von Phosphor auf der Anode.

Bessere Resultate erhielten die Autoren bei Zusatz von Ammoniumboratlösung. Diese Lösung enthielt 30—40 g Ammoniumborat in 700 ccm Wasser und wurde mit Ammoniak (spez. Gew. 0,88) auf 1 Liter aufgefüllt. Der Elektrolyt enthielt 50 ccm Wasser, 30 bis 50 ccm der Boratlösung und wurde auf 140—150 ccm aufgefüllt. Selbst bei einer Dauer von 20—25 Stunden wurde kein Bor ausgeschieden. 1 g des wasserhaltigen Kobaltammoniumsulfats $CoSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ wurde bei $ND_{100} = 0,3-0,44$ Amp und bei Spannungen von 2,3 bis 3,1 Volt elektrolysiert. Bei Zimmertemperatur dauerte die Abscheidung 12—14 Stunden, das abgeschiedene Kobalt sah gut aus. Bei

¹⁾ Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 544.

²⁾ Perkin u. Prebble, Chem. News 90 (1904) 904.

50° war die Elektrolyse bereits in 4¹/₂ Stunden beendet, das abgeschiedene Metall war von brauner Farbe. Die Resultate waren in beiden Fällen sehr gut.

Elektroanalytische Schnellmethoden.

Die allgemeinen Verhältnisse decken sich auch hierbei mit denen bei der Schnellelektrolyse des Nickels (siehe S. 43 ff.).

Kollock und Smith¹⁾ haben folgende Elektrolyten erprobt:

a) *Natriumformiatlösung.* Zu der Lösung, welche 0,3535 g Kobalt enthielt, wurden 2,5 g Natriumkarbonat und 4 ccm 94%ige Ameisensäure hinzugegeben. $ND_{100} = 5$ Amp. Spannung 6 Volt. Siedetemperatur. Nach 30 Minuten wird abgehebert und ausgewaschen. Das abgeschiedene Kobalt ist glänzend, vom Platin kaum zu unterscheiden. Die Bildung von Peroxyd an der Anode vermeidet man, wie beim Nickel beschrieben, durch Zusatz einiger Tropfen Glycerin-Alkohol-Mischung. Ebenso empfehlenswert ist es auch, wenn man, sobald die Farbe der Lösung fast verschwunden ist, mit der Stromstärke kurze Zeit bis auf 1 Amp hinuntergeht, um dann nach Verschwinden des Peroxyds zur ursprünglichen Stromstärke zurückzukehren. Resultate stimmen auf 0,1—0,2%.

b) *Ammoniumformiatlösung.* Die Abscheidung geht sowohl in saurer als auch in ammoniakalischer Lösung vonstatten. Aus ammoniakalischer Lösung erfolgt die Fällung schneller, das abgeschiedene Metall ist dicht, aber unansehnlich. Aus saurer Lösung erfolgt die Abscheidung viel langsamer, liefert aber sehr glänzendes Metall. Zur Peroxydbildung war bei dieser Lösung wenig Neigung. Eine Lösung von 0,3152 g Kobalt mit 20 ccm Ammoniak und 3,5 ccm 94%iger Ameisensäure erschien bei 6,5 Amp und 7 Volt bereits nach 15 Minuten farblos. Nach 25 Minuten wurde ausgewaschen. Resultate quantitativ.

c) *Ammoniumazetatlösung.* Die Resultate waren ebenfalls sehr befriedigend. Glänzendes Metall. Kein Peroxyd.

0,298 g Kobalt, 25 ccm Ammoniak, 10 ccm 26%ige Essigsäure. 6 Volt; 5 Amp; Zeit: 20—25 Minuten.

d) *Milchsaures Natrium.* Dieser Elektrolyt lieferte die besten Resultate. Es wurden glänzende, festhaftende Niederschläge erhalten. Peroxydbildung fand nicht statt. Ein großer Ueberschuß von Milchsäure verzögert die Abscheidung.

¹⁾ Kollock u. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 1606.

0,3152 g Kobalt, 2 g Natriumkarbonat, 5 ccm konzentrierte Milchsäure. 9,5 Volt; 5 Amp; Zeit: 25 Minuten.

e) *Milchsaures Ammonium* lieferte gleichfalls hervorragende Resultate. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird ein Ueberschuß von Ammoniak zugefügt.

0,331 g Kobalt, 20 ccm Ammoniak, 4,5 ccm konzentrierte Milchsäure. 7,5 Volt; 6 Amp; Zeit: 20 Minuten.

f) *Ammoniumsuccinat*. Bei dieser Lösung wurde eine geringe anodische Ausscheidung beobachtet, die sich aber wie beim Formiat vermeiden ließ. Das abgeschiedene Kobalt enthielt eine unwägbare Spur von Kohle.

0,331 g Kobalt, 25 ccm Ammoniak, 3,5 g Bernsteinsäure. 6 Volt; 5 Amp; Zeit: 25 Minuten.

Die Lösungen für alle diese Versuche von Kollock und Smith waren auf 100—125 ccm verdünnt. Die Kathodenoberfläche betrug 100 qcm. Die Anodengeschwindigkeit war 500—650 Touren pro Minute.

Schnellelektrolyse mit Quecksilberkathode.

Die Kobaltelektrolyse geht auch hierbei nach Kollock und Smith¹⁾ der Nickelabscheidung nicht ganz analog. Die Aufnahme des Kobalts durch das Quecksilber geht nicht so schnell, besonders gegen Schluß. Die besten Bedingungen sind: Eine Lösung, deren Volumen 10 ccm betrug und 0,3535 g Kobalt als Sulfat sowie 0,25 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthielt, schied bei 5 Amp und 6 Volt bei einer Tourenzahl von 1200 pro Minute in 10 Minuten alles Metall quantitativ ab.

Auch das Chlorid elektrolysierten die Autoren²⁾, indem sie, um die Anode vor dem Angriff des Chlors zu schützen, den Elektrolyten mit Toluol bzw. Xylol überschichteten.

5 ccm Lösung, welche 0,1256 g Kobalt enthielten, wurden mit 10 ccm reinem Toluol überschichtet und bei 2—4 Amp und 5 Volt elektrolysiert. Nach 5 Minuten war die Lösung farblos. Nach 7 Minuten war vollständige Abscheidung des Kobalts erreicht.

III. Maßanalytische Methoden.

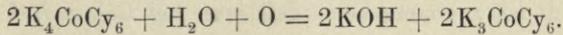
Die Titration reiner Kobaltsalze kann, wie Fritz Pfenning³⁾ zeigte, mit halbnormaler Zyankaliumlösung ausgeführt werden. Man läßt zu einer gemessenen Menge der Zyankaliumlösung so lange

¹⁾ Kollock u. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 1264.

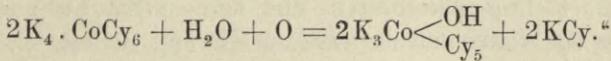
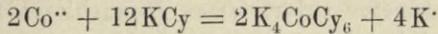
²⁾ Dieselben, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 1545.

³⁾ Fritz Pfenning, Dissert., Marburg 1909, S. 16; Chem.-Ztg. 34 (1910) 322.

Kobaltlösung hinzufließen, bis eine durch Kobaltozyanid verursachte Trübung auftritt. Eigentümlicherweise werden dabei auf 1 Atom Kobalt nicht 6, sondern nur 5 Moleküle Zyankalium verbraucht. Pfenning glaubt dies folgendermaßen erklären zu können: „Das zunächst sich bildende Kobaltokaliumzyanid wird alsbald durch den Luftsauerstoff oxydiert und dabei Kaliumhydroxyd abgespalten:



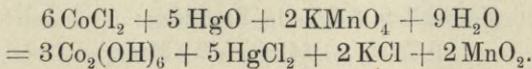
Dieses vermag gleich dem Zyankalium zu reagieren, bezw. aus 2 Molekülen K_4CoCy_6 entsprechend $12KCy$ werden 2 Moleküle Zyankalium regeneriert, so daß 1 Atom Kobalt in letzter Linie = 5 Molekülen Zyankalium entspricht:



Die Resultate sind gut. Natürlich versagt die Methode vollständig bei Gegenwart von Nickel.

Die sämtlichen übrigen vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden des Kobalts mittels der Maßanalyse, mit Ausnahme der Künzelschen Kaliumsulfidtitration, deren Unzweckmäßigkeit bereits Krauß¹⁾ bewies, beruhen im Prinzip auf dem leicht eintretenden Uebergang des zweiwertigen Kobalts in dreiwertiges. Jedoch scheint auch beim Kobalt bis zu einem gewissen Grade die gleiche Schwierigkeit, bei der Abscheidung des Kobalthydroxyds einen Niederschlag von genau konstanter Zusammensetzung zu erhalten, zu bestehen.

Clemens Winkler²⁾ gründete eine titrimetrische Bestimmung des Kobalts darauf, daß das Kobaltoxydul schon in der Kälte aus vollkommen neutraler Lösung durch Kaliumpermanganat zu $Co_2(OH)_6$ oxydiert wird:



Die Titration erfolgt, indem man das Kobaltchlorür, das völlig neutral sein muß, mit Quecksilberoxyd versetzt und aus der Gay-Lussacschen Bürette unter stetem Umschwenken die titrierte Permanganatlösung in die kalte Flüssigkeit tropfen läßt.

Die Methode lieferte Krauß selbst bei verhältnismäßig sehr großen und sehr geringen Mengen durchaus brauchbare Resultate,

¹⁾ Krauß, loc. cit. S. 51.

²⁾ Clemens Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. 3 (1864) 420, 7 (1868) 48.

namentlich wenn man von Zeit zu Zeit etwas Quecksilberoxyd und einige Tropfen chlorürfreies Eisenchlorid zusetzt.

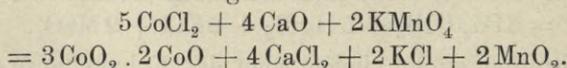
Anders verhält es sich bei Gegenwart von Nickel. Eine Reihe von Titrationsen unter Nickelchlorürzusatz in den verschiedensten Verhältnissen bestätigten die Angabe Winklers, daß für das Verhältnis Kobalt zu Nickel (1 : 4) die Resultate gerade noch der Praxis genügen können; auch ist zu bemerken, daß man bei Gegenwart von Nickel nicht mit zu geringen Mengen arbeiten darf; ein Minimum von 0,03 g dürfte gerade noch annehmbare Resultate liefern.

Gute, für die Praxis genügende Resultate werden auch erzielt, selbst bei ziemlich bedeutendem Nickelgehalt, wenn man zeitweilig einige Kubikzentimeter chlorürfreies Eisenchlorid in die Flüssigkeit laufen läßt, tüchtig umschüttelt und dann nicht bis zur Rötung, sondern bis zur vollkommenen raschen Klärung titriert.

C. Rößler ¹⁾ fügt zur Lösung eines Kobaltsalzes eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter einer Normalsilberlösung, erhitzt auf dem Wasserbade unter Zusatz von Natriumkarbonat, solange noch ein Niederschlag von $\text{Ag}_4\text{OCo}_2\text{O}_3$ entsteht, digeriert darauf mit etwas Ammoniak, um das mitgefällte Silberkarbonat zu lösen, filtriert, übersättigt mit Salpetersäure und titriert das überschüssige Silber mit Rhodanammonium und Eisenoxydalaun nach Volhard zurück.

Die von Krauß ²⁾ gewonnenen Resultate waren jedoch alle zu niedrig, was seinen Grund wohl darin hat, daß das Natriumkarbonat das Kobaltsalz nur unvollkommen als Oxyd ausfällt. Verwendet man an Stelle des Karbonats das (vollkommen haloidfreie) Kaliumhydroxyd, so werden die Resultate ungleich günstiger.

Neuerdings ist die Oxydation der Kobaltsalze mit Hilfe von Kaliumpermanganat, jedoch bei Siedetemperatur, von Tarugi ³⁾ vorgeschlagen worden; nach seinen Bestimmungen vollzieht sich bei Gegenwart von Kalkmilch folgende Reaktion:



Bei Gegenwart von tertiärem Bariumphosphat reagieren Kobaltsalze mit Permanganat nicht. Die Reaktion erfolgt jedoch in gleicher Weise wie bei Verwendung von Kalkmilch, wenn man „einen kleinen Ueberschuß von Natriumkarbonat“ hinzufügt. H. Großmann

¹⁾ C. Rößler, Ann. Chem. 200 (1879) 323.

²⁾ Krauß, loc. cit. S. 51.

³⁾ Tarugi, Vortrag auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie. Rom 1896, Bd. 1, S. 130.

konnte jedoch nach dieser Methode keine brauchbaren Ergebnisse erhalten.

v. Reis und Wiggert¹⁾ titrieren mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Zinkoxyd und bestimmen den Ueberschuß des Oxydationsmittels mit Hilfe von Ferrosalzlösung von bekanntem Gehalt. Diese Methode wird auch von Harris²⁾ in einer umfangreichen kritischen Arbeit über maßanalytische Kobaltbestimmungen sehr empfohlen.

Außerordentlich abfällig äußert sich dagegen Harris auf Grund zahlreicher Analysen über die älteren Methoden von Mc Culloch, Fleischer, Donath und Mayrhofer. Das Urteil von Harris stimmt hinsichtlich der letzteren Methoden durchaus mit dem von Krauß überein.

Von verschiedenen Seiten³⁾ ist vorgeschlagen worden, aus reinen Kobaltlösungen mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge Kobaltihydroxyd Co_2O_3 aq zu fällen und dieses Hydroxyd in Schwefelsäure bei Gegenwart von Jodkalium zu lösen. Bei dieser Reaktion scheidet sich eine der Menge des aktiven Sauerstoffs entsprechende Menge Jod aus, welche dann mit Natriumthiosulfat bestimmt werden kann. Nach Moore⁴⁾ kann man so auch bequem wenig Kobalt neben großen Mengen Nickel bestimmen, da Nickelhydroxyd durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd und reiner Natronlauge nicht oxydiert wird.

Bei einer Nachprüfung der Methode durch H. Großmann⁵⁾ ergab sich gleichfalls, daß dieselbe in ihrer Anwendbarkeit in hohem Grade von dem gegenseitigen Mengenverhältnis beider Metalle abhängig ist, während in der Tat reine Kobaltlösungen sehr bequem mit ausreichender Genauigkeit titrimetrisch bestimmt werden können. In gemischten Lösungen erhält man nur dann ziemlich einwandfreie Ergebnisse, wenn einige Prozente Kobalt gegenüber viel Nickel vorhanden sind. Beträgt der Nickelgehalt aber 10 % und mehr gegenüber der vorhandenen Kobaltmenge, so wird Nickeloxyd mit oxydiert, und es werden falsche Werte erhalten.

Die Methode ist demnach in ihrer Anwendbarkeit nur auf bestimmte Fälle beschränkt.

¹⁾ v. Reis u. Wiggert, Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 695.

²⁾ Harris, Journ. Amer. Chem. Soc. 20 (1898) 173—185; Chem. Zentralbl. 1898 I, 905.

³⁾ Carnot, Compt. rend. 108 (1889) 610; Richard Fischer, Dissert., Berlin 1888.

⁴⁾ Moore, Chem. News 65 (1892) 75.

⁵⁾ H. Großmann, Chem.-Ztg. 34 (1910) 674.

Taylor¹⁾ gibt an, daß Kobaltihydroxyd, welches beim Einleiten von Chlor oder Brom in eine neutrale Lösung von Kobalt- und Nickelsalzen, welche in der Kälte mit Bariumkarbonat nach erfolgter Neutralisation versetzt wurde, frei von höheren Oxyden des Nickels ausfällt. Dieses Superoxyd soll aber nicht genau die Zusammensetzung Co_2O_3 besitzen, sondern vielmehr der Formel Co_9O_{14} bzw. Co_7O_{11} entsprechen. Aehnlich hatte schon früher Carnot gefunden, daß das beim Kochen von Kobaltsalzen mit Chlor, Brom oder Jod und Natronlauge erhaltene höhere Oxyd etwa die Zusammensetzung $\text{Co}_{10}\text{O}_{16,25}$ besäße.

IV. Spektrometrische Methode.

Fügt man nach Wolff²⁾ zu einer sehr verdünnten, möglichst neutralen alkoholischen Lösung von Kobaltchlorid oder Kobaltnitrat eine alkoholische Rhodanammoniumlösung, so daß letztere im Ueberschuß vorhanden ist, so erhält man je nach Konzentration und Alkoholstärke eine mehr oder minder intensiv blaue Lösung von Kobalt-rhodanid, die ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. Es besteht aus einem breiten, stärkeren Absorptionsband zwischen B 82 C und C 90 D mit einem Maximum der Absorption bei C 47 D und einem schwächeren Absorptionsstreifen bei D 12 E. Die für quantitative Bestimmungen geeignetste, weil sensibelste Region ist C 39 D bis C 55 D. Natürlich stört der geringste Eisengehalt die Reaktion.

Hinsichtlich der Ausführung der Analyse sei auf Vierordt, „Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse“ (Tübingen 1873), sowie auf „Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie“ (Tübingen 1876) hingewiesen.

Zur Ausführung wird reines Kobalt in Salpetersäure in einem Kolben gelöst, die Lösung in demselben fast bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in Alkohol (spez. Gew. 0,833) bei 15° gelöst und mit demselben Alkohol verdünnt.

Je 10 ccm der alkoholischen Lösung werden mit 10 ccm alkoholischer Rhodanammoniumlösung, die in 1 ccm 0,075 g NH_4CNS enthält, versetzt und mit Alkohol bis zu 30, 40 ccm usw. verdünnt. Das

¹⁾ Taylor, Chem. News 85 (1902) 269—270, 88 (1903) 184.

²⁾ Wolff, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 38.

Absorptionsverhältnis für Kobalt ist $\frac{a}{d} = \frac{0,00014726}{2,22542} = 0,006617$,
 $\log = 0,82066$, wobei a der Gehalt der Lösung an Kobalt, d der Ex-
tinktionskoeffizient ist.

Kolorimetrische Bestimmung von Nickel und Kobalt.

Von dem Gedanken ausgehend, daß die Farben der Kobalt- und Nickelsalze in wäßriger Lösung, rot und grün, sich kompensieren müßten, hat Clemens Winkler¹⁾ ein Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung der beiden Metalle ausgearbeitet, nachdem die Anregung hierzu von A. Müller, dem Entdecker der Komplementärkolorimetrie, gegeben worden war.

Zu bemerken ist, daß die Farben von Kobalt- und Nickel-
lösungen komplementär sind, jedoch ist das äquivalente Verhältnis,
bei dem sich die Farben der Lösungen zu weiß aufheben, nicht 1:1,
sondern 3 Äquivalente Nickel zu 1 Äquivalent Kobalt. Die Farben-
nuance, welche beim Mischen von gleichen Volumina Kobaltsalz-
lösungen und Nickelsalzlösung, deren Konzentrationsverhältnis 1:3
ist, entsteht, erinnert an bräunlich bzw. hellgrau. Sie ist noch deut-
lich sichtbar bei einer Konzentration von 5 mg CoNi im Kubikzenti-
meter; bei 2 mg im Kubikzentimeter ist sie allerdings kaum noch zu
erkennen, während die getrennten Kobalt- bzw. Nickellösungen ihre
ihnen eigentümliche Färbung noch deutlich zeigen.

¹⁾ Clemens Winkler, Journ. f. prakt. Chem. 97 (1866) 414.

Dritter Abschnitt.

Nickel und Kobalt.

A. Trennung des Nickels und Kobalts von den anderen Metallen.

I. Trennung des Nickels und Kobalts von der Schwefelwasserstoffgruppe.

Diese Trennung des Nickels und Kobalts von allen Gliedern der Schwefelwasserstoffgruppe kann natürlich ohne Schwierigkeit stets in mineralsaurer Lösung ausgeführt werden, wobei ja Nickel und Kobalt durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Andererseits wird man, wenn es sich nur um die Trennung des Nickels von Gliedern dieser Gruppe handelt, auch in einigen Fällen das Dizyandiamidinverfahren mit Vorteil benutzen können. Großmann und Heilborn¹⁾ empfehlen diese Methode insbesondere bei der Trennung des Nickels vom *Kadmium*, weil man bei der Ausfällung des Kadmiums durch Schwefelwasserstoff mit dem Säurezusatz sehr vorsichtig verfahren muß. Man kann in diesem Falle das Kadmium durch Zusatz von Seignettesalz vor der Fällung in alkalischer Lösung schützen und primär das Nickeldizyandiamidin abscheiden. Wie sich die Autoren überzeugten, verläuft auch die Trennung des Nickels vom *Blei*, *Wismut*, *Zinn*, *Arsen*, *Antimon* unter obigen Bedingungen quantitativ. Nur die Trennung des Nickels vom *Kupfer*, vom *Quecksilber* und vom *Silber* läßt sich nicht auf dasselbe Prinzip gründen, da diese Elemente gleichfalls komplexe Dizyandiamidinverbindungen liefern.

Trennung des Nickels und Kobalts vom Kupfer. Für die Praxis (z. B. bei der Analyse von Nickellegierungen) am wichtigsten ist die Trennung des Nickels und Kobalts vom Kupfer, und es liegen daher über diesen Gegenstand eine Reihe von Arbeiten über spezielle gewichtsanalytische und vor allem elektrolytische Trennungsmethoden vor, von denen einige im folgenden besprochen werden sollen.

¹⁾ Großmann u. Heilborn, Chem.-Ztg. 33 (1909) 841 u. 851.

a) Gewichtsanalytische Methoden. Da das durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällte Kupfersulfid häufig Spuren von Nickelsulfid enthält, worauf schon Rivot und Bouquet¹⁾ aufmerksam machten, so schlugen Flajolot²⁾ und Carnot³⁾ vor, die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung der Metalle mit Natriumthiosulfatlösung zu versetzen, solange noch ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid entsteht. Man filtriert ab und zerstört im Filtrat das Thiosulfat mit Salpetersäure.

Durch Reduktion mit Traubenzucker fällt Dewilde⁴⁾ das Kupfer als Oxydul aus. Er versetzt zunächst die Lösung mit saurem Kaliumtartrat und Natronlauge, läßt erkalten und reduziert mit Traubenzucker, indem er allmählich zum Sieden erhitzt. Das ausfallende CuO ist nur wenig nickeloxydulhaltig.

Brunck⁵⁾ empfiehlt die Ausfällung des Kupfers aus der sauren Lösung mit Natriumhydrosulfit. Da dieses Reagens jetzt leicht zu beschaffen ist und gut filtrierbare Niederschläge liefert, so bleibt dieser Vorschlag recht beachtenswert.

b) Trennung auf elektrolytischem Wege. Den gewichtsanalytischen Trennungen sind aber die elektrolytischen bedeutend vorzuziehen.

Schon Riche⁶⁾ hatte eine solche Trennung in schwefelsaurer Lösung durchgeführt und für Kupfer wie Nickel (das Nickel wurde nach dem Ausfällen des Kupfers, nach Uebersättigung mit Ammoniak ebenfalls elektrolytisch niedergeschlagen) gute Resultate erhalten.

Classen⁷⁾ trennt Kupfer vom Nickel und Kobalt, indem er die Sulfate mit Ammoniumoxalat und Oxalsäure versetzt und bei 50—60° bei einer Elektrodenspannung von 1,1—1,3 Volt das Kupfer ausfällt. Bei 1 g Kupfer- und 1 g Nickelsalz wird etwa 6 g Ammoniumoxalat zugesetzt. Statt mit Oxalsäure kann auch mit Wein- oder verdünnter Essigsäure angesäuert werden. Die Dauer beträgt etwa 4 Stunden.

Eine Trennung aus schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung gibt derselbe Autor in seiner „Quantitativen Analyse durch Elektrolyse“⁸⁾. Er versetzt die Lösung, welche 0,25 g Kupfer und 0,2 g

¹⁾ Rivot u. Bouquet, Ann. Chim. Phys. [3] 33 (1851) 24.

²⁾ Flajolot, Ann. Chim. Phys. [3] 39 (1853) 460.

³⁾ Carnot, Compt. rend. 102 (1886) 625 u. 678.

⁴⁾ Dewilde, Bull. Soc. Chim. 4 (1862) 82.

⁵⁾ Brunck, Ann. Chem. 327 (1903) 244.

⁶⁾ Riche, Ann. Chim. Phys. [5] 13 (1878) 508.

⁷⁾ Classen, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 2078.

⁸⁾ Derselbe, loc. cit. S. 237.

Nickel bzw. Kobalt enthalten kann, mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure oder 5 ccm konzentrierter Salpetersäure, verdünnt auf 150 ccm und scheidet das Kupfer, ohne zu erwärmen, mit einem Strome von 1 Amp in $2\frac{1}{2}$ –3 Stunden ab. In der vom Kupfer befreiten, schwefelsauren oder salpetersauren Lösung kann Kobalt und Nickel nach Uebersättigung mit Ammoniak, eventuell unter Zusatz von Ammoniumsulfat wie üblich abgeschieden werden.

In schwefelsaurer Lösung arbeitet auch P. Denso¹⁾. Der verwendete Elektrolyt enthielt in 100 ccm etwa 0,13 g Kupfer und 0,1 g Nickel als Sulfate und war $\frac{1}{5}$ -normal schwefelsauer. Benutzt wurde eine platierte Anode. Die Spannung betrug 2 Volt, die Zeit $2\frac{3}{4}$ Stunden. Nach der Abscheidung des Kupfers wurde die Lösung fast vollkommen mit Soda neutralisiert und bei einer Spannung von etwa 4 Volt das Nickel abgeschieden, was in 6 Stunden vollendet war.

Smith²⁾ fand, daß auch bei Gegenwart von freier Phosphorsäure die Trennung von Kupfer und Nickel leicht und zuverlässig ausgeführt werden kann. Zur Lösung, welche 0,1239 g Kupfer und 0,1366 g Nickel enthielt, wurden 60 ccm Dinatriumphosphatlösung (spez. Gew. 1,033) und 10 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,347) hinzugesetzt; das Ganze wurde auf 250 ccm verdünnt und mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,035$ Amp und einer Elektrodenspannung von 1,5 Volt bei einer Dauer von 6 Stunden bei 62° elektrolysiert. Gefunden wurden 0,1241 g Kupfer.

Schnellelektrolytische Trennung. Die elektrolytische Trennung mit rotierender Kathode hat Exner³⁾ durchgeführt. Er elektrolysiert die Sulfate der Metalle, wobei sich in der Lösung zugleich Ammoniumnitrat und freie Salpetersäure befinden. Er wandte eine Lösung an, die ungefähr 0,25 g Kupfer und die gleiche Menge Nickel enthielt, versetzte mit 0,25 ccm konzentrierter Salpetersäure und 3 g Ammoniumnitrat, füllte auf 125 ccm auf und schied bei 4 Amp und 5 Volt das Kupfer in 15 Minuten ab. Tourenzahl ca. 600 pro Minute.

Ashbrook⁴⁾ bestätigt die Angaben Exners. Die schnellelektrolytische Trennung von Kupfer und Nickel in schwefel- oder phos-

¹⁾ P. Denso, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 469.

²⁾ Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 21 (1899) 1003; Smith-Stähler, Quantitative Elektroanalyse 1908, S. 193.

³⁾ Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 896.

⁴⁾ Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 1283.

phorsauren Elektrolyten gibt keine genauen Resultate, da sich beide Metalle gegenseitig mitreißen.

Auch A. Fischer¹⁾ bestätigt Exners Angaben, er erhöht die Tourenzahl bis auf 1000.

II. Trennung des Nickels und Kobalts von den übrigen Gliedern der Schwefelammoniumgruppe.

Die Anzahl der vorgeschlagenen Methoden ist so groß, daß eine erschöpfende Behandlung aller in der Literatur behandelten Verfahren weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde. Außerdem sind viele dieser Methoden so wenig exakt, man denke z. B. an die früher gebräuchliche Trennung des Nickels und Kobalts von den übrigen Elementen der Gruppe durch Behandeln der Sulfide mit verdünnter Salzsäure, daß ein näheres Eingehen auf diese überflüssig erscheint.

Hierzu kommt noch, daß man jetzt für Nickel in der Dimethylglyoxim- und der Dizyandiamidinmethode zwei treffliche Verfahren besitzt, die eine primäre Abscheidung des Nickels und Trennung von sämtlichen anderen Gliedern der Gruppe gestatten und daher berufen sein sollten, die anderen, zum Teil recht umständlichen Trennungsverfahren entbehrlich zu machen. Hierzu kommt ferner die (bei Abwesenheit oder bei geringem Gehalt an Kobalt) ausgezeichnete titrimetrische Bestimmung des Nickels mit Zyankalium, welche ebenfalls den gravimetrischen Trennungsverfahren bei weitem vorzuziehen ist.

Leider besitzt man für das Kobalt keine ähnlichen Verfahren von gleicher Einfachheit und Exaktheit und muß sich daher bei der Abscheidung dieses Elements nach wie vor der alten Trennungsverfahren bedienen, die im übrigen in der Praxis auch zur Trennung des Nickels noch sehr häufig angewendet werden. Es seien daher im folgenden zunächst die wichtigsten dieser Verfahren besprochen.

Trennung des dreiwertigen Eisens, Chroms, Aluminiums (Titans und Uranyls) von Nickel und Kobalt (zweiwertigem Mangan und Zink) nach der Bariumkarbonatmethode.

Dieses Verfahrens, welches auf der Fällbarkeit der dreiwertigen Metalle durch Bariumkarbonat in der Kälte beruht, wird man sich wohl im allgemeinen nur bei Anwesenheit von *Aluminium* bedienen.

¹⁾ A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 134—138.

Zur Ausführung dieser Methode versetzt man die neutrale oder ganz schwachsaure Lösung der Metalle, welche keine Sulfate enthalten darf, in einem Erlenmeyerkolben mit aufgeschlämmtem (alkalischkarbonatfreiem) Bariumkarbonat. Nach mehrstündigem Stehen, während welcher Zeit man den verschlossenen Kolben häufig umschüttelt, dekantiert man die über dem gebildeten Niederschlag stehende klare Flüssigkeit ab. Man gibt alsdann kaltes Wasser auf den Niederschlag, wiederholt den Dekantierungsprozeß noch 2—3mal, filtriert ab und wäscht vollständig mit kaltem Wasser aus. Im Niederschlag befindet sich *Eisen*, *Aluminium*, *Chrom*, *Titan* und *Uran* sowie das überschüssige Bariumkarbonat. Im Filtrat sind die zweiwertigen Metalle und die gebildeten Bariumsalze vorhanden.

Man befreit das Filtrat vom *Barium* durch Fällung der kochenden Lösung mit Schwefelsäure, filtriert und trennt dann die einzelnen Metalle voneinander, wie weiter unten angegeben.

Da bei Gegenwart von Nickel und Kobalt, insbesondere bei gleichzeitiger Gegenwart von viel *Eisen* der durch Bariumkarbonat erzeugte Niederschlag stets kleine Mengen Nickel und Kobalt enthält, so empfiehlt es sich nach Treadwells¹⁾ Vorschlag, vor dem Fällen mit Bariumkarbonat der Lösung Chlorammonium (ca. 3 bis 5 g auf je 100 ccm Flüssigkeit) zuzusetzen. In diesem Falle gelingt die Trennung sicher.

Trennung des Eisens, Titans (Aluminiums) von Nickel und Kobalt (Mangan und Zink).

Azetatmethode. Diese Methode, welche auf der Abscheidung der basischen Azetate des *Eisens*, *Titans*, *Aluminiums* beruht, gelingt für das Eisen und Titan leicht bei einmaliger Fällung, wenn man die richtigen, insbesondere von Brunck²⁾ und Funk³⁾ ausgearbeiteten Arbeitsbedingungen richtig einhält⁴⁾. Für die Abscheidung von *Aluminium* ist sie nicht ganz quantitativ. In diesem Fall, der übrigens wohl in der Praxis selten vorkommt, wird man besser das Bariumkarbonatverfahren anwenden.

Funk empfiehlt folgende Arbeitsweise: Die Metallchloridlösung wird, unter Zusatz von etwa 0,35 g Kaliumchlorid auf 0,1 g Eisen,

¹⁾ Treadwell, Anal. Chem. Bd. II, 3. Aufl., S. 106.

²⁾ Brunck, Chem.-Ztg. 28 (1904) 511.

³⁾ Funk, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 193.

⁴⁾ Vgl. ferner Mittasch, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 492.

in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade eingedampft, darauf der Rückstand oberflächlich zerrieben, noch einige Minuten erhitzt und dann in 10—20 ccm Wasser gelöst. Man braucht mit dem Verjagen der freien Säure nicht übermäßig behutsam zu verfahren; es soll sogar eine geringe Menge zurückbleiben zur Bildung freier Essigsäure, wofür man dann letztere als solche nicht zusetzt. Hierauf gibt man zur konzentrierten Ferrilösung die anderthalbfache bis doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Natriumazetats zu (1 Gewichtsteil Eisen erfordert theoretisch 7,3 Gewichtsteile $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$). Letzteres hatte man in Wasser gelöst und die Lösung, wenn nötig, schwach mit Essigsäure angesäuert. Nun verdünnt man, bei 0,2 g Eisen auf 400 bis 500 ccm, erhitzt unter Umrühren allmählich auf 60—70°, bei welcher Temperatur sich der Niederschlag ausscheidet, läßt absitzen, dekantiert, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht mit heißem Wasser aus.

Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt (Mangan und Zink).

Formiatmethode. Diese Methode, die zuerst Doebereiner¹⁾, später Schulze²⁾ und in neuerer Zeit Borgström³⁾ empfahl, ist ebenfalls von Funk⁴⁾ eingehend bearbeitet worden. Er empfiehlt folgende Arbeitsweise:

Die Chloridlösung wird in einer geräumigen Schale unter Zusatz von 2 Molekülen Ammoniumchlorid auf 1 Atom Eisen auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand oberflächlich zerrieben und noch ganz kurze Zeit erhitzt, mit wenig Wasser aufgenommen und die doppelte bis dreifache Menge des zur Ausfällung des Eisens theoretisch erforderlichen Ammoniumformiats zugesetzt. Hierauf wird verdünnt, aber nur so weit, daß der Gehalt der Lösung an Ammoniumformiat nicht kleiner wird als $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{800}$, dann erhitzt, bis ein Niederschlag entsteht, und nun unter Umrühren stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwachsauer reagiert und das erste Wölkchen von andersfarbigem Metallhydroxydul entsteht. Nun wird noch eine Minute unter Umrühren erhitzt, der Niederschlag absitzen gelassen, filtriert und mit heißer, stark verdünnter Ammoniumformiatlösung (0,1—0,2 %) ausgewaschen, dann

¹⁾ Doebereiner, Journ. f. prakt. Chem. [1] 1 (1833) 371.

²⁾ Schulze, Chem. Zentralbl. 1861, 3.

³⁾ Borgström, Bull. de la comm. géol. de Finlande 1903, Nr. 14, S. 73; Chem.-Ztg. 28 (1904) 353; Chem. Zentralbl. 1905 I, 1663.

⁴⁾ Funk, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 489—504.

getrocknet, möglichst vom Filter entfernt und nach Einäschern des letzteren zuerst in bedecktem Tiegel vorsichtig erwärmt, zum Schluß stark geglüht. Nach dem Wägen wird das Eisenoxyd mit Salpetersäure befeuchtet und zur Kontrolle nochmals geglüht und gewogen.

Die Anwendung des Ammoniumformiats empfiehlt sich deswegen, weil man in diesem Falle den Niederschlag direkt in wägbares Eisenoxyd überführen kann. Die Trennung des Eisens von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink gibt nach dem Formiatverfahren ebenso gute Resultate bei einmaliger Ausführung wie nach dem Azetatverfahren, wenn man bei dem Ammoniakzusatz die nötige Vorsicht beobachtet. Das basische Ferriformiat läßt sich sogar leichter auswaschen als das Azetat. Ein spezifischer Vorzug des Formiatverfahrens gegenüber dem Azetatverfahren ist endlich der, daß man das Filtrat nur mit Schwefelsäure einzudampfen braucht, worauf sofort die Trennung und Bestimmung der noch vorhandenen Metalle erfolgen kann.

Oxalatmethode. Zur Trennung des Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink empfiehlt Classen¹⁾ ein Verfahren, welches sich auf das verschiedene Verhalten der Lösungen der genannten Metalle gegen neutrales, oxalsaures Kali und Essigsäure gründet.

Fügt man zu einer neutralen Auflösung eines Eisenoxydulsalzes neutrales oxalsaures Kalium und dann Essigsäure im Ueberschuß, so wird oxalsaures Eisenoxydul abgeschieden. Verfährt man in gleicher Art mit einer Eisenoxydlösung, so bleibt dieselbe, selbst nach tagelangem Stehen, vollkommen klar. Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd werden durch neutrales, oxalsaures Kali und Essigsäure als oxalsaurer Salze gefällt. Zur Trennung des Eisens von den genannten Metallen versetzt man nun die neutrale, konzentrierte, alles Eisen als Oxyd enthaltende Auflösung mit einer genügenden Menge von neutralem, oxalsaurem Kali (1:6), wobei die Farbe der Flüssigkeit von braunrot in grün oder gelbgrün übergeht, und fügt unter Umrühren konzentrierte (80%ige) Essigsäure im Ueberschuß hinzu. Anstatt Essigsäure kann man auch ein Gemisch aus gleichen Raumteilen von 80%iger Essigsäure, 95%igem Alkohol und Wasser anwenden. Die Fällung wird zweckmäßig in einer Porzellanschale vorgenommen und die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Verdünnte Auflösungen werden vor der Fällung zuerst im Wasserbade konzentriert. Zeigt die zu fällende Flüssigkeit saure Reaktion, so wird die freie Säure vorher durch Abdampfen möglichst entfernt, dann die Flüssig-

¹⁾ Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. 16 (1877) 470.

keit mit kohlen saurem Natron bis zur alkalischen Reaktion versetzt¹⁾, der Niederschlag in konzentrierter Oxalsäure gelöst, oxalsaures Kalium und schließlich Essigsäure hinzugefügt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag filtriert und von dem oxalsauren Eisenoxyd durch Auswaschen mit Essigsäure oder der obigen Mischung vollkommen befreit. Ist die Menge von Eisenoxyd bedeutend, so halten die Niederschläge (wahrscheinlich infolge partieller Reduktion des oxalsauren Eisenoxyds) leicht eine geringe Menge desselben zurück, was bei Zink und Mangan schon an der Farbe der Niederschläge ersichtlich ist. In diesem Falle wird der durch Dekantation ausgewaschene Niederschlag in der Porzellanschale mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade bis fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, mit kohlen saurem Natron alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure übersättigt. Der jetzt erhaltene Niederschlag ist eisenfrei.

Trennung des Eisens durch Extraktion mit Aether nach Rothe²⁾.

Die Methode beruht auf der Löslichkeit des Eisenchlorids in Aether bei Gegenwart von Salzsäure und der Unlöslichkeit der Chloride von Kupfer, Mangan, Aluminium, Nickel, Kobalt, Chrom, Titan und Vanadin unter den gleichen Bedingungen. Man kann daher nach diesem Verfahren ohne Filtration und Auswaschen alles *Eisen* bequem aus der Analyse entfernen, was besonders da von Vorteil sein wird, wo viel Eisen neben verhältnismäßig geringen Mengen der anderen Metalle vorhanden ist. Um eine gute Trennung der ätherischen Eisenchloridlösung von der salzsauren Lösung der übrigen Metalle zu erreichen, ist es notwendig, zuvor alle suspendierten Stoffe wie Kohle, Kieselsäure usw. abzuscheiden. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens gibt Classen³⁾.

Bei der Untersuchung von Eisen- oder Stahlsorten löst man etwa 5 g der Substanz in 40 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) in einer Platinschale. Man dampft zur Trockene ein, erhitzt den Rückstand

¹⁾ Geringe Mengen von Säuren können ohne vorheriges Abdampfen direkt mit kohlen saurem Natron neutralisiert werden.

²⁾ Rothe, Mitteilungen aus den königl. technischen Versuchsanstalten 10 (1892) 132; Stahl u. Eisen 12 (1892) 1052, 13 (1893) 333.

³⁾ Classen, Ausgewählte Methoden I, S. 495. Eine Beschreibung des Rotheschen Schüttelapparates siehe auch weiter unten (S. 110) bei Rosenheim und Huldshinsky.

im Luftbad auf 120° , nimmt mit 20 ccm Salzsäure auf, erhitzt zum Sieden und filtriert die Kieselsäure nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser ab. Ist die Bestimmung des Siliziums nicht notwendig, so genügt bei graphitfreien Stählen auch ein Eindampfen der salzsauren Lösung unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zur Verjagung der Kieselsäure. Man konzentriert die klare salzsaure Lösung in einer Porzellanschale, bis Salzsäuredämpfe entweichen, versetzt dann mit 10 ccm Salzsäure und oxydiert die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von 2—2,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) bei bedeckter Schale. Zur Entfernung von freiem Chlor und Salpetersäure dampft man jetzt bis zur Sirupkonsistenz bzw. bis zur Abscheidung des Eisenchlorids ein. Aus dieser Lösung, deren Volumen ca. 10 ccm beträgt, läßt sich nun alles Eisen durch 2—3maliges Ausschütteln mit je 50 ccm Aether entfernen. Zum Vertreiben des Aethers aus der eisenfreien Lösung erhitzt man dieselbe auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale unter Zusatz der Salzsäure, mit welcher man das Schüttelgefäß ausgespült hat, und trennt dann weiter nach den üblichen Methoden. Da Kobalt- und Kupferchlorid in Spuren in Aether löslich sind, empfiehlt es sich, den Aether der beiden ersten Schüttelportionen mit Salzsäure (spez. Gew. 1,104) auszuwaschen¹⁾.

Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt (Mangan).

Alle hierhin gehörenden Verfahren beruhen auf der geringen Löslichkeit des Zinksulfids und der leichten Löslichkeit der übrigen Sulfide im Entstehungszustand.

Eine kritische Behandlung dieser Verfahren gibt Funk²⁾. Er verwirft das alte Verfahren der Fällung in fast neutraler Lösung von Smith und Brunner³⁾, weil eine Trennung vom Nickel dabei nicht möglich ist. Ebenso die Fällung aus essigsaurer Lösung nach Fresenius⁴⁾, Rose-Finkener⁵⁾ u. a., weil sie nur bei bestimmten Mengenverhältnissen und bei einem ganz bestimmten Gehalt an Natriumazetat sichere Resultate liefert.

¹⁾ Zur schnellen annähernden Trennung (Genauigkeit bis $-\frac{1}{2}\%$) kann man auch nach Haßbreither (Zeitschr. f. angew. Chem. 22 [1909] 1492) Eisen und Nickel mit konzentriertem NH_3 (spez. Gew. 0,9—0,92) trennen.

²⁾ Funk, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 93—106.

³⁾ Smith u. Brunner, Dinglers polyt. Journ. 150 (1858) 369.

⁴⁾ Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. (1900), S. 573.

⁵⁾ Rose-Finkener, Anal. Chem. I, S. 118, 143.

Brauchbar ist dagegen die Ausfällung in Ameisensäurer Lösung und die Aussalzmethode nach Treadwell und Kramers¹⁾.

Fällung in Ameisensäurer Lösung²⁾. Bei der Fällung in Ameisensäurer Lösung setzt man zur Erzielung guter Resultate so viel Natriumformiat vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs zu der mit Natriumkarbonat und Ameisensäure neutralisierten Lösung, als zur Abstumpfung der bei der Fällung des *Zinks* freiwerdenden Mineralsäure erforderlich ist, d. h. für 0,1 g Zink etwa 0,2—0,3 g. Dabei genügt bei 0,2—0,3 g vorhandenen Metalls im ganzen ein Gesamtvolumen von 150 ccm. Der Erfolg der Trennung ist vor allem abhängig von der Menge des angewandten Natriumformiats, dem Verhältnis der zu trennenden Metallmengen und dem anderen Metalle. Nickel läßt sich bis etwa zur doppelten Menge, Kobalt nur in $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ so großer Menge des vorhandenen Zinks trennen. Die Säurekonzentration der Lösung soll 3% Ameisensäure nicht übersteigen.

Sowohl bei der Fällung in Essigsaurer als in Ameisensäurer Lösung wurde beobachtet, daß die Menge des vorhandenen Alkaliacetats oder -formiats auch auf die Beschaffenheit des gefällten Zinksulfids von Einfluß ist. Bei Anwesenheit zu großer Mengen dieser Salze erhält man auch in stärker sauren Lösungen schleimige, schlecht filtrierbare Niederschläge, bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen aber körnige und dichte.

Die Aussalzmethode nach Treadwell läßt bei der Trennung noch größere Mengen Nickel zu als die Formiatmethode, wobei allerdings im Falle der Anwesenheit von Kobalt die Metallkonzentration der Lösung reduziert werden muß. Auch bei dieser Methode erhält man ein dichtes, gut filtrierbares Zinksulfid.

Treadwell gibt folgende Vorschrift³⁾: „Die Lösung, welche das Nickel und *Zink* entweder in Form von Sulfat oder Chlorid enthält (und zwar soll die Summe der Oxyde ca. $\frac{1}{4}$ % der Lösung betragen), versetzt man mit 8—10 Tropfen doppeltnormaler Salzsäure und etwa 2% Ammonsulfat oder Ammonchlorid (bezogen auf die Gesamtmenge Flüssigkeit) und leitet bei ca. 50° Schwefelwasserstoff bis

¹⁾ Treadwell u. Kramers, Zeitschr. f. anorg. Chem. 26 (1901) 104.

²⁾ Hampe, Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 200.

³⁾ Treadwell, Anal. Chem. Bd. II, 3. Aufl., S. 113.

zur Sättigung ein; hierauf läßt man das rein weiße Zinksulfid in der Wärme absitzen.“ Wenn die überstehende Flüssigkeit klar erscheint, filtriert man ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, das auf 100 ccm 2 g Ammonsalz enthält, aus.

Hierzu bemerkt Funk, daß nach seinen Versuchen die Abscheidung des Zinks aus der wie oben vorgeschrieben behandelten Lösung zwar eine vollkommene ist, nur möchte er empfehlen, bei größeren Mengen Zink die Säurekonzentration der Lösung nicht zu hoch zu wählen, da er sonst bei Prüfung der Filtrate nach Zusatz von Ammoniak und längerem Stehenlassen wiederholt Zinksulfidflocken isolieren konnte, deren Menge bis zu 0,5% des angewandten Zinks bestimmt wurde. Fällte man hingegen 0,1 g Zink aus 200 ccm Lösung, die 4 g Ammoniumsalm und 8 Tropfen 2n-Salzsäure enthielt, so waren die Filtrate zinkfrei; die Reduktion der Säurekonzentration hat dabei keinen ungünstigen Einfluß auf den Erfolg der Trennung hinsichtlich des Mitfallens der anderen Metallsulfide. Denn die Methode ist ebenfalls nur innerhalb gewisser, allerdings weiterer Grenzen für die Verhältnisse der zu trennenden Metallmengen anwendbar, und zwar läßt sich Zink durch einmalige Fällung höchstens von der zwei- bis dreifachen Menge Nickel oder Eisen trennen. Weniger gut gelingt die Trennung des Zinks vom Kobalt, das wie bei allen vorhergehenden Methoden auch hier die meisten Schwierigkeiten bietet. Erst bei halb so großer Metallkonzentration, als der von Treadwell für Nickel angegebenen, und kaum bis zur gleichen Menge gelingt es, Kobalt von Zink zu trennen; dabei darf der Säuregehalt nicht reduziert werden; andernfalls ist auch hier eine Wiederholung des Verfahrens unerläßlich. Bei Anwendung von 2n-H₂SO₄ anstatt HCl waren die Resultate die gleichen.

Ist man betreffs der zu trennenden Metallmengen im unklaren, so empfiehlt es sich, nach Funk, so zu arbeiten, daß sicher alles Zink gefällt wird, wobei man sich darauf gefaßt machen muß, daß etwas Nickelsulfid usw. mitfällt; denn es ist leichter, geringe Mengen Nickel usw. von viel Zink, als umgekehrt nicht ausgefälltes Zink im Filtrat von der nunmehr im Verhältnis größeren Menge Nickel zu trennen.

Eine solche mehrmalige Trennung ist notwendig da, wo geringe Mengen Zink von anderen Metallen zu trennen sind, wie z. B. bei der Analyse der neukaledonischen Kobalterze (Erdkobalte), deren Zinkgehalt nur wenige Zehntelprozente beträgt.

Welche der beiden empfohlenen Methoden man in einem be-

stimmt Falle anwenden wird, hängt, nach Funk, von den Umständen ab. War man vorher gezwungen gewesen, größere Mengen *Eisen* gleichzeitig von Zink, Nickel usw. zu trennen, so ist bei Anwendung des Azetatverfahrens eine Fällung des Zinks direkt in dem überschüssiges Natriumazetat enthaltenden Filtrate nicht zu raten, da man ein unreines, schlecht filtrierbares Zinksulfid erhalten würde. Man fällt vielmehr die vorhandenen Metalle zuerst mit Natriumkarbonat und löst den Niederschlag in Ameisensäure (gelingt bei Anwesenheit von Kobalt und Mangan nicht) bzw. Mineralsäure, worauf man die Zinkfällung nach einer der beiden Methoden vornehmen kann. Hatte man bei der Eisenfällung anstatt des Azetatverfahrens die Formiatmethode benutzt, so ist eine Fällung mit Natriumkarbonat im Filtrat unnötig, man säuert vielmehr nach teilweiser Konzentration mit Ameisensäure an und fällt das Zink. War aus irgendeinem Grunde eine größere Menge Ammoniumformiat vorhanden, als dem Erfolge der Trennung des Zinks vom Nickel usw. günstig wäre, oder überstieg die Menge des Nickels usw. die des Zinks wesentlich, so wendet man besser die Aussalzmethode an. Das bietet bei vorhergegangenen Formiatverfahren keine Schwierigkeiten. Man dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ein, neutralisiert nun mit Ammoniak und fällt nach Zusatz von doppeltnormaler Säure das Schwefelzink. — Ammonsalz ist meistens schon genügend vorhanden¹⁾.

Elektrolytische Trennung des Zinks vom Nickel.

Diese für die Neusilberanalyse²⁾ lange gesuchte Trennungsmethode gelang erst Hollard und Bertiaux³⁾. Sie beruht auf dem Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der Abscheidung von Nickel und Zink aus ammoniakalischer Lösung. Durch Erhöhung der Temperatur gelingt es demgemäß, aus solchen Lösungen die Differenz der Abscheidungspotentiale von Nickel und Zink derartig zu vergrößern, daß eine Trennung erfolgen kann. Förster⁴⁾ empfiehlt in einer eingehenden Arbeit folgende Arbeitsvorschrift:

„Die Lösung der Sulfate von Nickel und Zink wird mit starkem Ammoniak neutralisiert und ihr, sofern dies hierdurch nicht schon erreicht ist, ein Gehalt von etwa 5 g Ammonsulfat erteilt. Alsdann

¹⁾ Nickel und Kobalt lassen sich im Filtrat leicht elektrolytisch bestimmen.

²⁾ Vgl. auch die Methoden S. 119.

³⁾ Hollard u. Bertiaux, Bull. Soc. Chim. Paris **31** (1904) 102.

⁴⁾ Förster, Zeitschr. f. Elektrochem. **13** (1907) 564 ff.

versetzt man sie mit 30—35 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 und mit 0,5—1 g kristallisiertem Natriumsulfit, verdünnt auf 250—300 ccm, erwärmt sie in einem nicht zu schmalen Becherglase auf 90—92° und scheidet das Nickel mit 0,1 Amp an einer Winklerschen Drahtnetz-elektrode ab. Für 0,15 g Nickel ist dies nach 2 Stunden erreicht. Läßt sich in einer kleinen Probe kein Nickel mehr durch Schwefelammon nachweisen, so hebt man unter Abspülen die Elektroden aus dem Bade, wägt die Kathode, verkupfert sie, wägt wieder und scheidet nun auf ihr aus dem inzwischen erkalteten Elektrolyten das Zink mit 0,3—0,5 Amp in etwa 3 Stunden ab.“

Förster konnte die nach dieser Methode erhaltenen guten Resultate von Hollard und Bertiaux bestätigen.

Trennung des Zinks vom Kobalt.

Die schwierige Trennung des Kobalts von *Zink* erreichten Rosenheim und Huldshinsky¹⁾ mit sehr guten Resultaten, indem sie aus der Zyankaliumlösung der beiden Metalle, welche zuvor gekocht war und infolgedessen das Kobalt als beständiges Kaliumkobaltizyanid enthielt, nach Zusatz von Essigsäure und Chlorammonium das Zink mit Schwefelwasserstoff ausfällten. Sie arbeiteten nach folgenden Bedingungen:

Zu der gemischten Lösung der beiden Metalle wurden auf je 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallösung 20 ccm 20%iger Zyankaliumlösung und 10 g Chlorammonium zugesetzt und gekocht. Alsdann wurde mit 25 ccm 20%iger Essigsäure angesäuert, mit Wasser auf ca. 250 ccm verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läßt das Zinksulfid gut absitzen, filtriert und bringt es in üblicher Weise zur Wägung.

Da nach der Anwendung der großen Salzmengen eine direkte Elektrolyse des Kobalts unmöglich ist, wird das Filtrat zur Zerstörung des Zyanids mit Salzsäure übersättigt, zur Trockene verdampft und der Rückstand unter Zusatz von Natriumazetat und Essigsäure in eine Druckflasche gebracht und mittels Schwefelwasserstoff das Kobaltsulfid unter Druck ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und das Kobalt elektrolytisch bestimmt.

¹⁾ Rosenheim u. Huldshinsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32 (1902) 88.

Trennung des Nickels und Kobalts von Mangan.

Diese Trennung ist ziemlich schwierig. Nach Brunck ¹⁾ existieren zurzeit nur zwei gangbare Wege, die aber beide zu wünschenswerten übrig lassen: Fällung des Nickels aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Natriumazetat oder aus ammoniakalischer Lösung durch Elektrolyse. Der erste führt nur bei Wiederholung der Operation zum Ziele. Der zweite ist ganz bequem, wenn nur kleinere Mengen von Mangan vorhanden sind. Handelt es sich aber um die Trennung kleiner Mengen Nickel von sehr viel Mangan, wie dies bei der Analyse neukaledonischer Nickel-Kobalterze vorkommt, wenn man das Kobalt mit Kaliumnitrit abgeschieden hat, so entsteht im Elektrolyten Manganperoxyd so reichlich in fein verteilter Form, daß es schlammartig den Elektrolysebecher erfüllt. Es ist anfangs nickelhaltig, wird aber bei fortgesetzter Elektrolyse langsam nickelfrei. Davon kann man sich nur überzeugen, indem man die scheinbar nickelfreie Lösung nochmals mit gewogener Kathode elektrolysiert und zusieht, ob noch eine Gewichtszunahme derselben stattfindet. Außerdem haftet das Peroxyd leicht an der Kathode mechanisch fest und läßt sich dann besonders von Drahtnetzelektroden nur schwierig entfernen. Bei Gegenwart von Kobalt gelingt die Trennung durch Elektrolyse nicht; der Niederschlag bleibt stets kobalthaltig.

Für die Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt kann auch die Fällung des Nickels und Kobalts aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff angewendet werden.

Die Lösungen werden mit Natriumkarbonat oder Natronlauge alkalisch gemacht, stark mit Essigsäure angesäuert und so viel Ammoniumazetat hinzugegeben, daß auf je 1 g Nickel oder Kobalt 5 g dieses Salzes kommen. Man erwärmt dann auf 70° und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Alsdann filtriert man und wäscht mit heißem Wasser aus. Nickel und Kobalt sind als Sulfide im Niederschlag, Mangan ist in Lösung geblieben.

Da das Filtrat häufig noch geringe Mengen Nickel und Kobalt enthält, so engt man zur Abscheidung dieser Reste stark ein und versetzt mit Schwefelammonium. Das hierbei ausfallende Mangansulfid bringt man durch Zusatz von Essigsäure wieder in Lösung und filtriert alsdann vom etwa noch ausgeschiedenen Nickel- und Kobaltsulfid ab.

¹⁾ Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1848.

Nach Jannasch¹⁾ läßt sich die Trennung von Nickel und Mangan auch durch Abscheidung des letzteren als Peroxyd in einer Lösung von Natronlauge und Zyankalium ausführen. In eine kalte Lösung von 6 g Natriumhydroxyd und 3,5 g reinem Zyankalium in 50 ccm Wasser läßt man in einer Platinschale die von überschüssiger Säure befreite Lösung der Metalle tröpfeln und rührt um bis zur Wiederauflösung der gebildeten Zyanide. Man fügt dann 20—30 ccm 3—5%iges Wasserstoffperoxyd hinzu und erhitzt die bedeckte Schale eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Man verdünnt nun auf 250—300 ccm, filtriert das abgeschiedene Manganperoxyd ab und wäscht mit heißem Wasser aus. Das alles Nickel enthaltende Filtrat wird mit überschüssiger Salzsäure bis fast zur Trockene verdampft und nach dem Verdünnen mit Wasser das Nickel nach einem der üblichen Verfahren bestimmt.

Die ebenfalls von Jannasch¹⁾ vorgeschlagene Fällung des Mangans mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd ist nicht zuverlässig, da die stets in mehr oder weniger großen Mengen vorhandenen Ammoniumsalze die vollständige Abscheidung des Mangans stören.

Trennung des Nickels von den anderen Gliedern der Schwefelammoniumgruppe nach der Dimethylglyoximethode von Brunck²⁾.

Die Trennung gelingt leicht bei allen Metallen der Gruppe. Aus der Arbeit von Brunck entnehmen wir folgendes:

Nickel—Eisen. Daß Nickel von Eisen durch Fällen mit Ammoniak nicht getrennt werden kann, auch nicht durch Wiederholung der Fällung, ist eine bekannte Tatsache. Die exakte Trennung erfolgt fast ausschließlich durch Ueberführung des Eisens in unlösliches basisches Ferriazetat. Nach Angabe der meisten Lehrbücher muß die Operation wiederholt werden. Wenn man aber die freie Säure nicht durch Alkali neutralisiert, sondern durch Abdampfen entfernt, wird in einer Operation vollständig Trennung erzielt, und in dem Eisen-niederschlag läßt sich nicht die geringste Spur von Nickel mehr nachweisen. Im Filtrate wird das Nickel meist durch Elektrolyse bestimmt, zu welchem Zwecke man vorher mit Kalilauge fällen und

¹⁾ Jannasch u. Fransek, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 3204; Jannasch u. Lehnert, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 410; siehe auch Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse.

²⁾ Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1844 ff.

den Niederschlag von Nickelhydroxydul in Schwefelsäure lösen muß. In vielen Fällen, bei der Untersuchung von Nickelerzen, Hüttenprodukten usw. interessiert die Menge des fast nie fehlenden Eisens gar nicht, und es muß eine Methode willkommen sein, welche die Bestimmung des Nickels auch bei Gegenwart von viel Eisen gestattet. Dies gelingt durch Fällen des Nickels mit Dimethylglyoxim auf zweierlei Weise.

a) Man führt das Eisen, das in Form von Ferriionen vorliegt, in ein Komplexsalz über und verhindert so seine Fällung durch Ammoniak. Man fügt der Eisen-Nickel-Lösung Weinsäure zu — 1 g wird in der Regel genügen — verdünnt auf 200—300 ccm, erhitzt und fällt mit dem Oxim und Ammoniak in der bereits angegebenen Weise. Ersteres braucht nur in geringem Ueberschusse vorhanden zu sein, da das komplexe Eisensalz kein Oxim mehr zu binden vermag.

b) Will man die Anwendung von Weinsäure vermeiden und die Fällung aus essigsaurer Lösung vornehmen, so hat man nur Sorge zu tragen, daß keine Ferriionen vorhanden sind und auch während der Fällung nicht gebildet werden können. Man reduziert in der Eisen-Nickel-Lösung das Ferrisalz durch Erwärmen mit schwefliger Säure, versetzt mit Kalilauge, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, den man in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure löst. Um etwas wieder oxydiertes Eisen zu reduzieren und eine weitere Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern, fügt man 5 ccm einer gesättigten Schwefligsäurelösung zu, verdünnt mit heißem Wasser auf 200—300 ccm, gibt das Oxim in geringem Ueberschusse hinzu und sodann Natriumazetatlösung, bis ein bleibender Niederschlag von Nickeloxim entsteht. Nach Zusatz von etwas Natriumazetat filtriert man sofort.

Die Fällung aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Weinsäure ist einfacher und sicherer und im allgemeinen der aus essigsaurer Lösung vorzuziehen. Will man auch das Eisen bestimmen, so kann dies im Filtrate durch Fällen mit Schwefelammonium und Ueberführung des Ferrosulfids in Ferrioxyd geschehen, während aus der essigsäuren Lösung nach Oxydation mit Bromwasser durch Ammoniak ein Gemisch von basischem Ferriazetat und Ferrihydroxyd gefällt wird. Die erstbeschriebene Methode läßt sich bei der Analyse des Nickelstahls anwenden, da auch die hier nie fehlenden kleinen Mengen von Mangan nicht störend wirken. Die nach anderen Methoden sehr mühsame Bestimmung

des Nickels im Stahle läßt sich so in kürzester Frist und mit großer Genauigkeit ausführen.

Nickel—Aluminium. Was über die Eisen-Nickel-Trennung unter a) gesagt ist, gilt mutatis mutandis auch von der übrigens recht selten vorkommenden Trennung des Nickels von Aluminium. Aus essigsaurer Lösung gelingt sie natürlich nicht.

Nickel—Zink. Diese Trennung gelingt mittels Dimethylglyoxim sowohl aus ammoniakalischer wie aus essigsaurer Lösung. Im ersten Falle müssen natürlich so viel Ammoniumsalze zugegen sein, daß durch Ammoniak kein Zinkhydroxyd gefällt wird. Man überzeugt sich am besten vorher davon, indem man die Flüssigkeit ammoniakalisch macht und, wenn sie dabei klar bleibt, vor Zusatz des Reagens mit Salzsäure wieder schwach ansäuert. Im übrigen verfährt man genau wie bei der S. 112 angeführten Nickel-Kobalt-Trennung. Auch hier muß bei Anwesenheit größerer Mengen von Zink aus dem gleichen Grunde ein Ueberschuß des Fällungsmittels angewandt werden; doch genügen 50 % der auf Nickel berechneten Menge. Führt man die Trennung in essigsaurer Lösung aus, so ist ein nennenswerter Ueberschuß nicht erforderlich, weshalb diese Art der Trennung vorzuziehen ist. Man verfährt genau wie bei der Fällung des Nickels bei Abwesenheit anderer Metalle. Auf diese Weise wird es auch vermieden, Ammoniumsalze in größerer Menge in die Flüssigkeit zu bringen, die bei der weiteren Bestimmung des Zinks stören können. Im essigsäuren Filtrate vom Nickelniederschlag kann Zink entweder mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt oder maÑanalytisch bestimmt werden nach Schaffner.

Nickel—Mangan. Diese Trennung mit Dimethylglyoxim gelingt ebensogut wie die von Zink und wird in gleicher Weise ausgeführt. Natürlich darf die Abscheidung nicht aus ammoniakalischer Lösung bewirkt werden, sondern nur aus essigsaurer durch Natriumazetat. Im Laufe der Analyse erhält man häufig nach Trennung des Eisens nach dem Azetatverfahren eine stark verdünnte Lösung, die neben Nickel noch Zink und Mangan enthält, außerdem freie Essigsäure (einige Kubikzentimeter) und einen mehr oder minder großen Ueberschuß (ca. 5 g) von Natriumazetat. In dieser Lösung kann Nickel ohne weiteres mit Dimethylglyoxim gefällt werden. Der Niederschlag ist voluminöser, als wenn man das Natriumazetat erst nach dem Oxim

zugibt, läßt sich aber mit der Saugpumpe noch ganz gut filtrieren. Die Trennung von Zink und Mangan bietet dann keine Schwierigkeiten mehr.

Nickel—Chrom. Die Trennung beider Metalle wird in der Regel ausgeführt durch Oxydation des Chromisalzes zu Chromat. Bei der Anwendung von Dimethylglyoxim ist dies nicht notwendig. Chromisalze werden aus stark verdünnter Lösung bei Gegenwart von Weinsäure durch Ammoniak nicht gefällt. Sind jedoch größere Mengen von Chrom vorhanden, so entsteht trotz Gegenwart von Weinsäure ein geringer Niederschlag von Chromhydroxyd, sofern Ammoniumsalze nicht anwesend sind. Enthält die Flüssigkeit von vornherein freie Säure, so kann sich bei der Neutralisation eine genügende Menge Chlorammonium bilden; anderenfalls ist ein Zusatz erforderlich. Sind einigermaßen erhebliche Mengen von Chrom vorhanden, so empfiehlt es sich, nach Zusatz der Weinsäure die Lösung ammoniakalisch zu machen, um sich zu überzeugen, ob dieselbe völlig klar bleibt, und dann wieder mit Salzsäure schwach anzusäuern, also ganz ähnlich zu verfahren wie bei der Trennung von Nickel und Zink aus ammoniakalischer Lösung. In essigsaurer Lösung gelingt die Fällung des Nickels bei Gegenwart von Chrom nicht.

Die Bestimmung kleiner Mengen Nickel bei Gegenwart von Chrom und viel Eisen (Analyse des Nickelchromstahls) läßt sich ebenfalls mit Umgehung aller Trennungen direkt vornehmen.

Das Dimethylglyoxim ist somit nach Brunck nicht nur als ein Reagens auf Nickel von großer Schärfe, sondern auch als ein vorzügliches Mittel zur quantitativen Bestimmung dieses Metalles, wie auch zu seiner Trennung von den anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe zu bezeichnen. Die Genauigkeit ist eine sehr große. Nur ganz ausnahmsweise erreicht nach Beleganalysen von Brunck die Differenz zwischen angewandtem Nickel und dem gefundenen Werte 0,3 mg. In der Regel beträgt sie nur 0,1—0,2 mg. Es stellt dies die Genauigkeitsgrenze dar, die in der Gewichtsanalyse mit normaler Einwage überhaupt erreichbar ist. Ein weiterer Vorzug ist die rasche Durchführbarkeit der Analyse, zumal wenn es sich nur um die Ermittlung des Nickelgehaltes einer Substanz handelt. Doch fügt sich die Methode auch in den Rahmen einer vollständigen Analyse gut ein.

Trennung des Nickels von den anderen Gliedern der Schwefelammoniumgruppe nach der Dizyandiamidinmethode von Großmann¹⁾.

Die Trennung gelingt ebenfalls leicht bei allen Metallen der Gruppe. Die besten Arbeitsvorschriften sind im folgenden aufgeführt.

Nickel—Eisen. Zu einer konzentrierten, möglichst wenig Ammoniumsalz enthaltenden Eisen-Nickelsalz-Lösung gibt man Seignettesalz, dessen Menge, auf 0,2 g beider Metalle berechnet, 0,5—1 g betragen kann, und erst hierauf fügt man überschüssiges Ammoniak hinzu, ohne daß eine Fällung eintreten darf. Gibt man hierauf eine konzentrierte wäßrige Lösung des Reagens (auf 1 g Nickel wendet man zweckmäßig 1—2 g Nickelreagens in wäßriger Lösung an) und zu der völlig kalten Lösung Kalilauge (10%), so nimmt die braunrote Lösung einen gelblichen Ton an. Aus der Lösung beginnt sich das Nickeldizyandiamidin bald auszuscheiden. Ist wenig Nickel, dagegen viel Eisen vorhanden, so läßt man am besten über Nacht ruhig stehen. Der Nickeldizyandiamidinniederschlag wird abfiltriert und weiter wie auf S. 37 behandelt. Im Filtrat fällt Ferrihydroxyd durch einfaches Aufkochen der Lösung quantitativ aus. Zur völligen Befreiung von adsorbiertem Alkalihydroxyd muß dasselbe jedoch nochmals in Säure gelöst und mit Ammoniak wie üblich abgeschieden werden.

Nickel—Aluminium. Die Trennung des Nickels von Aluminium läßt sich auf Grund des gleichen Prinzips, das bei der Nickel-Eisen-Trennung zur Anwendung kam, ausführen. Auch hier wird das Aluminium durch Zusatz von Seignettesalz als stark komplexes Aluminiumalkalitartrat in Lösung gehalten, während das weniger komplexe Nickelalkalitartrat bezw. Nickeltartratammoniak auf Zusatz von Dizyandiamidinsalz und Kalilauge bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak wie üblich gefällt wird. Die Seignettesalzmenge ist ungefähr die gleiche wie bei der Eisen-Nickel-Trennung, d. h. man setzt zu 0,2 g beider Metalle 0,5—1 g Seignettesalz. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Eisenbestimmung liegt jedoch in der Abscheidung des Aluminiums aus dem nickelfreien Filtrat. Während das stark hydrolysierte Ferrialkalitartrat schon beim Aufkochen Ferrihydroxyd liefert, wird aus der stark komplexen Aluminiumalkalitartratlösung kein Hydroxyd gefällt; man muß deshalb vor der Fällung die Weinsäure zerstören. Zu diesem Zwecke dampft man das Filtrat ein und gibt nach

¹⁾ Großmann, Chem.-Ztg. 31 (1907) 553 u. 911, 33 (1909) 841 u. 851.

Verdampfen des Ammoniaks noch Schwefelsäure hinzu; das Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, der man zur schnelleren Oxydation der verkohlenden organischen Substanz einige Tropfen rauchende Salpetersäure hinzugesetzt hat, geschieht natürlich in einer Platinschale, am besten auf einem Finkenerturme, der ein nicht zu starkes Erhitzen (da sonst Aluminiumoxyd in Säuren unlöslich wird) ermöglicht. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen konzentrierter warmer Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und das Aluminium wie gewöhnlich durch geringen Ammoniaküberschuß in einer Platinschale gefällt. Auch hier wiederholt man zweckmäßig die Fällung aus den beim Eisen angeführten Gründen.

Der Vorzug der obigen neuen Trennungsmethode des Nickels vom Aluminium liegt in der schnellen und bequemen Abscheidung des Nickels; dagegen dürfte bei einer vollständigen Analyse die immerhin zeitraubende Aluminiumbestimmung keine wesentlichen Vorteile anderen Methoden gegenüber bringen.

Nickel—Zink. Die Salzlösung, welche beide Metalle enthält, wird wie reine Nickelsalzlösung behandelt, da das Zink als Zinkat bzw. als komplexe Zinkammoniakverbindung in Lösung bleibt. Aus dem Filtrat läßt sich das Zink nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff ausfällen oder titrimetrisch mit Ferrozyankalium wie üblich bestimmen. Auf die praktische Verwendbarkeit der Methode auch bei der Neusilberanalyse hat besonders Korte hingewiesen ¹⁾.

Nickel—Mangan. Auch die quantitative Trennung des Nickels von Mangan läßt sich in variiert Form nach der Dizyandiamidinmethode ausführen. Auch hier gelangt das Nickel primär als $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2$ zur Abscheidung, während das Mangan durch Zitronensäure als komplexes Manganalkalazitrat in Lösung gehalten wird. Durch Zusatz von Hydrazinsulfat, das neuerdings durch die Raschigsche Herstellungsweise im Preise wesentlich gesunken ist, gelingt es, die Oxydation des Mangans in alkalischer Lösung zu verhüten und das Nickel quantitativ als $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2$ abzuscheiden. Das Filtrat des Nickelniederschlages wird zur Bestimmung des Mangans mit Wasserstoffperoxyd oxydiert, wobei trotz der Anwesenheit der organischen Säure das Mangan als Peroxyhydrat quantitativ abgeschieden wird, während

¹⁾ Korte, Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910) 2354.

durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung eine völlige Abscheidung des Mangans als Sulfid nicht erreicht werden kann. Das gefällte Peroxyd löst man in Chlorwasserstoff und einigen Tropfen schwefliger Säure, neutralisiert dann mit NH_3 und fällt das Mangan als Sulfid mit Schwefelammonium. Durch Abrauchen mit H_2SO_4 wird das Sulfid in Sulfat übergeführt und als solches gewogen. Diese Methode dürfte neben der von Brunck besonders in Betracht kommen, da fast alle früher beschriebenen Trennungsverfahren für Nickel und Mangan sehr zu wünschen übrig lassen.

Nickel—Chrom. Bei der Trennung des Nickels von Chrom sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Chromatlösungen,
- b) Chromisalzlösungen.

Die Analyse von Nickelchromatsalzlösungen läßt sich ohne jeden Zusatz nach der gewöhnlichen Fällungsmethode des Nickels ausführen; im Filtrat geschieht dann die Chrombestimmung am besten nach erfolgter Reduktion der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung durch Alkohol, schweflige Säure usw. durch Abscheidung mit NH_3 als Hydroxyd.

Liegt ein Chromisalz vor, so kann man entweder durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in schwach schwefelsaurer Lösung das Chromisalz in Chromat überführen und wie oben geschildert weiter verfahren, oder zweitens das Chrom durch Zusatz von viel Seignettesalz oder einmaliges Aufkochen mit Essigsäure vor der Fällung schützen. Bei der Einwirkung der Essigsäure auf das verwendete Chromisalz entstehen komplexe Chromiazetate. Hierfür spricht die Tatsache, daß auch beim Kochen mit Ameisensäure eine ähnliche komplexe, grün gefärbte Lösung entsteht, aus der bei gewöhnlicher Temperatur durch Ammoniak kein Chromhydroxyd abgeschieden wird. Die Fällung des Chroms als Hydroxyd macht keine Schwierigkeiten, wenn man die azetat- oder formiathaltigen, alkalischen und verdünnten Lösungen in einer Porzellanschale aufkocht, während aus den weinsäuren Lösungen die quantitative Abscheidung des Chroms auf diese Weise nicht gelingt.

Es sei noch erwähnt, daß alkalische Chromatlösungen durch Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht reduziert werden. Hiervon kann man praktisch vor allem bei der Analyse von Chromnickelstahl Gebrauch machen.

B. Trennung des Nickels und Kobalts voneinander¹⁾.**I. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Elemente in ihren höheren Oxydationsstufen gründen.**

a) A. Jorissen²⁾ schlägt vor, die Metallsalze mit KOH und Bromwasser zu oxydieren, hierauf in der Kälte, ohne zu filtrieren, 1—2 ccm Zyankaliumlösung hinzuzufügen und zu filtrieren. Nickel soll in Lösung gehen, während Kobalt ungelöst zurückbleibt. Der Verfasser gibt selbst an, daß die Methode nicht anwendbar sei, wenn viel Nickel neben wenig Kobalt vorhanden ist.

Die Methode ist, wie Versuche von Krauß zeigen, für quantitative Zwecke überhaupt völlig unbrauchbar.

b) A. Terreil³⁾ schlägt vor, die Lösung der beiden Metallsalze mit Ammoniak im Ueberschuß bis zur Wiederlösung der gebildeten Oxydulhydrate zu versetzen, zum Kochen zu bringen und so lange Kaliumpermanganatlösung zuzufügen zu lassen, bis die Lösung durch Ueberschuß desselben einige Augenblicke violett bleibt. Hierauf soll man Salzsäure bis zur vollständigen Wiederauflösung des gebildeten Manganniederschlags hinzusetzen und die Flüssigkeit noch 20—25 Minuten bei mäßiger Wärme halten. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte soll sich alles Kobalt als Roseokobaltchlorid in Form eines rotvioletten Pulvers abscheiden. Der Niederschlag wird abfiltriert, erst mit verdünnter kalter Salzsäure oder Salmiaklösung, dann mit Weingeist von gewöhnlicher Stärke ausgewaschen. Das nickelhaltige Filtrat erhält man im Kochen, bis aller Weingeist entfernt ist, übersättigt dann mit Ammoniak und setzt Permanganat oder unterchlorigsaures Alkali zu und erhitzt zum Sieden. Nach den Angaben von Terreil schlägt sich alles Mangan nieder und Nickel bleibt in Lösung.

Die nach diesem Verfahren vorgenommenen Versuche waren durchaus ohne jeden befriedigenden Erfolg. Man erhielt in einigen Fällen sofort, in einigen erst nach 24 Stunden, in einigen erst nach

¹⁾ Eine zusammenfassende Beurteilung der älteren, veröffentlichten Trennungsmethoden von Kobalt und Nickel gibt K. Krauß in den „Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen“, Heft II, 1889, S. 135.

²⁾ A. Jorissen, Zeitschr. f. anal. Chem. 21 (1882) 208.

³⁾ A. Terreil, Compt. rend. 62 (1866) 139.

8—14 Tagen und in einigen Fällen überhaupt gar keinen Niederschlag von Rosekobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$.

c) Verfahren von M. G. Delvaux¹⁾: Die Lösung beider Metallsalze wird mit Ammoniak im Ueberschuß bis zur Wiederlösung der Oxydulhydrate versetzt und so lange Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit dauernd rosagefärbt bleibt. Man fällt nun mit reiner Kalilauge. Der Niederschlag soll dem Verfasser zufolge neben geringen Mengen Kobalt Manganhydroxyd und alles Nickel als Oxydulhydrat enthalten. Man löst denselben in Salzsäure, behandelt ihn wie zuvor mit Ammoniak, Kaliumpermanganat und Kalilauge. Das Kobalt soll nun vollkommen in Lösung sein. Man säuert die vereinigten Filtrate mit Essigsäure an und fällt das Kobalt durch Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag von Nickel und Mangan löst man in Salzsäure und versetzt mit Ammoniak; bei genügend langem Stehen scheidet sich Mangan unter Einfluß der Luft als Oxyduloxydhydrat vollkommen ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und das Nickel mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Ein Gemisch beider Metallsalze, enthaltend 0,1 g Kobalt und 0,1 g Nickel, wurde, wie oben angegeben, behandelt. Man erhielt 0,0974 g Kobalt wieder, das noch wägbare Spuren Nickel enthielt. Nickel wurde bedeutend zu viel gefunden, der Nickelniederschlag war stark kobalt- und manganhaltig. Weitere Versuche mit wechselnden Mengen von Kobalt und Nickel hatten denselben Mißerfolg. Selbst bei tagelangem Stehen fiel nicht alles Mangan aus.

d) G. Vortmann²⁾ wendet als Oxydationsmittel unterchlorigsaures Natrium an. Man versetzt die ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobalt-Nickellösung mit unterchlorigsaurem Natron; es erfolgt schon in der Kälte eine vollkommene Oxydation, was man daran erkennen soll, daß sich die Flüssigkeit tiefrot färbt und auf Zusatz von Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr ausfällt. Kocht man, so geht die Oxydation noch schneller vor sich: nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an und enthält das Kobalt als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so soll sich alles Nickel sofort als Oxydulhydrat abscheiden.

¹⁾ M. G. Delvaux, Compt. rend. 92 (1881) 723.

²⁾ G. Vortmann, Monatsh. f. Chem. 4 (1883) 1.

In dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben fast genau dieselben Resultate und Erfahrungen wie die vorher besprochene Methode. Es wurde fast stets zu wenig etwas nickelhaltiges Kobalt und zu viel kobalthaltiges Nickel gefunden.

e) Nach O. Popp¹⁾ soll sich beim Kochen einer Nickel- und Kobaltoxydulsalzlösung mit essigsauerm und unterchlorigsauerm Natrium nur das Nickel als Oxyd abscheiden, das Kobalt soll schwarz in Lösung bleiben.

Von mehreren in dieser Richtung hin angestellten Versuchen sei hier einer der charakteristischsten gegeben:

Angewendet wurden 0,1 g Kobalt und 0,1 g Nickel, gefunden wurden 0,0872 g Kobalt und 0,113 g Nickel.

f) Gibbs und H. Rose²⁾ empfehlen eine Trennung beider Elemente durch Kochen mit Bleiperoxyd.

Selbst nach mehrstündigem Kochen mit frisch bereitetem Bleiperoxyd enthielt das Filtrat noch wägbare Spuren von Kobalt³⁾.

g) E. Fleischer⁴⁾ bringt folgendes maßanalytische Verfahren in Vorschlag: Man bringt die beide Metallsalze enthaltende Lösung auf ein bestimmtes Volumen, welches man genau halbiert; beide mittels Kalihydrat alkalisch gemachte Hälften kocht man mit unterchlorigsauerm Natron oder Bromwasser, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat. Aus der einen Hälfte filtriert man das ausgeschiedene Kobaltsesquioxyd plus Nickelsesquioxyd ab und bringt den Niederschlag in eine mit Schwefelsäure versetzte überschüssige Eisenoxydulsalzlösung von bestimmtem Gehalt; den nicht oxydierten Teil des Eisenoxyduls titriert man mit Chamäleonlösung zurück und erfährt so die Menge des Kobalts plus Nickel. Den Niederschlag der anderen Hälfte kocht man mit Ammoniak, wodurch alles Nickeloxyd zu Nickeloxydul reduziert werden soll, während Kobaltoxyd unverändert bleibt und nunmehr in oben erwähneter Weise gleichfalls maßanalytisch bestimmt wird.

Bei der Nachprüfung gelangte Krauß⁵⁾ zu der eigentümlichen

¹⁾ O. Popp, Ann. Chem. Pharm. 131 (1864) 363.

²⁾ Gibbs u. H. Rose, Pogg. Ann. 110 (1860) 413.

³⁾ Siehe hierzu auch Gauhe, Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 73 ff.

⁴⁾ E. Fleischer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 2 (1870) 48.

⁵⁾ Krauß, loc. cit.

Tatsache, daß man bei der Oxydation eines Kobaltsalzes mittels Alkali und unterchlorigsauerm Natrium eine Oxydstufe des Elementes erhält, die höher als R_2O_3 liegt, während bei Nickel gerade das Gegenteil stattfindet; dort liegt das unter denselben Verhältnissen erhaltene Oxydationsprodukt stets unter R_2O_3 .

Hat man es mit einem Gemisch beider Metalle zu tun, so gleicht sich der Fehler gegenseitig etwas aus, und man erhält unter Umständen für die Praxis noch allenfalls genügende Resultate.

Was den zweiten Teil des Fleischerschen Verfahrens anlangt, die Reduktion des Nickelsesquioxides mittels Ammoniak, Titration des Kobaltsesquioxides und Bestimmung des Nickels aus der Differenz, so ist dasselbe insofern schon zu verwerfen, weil man stets erheblich mehr Kobalt auf Kosten des Nickels finden würde. Aber außerdem ist zu bemerken, daß die Reduktion des Nickelsesquioxides durch Ammoniak durchaus nicht so glatt und schnell geschieht, als man es nach den Fleischerschen Angaben erwarten sollte. Die Reduktion ist im Gegenteil eine sehr langsame, und nur sehr starkes Ammoniak liefert einigermaßen befriedigende Resultate. Auch ist die stark tingierende Kraft beider Metallsalze einer Chamäleonitration durchaus nicht günstig.

h) E. Donath¹⁾ und J. Mayrhofer²⁾ modifizieren das Fleischersche Verfahren dahin, daß sie in der einen Hälfte der Substanz die Metalle mittels KOH als Oxydule fällen und hierauf festes Jod oder konzentrierte Jodlösung zusetzen, wodurch das Kobaltoxydulhydrat in das Oxyhydrat oxydiert wird, während das Nickeloxydulhydrat intakt bleiben soll. In der anderen Hälfte der Substanz oxydieren sie beide Elemente mittels unterchlorigsauerm Natrium oder Bromwasser. Die Bestimmung ist gleichfalls eine titrimetrische, indem die entstandenen Oxyde in einem geeigneten Apparat mittels Chlorwasserstoffsäure gelöst werden, das frei werdende Chlor in eine Jodkaliumlösung geleitet wird und hierauf das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumthiosulfat bestimmt wird.

Diese Modifikation hat, wie sofort zu ersehen ist, mit der ursprünglichen Methode zwei Fehler gemeinsam: einmal leidet sie an der schon gerügten schwankenden Oxydation der Metalle durch unterchlorigsaueres Natron oder Bromwasser und zweitens an der Be-

¹⁾ E. Donath, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1868.

²⁾ J. Mayrhofer, Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 386.

stimmung des Nickels aus der Differenz, da auch das durch Oxydation mit Jod und Kalilauge erhaltene Kobaltoxyd durchaus nicht, wie Donath annimmt, genau der Formel Co_2O_3 entspricht, sondern darüber liegt. Die gefundenen Resultate sind durchweg zu hoch.

Reine Nickellösung wird durch Jod nicht oxydiert; ein Gemenge beider Metallsalzlösungen, mit Bromwasser oxydiert, gab gleiche Resultate wie das Fleischersche Verfahren, d. h. für die Praxis noch eben genügende.

i) P. Gucci¹⁾ dampft die Lösung beider Metallsalze zur Trockene und erhitzt den Rückstand mit Salpeter bis zum ruhigen Schmelzen, nimmt hierauf mit warmem Wasser auf, filtriert und wäscht heiß aus. Den erhaltenen Rückstand spritzt er in ein Becherglas, dekantiert den größten Teil des Wassers und behandelt mit zirka dem doppelten Volumen verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), indem er 1 Minute in siedendes Wasser taucht. Hierauf kühlt und filtriert er. Im Filtrat soll alles Nickel enthalten sein, das er mit KOH herausfällt, während das Kobaltoxyd ungelöst zurückbleibt.

0,1 g Kobalt und 0,1 g Nickel wurden auf obige Weise behandelt. Es resultierten 0,0894 g schwach nickelhaltiges Kobalt und 0,111 g kobalthaltiges Nickel, in welchem letzterem noch 0,009 g Kobalt nachgewiesen werden konnten.

k) H. Rose²⁾ setzt zur neutralen Lösung der Metallsalze freie Chlorwasserstoffsäure und leitet sodann durch die mit Wasser stark verdünnte Auflösung einen anhaltenden Strom von Chlorgas, so daß der über der Flüssigkeit befindliche Raum der geräumigen Flasche, wenn die Entwicklung des Gases aufgehört hat, Chlorgas enthält. Darauf fügt er frischgefällten kohlsauren Baryt im Ueberschuß hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln 12—18 Stunden in der Kälte stehen. Das Kobalt soll als schwarzes Kobaltoxyd ausfallen, während Nickel in Lösung bleibt. Henry schlägt an Stelle des Chlors Bromwasser vor, Denham Chlorkalk.

Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben, daß die Rosesche Methode, und zwar mit der Henryschen Modifikation, annähernd befriedigende Resultate zu liefern imstande ist, wenn man womöglich unter Eiskühlung arbeitet.

¹⁾ Pietro Gucci, *Gaz. chim. ital.* 16 (1886) 207, 209.

²⁾ H. Rose, *Handb. d. anal. Chem.* 1851, S. 164.

1) v. Liebig¹⁾ setzt zur Auflösung beider Metalle Salzsäure bis zum starken Vorwalten und fügt dann so lange Zyankalium hinzu, bis der entstandene Niederschlag von Nickel- und Kobaltzianür sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht einige Zeit, indem er von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure hinzufügt, jedoch nicht so viel, daß die Lösung sauer reagiert. Hierauf wird die Flüssigkeit mit mehr Salzsäure in einem Kolben gemischt und so lange gekocht, bis nach weiterem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Zyanwasserstoffsäure mehr nachweisbar ist. Das Kobaltzianür ist in Kobaltzianid übergegangen, das Nickelzianür ist zersetzt worden und es hat sich Nickelchlorür gebildet, welches mit Kalilauge ausgefällt und als NiO bestimmt wird. Das Filtrat wird mit Salpetersäure zur Trockene verdampft und längere Zeit im Porzellantiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse behandelt man mit heißem Wasser, Kobaltoxyd bleibt ungelöst zurück.

H. Rose²⁾ hat diese Methode einer genauen Prüfung unterworfen und fand, daß dieselbe bei größter Aufmerksamkeit genauere Resultate gebe, als irgendeine der zu seiner Zeit bekannten Methoden, mit Ausnahme der von ihm angegebenen besprochenen Trennung mittels Chlorgas und Bariumkarbonat.

Es ist mit dieser seiner Behauptung dem großen Analytiker ein leicht verzeihlicher Irrtum unterlaufen.

Setzt man nämlich genug Zyankalium zur Metalllösung und kocht genügend lange unter sehr langsamem Salzsäurezusatz, so erhält man Resultate, mit denen die nach dem Roseschen Verfahren gewonnenen keinenfalls konkurrieren können. Allerdings erfordert das aus der Schmelze erhaltene Kobaltoxyd, wie auch schon Rose bemerkt, eine nochmalige Lösung und Ausfällung, was die Methode bedeutend beeinträchtigt.

v. Liebig³⁾ modifizierte deshalb seine Methode folgendermaßen: Beide Metallsalze werden mit Zyanwasserstoffsäure und Kalilauge versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Hierauf wird zum Sieden erhitzt, um die überschüssige Zyanwasserstoffsäure zu entfernen. Unter Wasserstoffentwicklung geht das Kobaltzianür in das Kobaltzianid über, während alles Nickel als Zyanür vorhanden ist, welches mit aufgeschlammtem reinem Quecksilberoxyd teils als Oxydul, teils als Zyanür ausgefällt wird. Zur Ausfällung des Kobalts übersättigt man das

¹⁾ v. Liebig, Ann. Chem. 41 (1842) 233.

²⁾ H. Rose, Handb. d. anal. Chem. S. 983.

³⁾ v. Liebig, Ann. Chem. 65 (1848) 244.

Filtrat mit Essigsäure und fällt mit schwefelsaurem Kupfer das Kobalt als Kupferkobaltzyanid, welches man mit Kalilauge zerlegt und aus der Menge des abgeschiedenen Kupferoxydes die Menge des vorhandenen Kobaltes bestimmt. Will man das Kobalt unmittelbar bestimmen, so glüht man den Niederschlag, löst in Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrat das Kobalt nach einer der bekannten Methoden. Auch hier sind, wenn man sich genau nach der Vorschrift hält und vor allen Dingen genügend lange kocht, die Resultate überraschend zuverlässige. Ein Ausfällen des Kobaltzyanids mit Kupfersulfat ist nicht empfehlenswert, weil entweder der Niederschlag, wie schon Rose bemerkt, zu schleimig und kalihaltig wird, oder so fein kristallinisch, daß er durch jedes Filter hindurchgeht.

0,1 g Kobalt und 0,1 g Nickel nach der modifizierten Liebigschen Methode getrennt ergaben 0,1014 g Kobalt und 0,0984 g Nickel.

Wöhler¹⁾ hat die Liebigsche Methode vereinfacht, indem er nach Ausfällung des Nickels mit Quecksilberoxyd die Lösung neutralisiert und das Kobaltzyanid mit Quecksilberoxydulnitrat ausfällt. Der schwere, weiße Niederschlag wird stark geglüht und das zurückbleibende Kobaltoxydul in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Nach dieser Wöhlerschen Modifikation ausgeführte Versuche gaben sehr zufriedenstellende Resultate. Zerlegt man das Quecksilberkobaltozyanid, das vorher mit verdünnter Salpetersäure erwärmt worden, mit haloidfreiem Alkali, filtriert den schwarzen Quecksilberoxydulniederschlag ab, übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure, setzt eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter einer titrierten Silberlösung hinzu, filtriert nochmals und bestimmt im Filtrat das überschüssige Silbernitrat nach Volhard mit Sulfozyanammonium und Eisenoxydalaun, so hat man eine titrimetrische Bestimmung des Kobalts, die durchaus befriedigende Resultate zu liefern imstande ist.

Eine fernere Modifikation des Liebigschen Verfahrens besteht darin, daß man die beiden Metallsalze mit überschüssigem Zyankalium kocht, bis keine freie Blausäure mehr nachweisbar ist, hierauf mit Bromwasser und Aetzkali das Nickel als schwarzes Oxyd ausfällt und das Kobaltkaliumzyanid wie gewöhnlich weiter behandelt. Statt des Bromwassers leitet v. Liebig²⁾ in die erkaltete Lösung Chlorgas ein.

¹⁾ Wöhler, Handb. d. anal. Chem. von Rose, S. 983.

²⁾ v. Liebig, Ann. Chem. 87 (1853) 128.

G a u h e¹⁾ hat diese Modifikation ausführlich studiert und ist zu sehr zufriedenstellenden Resultaten gelangt. Hier sei nur bemerkt, daß auch das nach diesem Vorgang erhaltene Nickeloxyd unter Ni_2O_3 liegt. Eine fernere Modifikation des Liebigschen Verfahrens gibt noch H. Rose²⁾, indem er ein Gemenge von Nickel- und Kobalt-oxyd mit Blausäure und sodann mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und hierauf mit Schwefelammonium und Schwefel kocht, bis die entstehende tiefschwarze Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat.

Alles Nickel soll als Schwefelnickel zu Boden fallen, während alles Kobalt als Kobaltammoniumzyanid in Lösung bleibt.

Dies Verfahren gibt ebenfalls zufriedenstellende Resultate, doch gewährt es gegen die eben besprochenen keinen Vorteil, im Gegenteil hat man hier die Unbequemlichkeit, daß man das Schwefelnickel erst noch einmal in Königswasser lösen und dann noch einmal fällen muß.

II. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelverbindungen beider Elemente gründen.

a) H. Fleck³⁾ setzt die mit Salmiak versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung beider Metallsalze 12 Stunden der Luft aus, fügt Schwefelammonium hinzu im Ueberschuß, verdampft so lange im Wasserbade, bis Lackmuspapier nicht mehr gebräunt wird, läßt erkalten und fügt einige Kubikzentimeter Zyankaliumlösung (1 : 12) bei möglichst niedriger Temperatur hinzu und läßt einige Minuten damit in Berührung, filtriert ab, wäscht mit 80%igem Alkohol aus, äschert Filter und Niederschlag ein, löst in Königswasser, neutralisiert mit Ammoniak und fällt mit Schwefelammonium. Das nun reine Schwefelkobalt führt er durch Verbrennen und Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in neutrales CoSO_4 über, das er als solches bestimmt. Aus der Lösung fällt er das Nickel als Zyannickel, glüht an der Luft, löst in Königswasser, fällt mit Aetzkali und bestimmt das erhaltene Nickeloxydul.

Die Flecksche Methode hat vor allen bisher besprochenen Methoden das voraus, daß sie, außer ihrer geringen Schärfe, die umständlichste von allen ist.

¹⁾ G a u h e, Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) 73.

²⁾ H. Rose, Handb. d. anal. Chem. S. 983.

³⁾ H. Fleck, Journ. f. prakt. Chem. 97 (1866) 303; Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) 399.

Eine Reihe von Versuchen ergab, daß, trotz tagelangen Stehens und Digerierens mit Zyankalium unter Eisabkühlung, stets ein nicht unerheblicher Teil des Kobaltsulfides mit in Lösung ging.

Guyard¹⁾, der dieses Verfahren ebenfalls empfiehlt, hat es in keiner Weise verbessert.

b) C. Künzel²⁾ schlägt vor, beide Metalle aus ammoniakalischer Lösung mittels Schwefelkalium zu titrieren.

Die Schwierigkeit jedoch, einen geeigneten Indikator zu finden, macht die Künzelsche Methode so gut wie wertlos.

III. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Phosphorsäureverbindungen beider Elemente gründen.

Ph. Dirvell³⁾ bestimmt zunächst beide Metalle zusammen im Wasserstoffstrom, löst sie hierauf in Salpetersäure, nimmt mit 50 ccm Wasser auf und fügt etwa so viel einer Lösung von 30 g Phosphorsalz in 250 g kaltem Wasser, 30 g kohlen-sauren Ammoniak in 250 g kaltem Wasser (letztere Lösung mit Kohlensäure so lange übersättigt, bis kein Ammoniak mehr entweicht) hinzu, daß die Menge des Phosphorsalzes das Dreißigfache des Gewichtes von Kobalt und Nickel beträgt. Man erwärmt die Mischung langsam; es entweicht Kohlensäure, kocht dann einige Sekunden (Ammoniakgeruch), versetzt darauf mit 2—3 ccm Ammoniak, so daß sich der Niederschlag zum größten Teile wieder löst; erhitzt nochmals vorsichtig auf 100°. Man erhält einen purpurvioletten Niederschlag, der sich rasch absetzt. Man filtriert, wäscht mit kaltem Wasser aus, verbrennt das Filter und glüht den Rückstand samt Niederschlag. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Aus dem blauen Filtrat wird das Nickel durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und in bekannter Weise weiter behandelt.

Es gelingt bei einiger Uebung, mit dieser Methode befriedigende Resultate zu erzielen. Man muß nur, wie schon Fresenius⁴⁾ bemerkt, namentlich nach dem Ammoniakzusatz öfter umschwenken und nicht zu lange kochen lassen; aber trotzdem gelingt es selten, sofort das Kobalt nickelfrei zu erhalten. Man dekantiert dann die

¹⁾ Guyard, Bull. Soc. Chim. 25 (1876) 510.

²⁾ C. Künzel, Journ. f. prakt. Chem. 88 (1863) 486.

³⁾ Ph. Dirvell, Compt. rend. 89 (1879) 903.

⁴⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 196.

klare Flüssigkeit und löst den Niederschlag nochmals in etwas Phosphorsäure und verfährt dann genau noch einmal so, wie oben angegeben.

Das Nickel mit Schwefelwasserstoff auszufällen und als Schwefelnickel zu bestimmen, empfiehlt sich, wie Fresenius nachweist, nicht, da die Nickelausfällung in ammoniakalischer Lösung keine vollständige ist und das erhaltene Schwefelnickel, wie auch schon oben nachgewiesen wurde, keine konstante Zusammensetzung hat. Man sättigt die ammoniakalische Nickellösung am besten mit Kalilauge, kocht, bis aller Ammoniak entwichen ist, und fällt mit Bromwasser.

Eine Modifikation des Verfahrens, welche Dirvell selbst angibt, indem er statt des doppeltkohlen-sauren Ammoniums das essig-saure in Vorschlag bringt, verbessert die Methode in nichts.

Joh. Clark¹⁾ ändert das Dirvellsche Verfahren dahin ab, daß er die Metallsalzlösung mit überschüssigem Ammoniumphosphat (etwa dem 5fachen Gewicht beider Metalle) und (etwa dem 15fachen Gewicht) verdünnter Salzsäure versetzt, einige Minuten im Sieden erhält und die noch siedende Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat; hierauf rührt er lebhaft um, wobei sich der größte Teil des Kobaltes als purpurrotes kristallinisches Pulver abscheidet. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und filtriert. Das nickelhaltige Filtrat enthält noch etwas Kobalt, das sich beim Erwärmen auf 100° mit etwas Nickel abscheidet. Man löst den letzten Niederschlag in Salzsäure und verfährt noch einmal wie oben.

Durch die Clarksche Modifikation ist das Dirvellsche Verfahren in keiner Weise gefördert worden. Im Gegenteil werden die Werte, trotz wiederholten Fällens und Lösens, stets schwankend, indem man stets etwas zu viel Kobalt auf Kosten des Nickels findet.

IV. Trennungs- und Bestimmungsmethoden der beiden Elemente auf verschiedener Grundlage.

a) E. Fischer²⁾ empfiehlt die Trennung des Kobalts vom Nickel aus essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrit.

Diese Methode ist schon von Gauhe³⁾ auf das eingehendste

¹⁾ Joh. Clark, Chem. News 48 (1883) 262.

²⁾ E. Fischer, Pogg. Ann. 72 (1847) 474.

³⁾ Gauhe, Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) 84.

studiert und als vorzüglich befunden worden. Siehe auch: Stromeyer¹⁾, Genth und Gibbs²⁾, Rose³⁾, Fresenius⁴⁾ u. a. a. O.

Es sei hier die Vorschrift von Brunck⁵⁾ gegeben: Hiernach dampft man die überschüssige Säure enthaltende Lösung in einem Schälchen zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit 1—2 Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen Wasser auf und spült ihn mit möglichst wenig Wasser in ein Bechergläschen von etwa 20 ccm Inhalt. Hierauf gibt man Alkalilauge tropfenweise hinzu, solange der Niederschlag sich noch vermehrt, und löst diesen dann in einigen Tropfen starker Essigsäure. Das Gesamtvolumen soll jetzt nicht mehr als 5—10 ccm betragen. Nun fügt man die Hälfte des Volumens an 50%iger Kaliumnitritlösung hinzu, die vorher mit Essigsäure sorgfältig neutralisiert wurde. Auch das reinste käufliche Kaliumnitrit enthält meist ganz beträchtliche Mengen Kaliumhydroxyd und Kaliumkarbonat, die eine Mitfällung von Nickel bewirken können, das beim nachträglichen Ansäuern mit Essigsäure nicht wieder völlig in Lösung geht. Nach Zugabe des Nitrits fügt man noch etwa 10 Tropfen Essigsäure hinzu und läßt über Nacht stehen. Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so ist die Fällung nach 24 Stunden, meist sogar schon früher, beendet. Man darf jedoch nie versäumen, sich davon zu überzeugen, indem man eine Probe des noch nicht durch die Waschflüssigkeit verdünnten Filtrats mit einigen Kubikzentimetern Kaliumnitritlösung versetzt. Bleibt diese Probe nach einstündigem Stehen klar, so ist die Abscheidung des Kobalts eine vollständige. Der Niederschlag wird mit einer 10%igen Kaliumazetatlösung, der man einige Tropfen der neutralisierten Kaliumnitritlösung zugefügt hat, ausgewaschen, wobei man das Maß der Waschflüssigkeit auf das unumgänglich Notwendige beschränkt. Deshalb empfiehlt es sich, den Niederschlag mit Hilfe des Filtrats vollständig auf das Filter zu bringen und dann erst mit dem Auswaschen zu beginnen.

Ein Gehalt des Kaliumkobaltnitrits an Nickel kann durch die Anwesenheit alkalischer Erden bedingt werden, auch wenn eine Fällung mit Schwefelammonium vorausgegangen ist. Dieses enthält nach längerem Stehen Thiosulfat oder Sulfat; ebenso das zur Neutralisation

1) Stromeyer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 96 (1855) 218.

2) Genth u. Gibbs, Ann. d. Chem. u. Pharm. 104 (1857) 309.

3) Rose, Pogg. Ann. 110 (1860) 412.

4) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 582.

5) Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1.

verwendete Ammoniak häufig Karbonat. Hierdurch können alkalische Erden in den Niederschlag gelangen, zumal wenn man die schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit längere Zeit stehen läßt, die dann beim Fällen von Kobalt und Nickel mit karbonathaltiger Kalilauge wieder mit ausgefällt werden. Werden beide Metalle zuerst elektrolytisch gefällt, so ist diese Fehlerquelle natürlich nicht vorhanden. Immerhin ist es ratsam, sich zur Trennung der Schwefelammoniumgruppe von den alkalischen Erden frischbereiteten Schwefelammoniums und karbonatfreien Ammoniaks zu bedienen.

b) Demarçay¹⁾ empfiehlt das Verhalten der ammoniakalischen Metallsalzlösung gegen metallisches Zink zur Trennung beider Elemente. Nach ihm soll zuerst das Nickel und dann das Kobalt ausfallen.

Die in dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben, daß allerdings zuerst das Nickel ausfällt, daß man aber anderseits absolut keinen Anhaltspunkt dafür hat, wann alles Nickel ausgefallen ist und wann das Kobalt auszufallen beginnt. Eigentümlich ist es, daß, nachdem auch alles Kobalt ausgefällt ist, die Lösung eine deutliche Blaufärbung zeigt (mit Schwefelammonium erhält man einen rein weißen Niederschlag von Schwefelzink).

c) W. Sky²⁾ versucht eine Trennung der Elemente durch Kochen der Chlorüre mit Sulfozyankalium.

Die angestellten Versuche waren aber unbefriedigend.

d) W. Clarke³⁾ gründet eine Trennung von Nickel und Kobalt auf die Leichtlöslichkeit des Ferrizyannickels in Ammoniak.

Die Trennung ist annähernd quantitativ, jedoch findet man meist etwas zu wenig Nickel. Empfehlenswert ist die Methode nicht, weil man nach Zerstörung der Ferriverbindungen erst wieder eine Trennung der beiden Metalle von Eisen vornehmen muß.

e) Gibbs schlägt vor, das Nickel- resp. Kobaltsalz mit Oxalsäure zu fällen, abzufiltrieren und im Filtrat die überschüssige Oxalsäure zurückzutitrieren.

Die gewonnenen Resultate sind alle viel zu niedrig, da die be-

¹⁾ Demarçay, Bull. Soc. Chim. 32 (1879) 310.

²⁾ W. Sky, Chem. News 18 (1868) 201.

³⁾ W. Clarke, Chem. News 20 (1869) 154.

treffenden Metalloxalate etwa löslich sind. Es ergab sich, daß diese Methode eine der ungenauesten ist, die in Vorschlag gebracht wurde. Fällt man nach Classen aus einer Lösung von oxalsaurem Nickelkalium das Nickel als Oxalat durch Essigsäure, versetzt hierauf den Niederschlag mit Salzsäure, erwärmt auf 50° C und titriert jetzt mit Chamäleon, so erhält man ungleich bessere Resultate. Freilich ist es in diesem Falle angebrachter, das Nickeloxalat zu glühen und das Nickel als Oxydul zu wägen.

f) Ilinski und G. v. Knorre¹⁾ versetzen die Lösung beider Metalle mit einigen Kubikzentimetern freier Salzsäure und geben zur heißen Lösung eine heiße Lösung von nicht zu wenig Nitroso- β -Naphthol in 50 % Essigsäure. Man läßt den Niederschlag absetzen, filtriert nach einigen Stunden, wäscht zuerst mit kalter, hierauf mit warmer 12 %iger Salzsäure und zuletzt mit heißem Wasser aus. Der Niederschlag wird getrocknet und samt dem verbrannten Filter unter Zusatz von einigen Messerspitzen voll wiederholt umkristallisierter aschenfreier Oxalsäure im tarierten Rosaschen Tiegel verascht. Man glüht hierauf im Wasserstoffstrom und wägt als metallisches Kobalt. Das Nickel bestimmt man, indem man in einem aliquoten Teil der ursprünglichen Substanz Nickel + Kobalt nach einer der besprochenen Methoden bestimmt und das Nickel aus der Differenz berechnet, oder man verdampft das von Kobalt erhaltene Filtrat zur Trockene, glüht, nimmt mit Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, auf und bestimmt das Nickel durch Ausfällen mit Kalilauge.

Die Resultate, welche mit diesem Verfahren erzielt werden, sind recht gute, nur darf man nicht mit zu großen Mengen Kobalt arbeiten und muß Sorge tragen, daß auch alles Kobalt ausgefällt ist; man braucht verhältnismäßig sehr viel von der Nitroso- β -Naphthol-lösung und der erhaltene Niederschlag ist ungemein voluminös.

Die Reaktion mit Nitroso- β -Naphthol auf Kobalt ist so empfindlich, daß selbst bei Spuren, wo die Fischersche Nitritreaktion versagt, eine deutliche Trübung eintritt. Ein Glühen mit Oxalsäure oder besser im schwachen Sauerstoffstrom ist unbedingt nötig, namentlich wenn die Kobaltmenge eine bedeutende ist; unterläßt man es, so erhält man stets zu hohe Resultate. Das Kobalt scheint in diesem Falle mit dem Kohlenstoff eine Verbindung einzugehen, die selbst vor dem Gebläse nicht zu zerstören ist. Glüht man nämlich

¹⁾ Ilinski u. G. v. Knorre, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 699.

eine größere Quantität Nitroso- β -Naphtholkobalt erst auf freier Flamme, hierauf über dem Gebläse, bis kein Aufleuchten verbrennender organischer Substanz mehr stattfindet und die Masse dunkelrot und gleichmäßig glüht, so erhält man ein schweres, schwarzes Pulver. Dasselbe mit kalter Salzsäure übergossen, gibt Kobaltchlorid, das intensiv violett gefärbt ist und beim Eindampfen eine gallertartige Masse zurückläßt, die erst durch erneutes Glühen zerstört wird; ferner bleibt ein schwarzer Rückstand, der nicht verbrennbar ist: behandelt man denselben mit konzentriertem Königswasser in der Kochhitze, so resultiert eine braunrote bis dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Konzentrieren intensiv grün wird. Aus derselben fällt Natriumkarbonat Kobaltkarbonat; filtriert man dieses ab und versetzt das alkalische Filtrat mit Bromwasser, so fällt wieder schwarzes Kobaltoxyd heraus; filtriert man dieses wieder ab, verdampft zur Trockene und glüht, so erhält man wieder einen stark kobalthaltigen Rückstand.

g) Die Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt von Rosenheim und Huldshinsky¹⁾ beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Doppelrhodanide des Kobalts und Nickels. Die Kobaltverbindungen sind nämlich, wie viele komplexe Salze, in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, wie Azeton, Aether und Alkoholen, leicht löslich, während die Nickelsalze, außer in Wasser, nur noch in siedenden Alkoholen sich, wenn auch schwer, lösen.

Zum Zwecke der Analyse dampft man die von anderen Metallen befreite Lösung der Kobalt- und Nickelsalze (Sulfate, Chloride oder Nitrate) zur Trockene, nimmt mit einer konzentrierten Lösung von Rhodanammonium auf und füllt die so erhaltene Lösung zur Trennung in den Schüttelapparat von J. W. Rothe²⁾. Derselbe besteht aus zwei parallel angeordneten zylindrischen Schütteltrichtern von je 200 ccm Inhalt, die am oberen Ende mit durch Glashähne verschließbaren Einfüllröhren versehen sind und am unteren Ende durch einen mit Kapillaren verbundenen Dreiweghahn kommunizieren. Die Handhabung des einfachen Apparates, der für alle quantitativen Ausschüttelungen auf das angelegentlichste zu empfehlen ist, ergibt sich von selbst. In das eine Schüttelgefäß füllt man mit Hilfe eines langstieligen dünnen Trichters die auszuschüttelnde wäßrige Lösung

¹⁾ Rosenheim u. Huldshinsky, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2050.

²⁾ J. W. Rothe, Mitteil. d. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin 10 (1892) 132 u. Stahl u. Eisen (1892) 1052.

ein, in das andere Gefäß das Extraktionsgemisch. In letzterem erzeugt man durch ein an die obere Einfüllröhre angebrachtes kleines Handgebläse einen geringen Ueberdruck und preßt, indem man mit Hilfe des Dreiweghahnes die beiden Gefäße verbindet, das Extraktionsgemisch durch die Flüssigkeit hindurch, schüttelt nach Schließen der Hähne ordentlich durch und läßt alsdann die Schichten sich trennen. Indem man nun das Handgebläse am zweiten Schüttelgefäße anbringt, drückt man die wäßrige Lösung in das erste Gefäß hinüber, hält das abgetrennte Extraktionsgemisch im zweiten Gefäß zurück und schüttelt nochmals durch, um etwa an den Wänden haftende Reste der wäßrigen Lösung zu sammeln, die man alsdann auch noch in das erste Gefäß hinüberdrückt. Das Extraktionsgemisch läßt man mit den gelösten Bestandteilen ablaufen, spült nach und füllt neue Extraktionsmischung in das zweite Gefäß, die man dann wieder in die wäßrige Lösung hineinpreßt. Dieses Verfahren wiederholt man so oft, bis das Extraktionsgemisch der wäßrigen Lösung nichts mehr entzieht, was in vorliegendem Falle bei der intensiven Blaufärbung der Kobaltlösung sehr leicht zu erkennen ist.

Als bestes Mischungsverhältnis erwies sich ein Gemenge von 25 Volumina Aether auf 1 Volumen Amylalkohol.

Bei Innehalten des vorgeschriebenen Flüssigkeitsvolumens für die Nickel-Kobalt-Lösung von höchstens 50 ccm sind mindestens 12 g Rhodanammon zum Aufnehmen des Kobalt-Nickelsalz-Gemisches anzuwenden.

Von der extrahierten alkoholisch-ätherischen Lösung kann das Extraktionsgemisch abdestilliert werden. Praktischer ist es jedoch, das störende Lösungsmittel dadurch zu entfernen, daß man den Kobaltkomplex zersetzt und in eine Form überführt, in der er nicht mehr in dem Extraktionsgemisch löslich ist. Dies gelingt sehr leicht, wenn man die extrahierte Lösung (meistens ungefähr 200 ccm) in dem Schüttelapparate mit 15—20 ccm 10%iger Schwefelsäure ausschüttelt. Das Alkohol-Aether-Gemisch verliert sofort seine blaue Farbe, die rosa gefärbte schwefelsaure Kobaltsulfatlösung wird abgetrennt, auf dem Wasserbade eingengt, durch vorsichtiges Erhitzen von überschüssiger Schwefelsäure befreit und nach dem Versetzen mit Ammoniak elektrolysiert.

Die Methode gibt für alle Mengenverhältnisse quantitative Werte, doch ist bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Kobalt neben großen Mengen Nickel zweimaliges Ausschütteln geboten.

h) Die Trennung des Nickels von Kobalt mittels Dimethylglyoxim nach Brunck¹⁾ kann fast genau in gleicher Weise erfolgen wie die Bestimmung des Nickels bei Abwesenheit von Kobalt (siehe S. 35) und erfordert auch nicht mehr Zeit. Nur wenn dieses in größerer Menge vorhanden ist, sind einige Vorsichtsmaßregeln innezuhalten. Die Lösung ist dann soweit zu verdünnen, daß in 100 ccm nicht mehr als 0,1 g Metall vorhanden ist. Ist mehr Kobalt als Nickel vorhanden, so muß ein etwas größerer Ueberschuß des Reagens angewendet werden. Uebertrifft die Menge des Kobalts die des Nickels um mehr als das Dreifache, so setzt man etwa doppelt so viel hinzu, als sich aus der Menge des Nickels berechnet. Wahrscheinlich wird ein Teil des Oxims zur Bildung eines komplexen Kobaltsalzes verbraucht. Diese verhältnismäßig seltenen Fälle bedingen indes nicht einen besonderen Aufwand an Reagens, da die absoluten Nickelmenngen dann gering zu sein pflegen. Die Neutralisation der Säure erfolgt am besten durch Ammoniak.

i) Die Trennung von Nickel und Kobalt nach Großmanns Dityramidinverfahren mußte ohne weiteres gelingen, wenn es möglich war, das Kobalt bei der Abscheidung des Nickels in Lösung zu halten, d. h. seine Fällung als Hydroxyd beim Zusatz der Kalilauge zu der ammoniakalischen Lösung zu verhindern. Großmann und Schück²⁾ erreichten dies zuerst dadurch, daß sie alles Kobalt in die dreiwertige Form überführten, was in der ammoniakalischen Lösung mit Hilfe von Wasserstoffsperoxyd ziemlich leicht von statten ging.

Etwas später konnte Heilborn³⁾ zeigen, daß sich diese, wenn auch nicht schwierige, so doch etwas zeitraubende Operation der Oxydation vermeiden läßt, da ein Zusatz von gewöhnlichem Rohrzucker zu der Nickel-Kobaltlösung genügt, um alles Kobalt als rot bis rotviolett gefärbtes Komplexion in Lösung zu halten.

Zur Ausführung dieser Methode setzt man einfach 10—20 cm einer 10%igen Rohrzuckerlösung zu der Nickel-Kobaltlösung hinzu und verfährt im übrigen genau, wie bei der Gewichtsanalyse des Nickels beschrieben wurde.

Die Kobaltbestimmungen im nickelfreien Filtrat werden am besten derart ausgeführt, daß das Kobalt aus der Lösung mit Schwefelammonium niedergeschlagen und das Sulfid durch einige Tropfen kon-

¹⁾ Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 5.

²⁾ Großmann u. Schück, Chem.-Ztg. 31 (1907) 535.

³⁾ Heilborn, Inaug.-Dissert., Münster 1909, S. 9.

zentrierter Schwefelsäure in Sulfat übergeführt wurde. Versuche, das Kobalt aus dem Rohrzucker enthaltenden Filtrat elektrolytisch abzuscheiden, ergaben stets ein kohlenstoffhaltiges Kobalt. Es tritt also hier derselbe Fall ein wie bei der Elektrolyse von ammoniakalischen Ammoniumoxalatlösungen, die stets ein kohlenstoffhaltiges Metall ausscheiden.

j) *Elektrolytische Trennung von Nickel und Kobalt.* Vortmann¹⁾ versuchte Kobalt und Nickel elektrolytisch zu trennen, indem er zu der klaren Lösung der Sulfate Seignettesalz, Jodkalium und konzentrierte Natronlauge hinzusetzte, bis er in der Kälte dunkelblaue Lösung erhielt. Die Stromdichte soll 0,3—0,6 Amp betragen. Hierbei bleibt das Nickel in Lösung, während sich das Kobalt an der Kathode ausscheidet. Diese Methode ist nicht scharf quantitativ. Immerhin eignet sie sich zur Auffindung und Bestimmung geringer Mengen Kobalt neben viel Nickel.

Balachowsky²⁾ trennt Nickel und Kobalt elektrolytisch, indem er zu der essigsäuren Lösung der Metalle 10 g Ammoniumsulfocyanat, 3 g Harnstoff und 3—6 ccm wäßriges Ammoniak zur Neutralisation der überschüssigen Säure hinzufügt.

Die Lösung wird auf 300—350 ccm verdünnt und bei nur 1 Volt Spannung mit 0,8 Amp bei 70—80° elektrolysiert. Die Abscheidung des Nickels ist in 1½ Stunden vollendet. Das Kobalt bleibt in Lösung zurück. Das Nickel ist wieder in Säure aufzulösen und zwecks Reinigung nach einer der üblichen Methoden nochmals zu elektrolysieren. Die kobalthaltige Lösung wird mehrmals mit Salpetersäure zur Trockene eingedampft, der Rückstand schließlich mit Wasser aufgenommen und elektrolysiert.

Die Methode gibt zwar bessere Werte als die Vortmannsche, ist aber ziemlich umständlich und hat sich wohl nur wenig eingebürgert.

¹⁾ Vortmann, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 547.

²⁾ Balachowsky, Compt. rend. 132 (1901) 1492.

Vierter Abschnitt.

Untersuchung technisch wichtiger nickel- bzw. kobalthaltiger Materialien.

Zur Ergänzung seien im folgenden noch einige bewährte Vorschriften zur Analyse technisch wichtiger Produkte aufgeführt.

Analyse von Nickelstahl.

a) Verfahren von Brunck¹⁾.

0,5—0,6 g der Stahlspäne werden in etwa 10 ccm mäßig konzentrierter Salzsäure gelöst, und durch Erwärmen mit etwas Salpetersäure wird das Ferrochlorid in Ferrichlorid übergeführt. Sollte eine Abscheidung von *Kieselsäure* stattfinden, so bringt man diese durch Zusatz einiger Tropfen Fluorwasserstoffsäure in Lösung. Man erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung, fügt 2—3 g Weinsäure hinzu und verdünnt auf etwa 300 ccm. Zunächst macht man nun die Lösung schwach ammoniakalisch, um sich zu überzeugen, daß sie dabei völlig klar bleibt, worauf man mit einigen Tropfen Salzsäure wieder schwach ansäuert. Nun erhitzt man bis nahe zum Sieden, fügt 20 ccm der 1%igen Lösung des Dimethylglyoxims hinzu und alsdann tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. Den Niederschlag saugt man noch heiß auf einen gewogenen Neubauertiegel ab, in Ermangelung eines solchen auch wohl auf einen gewöhnlichen Goochtiegel mit Asbestfilterschicht, wäscht mit heißem Wasser aus, was ebenso wie das Filtrieren ungemein rasch vonstatten geht, trocknet $\frac{3}{4}$ Stunden bei 110—120° und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des Niederschlages multipliziert mit dem Faktor 0,2031 ergibt die Menge des Nickels. Die ganze Analyse, einschließlich des AuflöSENS der Probe und Trocknens des Niederschlages, erfordert nicht mehr als 1 $\frac{1}{2}$ Stunden. Auf diese Weise erfährt man natürlich nur

¹⁾ Brunck, Stahl u. Eisen 28 (1908) 331.

den Gehalt des Stahles an reinem Nickel, während man nach anderen Methoden das Nickel samt dem nie fehlenden, wenn auch nur in sehr geringen Mengen vorhandenen Kobalt erhält. Wünscht man vergleichbare Werte, so braucht man der Menge des nach dieser Methode gefundenen Nickels nur $\frac{1}{100}$ derselben für Kobalt hinzuaddieren; denn das dem flüssigen Stahle zugesetzte Handelsnickel enthält durchschnittlich etwa 1% Kobalt.

Dieses Verfahren ist später von verschiedenen Forschern nachgeprüft worden. Besonders eingehend hat Prettnner¹⁾ in einer vergleichenden Studie über Nickelbestimmung nach der elektrolytischen, Brunckschen und Großmannschen Methode Analysen ausgeführt. Mit Recht empfiehlt er besonders die Bruncksche Methode wegen ihrer schnellen Ausführbarkeit und Genauigkeit, wobei sie nur hinter der maßanalytischen Bestimmungsmethode zurückstehen muß, der man besonders bei vielfachen Bestimmungen wohl doch den Vorzug geben wird.

Weitere Angaben über die Brauchbarkeit der Brunckschen Methode für die Stahlanalyse liegen von Wdowiszewski²⁾, Ivanicki³⁾, der den Niederschlag auf gewogenem Filter bestimmt unter Verwendung eines zweiten gleich behandelten Filters, La Verne S. Spring⁴⁾ und Bogoluboff⁵⁾ vor.

Letzterer Autor empfiehlt jedoch die vorherige Abscheidung der Hauptmenge des Eisens nach dem Rothereschen Verfahren, was die Analysendauer recht erheblich verzögern würde.

b) Verfahren von Großmann und Heilborn⁶⁾.

Bei der Trennung des Nickels von Eisen, das in der dreiwertigen Form vorhanden sein muß, muß man, wie erwähnt, die Fällung von Ferrihydroxyd durch Kalilauge und Ammoniak verhindern. Dies geschieht einfach durch den Zusatz von Seignettesalz oder eines anderen löslichen Tartrats. Bei der Analyse von Nickelstahl muß man verhältnismäßig viel Seignettesalz zusetzen; fügt man nämlich nur etwas mehr als diejenige Menge des Tartrats zur Lösung, welche nötig ist, die Ausfällung der beiden Hydroxyde zu verhindern, so ist

¹⁾ Prettnner, Chem.-Ztg. 33 (1909) 396 u. 411.

²⁾ Wdowiszewski, Stahl u. Eisen 28 (1908) 960.

³⁾ Ivanicki, Stahl u. Eisen 28 (1908) 1546.

⁴⁾ La Verne S. Spring, Journ. Ind. and Eng. Chem. 3 (1911) 255.

⁵⁾ Bogoluboff, Stahl u. Eisen 30 (1910) 458.

⁶⁾ Großmann u. Heilborn, Stahl u. Eisen 29 (1909) 143.

die über dem Nickelniederschlag befindliche Lösung intensiv rotbraun gefärbt. Diese Farbe rührt vornehmlich von kolloidalem Eisenhydroxyd her. Das primär entstehende komplexe Ferrialkalitartrat ist nämlich sehr stark hydrolytisch gespalten. Die kolloidalen Lösungen können nun unter Umständen auch bei gewöhnlicher Temperatur zur Koagulation kommen und dann die Trennung illusorisch machen, um so mehr, als das kolloidale Ferrihydroxyd auch nicht geringe Mengen Nickeldizyandiamidin in Lösung halten kann. Gibt man dagegen einen großen Ueberschuß von Seignettesalz hinzu, so wird die Hydrolyse derart zurückgedrängt, daß die dann gelbgrün bis grünlich gefärbten alkalischen Lösungen tagelang unverändert haltbar sind und durchaus gute Resultate erhalten werden.

Die praktische Nickelbestimmung im Stahl ergibt sich demnach unter Berücksichtigung des oben Angeführten wie folgt: Man löse je nach dem Nickelgehalt 0,5—2 g Stahl in Königswasser auf, dampfe auf dem Wasserbade ein, bis das Volumen etwa 15 ccm beträgt, filtriere von etwaigen vorhandenen Verunreinigungen und von ausgeschiedener Kieselsäure ab und gebe zur Lösung auf 1 g Stahl etwa 20 g Seignettesalz in 50%iger Lösung und eine ausreichende Menge Dizyandiamidinsulfatlösung hinzu¹⁾. Sollte hierauf ein gelblich gefärbter kristallinischer Niederschlag (Kaliumbitartrat, das gelb gefärbte Mutterlauge einschließt) auftreten, so beseitige man denselben durch Zugabe von Ammoniak, bis daß alles gelöst ist und die Lösung stark nach Ammoniak riecht. Zu der ammoniakalischen Lösung, welche kalt sein muß, gibt man endlich Natronlauge im Ueberschuß. Meist werden 40 ccm einer 20%igen Lauge genügen. Sollte nach einiger Zeit noch kein Niederschlag auftreten, so gebe man ruhig etwas mehr Lauge hinzu. Das Nickeldizyandiamidin scheidet sich natürlich um so schneller ab, je nickelreicher die untersuchten Stähle sind und je geringer das Volumen der Lösung ist. Nickelreiche Legierungen können meist schon nach kurzem Stehen filtriert werden, wenn die über dem Niederschlag befindliche Lösung vollständig klar geworden ist; nickelärmere Lösungen läßt man zweckmäßig etwas längere Zeit ruhig stehen, bevor man zur Filtration schreitet.

Die Brauchbarkeit der oben beschriebenen Methode ergibt sich aus den Analysen von sechs verschiedenen Nickelstahlarten der Firma Krupp. Der Gehalt der Stähle an Nickel war bei Krupp nach der Zyankaliummethode ermittelt worden.

¹⁾ Bei Gegenwart von sehr viel Mangan füge man etwas Hydrazinsulfatlösung hinzu, um die Oxydation in alkalischer Lösung zu verhindern.

Angewandte Substanz	Ni(C ₂ H ₅ N ₄ O) ₂	Nickel gefunden	Nickel nach Kruppschen Analysen
g	g	%	%
2,0235	0,1690	1,88	} 1,88
2,0878	0,1726	1,86	
1,2784	0,1710	3,01	} 2,96
1,3002	0,1699	2,94	
0,9936	0,2155	4,88	} 4,91
1,0190	0,2212	4,89	
0,5434	0,1312	5,43	} 5,45
0,6012	0,1443	5,40	
0,6612	0,2596	9,56	} 9,58
0,6302	0,2680	9,57	
0,5096	0,5938	26,22	} 26,25
0,6100	0,7103	26,20	

Sehr genaue Vorschriften über die Nickelbestimmung im Stahl hat auch Prettnner¹⁾ in der bereits oben erwähnten vergleichenden Arbeit wiedergegeben.

Maßanalytische Methode zur Bestimmung des Nickels in Spezialstählen nach Moore-Johnson.

1 g Nickelstahl-Bohrspäne werden in einem 150-ccm-Bechergläse in 20 ccm Salzsäure (1 : 1) gelöst; nach beendigter Einwirkung fügt man 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) hinzu und dampft in bedecktem Bechergläse bis auf etwa 15 ccm ein. Man nimmt das Glas von der Flamme weg und gibt ein Gemisch von 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 24 ccm Wasser hinzu. Die Gegenwart von Schwefelsäure macht die Endreaktion, d. h. die Auflösung des Jodsilbers in Zyankalium besonders scharf erkennbar.

Man gießt die Lösung in ein 600-ccm-Becherglas, worin sich 12 g (1) (siehe die untenstehenden Bemerkungen) gepulverte Zitronensäure befindet, und rührt um, bis das Pulver gelöst ist. Darauf fügt man Ammoniak (1 Teil konzentriertes und 1 Teil Wasser) bis zur schwachen aber deutlich alkalischen Reaktion hinzu (2). Die Lösung, die jetzt etwa 300 ccm betragen soll (3), wird in fließendem Wasser abgekühlt und mit 2 ccm einer 20 %igen Jodkaliumlösung versetzt. Alsdann fügt man aus der Bürette eine Silberlösung hinzu, bis eine deutliche weiße Trübung von Silberjodid gebildet ist, und

¹⁾ Prettnner, Chem.-Ztg. 33 (1909) 396 u. 411.

notiert das verbrauchte Volum. Schließlich titriert man mit der Zyankaliumlösung unter beständigem Umrühren, bis die Trübung eben verschwunden ist, und notiert das verbrauchte Volum Zyanidlösung.

Bemerkungen: (1) Die große Menge (12 g) Zitronensäure (auf 1 g Stahl) ist, wie Johnson gefunden hat, nötig, um hellgefärbte Lösungen zu erhalten, in denen die Endreaktion deutlich erkennbar ist. — (2) Beim Neutralisieren nimmt die saure Lösung der Reihenfolge nach einen gelben, gelbgrünen, grünen und zuletzt wieder gelben Ton an. Das Auftreten des gelben Tones zeigt an, daß die Lösung nahezu alkalisch ist. Bei zu großem Ueberschuß von Ammoniak fallen die Resultate zu niedrig aus. — (3) Das Volum soll nicht viel größer sein, weil sonst infolge langsamerer Lösung des Jodsilbers die Endreaktion unscharf wird. Läßt man die fertig titrierte Lösung einige Zeit offen an der Luft stehen, so überzieht sie sich mit Häutchen; dieser Erscheinung, die eine Folge der Verdunstung von Ammoniak ist, braucht keine Beachtung geschenkt zu werden.

Im Chromnickelstahl wird das Nickel genau in derselben Weise bestimmt wie im Nickelstahl, nur mit der Abänderung, daß man 24 g Zitronensäure (anstatt 12 g) zusetzt, um die zur deutlichen Erkennung der Endreaktion erforderliche Entfärbung der Lösung zu bewirken.

Johnsons Versuche zeigen, daß die Mooresche Methode in Lösungen, die Nickel, *Eisen*, *Chrom*, *Mangan*, *Molybdän* und *Wolfram* in beliebigen Verhältnissen enthalten, genaue Resultate für Nickel liefert.

Weitere Belege für die ausgedehnte Brauchbarkeit der Methode hat G. T. Dougherty¹⁾ veröffentlicht.

Die Nickeltitration nach Moore liefert, wie bereits erwähnt, bei kürzestem Zeitaufwand so genaue Resultate wie die elektrolytische Bestimmung. Sie ist in Deutschland lange Zeit übersehen worden, bis das Bedürfnis nach einer schnellen Nickelbestimmung, namentlich im Nickelstahl, die Aufmerksamkeit der industriellen Laboratorien auf das Verfahren lenkte, so daß heute wohl, ebenso wie lange vorher schon in England und in Amerika, die meisten Bestimmungen des Nickels neben Eisen nach dieser Methode ausgeführt werden. Sehr genaue Resultate erhält man auch bei der Analyse der Spezialstähle, die *Mangan*, *Chrom*, *Wolfram*, *Molybdän*, *Vanadin* enthalten, wenn man nur die Metalle durch genügenden Zusatz von Zitronensäure in Verbindungen überführt, die komplexer sind als ihre Verbindungen mit Zyan, und die Metalle somit unfähig macht, Zyankalium zu ver-

¹⁾ G. T. Dougherty, Chem. News 95 (1907) 261.

brauchen. Nur *Kupfer* ist schädlich, weil es stark komplexe Zyanverbindungen bildet, also Zyankalium verbraucht, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen. Der Kupfergehalt im Stahl beträgt aber selten mehr als 0,02 %; soll er berücksichtigt werden, so muß das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt werden.

Analyse von Neusilber.

Da bei der Anwendung des Dizyandiamidins das *Kupfer* als solches nicht in Lösung gehalten werden kann (Kupfer fällt als Kupferdizyandiamidin $\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}]_2$), so wird nach Auflösung der abgewogenen Menge der Legierung in HNO_3 das Kupfer von den übrigen Metallen Nickel und Zink in schwach salpetersaurer Lösung elektrolytisch getrennt. Zur Nickel-*Zink*-Trennung wird dann die abgegossene Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht, mit der notwendigen Menge des Nickelreagens versetzt, durch Zusatz von NH_4Cl das Zink als Komplexsalz in Lösung gehalten und durch KOH (um ein nicht zu großes Volumen zu erhalten, ist es praktisch, konzentrierte Lauge, etwa 20—30%ige, anzuwenden) das Nickel schließlich als $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2$ gefällt. Zur Bestimmung des Zinks wird das Filtrat mit Schwefelammonium behandelt, das ZnS in Säure gelöst und in der Siedehitze das Zink als Karbonat gefällt und als ZnO gewogen. Hat man zahlreiche Bestimmungen auszuführen, so wird man zweckmäßig das Zink im Filtrat maßanalytisch mit Ferrozyankalium bestimmen.

Ausführliche Angaben über die Neusilberanalyse hat ferner noch Korte¹⁾ gemacht.

Selbstverständlich führt auch die Dimethylglyoximmethode hier ohne weiteres schnell und sicher zum Ziel.

Analyse von Walznickel²⁾.

Eine abgewogene Menge eines Walznickels wird in Königswasser gelöst, der Säureüberschuß durch Abdampfen entfernt und der Rückstand bei etwa 120° getrocknet. Hierauf wird mit etwas Salzsäure aufgenommen und die Kieselsäure abfiltriert. Im Filtrat wird das *Kupfer* mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und als Oxyd gewogen. Nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs und Oxydieren mit Salpetersäure wurde unter Zusatz von etwa 1,5 g Chlornatrium bis nahe zur Trockene

¹⁾ Korte, Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910) 2354.

²⁾ Großmann u. Heilborn, Chem.-Ztg. 33 (1909) 851.

eingedampft. Hierdurch erhält man eine schwachsaure Lösung, aus welcher bei Verdünnung auf etwa 400 ccm in der Siedehitze das vorhandene *Eisen* mit festem Natriumazetat vollständig zur Ausfällung gebracht werden kann. Der erhaltene Niederschlag von basischem Azetat wurde, wie üblich, in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Die Wägung des Eisens geschah in Form des Oxyds. Das vom Eisenazetat befreite nickelhaltige Filtrat wurde nach entsprechender Konzentrierung in einen Meßkolben von 300 ccm gebracht. Von dieser Flüssigkeit wurden je 25 ccm abpipettiert und zur Trennung des Nickels von Kobalt etwa 1—2 g Rohrzucker zugesetzt, sowie im übrigen nach der bereits oben beschriebenen Methode verfahren. Der Nickelniederschlag konnte hier schon nach einer Viertelstunde abfiltriert und das Kobalt in der Hitze mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und als Kobaltsulfat bestimmt werden.

Noch besser aber arbeitet man derart, daß man Kobalt und Nickel zusammen mit Zyankalium titriert und Nickel in einem besonderen Anteil als Nickeldizyandiamidin abscheidet und nach erfolgter Auflösung in Säure für sich mit Zyankalium titriert.

Analyse von Garnierit¹⁾.

Eine abgewogene Menge des Erzes wird in Königswasser gelöst, die *Kieselsäure* durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl und Trocknen bei ca. 120° unlöslich gemacht, mit HCl aufgenommen, verdünnt und SiO₂ abfiltriert. Das salzsaure Filtrat wird in einem Meßkolben auf 250 ccm aufgefüllt und zur Analyse zweimal je 100 ccm entnommen. Die 100 ccm werden nun mit NH₃ vorsichtig neutralisiert und eben ammoniakalisch gemacht (ein etwaiger partieller Ausfall von Eisen schadet nichts), erwärmt und in der Hitze H₂S eingeleitet, der Niederschlag, der *Eisen*, *Aluminium*, *Mangan*, Kobalt, Nickel enthält, wird abfiltriert und im Filtrat das *Magnesium* als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Mg₃P₂O₇ gewogen.

Der schwarze Niederschlag wird in Königswasser gelöst und mittels Natriumazetat dann aus der zur Trockene eingedampften und mit NaCl versetzten, mit heißem Wasser aufgenommenen Lösung das Fe + Al abgeschieden. Das Fe + Al wird in Chlorwasserstoff nochmals gelöst und mit NH₃ als Hydroxyd gefällt und als Fe₂O₃ + Al₂O₃ bestimmt. Im Eisenazetatfiltrat wird nun das Nickel nach der bekannten Methode als Ni(C₂H₅N₄O)₂ bestimmt, das Kobalt und Mangan durch

¹⁾ Großmann u. Heilborn, Chem.-Ztg. 33 (1909) 852.

Zusatz von Rohrzucker, Zitronensäure und Hydrazinsulfat (zur Verhütung der Oxydation des Mangans) in Lösung gehalten. In dem heißen Filtrate wurden nun Kobalt und Mangan durch H_2S als Sulfide gefällt, in Sulfate übergeführt und $MnSO_4 + CoSO_4$ gewogen. Um das Kobalt zu bestimmen, wurde das $MnSO_4 + CoSO_4$ in verdünntem Chlorwasserstoff aufgelöst und dann das Kobalt nach der von Knorre angegebenen Weise gefällt und als Co_3O_4 gewogen.

Untersuchung einer Nickelspeise nach Nissenson¹⁾.

Man erhitzt 5 g der feingepulverten Speise mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure, bis der Rückstand weiß erscheint. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, aufgeköcht, abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es fallen rasch *Arsen* und *Kupfer* aus; man filtriert, verjagt im Filtrat den Schwefelwasserstoff, oxydiert mit Wasserstoffperoxyd, versetzt mit 150 ccm Ammoniak und 10 g Ammonsulfat, kocht auf und füllt auf 500 ccm auf. 100 ccm hiervon (= 1 g Substanz) werden in üblicher Weise elektrolysiert, im Niederschlag Nickel und Kobalt eventuell getrennt. Dem Schwefelwasserstoffniederschlag kann durch Schwefelnatrium Arsen leicht entzogen und das Kupfer nach dem Lösen in Salpetersäure elektrolytisch bestimmt werden.

Blei findet sich im Filtrerrückstand. *Antimon* mit *Arsen* und *Kupfer* zusammen im Schwefelwasserstoffniederschlag.

Untersuchung von Smalte nach Pufahl²⁾.

1 g des feinen Pulvers wird in der Platinschale mit 5 ccm 50%iger Schwefelsäure verrührt, etwa 20 ccm Flußsäure zugesetzt, 1 Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgedampft und bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen über dem Finkenerturme erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, etwa abgechiedenes *Bleisulfat* abfiltriert und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei *Arsen*, *Kupfer*, *Wismut* ausfallen können. Nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs wird das *Eisen* im Filtrate durch Salpetersäure oxydiert und späterhin als basisches Azetat zusammen mit der *Tonerde* abgechieden, aus dem Filtrate hiervon

¹⁾ Nissenson, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1903) 761.

²⁾ Pufahl. Vgl. Lunge u. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, II, 6. Aufl. 1910, S. 758.

Kobalt (Nickel und Mangan) durch Natronlauge und Bromwasser gefällt, die Oxyde ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure gelöst, nach dem Abdampfen usw. Kobalt und Nickel elektrolytisch gefällt, die Flocken von MnO_2 -Hydrat auf einem Filter gesammelt, getrocknet, das Filter verascht und das stark geglühte Mn_3O_4 gewogen. Kobalt und Nickel werden vom Konus gelöst und getrennt.

Analyse von Kobaltstahl.

Nachdem vor kurzer Zeit auch das Kobalt zur Herstellung von Spezialstählen Verwendung gefunden hat und vor allem vom Stahlwerk Becher A.-G. in Willich bei Krefeld Schnelldrehstähle in den Handel gebracht worden sind, die nach Angaben von Schlesinger¹⁾ sich durch vorzügliche Leistungsfähigkeit auszeichnen, hat auch die Analyse von Kobaltstählen ein bedeutendes technisches Interesse gewonnen. Die erste mechanische Prüfung eines derartigen Schnelldrehstahles betraf einen Stahl, der nach Analyse des Königlichen Materialprüfungsamtes in Groß-Lichterfelde folgende Zusammensetzung besaß:

Gesamt- kohlenstoff	Silizium	Mangan	Phosphor	Schwefel	Kupfer	Nickel	Kobalt	Chrom	Wolfram	Vanadium	Molybdän
0,76	0,28	0,10	0,0010	0,032	0,06	Spuren	5,03	4,38	16,40	0,62	0,3

Angaben über die Art der Analyse sind in der Arbeit nicht aufgeführt. In der dieser Mitteilung folgenden scharfen Diskussion zwischen Schlesinger und der Poldihütte, Tiegelgußstahlfabrik in Wien²⁾, ist das wichtige analytische Problem niemals erwähnt. Hingegen hat Heinrich König³⁾ gefunden, daß die Kobaltstähle stets Nickel enthalten (während der Kobaltstahl Schlesingers nur Spuren enthielt), und daß daher die Analyse eines derartigen Stahls auf eine Kobalt-Nickeltrennung bei Gegenwart von großen Mengen Eisen hinausläuft.

König schlug für die Analyse eines Kobaltstahls folgenden Weg ein. Er elektrolysierte aus einer Lösung der Doppellammonium-

¹⁾ Schlesinger, Stahl u. Eisen (1913) Nr. 23.

²⁾ Stahl u. Eisen (1913) Nr. 29, 32, 33 u. 34.

³⁾ Heinrich König, Chem.-Ztg. 37 (1913) 1106.

oxalate von Eisen, Nickel und Kobalt die drei Elemente heraus und bestimmte *Eisen* und *Nickel* für sich, so daß er Kobalt aus der Differenz erhielt. Seine Arbeit wäre nun die folgende: 1 g. Stahlspäne wurden durch Königswasser gelöst, das in diesen Stählen vorhandene Wolfram als Wolframsäure abgeschieden, die Chloride durch Eindampfen mit H_2SO_4 in Sulfate verwandelt und bei Gegenwart von überschüssiger Ammonoxalatlösung elektrolysiert. Nun ist aber bekannt, daß dieses Verfahren zwar ein kohlenstoffreies Eisen, aber kein kohlenstoffreies Nickel und Kobalt liefern kann. Daher wird dieses Verfahren die Summe Eisen + Nickel + Kobalt stets etwas zu hoch finden. Bei dem Vorwiegen des Eisens in einem derartigen Stahl (vgl. auch die unten stehenden Analysen) wird aber dieser Fehler wohl nicht allein sehr in Gewicht fallen, der aber bei kobaltreichen Stählen niemals vernachlässigt werden dürfte. Den metallisch glänzenden Ueberzug der Kathode löst König dann weiter in heißer verdünnter Schwefelsäure und titriert mit Permanganat das Eisen unter Zusatz von Nickelsulfatlösung, um die rote Farbe der Kobaltlösung zu verdecken. Man setzt so viel einer chemisch reinen Nickelsulfatlösung zu, bis die Flüssigkeit einen Stich ins Grüne bekommt und kann dann leicht den Endpunkt der Permanganattitration erkennen. Als aber König aus der Lösung von Kobalt, Nickel und Eisen das Nickel nach Brunck in schwach ammoniakalischer Lösung abscheiden wollte, erhielt er unrichtige Werte, da ein rotbrauner Kobalt und Nickel enthaltender Niederschlag ausfiel. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, entfernte König zuerst das Eisen nach der Rother'schen Schüttelmethode mit salzsaurem Aether und trennte Kobalt und Nickel in dem eisenfreien Filtrat nach der alten Liebig'schen Zyankaliummethode. Das mit Brom und Kalilauge aus zyankalischer Lösung abgeschiedene schwarze Nickelhydroxyd löste er dann in Salzsäure und fällte schließlich das Nickel mit Dimethylglyoxim. Er hatte dann die folgenden bekannten Werte I Eisen + Nickel + Kobalt, II Eisen und III Nickel, woraus sich der Gehalt an Kobalt durch Differenz ergab¹⁾.

Die von König untersuchten Stähle besaßen nach privater Mitteilung die auf S. 124 angeführte Zusammensetzung.

Das Verhältnis von Kobalt zu Nickel ist in den von König untersuchten Stählen wie 1:10, 1:12 und 1:15, d. h. es liegt der-

¹⁾ Nach privaten Mitteilungen bietet aber die Brunck'sche Methode nach Entfernung des Eisens dann keine Schwierigkeiten mehr.

	Eisen	Kohlenstoff	Mangan	Silizium	Phosphor	Schwefel	Chrom	Wolfram	Molybdän	Vanadium	Kobalt	Nickel
1.	73,50	0,71	0,17	0,14	0,004	0,012	4,56	15,77	0,73	0,51	3,70	0,30
2.	73,40	0,63	0,16	0,12	0,005	Spur	4,34	15,12	0,99	0,46	3,94	0,31
3.	74,20	0,72	0,31	0,24	0,005	0,017	4,77	15,57	0,73	0,37	2,97	0,31

artig, daß nur scharfe quantitative Scheidungsverfahren überhaupt in Frage kommen.

Der Weg Königs ist immerhin ziemlich umständlich, da er die in den Stahlwerken allerdings häufig ausgeführte Aethermethode von Rothe mit dem alten Verfahren von Liebig kombiniert. Es gelingt aber auch ohne weiteres, die Methode von Brunck anzuwenden, wenn man nicht in ammoniakalischer, sondern in schwach essigsaurer Lösung arbeitet.

Merkwürdigerweise stört die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen und Kobalt die Ausfällung des Nickels in ammoniakalischer Lösung, während die Trennung des Nickels von den einzelnen Elementen sowohl in schwach saurer wie in ammoniakalischer Lösung ausführbar ist. Bei der Analyse des Kobaltstahles muß nach freundlicher Privatmitteilung von Brunck die Fällung in schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumazetat nach vorausgegangener Reduktion des Ferrisalzes im Ferrosalz erfolgen.

Auch nach der Methode von Großmann und Schück läßt sich bei Gegenwart von Kobalt und Eisen das Nickel direkt abscheiden. Hier ist eine Reduktion des dreiwertigen Eisens nicht notwendig, so daß im ganzen wie bei der Analyse des Nickelstahls zu verfahren ist und bei Anwesenheit von genügend Alkalitartrat (bezw. noch etwas Rohrzucker) die alkalische Fällung des Nickels als Dizyandiamidinverbindung ohne weiteres erfolgen kann. Auf die Bedeutung dieser Methode hat auch kürzlich N. Welwart¹⁾ hingewiesen.

Kobalt- und Nickelbestimmung in Erzen auf trockenem Wege. (Betriebsprobe.)

In vielen Fällen benutzt man, vor allem in der Hüttentechnik, auch heute noch die älteren Probiervethoden. Da man mit Hilfe

¹⁾ N. Welwart, Chem.-Ztg. 37 (1913) 1225; vgl. auch Karl Krug, Untersuchung von Erzen und Hüttenprodukten, S. 139.

dieser Methoden, die den meisten Chemikern allerdings leider weniger geläufig sind, sehr gut in nicht zu langer Zeit selbst bei der Analyse komplizierter Materialien zum Ziele gelangt, so sei hier zum Schluß noch die gerade für Betriebszwecke ausgezeichnete und bei geschickter Ausführung auch sehr genaue Probe auf trockenem Wege (Plattnersche Probe, 1849), beschrieben, und zwar nach Angaben von C. Schiffner, in seiner trefflichen „Einführung in die Probierkunde“¹⁾.

Die Plattnersche Probe besteht darin, daß man sich zunächst eine Verbindung von FeNiCo mit Arsen (Speise) herstellt, das Eisen verschlackt und dann die eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung bildenden Arsenide des NiCo wiegt. Sodann wird das Kobalt verschlackt, die Nickel-Arsen-Verbindung gewogen, und das Kobalt aus der Differenz berechnet. Ist auch noch Kupfer vorhanden, so bleibt dies bis zuletzt unverschlackt. Man wiegt dann zuerst das NiCoCu-Arsenid, dann, nach Entfernung des Kobalts, das NiCu-Arsenid, und verschlackt zuletzt das Nickel, um das Kupfer zu bestimmen. Indes wird die ganze Probe auf Nickel und Kobalt dann ungenauer; ist mehr Kupfer als Nickel vorhanden, so ist die Probe überhaupt nicht mehr mit genügender Genauigkeit auszuführen. Besser geeignet ist die Probe daher für kupferfreie Substanzen, für welche sie zunächst beschrieben werden soll.

Die Herstellung der Arsenverbindungen (das Arsenizieren) des FeNiCo kann direkt geschehen bei Erzen und Produkten, welche weder Sulfidschwefel noch Sulfate der Erden (Kalzium, Barium usw.) enthalten. Ein Schwefelgehalt der Arsenverbindung ist nämlich sehr schädlich; er bewirkt bei der späteren Behandlung der Arsenide mit Borax ein Sprühen und dadurch Verluste. Vorteilhaft für ein direktes Arsenizieren ist es auch, wenn neben FeNiCo keine anderen Metalle, wie Blei, Wismut, Silber, Zinn, Antimon usw., vorhanden sind. Bei Gegenwart von Schwefel, Sulfaten oder viel fremden, metallischen Verunreinigungen machen sich folgende Vorarbeiten erforderlich:

a) Schwefelmetalle, z. B. Kiese oder Steine, sind zunächst totzurösten, und zwar werden sie auf einem Scherben einmal für sich

¹⁾ Plattner-Schiffner, Einführung in die Probierkunde, Halle a. S., W. Knapp, 1912, S. 2 ff. — Vgl. auch Nissenson u. Pohl, „Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker“ (Bd. II der Laboratoriumsbücher für die chemischen und verwandten Industrien, 1907, Halle a. S., W. Knapp, S. 55—57), woselbst auch einige weitere Angaben über die Analyse von Nickel und Kobalterzen, Nickelspeise und Nickelstein, Handelsnickel und Nickellegierungen auf nassem Wege angegeben sind.

in der Muffel erhitzt, und dann wiederholt unter Einmengen von Kohle, und schließlich von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ behufs vollständiger Entfernung des Schwefels.

b) Substanzen, welche Gips oder Schwerspat enthalten, müssen zunächst auf einen Rohstein in der Tute verschmolzen werden. Dieser Rohstein muß dann, wie unter a, totgeröstet werden.

c) Substanzen, die mit viel anderen Metallen verunreinigt sind, wie unreine Bleispeisen, werden am besten zunächst auf nassem Wege vorbereitet, d. h. entweder mit Königswasser behandelt oder mit Soda und Schwefel aufgeschlossen, die Sulfide gelöst, aus der Lösung Kupfer, Silber, Gold, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Blei mittels H_2S ausgefällt, der überschüssige H_2S durch Kochen verjagt, und nach Oxydieren der Lösung Eisen, Nickel, Kobalt, Zink durch NaOH als Hydroxyde ausgefällt, welche nun erst der Behandlung auf trockenem Wege unterworfen werden.

Diese Arbeiten des trockenem Weges gliedern sich in:

1. Arsenizieren,
2. Reduzierend-solvierendes Schmelzen,
3. Verschlackung des Eisens,
4. Desarsenizieren (Herstellung einer konstanten Arsenverbindung von NiCo),
5. Verschlackung des Kobalts.

1. Zum Arsenizieren

kommen entweder die genügend reinen, rohen, oxydischen Substanzen, wie Garnierit direkt, oder die vorher totgerösteten Steine, oder die Hydroxydniederschläge, oder endlich Legierungen.

Das Probegut wird mit dem $1-1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht metallischen Arsens (Fliegenstein) zusammengerieben, oder auch nur innig gemengt und in einer bedeckten Tute 6—15 Minuten in der geschlossenen Muffel, in welche man Holzkohle einlegt, auf Hellrotglut erhitzt, bis beim Abnehmen des Deckels sich keine Arsenflammen oder Arsendämpfe mehr zeigen. Bei kobaltreichen (d. h. schwer schmelzbaren) und bei eisenarmen Nickelerzen setzt man 10—20 % Eisenfeile zu; bei den nach c) (siehe oben) erhaltenen Hydroxydniederschlägen arseniziert man z. B. mit folgender Beschickung:

1,0 g Niederschlag,
1,8 „ Arsen,
0,5 „ Eisen.

Legierungen wendet man in möglichst feiner Verteilung an und wiederholt die Operation mit der beim ersten Male erhaltenen und nochmals zerkleinerten Masse.

Hat man eine reine Nickel-Kobalt-Eisen-Speise, welche schon genügend Arsen enthält, so kann natürlich diese Operation unterbleiben.

2. Reduzierend-solvierendes Schmelzen.

Die in der Tute befindlichen Arsenide werden behufs Verschlackung der Erden und fremden Metalloxyde sowie behufs Verflüchtigung von Zink und Antimon usw. mit Fluß- und Reduktionsmitteln geschmolzen, und zwar auf 2,5—5 g Arsenid etwa mit folgender Beschickung, die gleich in die zum Arsenizieren verwendete Tute eingefüllt wird:

- 10—15 g Fluß (3 Pottasche, 1 Mehl),
- 1— 2 „ Borax (oder mehr, wenn kein Glas),
- 2— 4 „ Glaspulver,
- starke Kochsalzdecke,
- Holzkohlenwürfel.

Man erhitzt erst langsam, dann nach dem Abflammen 15—25 Minuten sehr stark bis zur Hellrotglut in der geschlossenen Muffel unter Einlegen von Holzkohle. Man erhält einen geschmolzenen, sehr spröden Regulus; die Schlacke muß gut geflossen und schwarz oder grün, nicht aber blau gefärbt sein.

Bei eisenarmen Substanzen kann man Eisen auch erst hier, statt schon beim Arsenizieren zusetzen. Dies empfiehlt sich bei einem Gehalt der Substanz an Blei und Wismut. Man setzt dann ein Stück Eisendraht von 0,25—1,25 g zu. Blei und Wismut scheiden sich in diesem Falle metallisch am Eisen aus und können vom spröden Speisekorn durch Abschneiden getrennt werden. Ueberwiegt Wismut über Blei, so setzt man beim Schmelzen auch noch 0,5 g Kornblei zu, um ein geschmeidiges Metall zu erhalten. Wismut allein, oder mit wenig Blei gemengt, ist zu spröde und läßt sich schlecht vom Speisekorn trennen.

Statt das Arsenizieren und Schmelzen in zwei getrennten Operationen vorzunehmen, kann man in vielen Fällen auch beide vereinigen, d. h. man mengt das rohe Probiergut mit der Schmelzbeschickung, der man aber die nötige Menge metallischen Arsens zufügt und erhitzt erst vorsichtig, später zu vollem Fluß.

Sehr in acht nehmen muß man sich beim Ausschlacken des Regulus, der oft so spröde ist, daß er beim leisesten Hammerschlag zerspringt; hierbei treten dann leicht mechanische Verluste ein.

3. Die Verschlackung des Eisens

geschieht mittels Borax auf einem Garscherben. Man füllt behufs Erzielung möglichst hoher Temperatur die Muffel mit Holzkohlen bis auf einen schmalen Gang in der Mitte, in welchem man weit hinten einen bis zwei Garscherben so hoch wie möglich erhitzt. Auf dem Garscherben schmilzt man 1,5—2 g Borax ein. Darauf bringt man den Speisekönig, der möglichst rasch einschmelzen soll. Nachdem dies geschehen, öffnet man die Muffel teilweise und zieht die Garscherben etwas nach der Mündung der Muffel behufs Herbeiführung der Oxydation. Es entweicht zunächst ein Arsenüberschuß, und das Eisen oxydiert sich unter Bildung einer dunkelgrünen bis schwarzen Schlacke. Solange nur Eisen sich verschlackt, treten auf dem treibenden Korn Schuppen von basischem Eisenarseniat auf, welche nach dem Rande zum Borax wandern (sog. Schuppen des Königs). Ist das Eisen ziemlich entfernt, so zeigen sich am Rande blanke Stellen, zuletzt wird der ganze König blank, wodurch das Ende der Operation angezeigt wird. Indes wird bei

zu hoher Temperatur der König bereits blank, noch ehe alles Eisen verschlackt ist; bei zu niedriger fehlt das Treiben der Schuppen und es verschlackt sich leicht auch Kobalt.

Der Scherben wird herausgenommen, mit seiner Unterfläche auf die Oberfläche von kaltem Wasser gehalten, nach Verschwinden der sichtbaren Glut untergetaucht, und das Korn, welches blank sein soll, herausgelöst. Die Schlacke soll schwarz oder grün aussehen, mit einem Hauch von Blau vom eben verschlackten Kobalt am Rande. Dessen Menge ist dabei so gering, daß ein merklicher Verlust nicht eintritt. Das Auftreten einer schwach blauen Stelle ist das beste Zeichen für vollständige Entfernung des Eisens. Eine kräftige Blaufärbung der Schlacke aber bedeutet natürlich einen Kobaltverlust.

4. Das Desarsenizieren

ist nötig, da das nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Speisekorn keine konstante stöchiometrische Zusammensetzung besitzt, sondern einen wechselnden Arsenüberschuß aufweist. Dieser kann durch Hitze verflüchtigt werden. Man packt daher das Korn unter Holzkohlenstaub in einen Tontiegel oder in einen Scherben, oder man verwendet gleich einen ausgebohrten Kohlentiegel, in dessen Höhlung man das Korn und dann Kohlenpulver bringt und erhitzt ihn 15 bis 25 Minuten in Hellrotglut, wägt und wiederholt das Glühen nochmals bis zu konstantem Gewicht; dieses wird notiert.

Die Verbindung ist dann $x\text{Co}_2\text{As} + y\text{Ni}_2\text{As}$, und zwar enthalten beide Verbindungen annähernd gleiche Mengen Metall, nämlich 61,1 % Nickel bzw. Kobalt. Es folgt nun

5. Die Verschlackung des Kobalts,

die ähnlich ausgeführt wird wie die Verschlackung des Eisens, aber bei noch höherer Temperatur. Man wendet 1—1,5 g Borax an. Es geht zunächst As_2O_3 fort, und das sich bildende basisch arsensaure Kobalt verschlackt sich bei blank bleibendem König unter Blaufärbung der Schlacke. Die Operation ist beendet, wenn sich auf dem sonst blank bleibenden König Schüppchen (die nach dem Erkalten apfelgrün aussehen) von basisch arsensaurem Nickel zeigen. Der Scherben wird dann herausgenommen und abgekühlt wie oben. Eine grüne Färbung unter dem Korn zeigt Nickelverschlackung an, die aber auch bei deutlicher Färbung noch nicht schädlich hoch ist. Bei viel Kobalt muß der Prozeß unterbrochen und mit einer neuen Menge Borax beendet werden.

Das Korn ist reines Ni_2As mit 61,1 % Nickel; es wird gewogen. Die Differenz seines Gewichtes gegen die vorher gewogene Summe ergibt Co_2As .

Beispiel: Eingewogen 1 g Erz.

Gewicht $\text{Co}_2\text{As} + \text{Ni}_2\text{As} = 250 \text{ mg}$

$$\begin{array}{r} \text{Ni}_2\text{As} = 215 \text{ mg} = 131,3 \text{ mg Nickel} = 13,13 \%, \\ \text{Co}_2\text{As} = 35 \text{ mg} = 21,4 \text{ mg Kobalt} = 2,14 \%. \end{array}$$

Kupferhaltige Substanzen

lassen sich nur dann in dieser Weise probieren, wenn der Kupfergehalt nicht hoch ist, keinesfalls aber den Nickelgehalt übersteigt. (In letzterem Falle führt nur eine Trennung auf nassem Wege zum Ziele.)

„Zur Untersuchung der gehärteten Fette wurden jedesmal 200 g Fett in einer Quarzschale verascht, die Asche mit Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, vom ausgeschiedenen Niederschlag (Fe, Al, Ca) abfiltriert und eingedampft. Fügt man zum Verdampfungsrückstand 1 cm³ Tschugaeffsches Reagens (Alkohollösung von Dimethylglyoxim) und nötigenfalls Ammoniak, so zeigt eine eintretende Rosafärbung Nickel an. Zur quantitativen Bestimmung löst man den ganzen Rückstand in 100 cm³ Wasser und vergleicht die Färbung mit einer Lösung von Nickelchlorid von bekanntem Gehalt, der ebenfalls 1 cm³ des Tschugaeffschen Reagens auf 100 cm³ zugesetzt sind. Zur Erzielung eines konstanten Farbtones muß man die Lösung wie die Vergleichslösung erst längere Zeit, etwa über Nacht, stehen lassen. Es wurden gefunden in gehärtetem Baumwollsaatöl 0,02—0,20 mg Nickel im Kilogramm, in gehärtetem Palmkernöl 0,02—0,15 mg.“

Bedeutend größer ist jedoch der Nickelgehalt, der beim Kochen von Eßwaren in Nickelgeschirren aufgenommen wird. Nach dem Veraschen der Nahrungsmittel in einer Quarzschale, Aufnehmen der Asche mit Salzsäure und Fällung mit Dimethylglyoxim ergab sich z. B. bei Apfelkompott, das $\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden lang in nickelhaltigen Kochgeschirren gekocht worden war, ein Nickelgehalt von 18,9 bis 127,4 mg im Kilogramm. Eine gesundheitliche Benachteiligung ist jedoch bisher niemals bemerkbar gewesen.

Da nun die Fette nur als Zusätze zu anderen Speisen dienen, so sind die beim Genuß solcher Fette aufgenommenen Nickelmengen noch viel geringer, und auch nach jahrelangem Gebrauch sind Schädigungen nicht aufgefallen. Auch in technischen Fetten finden sich im Vergleich zu den Speisen nur geringe Nickelmengen, z. B. im gehärteten Tran pro Kilogramm 1,2—3,2 mg, im gekochten Baumwollsaatöl 0,85 mg.



Schlußwort.

Aus der großen Zahl von Trennungs- und Bestimmungsmethoden der beiden Elemente Nickel und Kobalt ergeben sich demnach nach dem heutigen Stande der analytischen Chemie einige wenige Verfahren, die als besonders empfehlenswert nochmals hervorgehoben seien.

Für die genaue gravimetrische Bestimmung des Nickels kommen in erster Linie das Dimethylglyoxim- und Dizyandiamidinsalz in Frage. Beide Niederschläge fallen bei gewöhnlicher Temperatur in schön kristallisierter Form aus, sind gut filtrierbar, von konstanter Zusammensetzung und besitzen einen sehr günstigen Umrechnungsfaktor. Beide Niederschläge können ohne Bedenken auf 140° erhitzt werden. Da die übrigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe ähnliche schwerlösliche Verbindungen nicht bilden, so gelingt es mit Hilfe der organischen Reagentien Nickel ohne weiteres nach Entfernung der durch Schwefelwasserstoff in mineral-saurer Lösung fällbaren Elemente abzuscheiden.

Zur Bestimmung sehr geringer Mengen von Nickel eignet sich vor allem das Dimethylglyoximsalz, während zur Abscheidung sehr geringer Mengen von Kobalt neben viel Nickel ebenfalls ein organisches Fällungsmittel, das schon länger bekannte Nitroso- β -naphthol, zu empfehlen ist.

In vielen Fällen der Praxis aber, wo man vor allem die Menge *Nickel + Kobalt* zu wissen wünscht, die in einem Rohmetall, einer Legierung, einem Erz oder einem Hüttenprodukt enthalten ist, benutzt man besonders vorteilhaft die Elektrolyse, welche vor allem in stark ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak stets einwandfreie Resultate liefert.

Für die Analyse von Nickel-Eisenlegierungen, insbesondere von Nickelstählen, die vielfach auch noch andere Metalle wie *Chrom*, *Mangan* usw. enthalten, ist besonders das vorzügliche maßanalytische Bestimmungsverfahren von Moore hervorzuheben, das die Praxis viel früher als die Wissenschaft in ihrer großen Bedeutung erkannt hat. Auch bei diesem Verfahren wird etwa vorhandenes Kobalt als Nickel mitbestimmt, was aber in der Praxis meist kaum ins Gewicht fällt.

Das Problem der Trennung der beiden Elemente Nickel und Kobalt bietet heute jedenfalls dem Analytiker keine Schwierigkeiten mehr.

Wird die Bestimmung beider Elemente erforderlich, so kombiniert man am besten die Methode der elektrolytischen Abscheidung beider Elemente mit einer Einzelbestimmung des Nickels oder des Kobalts. Doch ist dabei stets auf das Mengenverhältnis beider Elemente Rücksicht zu nehmen.

Sachregister.

Alkalische Erden siehe Trennungsmethoden.

Aluminium siehe Trennungsmethoden.

Ammoniumkobaltphosphat 58. 60. 61. 66.

Ammoniumnickelphosphat 25.

Antimon siehe Trennungsmethoden.

Arsen siehe Trennungsmethoden.

Asbolan 12.

Barium siehe Trennungsmethoden.

Bestimmungsmethoden des Kobalts

— — — in Erzen 121.

— — — in Smalte 121. 122.

— — — siehe elektroanalytische, gewichtsanalytische, kolorimetrische, maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Kobalts.

Bestimmungsmethoden des Nickels

— — — in Chromnickelstahl 118.

— — — in Erzen 122—126.

— — — in Garnierit 120. 121.

— — — in Neusilber 119.

— — — in Nickelspeise 121.

— — — in Nickelstahl 114—119.

— — — in organischen Produkten 129.

130.

— — — in Walznickel 119. 120.

— — — siehe elektroanalytische, gasvolumetrische, gewichtsanalytische, kolorimetrische, maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Nickels.

Blei siehe Trennungsmethoden.

Chloanthit 12.

Chrom siehe Trennungsmethoden.

Chromnickelstahl, Untersuchung 93. 118.

Cobalt 11.

Cobel 11.

Dimethylglyoxim, Konstitution 23.

Dizyandiamidin, Konstitution 23. 24.

Eisen siehe Trennungsmethoden.

Elektroanalytische Methoden zur Bestimmung des Kobalts 66.

— Bestimmung in ammoniakalischer Lösung 66. 67.

— — in Natriumpyrophosphatlösung 67.

— — in phosphorsaurer Lösung 67. 68.

— — in weinsaurer Alkalilösung 68. 69.

— Schnellmethoden 69. 70.

Elektroanalytische Methoden zur Bestimmung des Nickels 33—47.

— Bestimmung in ammoniakalischer Lösung 33. 39. 40.

— — in Borat- und Borsäurelösung 41. 42.

— — in oxalsaurer Lösung 42.

— — in phosphorsaurer Lösung 40. 41.

— — in salpetersaurer Lösung 42. 43.

— — in schwefelsaurer Lösung 42.

— — in Zyanidlösung 40.

— Schnellmethoden 43—47.

Erden, alkalische, siehe Trennungsmethoden.

Erze siehe Kobalterze, Nickelerze.

Ferrizyannickel 108.

Fette, gehärtete Nickelbestimmung 129. 130.

Fischersches Salz siehe Kaliumkobaltnitrit.

Fundorte des Kobalts und Nickels siehe Kobalt, Nickel.

Garnierit 12.

— Analyse 120. 121.

Gasvolumetrische Bestimmung des Nickels 53.

Gersdorfit 12.

Gewichtsanalytische Methoden zur Bestimmung des Kobalts 63—66.

— Bestimmung als Kaliumkobaltsilikat 65. 66.

— — als Kaliumkobaltsulfat 65.

- Gewichtsanalytische Bestimmung als Metall, siehe als Oxyd.
 — — als Oxalat 65.
 — — als Oxyd 64. 65.
 — — — Fällung als Kobalt- bzw. Kobaltohydroxyd 64. 65.
 — — — — — Kobaltoxalat 65.
 — — als Pyrophosphat 66.
 — — als Sulfat 65.
- Gewichtsanalytische Methoden zur Bestimmung des Nickels 26—38.
 — Bestimmung als Dimethylglyoximverbindung 35. 36. 37.
 — — als Dizyandiamidinverbindung 37. 38.
 — — als Metall siehe als Oxyd.
 — — als Oxalat 34.
 — — als Oxyd 27—33.
 — — — — Fällung als Nickelkarbonat 28.
 — — — — — Nickeli- bzw. Nickelohydroxyd 27. 28.
 — — — — — Nickeloxalat 34.
 — — — — — Nickelsulfür 33.
 — — als Pyrophosphat 34. 35.
 — — als Sulfat 33. 34.
 — — als Sulfid 33.
- Gewinnung des Kobalts siehe Kobalt.
 — des Nickels siehe Nickel.
 Glanzkobalt 12.
- K**admium siehe Trennungsmethoden.
 Kaliumkobaltinitrit 57. 59.
 Kaliumkobaltizyanid 48. 56. 57.
 Kaliumkobaltrhodanid 62.
 Kaliumkobaltsilikat 65. 66.
 Kaliumkobaltsulfat 65.
 Kaliumnickelzyanid 47—51.
 Kaliumnickelbleinitrit 24. 25.
 Kalzium siehe Trennungsmethoden.
 Kieselsäure siehe Trennungsmethoden.
 Kobalt 11.
 — Allgemeines 11. 12.
 — Atomgewicht 15. 16.
 — chemisches Verhalten 54.
 — Eigenschaften 54.
 — Fundorte 12. 13.
 — Geschichtliches 11. 12.
 — Gewinnung 14.
 — Produktion 14. 15.
 — qualitativer Nachweis 54—63.
 — — — siehe auch qualitativer Nachweis des Kobalts.
 — quantitative Bestimmungsmethoden 63—75.
 — — — siehe auch Bestimmungsmethoden des Kobalts.
 — physikalische Eigenschaften 54.
 — Trennungsmethoden von anderen Elementen siehe Trennungsmethoden des Kobalts.
- Kobalt, Verwendung 14.
 — Vorkommen 12. 13.
 Kobaltammoniumkarbonat 56.
 Kobaltammoniumphosphat 58. 60. 61. 66.
 Kobaltbestimmung auf trockenem Wege 124—129.
 — siehe Bestimmungsmethoden des Kobalts.
 Kobaltblüte 11.
 Kobalterze 11.
 — Vorkommen 12. 13.
 Kobalhydroxyd 63. 71.
 — Fällungsverhinderung 49.
 Kobaltammoniumverbindungen 55. 56.
 Kobalhydroxyd 55. 56. 73. 74.
 Kobaltkaliumzyanid 48. 56. 57.
 Kobaltinitroso- β -Naphthol 58.
 Kobaltioxyd 54.
 Kobaltkaliumnitrit 57. 59.
 — Ueberführung in Kaliumkobaltsilikat 65. 66.
 — — in Kaliumkobaltsulfat 65.
 Kobaltkaliumrhodanid 62.
 Kobaltkaliumsilikat 65. 66.
 Kobaltkaliumsulfat 65.
 Kobaltkies 12.
 Kobaltohydroxyd 55.
 Kobaltokaliumzyanid 56. 71.
 Kobaltokobaltioxyd 54.
 Kobaltokobaltizyanid 57.
 Kobaltomerkurisulfozyanat 59. 60.
 Kobaltoxyd 54.
 Kobaltoxalat 63.
 Kobaltoxyd 64. 65.
 Kobaltoxyd $3\text{CoO}_2 \cdot 2\text{CoO}$ 72.
 Kobaltoxyde 62. 63. 71. 72. 74.
 Kobaltoxydul 71.
 Kobaltzyanid 71.
 Kobaltpyrophosphat 66.
 Kobaltquecksilberrhodanat siehe Kobaltomerkurisulfozyanat.
 Kobaltrhodanid 62. 74.
 Kobaltsalze, Reaktionen wäßriger Lösungen 55—63.
 Kobaltsulfat 63.
 Kobaltsulfid 19. 51. 56.
 Kobaltstahl, Untersuchung 122—124.
 Kobaltzyanid 56.
 Kobelt 11.
 Kobold 11.
 Kobolt 11.
 Kolorimetrische Bestimmung des Kobalts 74. 75.
 — — des Kobalts und Nickels 75.
 — — des Nickels 52. 53.
 Kupfernickel 11.
- L**uteokobaltsalze 60.

- Magnesium** siehe Trennungsmethoden.
Mangan siehe Trennungsmethoden.
Maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Kobalts 70—74.
 — — — — des Nickels 47—52.
- Nahrungsmittel, Nickelbestimmung** 129. 130.
Neusilber, Analyse 87. 95. 119.
Nickel 11.
 — Allgemeines 11. 12.
 — Atomgewicht 15. 16.
 — chemisches Verhalten 18.
 — Eigenschaften 17.
 — Fundorte 12.
 — Geschichtliches 11. 12.
 — Gewinnung 12.
 — Produktion 13. 14.
 — qualitativer Nachweis 17—26.
 — — — siehe auch qualitativer Nachweis des Nickels.
 — quantitative Bestimmungsmethoden 26—53.
 — — — siehe auch Bestimmungsmethoden des Nickels.
 — physikalische Eigenschaften 17.
 — Trennungsmethoden von anderen Elementen siehe Trennungsmethoden des Nickels.
 — Verwendung 14.
 — Vorkommen.
- Nickelammoniumkomplex** 18.
Nickelammoniumphosphat 25.
Nickelbestimmung auf trockenem Wege 124—129.
 — siehe Bestimmungsmethoden des Nickels.
Nickelblüte 12.
Nickelchromstahl, Analyse 93. 118.
Nickeldimethylglyoxim 22. 23. 26. 35. 36. 37.
Nickeldizyandiamidin 23. 24. 37. 38.
Nickeldoppeloxalate 34.
Nickelerze 15.
 — Produktion 13. 14. 15.
 — Vorkommen 12. 13.
Nickelferrizyanid 108.
Nickelhaltiger Magnetkies 12.
Nickelhydroxyd 18. 22. 28.
Nickeloxyd 17.
Nickelkaliumcyanid 47—51.
Nickelkarbonat 18. 28.
 — basisches 18.
Nickelmolybdat 22.
Nickelhydroxyd 18. 27.
Nickelokaliumzyanid 22.
Nickelokokaltizyanid 57.
Nickeloxyd 17.
Nickeloxalat 25. 26. 28. 29. 34.
Nickeloxyd 27.
- Nickeloxyd** siehe auch Nickeli- und Nickeloxyd.
 — Ni_2O_7 52.
Nickeloxydulammoniak 63.
Nickelozyanid 22.
Nickelperoxyd 17.
Nickelperoxydhydrat 53.
Nickelphosphat 22.
Nickelpyrophosphat 34. 35.
Nickelsalze, Reaktionen wäßriger Lösungen 18—26.
Nickelsesquioxidhydrat 51.
Nickelspeise, Untersuchung 121.
Nickelstahl, Untersuchung 52. 53. 91. 114. 119.
Nickelsulfat 33. 34.
Nickelsulfid 19. 20. 21. 29. 30. 31. 32. 33.
Nickelsulfide 19. 20. 21. 51.
Nickelverbindungen, Eigenschaften 17.
 — siehe auch Nickelsalze.
Nikker 11.
- Organische Substanzen, Bestimmung des Nickels in** 129. 130.
- Pimelith** 12.
Plattnersche Probe zur Bestimmung von Kobalt und Nickel auf trockenem Wege 124—129.
Purpureokobaltchlorid 61.
- Qualitativer Nachweis des Kobalts** 54—63.
 — — unter Anwendung von Alkalihydroxyden 55.
 — — — — Alkalikarbonaten 56.
 — — — — Ammoniak 55. 56.
 — — — — Ammoniak und Permanganat 56.
 — — — — Ammoniumphosphat 58.
 — — — — Ammoniumrhodanat 57. 62.
 — — — — Kaliumnitrit 57.
 — — — — Kaliumrhodanat 57. 62.
 — — — — Kaliumsulfokarbonat 57.
 — — — — Nitroso- β -Naphthol 58.
 — — — — Schwefelammonium 56.
 — — — — Schwefelwasserstoff 56.
 — — — — Zyankalium 56. 57.
 — — auf elektrolytischem Wege 62.
 — — auf mikrochemischem Wege 59—61.
 — — auf spektroskopischem Wege (neben Nickel) 62. 63.
 — — auf trockenem Wege 54.
- Qualitativer Nachweis des Nickels** 17.
 — — unter Anwendung von Alkalihydroxyden 18.
 — — — — Alkalikarbonaten 18.
 — — — — Ammoniak 18.
 — — — — Ammoniummolybdat 22.
 — — — — Bromwasser 18.

- Qualitativer Nachweis unter Anwendung von Chlorwasser 18.
 — — — — — Dimethylglyoxim (Tschugaeffs Reaktion) 22. 23.
 — — — — — Dizyandiamidin (Großmanns Reaktion) 23. 24.
 — — — — — Kaliumnitrit 22.
 — — — — — Natriumhypochlorit 18.
 — — — — — Natriumphosphat 22.
 — — — — — Natriumthiokarbonat 21.
 — — — — — Schwefelammonium 19.
 — — — — — Schwefelwasserstoff 19.
 — — — — — Zyankalium 22.
- Qualitativer Nachweis auf mikrochemischem Wege 24. 25. 26.
 — — auf spektroskopischem Wege (neben Kobalt) 62. 63.
 — — auf trockenem Wege 17.
 — — durch Photographie des Funkenpektrums 24.
- Quantitative Bestimmungsmethoden des Kobalts siehe Bestimmungsmethoden des Kobalts.
 — — des Nickels siehe Bestimmungsmethoden des Nickels.
 Quecksilber siehe Trennungsmethoden.
- Rohnickel** 119. 120.
Rotnickelkies 11. 12.
- Schuchardit** 12.
 Silber siehe Trennungsmethoden.
 Silberkobaltizyanid 57.
Skutterit 12.
Smalte 11.
 — Untersuchung 121. 122.
Speiskobalt 12.
 Spektroskopischer Nachweis des Kobalts 62. 63.
 — — des Nickels 63.
 Spezialstähle, siehe Kobaltstahl, Nickelstahl.
- Trennungsmethoden, quantitative, des Kobalts von den anderen Elementen** 76—113.
 — — von den alkalischen Erden 108.
 — — vom Aluminium 79. 80. 81. 121.
 — — vom Antimon 76.
 — — vom Arsen 121.
 — — vom Barium 80. 108.
 — — vom Blei 76.
 — — vom Chrom 79. 80.
 — — vom Eisen 79—84. 87. 121. 123. 124.
 — — von den Erden, alkalischen 108.
 — — vom Kalzium siehe alkalische Erden.
 — — von der Kieselsäure 120.
 — — vom Kupfer 76—79. 121.
- Trennungsmethoden, quantitative, vom Mangan** 89. 90. 121. 122.
 — — von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe 79—97.
 — — von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe 76—79.
 — — vom Nickel siehe Trennungsmethoden des Nickels vom Kobalt.
 — — vom Silber 76.
 — — vom Silicium siehe Kieselsäure.
 — — vom Titan 79. 80. 81.
 — — vom Uran 79. 80.
 — — vom Wismut 121.
 — — vom Wolfram 123.
 — — vom Zink 84. 85. 86. 87. 88.
 — — vom Zinn 76.
 — — des Nickels von den anderen Elementen 76—113.
 — — von den alkalischen Erden 108.
 — — vom Aluminium 79. 80. 81. 91. 94. 95. 120.
 — — vom Antimon 76. 121.
 — — vom Arsen 76. 121.
 — — vom Barium 80. 108.
 — — vom Blei 76. 121.
 — — vom Chrom 79. 80. 93. 96. 118.
 — — vom Eisen 79—84. 87. 90. 91. 94. 114—119. 120.
 — — von den Erden, alkalischen 108.
 — — vom Kadmium 76.
 — — vom Kalzium siehe alkalische Erden.
 — — von der Kieselsäure 114. 120.
 — — vom Kobalt 97—113. 120. 122.
 — — — — nach Brunck 112.
 — — — — nach Clarke 108.
 — — — — nach Delvaux 98.
 — — — — nach Demarcay 108.
 — — — — nach Dirvell 105. 106.
 — — — — nach Donath 100. 101.
 — — — — nach Fischer, E. 106. 107. 108.
 — — — — nach Fleck 104.
 — — — — nach Fleischer 99. 100. 101.
 — — — — nach Gibbs 108. 109.
 — — — — nach Gibbs u. Rose 99.
 — — — — nach Großmann 112. 113.
 — — — — nach Gucci 101.
 — — — — nach Ilinsky u. G. v. Knorre 109. 110.
 — — — — nach Jorissen 97.
 — — — — nach Künzel 105.
 — — — — nach Liebig 102. 103.
 — — — — nach Liebig u. Rose 104.
 — — — — nach Liebig u. Wöhler 103.
 — — — — nach Mayrhofer 100.
 — — — — nach Popp 99.
 — — — — nach Rose, H. 101.

- Trennungsmethoden, quantitative, vom Kobalt nach Rosenheim u. Huld-schinsky 110. 111.
 — — — nach Sky 108.
 — — — nach Terreil 97. 98.
 — — — nach Vortmann (chemische) 98. 99.
 — — — nach Vortmann (elektrolytisch) 113.
 — — — siehe auch Kobaltstahl.
 — — vom Kupfer 76—79. 119. 121.
 — — vom Magnesium 120.
 — — vom Mangan 89. 90. 92. 95. 96. 116. 118. 120. 122.
 — — von den Metallen der Schwefel-ammoniumgruppe 79—97.
 — — von den Metallen der Schwefel-wasserstoffgruppe 76—79.
 — — vom Molybdän 118.
 — — vom Quecksilber 76.
- Trennungsmethoden, quantitative, vom Silber 76.
 — — vom Silizium siehe Kieselsäure.
 — — vom Titan 79. 80. 81.
 — — vom Uran 79. 80.
 — — vom Vanadium 118. 123.
 — — vom Wismut 76.
 — — vom Wolfram 118. 123.
 — — vom Zink 84. 85. 86. 87. 88. 92. 95. 119.
 — — vom Zinn 76.
- Unterscheidung des Kobalts vom Nickel 22. 55. 56. 57. 58. 61. 62. 63.
 Uran siehe Trennungsmethoden.
- Walznickel, Untersuchung 119. 120.
- Zink siehe Trennungsmethoden.
 Zinn siehe Trennungsmethoden.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
 KRAKÓW

Autorenregister.

Andrews siehe Campbell.
Antony u. **Magri** 19.
Ashbrook 78.

Balachowsky 113.
Baxter siehe **Richards**.
Bayley 33.
Behrens 24. 59.
Bellucci 53.
— u. **Clavari** 18.
Bergmann 12.
— siehe **Fresenius**.
Bertiaux siehe **Hollard**.
Berzelius 17. 64.
Biltz, **H.** 37.
Boddaert siehe **Fischer**, **A.**
Bogoluboff 115.
Borgström 81.
Bouquet siehe **Rivot**.
Brand 11.
Brandt 40. 67.
Brauner 65.
Bruchmüller 11.
Brunck 35. 36. 38. 77. 80. 89. 90. 96.
107. 112. 114. 115. 123. 124.
Brunner siehe **Smith**.
Brylants, **P.** 66.
Bunsen 17.
Busse 27.

Campbell u. **Andrews** 40. 47.
Cantoni u. **Rosenstein** 52.
Carnot 73. 74. 77.
Cheney u. **Richards** 38.
Clark 34.
Clark, **J.** 106.
Clarke, **W.** 108.
Classen 27. 28. 42. 46. 49. 65. 77. 82. 83.
Clavari siehe **Bellucci**.
Cöhn u. **Gläser** 62.
Copaux 24.
Cormimboeuf 31.
Cronstedt 11. 12.
Cushman siehe **Richards**.

Dakin 66.
Delvaux 98.
Demarçay 108.
Denham 101.
Denso 78.
Dewilde 77.
Dirvell 58. 105. 106.
Doebereiner 81.
Donath 55. 100. 101.
— u. **Mayrhofer** 73.
Dougherty 118.

Exner, **J. F.** 44. 78. 79.

Finkener siehe **Rose**.
Fischer, **Arthur** 43. 46. 79.
— u. **Boddaert** 44.
Fischer, **N. W.** 57. 106. 109.
Fischer, **Richard** 73.
Flajolot 77.
Fleck, **H.** 104.
Fleischer, **E.** 73. 99. 100. 101.
Foerster, **F.** 87. 88.
Foregger, **v.** 40.
Fransek siehe **Jannasch**.
Frary 46.
Fresenius 27. 84. 105. 106. 107.
— u. **Bergmann** 38. 39. 66.
Funk 80. 81. 84. 86.

Gauhe 33. 104. 106.
Genth 17.
— u. **Gibbs** 107.
Geßner siehe **Thiel**.
Gibbs 28. 33. 34. 38. 65. 108.
— u. **Rose**, **H.** 99.
— siehe **Genth**.
Gläser siehe **Coehn**.
Gooch u. **Medway** 43.
Goutal 51.
Großmann 22. 23. 37. 55. 57. 72. 73.
94. 115.
— u. **Heilborn** 37. 76. 115. 119. 120.
— u. **Schück** 37. 49. 112. 124.

Gucci 101.
Gujard 105.
Gutbier, A. 15.

Hampe 85.
Harris 73.
Haßreither 84.
Heilborn 37. 112.
— siehe Großmann.
Henry 101.
Herz, W. 20.
Heyl siehe Smith.
Hollard u. Bertiaux 87. 88.
Hugel siehe Normann, W.
Huldschinsky siehe Rosenheim.

Hlinsky 58.
— u. Knorre, G. v. 109.
Ivanicki 115.

Jannasch 90.
— u. Fransek 90.
— u. Lehnert 90.
— u. Lesinsky 27.
Johnson 48. 117. 118.
Jorissen, A. 97.
Julien 65.

Kiliani siehe Müller, v.
Knorre, G. v. 121.
— siehe Hlinsky.
Kollock u. Smith 46. 69. 70.
König, H. 122. 123. 124.
Koppel, J. 15.
Korte 95. 119.
Kramers siehe Treadwell.
Krauß, K. 51. 71. 72. 73. 97. 99.
Krüß u. Schmidt 12.
Krug 124.
Krusch 14.
Künzel, C. 51. 71. 105.

La Verne S. Spring 115.
Lecoeuvre 51.
Lecrenier 19. 30.
Lehnert siehe Jannasch.
Lesinsky siehe Jannasch.
Liebig, J. v. 102. 103. 104. 123.
Lucas, M. 52.
Lunge 53.

Mc Culloch 73.
Magri siehe Antony.
Mayrhofer, J. 100.
— siehe Donath.
Medway siehe Gooch.
Merrick 38.
Miller, v. u. Kiliani 33. 65.
Mittasch 80.
Moore 47. 49. 73. 117. 118. 132.
Morrell 57.
Müller, A. 75.

Naß 29.
Neumann, B. 42.
Nissenson 121.
— u. Pohl 125.
Normann, W. u. Hugel 129.

Oettel 40. 67.
Ohl 38. 66.
— siehe Thiel.

Perkin u. Prebble 41. 66. 68.
Pfenning, F. 70. 71.
Plattner 125.
Pohl siehe Nissenson.
Popp 28.
Popp, O. 99.
Pozzi-Escot 22.
Prebble siehe Perkin.
Prettner 115. 117.
Proust 12.
Pufahl 36. 121.

Raschig 95.
Reis, v. u. Wiggert 73.
Richards, Th. W. 15. 16.
— u. Baxter 15. 16.
— u. Cushman 15.
— siehe Cheney.
Riche 43. 77.
Richter 12.
Richter, O. 51.
Riesefeld, E. H. 19.
Rivot u. Bouquet 77.
Rößler, C. 72.
Rose, H. 102. 103. 104. 107.
— u. Finkener 84.
— siehe Gibbs.
Rosenheim u. Huldschinsky 83. 88. 110.
Rosenstein siehe Cantoni.
Roth, W. 15.
Rothe, J. W. 83. 110. 123. 124.

Sanchez 57.
Schaffner 92.
Schiffner, C. 125.
Schlesinger 122.
Schmidt siehe Krüß.
Schmidt, F. W. 30.
Schoorl, N. 25. 26. 61.
Schucht 67.
Schück siehe Großmann.
Schulze 81.
Schumann 3.
Schweder 38. 66.
Sky, W. 108.
Smith, E. 40. 78.
— u. Brunner 84.
— u. Heyl 64.
— u. Stähler 78.
— u. West 45.
— siehe Kollock.

Stähler 40.
 — siehe Smith.
 Stas 16.
 Stoddard 46.
 Strohmeyer 107.
 Syssoyeff 53.

Taggart 41.
 Tarugi 52. 72.
 Taylor 74.
 Terreil 97.
 Thiel, A. 20. 43.
 — u. Gefner 20.
 — u. Ohl 19.
 — u. Windelsehmidt 42.
 Treadwell, F. W. 19. 28. 42. 64. 65. 80.
 85. 86.
 — u. Kramers 85.
 Tschugaeff 22. 26. 35. 58. 130.
 Tupputi 12.

Verwer 42.
 Vierordt 74.
 Vogel 57. 62.
 Volhard 72. 103.
 Vortmann 39. 68. 98. 113.

Wdowiszewski 115.
 Welwart 124.
 West siehe Smith.
 Wicke 51.
 Wiggert siehe Reis, v.
 Windelschmidt 21. 28. 31. 33. 34. 39.
 42.
 — siehe Thiel.
 Winkler, Cl. 12. 47. 71. 72. 75. 88.
 Wöhler, F. 103.
 Wolff 74.
 Wolmann 42.
 Wrightson 38.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Chemie in Einzeldarstellungen.

Herausgegeben von Professor Dr. J. Schmidt.

I. Band.

Die Ketene.

Von Prof. Dr. H. Staudinger

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 8 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 4.80; geb. M. 5.60.

II. Band.

Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.

Von Prof. Dr. A. Skita

an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 5 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 3.20; geb. M. 4.—

III. Band.

Spektrochemie organischer Verbindungen. Molekularrefraktion und -Dispersion.

Von Dr. Fritz Eisenlohr

Privatdozent an der Universität Greifswald.

Mit 13 Figuren im Text. Lex.-Format. 1912. geh. M. 7.—; geb. M. 7.80.

IV. Band.

Handbuch der organischen Arsenverbindungen.

Von Dr. A. Bertheim

Mitglied des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.

Lex.-Format. 1913. geh. M. 7.60; geb. M. 8.40.

V. Band.

Die Hydrazine.

Von Prof. Dr. H. Wieland

an der Universität München.

Lex.-Format. 1913. geh. M. 8.—; geb. M. 8.80.

Neuester Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Handbuch der präparativen Chemie.

Ein Hilfsbuch
für das Arbeiten im chemischen Laboratorium.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen.

Zwei Bände.

I. Band: Anorganischer Teil.

Mit 82 Textabbildungen. Lex. 8°. 1913. geh. M. 18.—;
in Leinw. geb. M. 20.—

---> Zweiter Band erscheint im Frühjahr 1914. <---

Beyschlag, Geh. Rat, Prof. Dr. F., **Krusch**, Prof. Dr. P. und **Vogt**, Prof. Dr. J. H. L.,

Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine, nach Form, Inhalt und Entstehung dargestellt.

Drei Bände. II. Band.
Mit 175 Textabbildungen. Lex. 8°. 1913. geh. M. 22.80; in Leinw. geb. M. 24.40.

Dammer, Dr. B. und **Tietze**, Dr. O., Die nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze, Kalisalze, Kohlen und des Petroleums.

Mit Beiträgen von Privatdoz. Dr. R. Bärtling, Kgl. Berginspektor Dr. G. Eineke, Prof. Dr. F. Käunhowen, Prof. Dr. P. Krusch, Geh. Rat Prof. Dr. O. Pufahl und Geh. Rat Prof. Dr. R. Scheibe. Zwei Bände. I. Band. Mit 57 Textabbildungen. Lex. 8°. 1913. geh. M. 15.—; in Leinw. geb. M. 16.40.

Franke, Prof. Dr. H., Die Umriss der Kristallflächen und die Anfertigung von Kristallmodellen.

Mit 119 Textabbildungen und 26 Texttafeln.
Lex. 8°. 1913. geh. M. 4.—

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Die Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstätten.

Von Prof. Dr. P. Krusch.

Zweite, neubearbeitete Auflage.

Mit 125 Textabbildungen. Lex. 8°. 1911. geh. M. 17.—; in Leinw. geb. M. 18.40.

Der Erz- und Metallmarkt.

Von Ingenieur A. Haenig.

Lex. 8°. 1910. geh. M. 10.80; in Leinw. geb. M. 12.—

**Die Erzlagerstätten der Vereinigten Staaten von Nordamerika
mit Einschluß von Alaska, Cuba, Portorico und den Philippinen**
nach Geschichte, Form, Inhalt und Entstehung auf Grund der Quellen

dargestellt von **Charles L. Henning,**

Mitglied der Geologischen Vereinigung und anderer gelehrten Gesellschaften.

Mit 97 Figuren und Karten im Text.

Lex. 8°. 1911. geh. M. 8.—; in Leinw. geb. M. 9.—

Die Schwerspatlagerstätten Deutschlands

in geologischer, lagerstättenkundlicher und bergwirtschaftlicher Beziehung.

Von Privatdozent Dr. R. Bärtling.

Mit 19 Textabbildungen. Lex. 8°. 1911. geh. M. 6.40.

Die Spezialstähle.

Ihre Geschichte, Eigenschaften, Behandlung und Herstellung.

Von Dipl.-Ing. G. Mars,

Vorsteher der Versuchsanstalt der Rheinischen Metallwaren- und Maschinenfabrik
in Düsseldorf.

Mit 143 Abbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 17.—; in Leinw. geb. M. 18.40.

Das Werk, dessen reicher Inhalt in allen Teilen die Erfahrungen eines Fachmannes darbietet, dürfte für alle Fachleute der stahlherstellenden und verbrauchenden Industrie eine wichtige Bereicherung ihrer Handliteratur sein.

Lehrbuch der Mineralogie.

Von Geh. Rat Prof. Dr. F. Klockmann.

Fünfte und sechste verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen Textfiguren. Lex. 8°. 1912. geh. M. 15.—; in Halbfrz. geb. M. 17.60.

Das Materialprüfungswesen

unter besonderer Berücksichtigung der am königl. Materialprüfungsamte
zu Berlin-Lichterfelde üblichen Verfahren im Grundriß dargestellt.

Unter Mitwirkung von Geh. Rat Prof. Dr.-Ing. A. Martens

sowie von O. Bauer, W. Böttcher, H. Burchartz, G. Dalén, E. Deiß, G. Fiek, P. Heermann,
E. Kedesdy, J. Marcusson, K. Memmler, F. Schwarz, S. Taczak am königl. Material-
prüfungsamte zu Berlin-Lichterfelde, ferner von P. Maffia, an der königl. sächsischen
Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt zu Dresden

herausgegeben von

Prof. Dr. F. W. Hinrichsen.

Mit 215 Textabbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 18.—; in Leinw. geb. M. 19.40.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Leitfaden der anorganischen und organischen Chemie

für Studierende der Medizin, Tiermedizin und Zahnheilkunde,
der Technik und der Handelswissenschaft.

Von Prof. Dr. G. Frerichs.

Mit 20 Textabbildungen. gr. 8°. 1912. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 11.20.

Leitfaden der theoretischen Chemie.

Als Einführung in das Gebiet für Studierende der Chemie,
Pharmazie und Naturwissenschaften, Aerzte und Techniker.

Von Prof. Dr. W. Herz.

Mit 32 Textabbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 7.—; in Leinw. geb. M. 8.—

Die Theorie der modernen optischen Instrumente.

Von Regierungsrat Dr. A. Gleichen.

Ein Hilfs- und Übungsbuch für Physiker und Konstrukteure optischer
Werkstätten, sowie für Ingenieure im Dienste des Heeres und der Marine.

Mit 260 Figuren und 109 gelösten Aufgaben. Lex. 8°. 1911.
geh. M. 10.80; in Leinw. geb. M. 12.—

Einführung in die Differential- und Integralrechnung für höhere Techniker.

Mit Anwendungen aus den wichtigsten Gebieten der technischen Praxis
zum Selbstunterricht geeignet.

Von Dipl.-Ing. Oberlehrer Ph. Häfner.

Mit 223 Textabbildungen. gr. 8°. 1912. geh. M. 16.—; in Leinw. geb. M. 17.20.

Die Valenzlehre.

Ein Lehr- und Handbuch für Chemiker und Physiker.

Von Prof. Dr. H. Kauffmann.

Mit 29 Textabbildungen. Lex. 8°. 1911. geh. M. 15.—; in Leinw. geb. M. 16.60.

Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus.

Eine Experimentalphysik des Weltäthers für Physiker,
Chemiker, Elektrotechniker.

Von Prof. Dr. G. Mie.

Mit 361 Textabbildungen. Lex. 8°. 1910. geh. M. 18.60; in Leinw. geb. M. 20.—

Die Zellulose.

Ihre Verarbeitung und ihre chemischen Eigenschaften.

Von Dr. C. Piest.

Mit 10 Abbildungen. Lex. 8°. 1910. geh. M. 6.—; in Leinw. geb. M. 7.40.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.

Von Prof. Dr. Jul. Schmidt.

Lex. 8°. 1906. geh. M. 18.—; in Leinw. geb. M. 19.60.

Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie.

Von Prof. Dr. G. Schultz.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. J. Hofer.

Mit 151 Textabbildungen. Lex. 8°. 1903. geh. M. 8.—; in Leinw. geb. M. 9.—

Chemische Technologie der Neuzeit.

Unter Mitarbeit hervorragender Fachmänner

herausgegeben von

Dr. Otto Dammer, Berlin.

Drei Bände Lexikon-Oktav mit 1127 Textabbildungen.

- Band I.** 1910. Mit 217 Textfiguren. Preis geheftet M. 27.—. In Halbfranzband gebunden M. 29.—
Band II. 1910. Mit 508 Textfiguren. Preis geheftet M. 33.—. In Halbfranzband gebunden M. 35.—
Band III. 1911. Mit 402 Textfiguren. Preis geheftet M. 33.—. In Halbfranzband gebunden M. 35.—

◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆ INHALT DES WERKES ◆◆◆◆◆◆◆◆◆◆

I. Band.]

Wasser. Flüssige Luft, Sauerstoff und Stickstoff. Ozon. Wasserstoff. Schwefel. Selen. Schwefelkohlenstoff. Chlorkohlenstoff. Chlorkohlenoxyd. Chlorschwefel. Unterschweifligsaure Salze, Thiosulfate. Hydroschweifligsaure Salze, Hydrosulfite. Schweflige Säure. Schwefligsaure Salze, Sulfite. Schwefelsäure. Salz. Chlorkalium und die Staßfurter Industrie. Natriumsulfat. Persulfate. Soda. Salzsäure. Chlor. Chlorkalk. Hypochlorite als Bleichlösungen. Chlorate. Perchlorate. Kaliumsulfat. Pottasche. Kaliumbikarbonat. Ätzkali. Chlorcalcium. Salpeter. Ammoniak und Ammoniaksalze. Jod. Fluorwasserstoffsäure. Kieselfluorwasserstoffsäure. Kohlensäure. Cyanverbindungen. Karborundum. Calciumkarbid. Ferrosilizium. Bor. Phosphor. Zündwaren. Die künstlichen Düngemittel. Baryumverbindungen. Strontiumverbindungen. Magnesiumverbindungen. Tonerdeverbindungen. Die seltenen Erden. Thorium. Tantal. Zirkonium. Wolfram. Gasglühlichtindustrie. Die elektrischen Glühlampen. Superoxyde. Explosivstoff. Metallpräparate. Alkaloide. Arzneimittel. Alkoholpräparate. Oxalsäure. Ameisensäure. Weinsäure. Zitronensäure. Milchsäure. Benzoesäure. Salizylsäure. Gerbstoffe. Chemikalien und Präparate für Photographie. Mörtelmaterialien. Tonwaren. Glas. Kieselsäureglas. Sachregister.

II. Band.

Erzeugung von Kälte. Brennstoffe, Holz. Torf. Braunkohle. Steinkohle. Paraffin. Erdöl. Mineralische Schmieröle. Erdgas. Steinkohlengas. Ölgasbeleuchtung und Lichtmessung. Elektrische Beleuchtung. Heizung und Wärmemessung. Aluminium, Magnesium, Natrium, Calcium. Eisen. Nickel und Kobalt. Kupfer. Blei. Silber. Gold. Platin und Platinmetalle. Wismut. Zink. Kadmium. Quecksilber. Zinn. Antimon. Arsen. Vanadin. Wolfram. Chrom. Mangan. Titan. Molybdän. Legierungen. Metallographische und andere physikalische Untersuchungsmethoden der Metalle und Legierungen. Galvanotechnik. Steinkohlenteer. Verarbeitung der Steinkohlenteerprodukte. Farbstoffe. Tinte. Sachregister.

III. Band.

Kohlehydrate. Papier. Mercerisation. Die künstliche Seide. Celluloid. Stärke. Dextrin. Stärkezucker und Stärkesirup. Zuckercoleur. Rohrzucker. Brot. Gärungsgewerbe und Gärung. Wein. Bier. Abfallhefe. Spiritus. Preßhefe. Essig. Fette und Öle. Speisefette. Schmiermittel aus Pflanzenölen. Seifen. Fettsäuren. Gewinnung des Glycerins. Harze und Balsame. Die ätherischen Öle. Künstliche Riechstoffe. Künstlicher Kampfer. Kautschuk. Milch. Nährpräparate. Künstliche Mineralwasser und alkoholfreie Getränke. Konserven. Trocknung wasserreicher Massenprodukte. Die Gespinnstfasern und ihre textiltechnischen Verwendungen. Gerberei. Leim und Gelatine. Albuminfabrikation. Abwässer. Sachregister.

Neuester Verlag von FERDI

Die chemische

Sammlung von Einzeldarstellungen
technisch-chemischen und phy
Unter Mitwirkung zahlreicher

Dr. B. M. M.

a. o. Professor an der Deutschen

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-306672

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

- I. Band. **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. J. Schmidt. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.—; in Leinw. geb. M. 3.60.
- II. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von Direktor H. Nissensohn. Lex. 8°. 1907. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- III. Band. **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. W. Herz. Mit 13 Abbildungen. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.—
- IV./V. Band. **Elektroanalytische Schnellmethoden.** Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von Privatdoz. Dr.-Ing. A. Fischer. Mit 41 Abbild. und 136 Tabellen. Lex. 8°. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—
- VI. Band. **Die Untersuchung von Eisengallustinten.** Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VII. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds.** Von Dr. L. Birckenbach. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VIII./IX. Band. **Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten.** Von Direktor Dr. Kurt Teichert. Mit 54 Abbildungen und 27 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—
- X. Band. **Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen.** Von Privatdoz. Dr. L. Moser. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- XI./XII. Band. **Die Katalyse.** Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privatdoz. Dr. G. Woker. I. Allgemeiner Teil. Lex. 8°. 1910. geh. M. 20.—; in Leinw. geb. M. 21.—
- XIII. Band. **Stand und Wege der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. W. Böttger. Lex. 8°. 1911. geh. M. 1.80; in Leinw. geb. M. 2.40.
- XIV./XV. Band. **Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren.** Ceriterden, Yttererden, Zirkonerde und Thorerde, Titansäure, Niobsäure und Tantal säure. Von Prof. Dr. R. J. Meyer und Privatdoz. Dr. O. Hauser. Lex. 8°. 1912. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 10.80.
- XVI. Band. **Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts und ihre Trennung von den anderen Elementen.** Von Privatdoz. Dr. H. Großmann. Lex. 8°. 1913. geh. M. 5.—; in Leinw. geb. M. 5.60.

Die einzelnen Bände der Sammlung „Die chemische Analyse“ gelangen in zwangloser Reihenfolge zur Ausgabe und sind einzeln käuflich.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.
Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Jährlich erscheinen ein bis zwei Bände Lex. 8° von 12 Heften.
Preis eines Bandes M. 15.—

Einzelne Hefte im Sonderabdruck à M. 1.50.

Zwanzigster Band im Erscheinen.

1/4: Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Von St. Cannizzaro †. Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung. Von Prof. Dr. B. Lino Vanzetti und Dr. Max Speter. — 5/7: Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums. Von Dr. phil. Georg Grube. Mit 11 Abbildungen.

Druck d

Biblioteka Politechniki Krakowskiej

Stuttgart.



100000298772