

Kesseldampf, so geschieht dies fast immer ohne Anwendung des Vacuums, weil man den Flüssigkeitswiderstand der Apparate leicht überwinden kann. Von der Einrichtung einer Centraldampfmaschine mit Condensation, welche Einrichtung nicht betriebs sicher genug ist, abgesehen, ist der Gesamtdampfverbrauch erheblich grösser wie bei der Verwendung von Abdampf. Trotzdem lassen noch manche Fabriken die Maschinen in die Luft auspuffen und betreiben die Destillation mit frischem Kesseldampf; es ist dies einfacher, ebenso betriebssicher, aber nicht so betriebsbequem wie die Verwendung des Abdampfes mit Vacuum.

Die Dampfmaschinen der Posten 1, 3 und 4 der Tabelle V erhalten, den vermindernden Ausströmungsspannungen entsprechend, kleinere Füllungen, und brauchen diese Maschinen bei denselben Kolbengeschwindigkeiten nun durchschnittlich fast genau 20 k Dampf pro Indicatorpfund und Stunde.

Die Post 5 der Tabelle V bleibt ungeändert, die Post 2, Vacuumpumpe, entfällt, es ist jedoch nun der Winterdampfverbrauch der Destillation besonders in Rechnung zu stellen. Derselbe wird mit 1860 k angesetzt, gleiche Gewichte von Abdampf und frischem Kesseldampf werden also in Rücksicht auf ihre Wirkung in der Destillation gleich hoch bewertet. Es wäre diesbezüglich zu bemerken: der frische Kesseldampf kann die Lauge mehr lockern wie der Abdampf und befördert dadurch das Austreiben des Ammoniak ähnlich so wie ein rasch gehendes, die Lauge peitschendes Rührwerk; dagegen bedingt die Abwesenheit des Vacuums das Abblasen der ausdestillirten Lauge unter höherem Druck und demgemäß höherer Temperatur und bewirkt dieser Umstand einen Mehrverbrauch von reichlich 100 k Dampf stündlich. Es wird nun angenommen, dass dieser Mehrverbrauch durch die bessere Destillationswirkung des Kesseldampfes ausgeglichen wird. Der Dampfverbrauch beträgt demnach stündlich:

1. 103 Pferde à 20 k Dampf	2060 k
2. Steinaufzug, Kalkmilchelevator und Rührgebläse	170 -
3. Destillationsverbrauch im Winter	1860 -
4. Condensat in den Dampfröhren und übergekochtes Kesselwasser etwa 8 Proc.	350 -
	4440 k.

Es ergibt sich also ein Mehraufwand von 4440 — 3170 = 1270 k Dampf die Stunde zu Ungunsten dieses Betriebes im Vergleich mit dem Betrieb mit Abdampf und Vacuum.

Diesen starken Dampfverbrauch könnte man durch Umwandlung der Kohlensäurepumpe und der Betriebsmaschine in Condensationsmaschinen etwas vermindern, wäre aber nun leichter Betriebsstörungen ausgesetzt, wie bei der Anwendung einer Vacuumpumpe für die Destillation und der Verwendung des Maschinenabdampfes, ohne jedoch so dampfsparend arbeiten zu können.

Es erweist sich demnach der Betrieb der Destillation mit dem Abdampf der Maschinen unter Zuhilfenahme des Vacuums als der am meisten empfehlenswerthe.

### Über die Verwendung von Nitroso- $\beta$ -naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt.

Von

G. v. Knorre.

Vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit M. Ilinski Trennungen von Kobalt und Nickel (Ber. chem. Ges. 1885, 699) sowie von Eisen und Aluminium (a. a. O. S. 2728) mittels Nitroso- $\beta$ -naphtol beschrieben. Später zeigte ich, dass sich Eisen und Kupfer auf denselben Wege auch noch von verschiedenen anderen Metallen scheiden lassen<sup>1)</sup>. Die beschriebenen Methoden beruhen darauf, dass in essigsaurer Lösung Kobalt, Eisen und Kupfer durch Nitrosonaphtol quantitativ ausgefällt werden, während Aluminium, Blei, Cadmium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel<sup>2)</sup>, Zink u. s. w. in Lösung bleiben. Neuerdings hat M. Schleier (Chem. Ztg. 1892, No. 26) gezeigt, dass sich auch eine genaue Trennung von Eisen und Beryllium mittels Nitrosonaphtol ausführen lässt.

Ausserdem liegen noch eingehende Prüfungen dieser Bestimmungsmethoden von verschiedenen Seiten vor.

Em. Breutel (Ber. d. österr. Ges. d. chem. Ind. 1886, 129) empfiehlt warm die Anwendung von Nitrosonaphtol zur Trennung von Eisen und Aluminium.

In eingehender Weise hat C. Meineke in seinen Studien über die Analyse von Rohstoffen und Producten der Eisenindustrie (d. Z. 1888 S. 3, 68, 219, 252) die Verwendung des Nitrosonaphtols zur Trennung von Eisen und Mangan (a. a. O. S 5 und S. 259) geprüft. Meineke fand z. B. in fünf Ferromanganproben an Mangan:

Durch Fällung mit Nitrosonaphtol	Nach der Acetatmethode
50,11 Proc.	50,09 Proc.
52,66 -	52,38 -
53,10 -	53,32 -
78,20 -	78,33 -
78,59 -	78,68 -

<sup>1)</sup> Ber. chem. Ges. 1887, 283; Chem. Ind. 1887 No. 4; bezüglich der Trennung von Eisen und Mangan vgl. auch Stahl und Eisen 1887, 170.

<sup>2)</sup> Ni bleibt nur bei Anwesenheit von Mineralsäure vollständig in Lösung.

Dass durch Fällung mit Nitrosonaphthol sich eine scharfe Trennung von Eisen und Mangan erzielen lässt, findet auch H. Kofahl<sup>3)</sup>. Er gibt folgende Beleganalysen:

Angewandt	Gefunden			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1. 0,1414	0,0459		0,1412	0,0461
2. 0,1414	0,0459		0,1414	0,0453
3. 0,1414	0,0459		0,1411	0,0457
4. 0,1414	0,0459		0,1412	0,0455

Weit grössere Vortheile bietet die Nitrosonaphtholfällung des Eisens nach Meineke (a. a. O., S. 260) durch die Möglichkeit einer scharfen Trennung von Aluminium und einer directen Bestimmung des letzteren, während man sich bei den anderen Methoden in den meisten Fällen mit der indirecten Bestimmung der Thonerde durch Differenz begnügte. Meineke fand bei der Parallelanalyse einer Minetteprobe:

Mit Acetatfällung	Mit	
	Nitrosonaphtholfällung	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58,22 Proc.	58,23 Proc.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,44 -	5,28 -
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,51 -	0,54 -
CaO	9,32 -	9,27 -
MgO	0,81 -	0,89 -

Im Filtrat von der Nitrosonaphtholfällung wurde die Thonerde nach Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniak gefällt.

Bezüglich der Trennung von Eisen und Aluminium durch Nitrosonaphthol sei als Beleganalyse noch die unter meiner Leitung angeführte Analyse einer Cementprobe angeführt:

Trennung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Kalhydrat	Trennung mit Nitrosonaphthol	
	20,23 Proc.	20,14 Proc.
SiO <sub>2</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,28 -	7,28 -
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,46 -	3,51 -
CaO	62,60 -	62,62 -
MgO	2,06 -	1,92 -
CO <sub>2</sub>	1,63 -	- -
H <sub>2</sub> O	- -	- -

Dass Nitrosonaphthol die Fällung der Thonerde durch Ammoniak nicht beeinträchtigt, haben M. Ilinski und der Verf. bereits früher angegeben (Ber. chem. Ges. 1885 S. 2731); dasselbe findet Meineke (a. a. O., S. 260). Auch die Fällungen von Kalk und Magnesia als Ca<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bez. Mg NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> werden durch die Gegenwart von Nitrosonaphthol nicht behindert und können derjenigen der Thonerde unmittelbar folgen.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure enthält der Eisenniederschlag — selbst bei Gegenwart der im Maximum zulässigen Menge von freier Salzsäure (5 cc vom spec. G. 1,12 auf 100 cc der Lösung) — mitunter nicht unbe-

trächtliche Mengen von Phosphorsäure (Ber. chem. Ges. 1885 S. 2733).

Neuerdings habe ich weitere Versuche darüber angestellt, ob es nicht doch unter bestimmten Bedingungen gelingt, das Eisen von der Phosphorsäure durch Nitrosonaphthol zu trennen.

Versetzt man die Lösung eines Alkaliphosphates oder von freier Phosphorsäure mit einer Lösung von Nitrosonaphthol in Essigsäure, so enthält der Niederschlag keine Phosphorsäure, sondern besteht nur aus Nitrosonaphthol, welches, im Tiegel verbrannt, keinen Rückstand hinterlässt. Wurde aber Eisen neben Phosphorsäure durch Nitrosonaphthol gefällt, so liess sich stets — selbst bei mannigfaltigster Abänderung der Versuchsbedingungen — in dem Eisenoxyd Phosphorsäure nachweisen, wenn auch mitunter nur in wenigen Milligrammen<sup>4)</sup>.

Ist in der eisenhaltigen Flüssigkeit nur wenig freie Salzsäure enthalten, so fällt bei Anwesenheit eines reichlichen Überschusses von Eisen — im Verhältniss zur Phosphorsäure — letztere fast quantitativ mit dem Eisenniederschlage aus; in dem Filtrate sind dann meistens nur wenige Milligramm Phosphorsäure enthalten. Ähnliche Ergebnisse haben auch Meineke (vgl. die Beleganalysen a. a. O. S. 7) und H. Kofahl erhalten; letzterer theilt folgende Zahlen mit:

Angewandt	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Durch Nitroso-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im Nie-
			naphthol gefällt	derschlag
1. 0,1414	0,0189	0,1574	0,0012	0,0176
2. 0,1414	0,0189	0,1583	0,0020	0,0167
3. 0,1414	0,0189	0,1578	0,0019	0,0166
4. 0,1414	0,0189	0,1582	0,0017	0,0169
5. 0,1414	0,0189	0,1571	0,0027	0,0160

Während demnach bei Anwesenheit freier Salzsäure ein Theil der Phosphorsäure in Lösung bleibt, ein anderer mit dem Eisenniederschlage ausfällt, gelingt es, in einfacher Weise die Gesammtmenge der Phosphorsäure mit dem Eisen abzuscheiden, wenn man nach annähernder Neutralisation der Lösung den letzten Rest der freien Salzsäure durch Zufügen von Ammoniumacetat durch freie Essigsäure ersetzt; das Filtrat enthält dann keine Phosphorsäure, selbstverständlich vorausgesetzt, dass ein Überschuss von Eisen vorhanden ist. Meineke (d. Z. 1888, 261) fand in einem Rasenerze 2,01 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und durch Titration mit Kaliumpermanganat 64,73 Proc. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mithin 67,64 Proc. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Durch Fällung mit Nitrosonaphthol wurde im Mittel aus drei Versuchen 67,62 Proc. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gefunden.

<sup>3)</sup> Über einige Methoden zur Bestimmung und Trennung von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt; Inaug.-Dissertation Berlin, 1890.

<sup>4)</sup> Bei der Fällung von Kobalt stört die Anwesenheit von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> nicht (siehe weiter unten).

Ganz analoge Ergebnisse wie Meineke habe ich auch erhalten und verzichte deshalb auf die Wiedergabe der analytischen Daten.

Bei der Ausfällung des Eisens durch Nitrosonaphtol lässt sich die Vollendung der Fällung leicht erkennen; der schwarze Niederschlag von Nitrosonapholeisen setzt sich schon nach kurzer Zeit zu Boden und die darüber stehende Flüssigkeit ist — wenn alles Eisen ausgefällt — vollkommen klar und durch gelöstes freies Nitrosonaphtol intensiv gelb gefärbt; man kann dann nach kurzer Zeit abfiltriren; ist dagegen die Fällung des Eisens noch keine vollständige, so ist die ganze Flüssigkeit trübe schwarzbraun gefärbt.

Grosse Vorsicht habe ich früher bei dem Veraschen der Nitrosonapholtioniederschläge angewandt, da trocknes Kobalti- und Ferri-Nitrosonaphtol beim Erhitzen verpuffen. Zu den trocknen Niederschlägen wurde reine, krystallisierte Oxalsäure gesetzt, das Filter geschlossen und vorsichtig bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur in der Weise verascht, dass der lose bedeckte Porzellantiegel auf ein Eisenblech oder ein Stück Asbestpappe gestellt und mit einer kleinen Flamme erhitzt wurde, bis keine Dämpfe mehr entwichen; dann wurde die Temperatur allmählich gesteigert und schliesslich bei Luftzutritt stark geglüht, bis die Kohle verbrannt war. Die Ausführung des Veraschens war in Folge dessen eine etwas langwierige Arbeit. Viele Versuche haben mich belehrt, dass man — ohne Verluste befürchten zu müssen — die Operation des Veraschens in einfacherer und weit schneller zum Ziele führender Weise so bewerkstelligen kann, dass man den noch feuchten Niederschlag sammt Filter in einen geräumigen tarirten Platintiegel bringt, das Filter sorgfältig schliesst und den bedeckten Tiegel sofort mit der vollen Flamme des Muencke'schen Patentbrenners (bez. eines guten Dreibrenners) erhitzt. Treten keine brennbaren Gase mehr auf, so hebt man den Deckel ab und glüht stark bei Luftzutritt, bis die Kohle verbrannt ist, wobei man die Verbrennung durch vorsichtiges Umrühren mit einem starken Platindraht wesentlich beschleunigen kann. Ist die Menge des Niederschlags nicht allzu gross, und ist denselben nicht allzuviel freies Nitrosonaphtol beigemengt, so kann man auf diese Weise ohne jeden Verlust veraschen; eine energische Verpuffung habe ich in keinem Fall wahrgenommen, und die Innenseite des Tiegedekels zeigte nach dem Glühen niemals herangespritzte Theile des Niederschlages.

Die Trennung des Kobalts vom Nickel durch Nitrosonaphtol ist geprüft worden von

R. Fischer<sup>5)</sup> sowie von Krauss<sup>6)</sup>. Ersterer fand, dass die von M. Ilinski und dem Verf. beschriebene Trennungsmethode von Kobalt und Nickel für die verschiedensten Mengenverhältnisse mit gutem Erfolge angewendet werden kann; er theilt folgende Beleganalysen mit:

	Angewandt Ni	Co	Gefunden Co
1.	0,0642	0,0505	0,0499
2.	0,0642	0,0505	0,0503
3.	0,2568	0,0505	0,0506
4.	0,2568	0,0505	0,0501
5.	0,1284	0,0101	0,0110
6.	0,1284	0,0101	0,0102
7.	0,1284	0,0055	0,0058
8.	0,1284	0,0055	0,0053

Da die Kohle nur schwer verbrennt, ersetzt Fischer den von uns früher angewandten Rose'schen Tiegel durch einen solchen von Platin mit durchlochtem Deckel und glüht den veraschten Niederschlag vor der Reduction im Wasserstoffstrom auf dem Gebläse.

Verfährt man indessen beim Veraschen des noch feuchten Niederschlags, wie oben beschrieben, so erzielt man auch ohne Verwendung des Gebläses eine vollständige Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle. — C. Krauss (a. a. O.) gibt ebenfalls an, dass er durch die Fällung mit Nitrosonaphtol recht gute Resultate erhalten habe; er führt folgende Beleganalysen an:

Angewandt Co	Ni	Gefunden Co
0,1000	0,0050	0,0993
0,0500	0,0250	0,0498
0,0250	0,0500	0,0231
0,0050	0,1000	0,0047

Übereinstimmend mit unseren früheren Angaben (Ber. chem. Ges. 1885 S. 703) findet ferner Krauss die Reaction mit Nitrosonaphtol so empfindlich, dass selbst bei Spuren von Kobalt, wo die Nitritreaction versagt, eine deutliche Trübung eintritt.

Bei grösseren Mengen von Kobalt ist es zweckmässig, nach dem Veraschen des Niederschlags die Reduction im Wasserstoffstrom auszuführen und das entstandene metallische Kobalt zu wägen. Bei kleineren Mengen von Kobalt kann man indessen das Glühen im Wasserstoffstrom auch unterlassen und direct das durch starkes Glühen bei Luftzutritt entstandene schwarze Kobaltoxyd oxydul ( $\text{Co}_3 \text{O}_4$ ) wägen.

<sup>5)</sup> Beitr. z. Trennung von Nickel und Kobalt, Inaug.-Dissert. Berlin 1888; Berghüttenm. Ztg. 1888, 453.

<sup>6)</sup> Kritische Studien über die Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel; Inaug.-Dissert. Erlangen 1889; Z. anal. Chem. 1890, 241; Mitth. aus d. pharm. Instit. und Lab. f. angew. Chem. d. Univ. Erlangen von A. Hilger, 2. Heft, S. 160.

- a) 0,0665 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erhalten aus Nitrosonaphtholkobalt lieferten im Wasserstoffstrom geglüht 0,0493 g Co (berechnet aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 0,0488 g Co).  
 b) 0,0405 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lieferten ferner durch Reduction mit Wasserstoff 0,0300 g Co (berechnet 0,0297 g)<sup>7)</sup>.

Der Platintiegel darf beim Glühen nur in dem oberen Theil der Flamme erhitzt werden, da sonst durch Einwirkung reducirender Gase leicht Oxyde mit geringerem Sauerstoffgehalte entstehen, als der Formel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entspricht. — Bei einem Versuche wurde der Kobaltniederschlag nach der Veraschung im unteren Theil der Flamme des Muencke'schen Patentbrenners erhitzt; das Gewicht des braungefärbten Niederschlags betrug 0,0726 g; als darauf oxydiren im oberen Theil der Flamme geglüht wurde, stieg das Gewicht auf 0,0852 g und das Oxyd zeigte eine schwarze Farbe; mit Salpetersäure befeuchtet, getrocknet und noch einmal geglüht, blieb das Gewicht constant. Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, dass nicht nur eine Reduction von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu Co O stattgefunden, sondern dass sich auch etwas metallisches Kobalt gebildet haben musste<sup>8)</sup>.

C. Krauss (a. a. O.) hält ein Glühen des Nitrosonaphtholkobalts mit Oxalsäure oder besser im schwachen Sauerstoffstrom für unbedingt nothwendig, namentlich wenn die Kobaltnenge eine bedeutende ist. Er findet, dass man sonst zu hohe Resultate erhält, weil anscheinend das Kobalt mit dem Kohlenstoff eine Verbindung eingeht, die selbst vor dem Gebläse nicht zu zerstören ist.

Ich habe derartige Erscheinungen nicht wahrgenommen; stets konnte ich alle Kohle ohne Verwendung von Sauerstoff und auch ohne Gebläse durch Veraschung aus dem Kobaltniederschlage entfernen; allerdings geht das Verbrennen der Kohle nicht immer ganz schnell von statthen, namentlich dann, wenn man nach Zersetzung der organischen Substanz die ausgeschiedene Kohle noch längere Zeit im bedeckten Tiegel stark erhitzt, wobei dann koksartige Kohle entsteht, die sehr schwer verbrennlich ist; man muss daher sofort nach erfolgter Zersetzung der organischen Substanz bei Luftzutritt im heissen Theil der Flamme glühen.

<sup>7)</sup> Cl. Zimmermann (Ann. Chem., 232, S. 324) gibt ebenfalls an, dass die aus sauren Lösungen reiner Kobaltsalze durch Quecksilberoxyd fallenden Niederschläge nach heftigem Glühen an der Luft nahezu die Zusammensetzung  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ber. 93,35, gef. 93,97 Proc. CoO) zeigen. Die Bestimmung des Co durch Wägung eines derartigen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  genügt also nach Zimmermann den gewöhnlichen analytischen Ansprüchen.

<sup>8)</sup> 0,0852 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu CoO reducirt, müssten 0,0795 g CoO liefern.

Bei Anwendung des Muencke'schen Brenners ist die Veraschung im Platintiegel in  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde vollendet, namentlich wenn man ab und zu vorsichtig mit einem starken Platindraht umröhrt. Auch Kofahl (a. a. O.) schliesst aus seinen Versuchen, dass die Menge des sich mit dem Kobalt verbindenden Kohlenstoffs nur sehr gering sein kann und beim Arbeiten mit geringen Mengen von Kobalt keinen merklichen Einfluss auf die Resultate haben kann. Kofahl gibt folgende Beleganalysen:

	Angewandt Co	Gefunden Co
1.	0,0366	0,0366
2.	0,0366	0,0360
3.	0,0366	0,0364
4.	0,0366	0,0367
5.	0,0366	0,0364
6.	0,0732	0,0726

Dass anscheinend Kobalt mit Kohle eine Verbindung eingeht, die selbst vor dem Gebläse nicht zu zerstören ist, schliesst Krauss auch aus einem Versuch, den er wie folgt beschreibt:

„Glüht man eine grössere Quantität Nitrosonaphtholkobalt 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 concentrirtem Königswasser bei Siedhitze, so entsteht eine braunrote bis dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Concentriren intensiv grün wird. Aus derselben fällt Natriumcarbonat Kobaltcarbonat u.s.w.“

Um diese Angaben von Krauss zu prüfen, habe ich die bei einer grösseren Anzahl von Analysen durch Veraschen von Nitrosonaphtholkobalt erhaltenen Proben von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gesammelt und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Bei Siedhitze löste sich allmählich alles  $\text{Co}_3\text{O}_4$  unter Chloorentwicklung auf und es entstand eine intensiv violett gefärbte Lösung von  $\text{CoCl}_2$ ; die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Salzsäure angefeuchtet und darauf mit Wasser aufgenommen, wobei eine rothe Lösung von  $\text{CoCl}_2$  entstand; ein schwarzer Rückstand und die Bildung einer gallertartigen Masse liess sich nicht erkennen, dagegen hatte sich eine kleine Menge von Kieselsäure ausgeschieden, welche aus der beigemengten Filterasche, bez. aus den bei der Fällung verwandten Bechergläsern stammte. Der Gehalt des Kobaltoxydoxyduls an  $\text{SiO}_2$  betrug etwa 0,5 Proc.

Erscheinungen, wie sie Krauss beschreibt, konnte ich in keiner Weise wahrnehmen. Auch löst sich das durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene Kobalt stets ohne Hinterlassung von Kohle in verdünnter Salpetersäure auf.

Während bei der Eisenfällung durch Nitrosonaphthol es mir nicht gelungen ist, bei Anwesenheit von Phosphorsäure den Eisen-niederschlag frei von dieser Säure zu erhalten, stören sowohl Phosphorsäure als auch Arsensäure bei der Fällung des Kobalts durch Nitrosonaphthol nicht.

Der Kobaltgehalt einer nickelfreien Cobaltchloridlösung (hergestellt durch Lösen von Kobaltkaliumnitrit in Salzsäure) wurde in 50 cc zu 0,1166 g Co ermittelt.

- a) 50 cc dieser Lösung wurden mit 25 cc einer kobaltfreien Lösung von  $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (enthaltend 0,1592 g Ni) sowie mit 1 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach Zusatz von Salzsäure und Essigsäure wurde das Kobalt in bekannter Weise durch Nitrosonaphthol gefällt. Gefunden 0,1164 g Co (statt 0,1166 g).
- b) Verfahren wie u. a.), aber an Stelle des Arsenats wurde 1 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Gefunden 0,1167 g Co (statt 0,1166 g).
- c) 50 cc einer anderen nickelfreien Kobaltlösung (enthaltend 0,1550 g Co) wurden wie u. b.) behandelt. Gefunden 0,1547 g Co (statt 0,1550 g).

Ich habe neuerdings Gelegenheit gehabt, eine ganze Anzahl verschiedener, käuflicher Nickelproben zu analysiren. Als gewöhnliche Beimengungen des Nickels kommen wesentlich Silicium ( $\text{SiO}_2$  im Würfelnickel, Si im geschmolzenen Nickel), Kupfer, Eisen und Kobalt in Betracht, seltener Schwefel, Kohlenstoff, Mangan<sup>9)</sup> u.s.w. Beim Schmelzen des Nickels wird häufig am Schlusse der Schmelzung ein Zusatz von etwas Magnesium gemacht; in derartigen Proben von geschmolzenem Nickel liessen sich 0,1 bis 0,14 Proc. Mg nachweisen.

Zur Ausführung der Analyse kann ich den folgenden Weg empfehlen. Man löst etwa 5 g der Nickelprobe in 50 cc Salpetersäure (sp. G. 1,2) in einem Becherglase, das mit einem Uhrgläse bedeckt wird, unter vorsichtigem, gelindem Erwärmen, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, fügt 10 cc concentrirte, reine Schwefelsäure hinzu, dampft auf dem Wasserbade ein, bis alle Salpetersäure entfernt ist und erhitzt unter Umrühren auf dem Finkener'schen Thurm, bis dicke, weisse Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten übergiesst man die Sul-

fate mit Wasser, erwärmt längere Zeit unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis alles Nickelsulfat in Lösung gegangen ist, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und wäscht sehr sorgfältig mit heissem Wasser aus. Die Kieselsäure ist nach dem Glühen und Wägen durch Abrauchen mit Flussäure und etwas Schwefelsäure auf Reinheit zu prüfen.

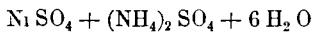
Das Filtrat, welches noch viel freie Schwefelsäure enthalten muss, wird im Becherglase mit etwa 50 bis 100 cc Schwefelwasserstoffwasser versetzt und erwärmt, bis sich das ausgeschiedene Schwefelkupfer zu Flocken zusammenballt; darauf filtrirt man, wäscht mit  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigem Wasser aus und führt den Niederschlag durch Glühen im Platintiegel in  $\text{CuO}$  über; bei kleinen Mengen von  $\text{CuS}$  erhält man auf diese Weise ebenso genaue Resultate, als bei der umständlicheren und zeitraubenden Überführung in  $\text{Cu}_2\text{S}$  durch Glühen im Wasserstoffstrom.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird stark eingeengt, um Schwefelwasserstoff zu entfernen und das gebildete Eisenoxyd wieder in Oxyd überzuführen. Die Flüssigkeit wird dann in einen Messkolben gespült (z. B. 250 cc), zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. In einem aliquoten Theile der Lösung (z. B. 100 cc) wird nun das Eisen durch dreifache Fällung mit Ammoniak abgeschieden; dabei ist ein möglichst dichtes Filter zu verwenden, da bei der ersten Fällung leicht etwas vom Eisenniederschlage durchläuft; erscheint das erste, tiefblau gefärbte Filtrat nicht ganz klar, so ist es noch mal durch das Filter zu giessen. Nach dreifacher Fällung mit  $\text{NH}_3$  sind die verhältnissmässig kleinen Mengen von Eisenhydroxyd, wie man sie bei der Analyse des metallischen Nickels erhält, vollkommen nickelfrei.

In einem zweiten aliquoten Theile (z. B. 50 oder 100 cc) bestimmt man das Nickel + Kobalt auf elektrolytischem Wege. Zu dem Ende versetzt man die Lösung mit etwa 5 g chlorfreiem Natriumsulfat und einem grossen Überschuss von Ammoniak (sp. G. 0,91). Als Stromquelle benutzte der Verf. 6 bis 8 grosse Meidinger'sche Elemente oder die Gölcher'sche Thermosäule. Im Übrigen verfährt man in bekannter Weise<sup>10)</sup>. Das sich ausscheidende Eisenhydroxyd stört bei der Elektrolyse nicht; den Zusatz von Natriumsulfat ziehe ich in diesem Falle dem von Fresenius und Bergmann vorgeschlagenen Ammoniumsulfat vor, da sich bei Verwendung des letzteren und Anwesenheit von beträchtlicheren Mengen von  $\text{NiSO}_4$  leicht das etwas schwer lösliche Doppelsalz

<sup>9)</sup> Basse & Selve in Altena mischen nach dem D.R.P. No. 25798 und 32006 Nickeloxyd mit 3 Proc.  $\text{MnO}_2$  und Mehl und reduciren die aus der Mischung geformten Würfel.

<sup>10)</sup> Vgl. Fr. Rüdorff (d. Z. 1892, S. 6).



ausscheidet. Ist die elektrolytische Abscheidung des Nickels + Kobalts vollendet, so kann in der zurückbleibenden und durch Filtriren vom Eisenhydroxyd befreiten Flüssigkeit die Bestimmung des etwa vorhandenen Magnesiums vorgenommen werden. Nach dem Wägen wird das ausgeschiedene Nickel + Kobalt in Salpetersäure (1,2 sp. G.) gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft, bis alle Salpetersäure entfernt, und nun in der mit Salzsäure versetzten Lösung des Nickel- und Kobaltsulfats die Fällung des Kobalts durch Nitrosonaphthol in bekannter Weise (Ber chem. Ges. 1885, 702) vorgenommen.

Zum Schlusse seien noch einige Parallelbestimmungen von Kobalt angeführt, bei denen die Trennung vom Nickel einmal durch Kaliumnitrit, sodann durch Nitrosonaphthol erfolgte.

- a) In einer Mischung verschiedener Sulfate ( $\text{Cu SO}_4$ ,  $\text{Zn SO}_4$ ,  $\text{Ni SO}_4$ ,  $\text{Co SO}_4$  u.s.w.) wurde der Gehalt an Co O nach der Nitritmethode zu 7,16 Proc., durch Fallung mit Nitrosonaphthol zu 7,11 Proc. ermittelt.
- b) In einer Probe von geschmolzenem Nickel wurden durch Trennung mit Nitrit 1,12 Proc., durch Nitrosonaphtholfallung 1,09 u 1,11 Proc. Kobalt gefunden.

### Luftbad mit konstanter Temperatur und Luftpirculation.

Von

Max Kähler.

Die bisher von mir construirten und empfohlenen Trockenapparate (vgl. S. 196 d. Z.) sind Luftbäder, die zwar im Innern eine gleichmässige Vertheilung der Temperatur zeigen, welche sich bei dem Luftbad mit doppeltem Boden auf alle Stellen im Innern erstreckt, aber diese hervorzuhebende wichtige Regelmässigkeit kann nur so lange gelten, als die Wärmezufuhr, also der Gasdruck derselbe bleibt. Um nun das Trocknen solcher Substanzen zu ermöglichen, die nur eine ganz bestimmte Temperatur vertragen können, habe ich Flüssigkeitsbäder construit, die auf demselben Prinzip wie die Luftbäder beruhen, bei denen also auch das Trocknen mit Hilfe eines stetig aufsteigenden erwärmten Luftstromes stattfindet, mit der alle unsere Trockenapparate charakterisirenden Einrichtung, welche das Einströmen der Heizgase in das Innere des Trockenraumes verhindert.

Der neue Trockenschränk hat im Innern die Dimensionen 20 : 20 : 35 cm und ist mit Ausnahme der Thür doppelwandig, aus mit Asbest belegten Kupferplatten gebildet. Der den Boden bildende Hohlraum ist so stark als die seitlichen, damit ein schräg hindurchgehendes und sich kreuzendes, sonst aber von der Flüssigkeit isolirtes Röhrensystem bez. die durch dieses streichende Luft möglichst hoch erwärmt werde. Da der unten aus dem Trockenapparat herausragende Theil der Röhren, in senkrechter Richtung gemessen, etwa 7 cm lang ist, so können die aus der sie umspülenden Flamme entstehenden Heizgase nicht in das Innere des Trockenraums gelangen, sondern

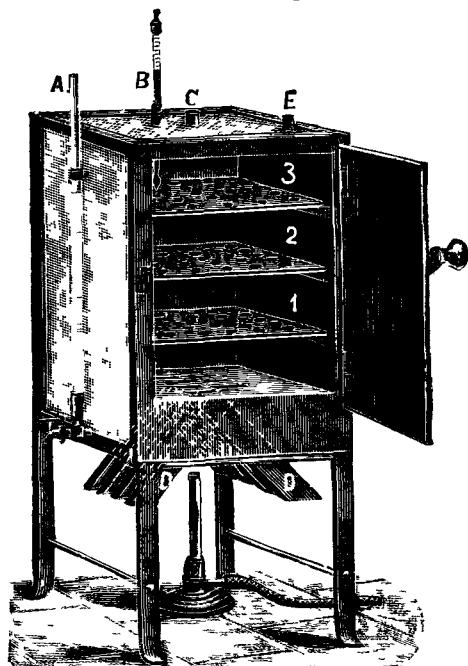


Fig. 118.

seitlich ihren Abfluss nehmen und dabei gleichzeitig den herausragenden Theil des Röhrensystems erwärmen.

Der innere Raum wird durch 4 durchlöcherte Metallplatten (Horden) in 4, und wenn die Heizfläche mitbenutzt werden soll, in 5 Räume getheilt, in denen überall, wie an der Heizfläche selbst, die gleiche Temperatur herrscht. Der aufsteigende und die Temperatur der siedenden Flüssigkeit zeigende Luftstrom, der die Fortführung des verdampfenden Wassers bewirkt, kann durch eine oben angebrachte Öffnung wieder austreten.

Wird der Trockenapparat zur Hälfte mit Wasser gefüllt, so herrscht an den verschiedensten Stellen im Trockenraum die Temperatur  $95^{\circ}$ , sowohl dicht über der Heizfläche, als dicht unter der Ausflussöff-