

Ueber den qualitativen Nachweis geringer Mengen Nickel neben Kobalt.

Von Hugo Ditz.

(Mittheilung aus dem Chem.-technologischen Laboratorium der K. K. Technischen Hochschule zu Brünn.)

Die ausgesprochene Neigung des Kobalts zur Bildung complexer Ionen dient vielfach als Grundlage von Reactionen, die eine Unterscheidung des Kobalts und den Nachweis desselben neben anderen in derselben Lösung befindlichen Metallen, wie besonders neben Nickel, gestatten. Der qualitative Nachweis von auch relativ sehr geringen Kobalmengen neben Nickel kann auf verschiedene Weise leicht erbracht werden¹⁾. Schwieriger gestaltet sich dagegen die Erkennung geringer Nickelmengen bei Anwesenheit von Kobalt in grösseren Quantitäten, obwohl auch für diesen Zweck in letzterer Zeit eine Reihe von Reactionen in Vorschlag gebracht worden sind.

Das Kobaltion theilt mit einer Reihe von anderen Metallionen, wie z. B. dem des Ferriions, die Eigenschaft, bei Gegenwart von Weinsäure oder weinsauren Alkalien complexe Salze zu bilden, in welchen das Kobalt nicht mehr als Kation, sondern als complexes Anion vorhanden ist und zeigt in dieser Form natürlich nicht mehr die gewöhnlichen Ionenreactionen. Versetzt man eine Lösung von Kobaltsulfat mit einer Lösung von Seignettesalz oder besser, um eine Verdünnung zu vermeiden, mit festem Seignettesalz, so wird die Farbe der Lösung bedeutend intensiver. Wird nunmehr die Lösung mit Kalilauge versetzt, so fällt aus derselben (genügende Menge des zugefügten Seignettesalzes vorausgesetzt) kein Niederschlag aus. Die Tendenz zur Bildung complexer Ionen ist beim Nickel wohl auch vorhanden, aber im Allgemeinen nicht in solchem Maasse, als beim Kobalt. Nickel verbleibt bei Gegenwart von Seignettesalz und Kalilauge auch in Lösung, vorausgesetzt, dass ein genügender Überschuss von Seignettesalz vorhanden ist. Ähnliche Verhältnisse existiren, wenn man statt mit Kalilauge die mit Seignettesalz versetzten Lösungen der beiden Metalle mit Natriumcarbonat versetzt. Kobaltlösungen geben unter diesen Umständen eine intensiv rothgefärbte Lösung; bei ungenügendem Zusatz von Seignettesalz fällt Natriumcarbonat aus der Lösung einen blaugrauen Niederschlag, der mit überschüssigem Seignettesalz digerirt, in der Hitze in Lösung geht. Unter bestimmten Concentrationsverhältnissen fällt aus dieser Lösung beim Erkalten successive ein

intensiv carminrother Niederschlag aus, der sich durch seine Färbung von den unter anderen Umständen durch Natriumcarbonat erhaltenen Fällungen wesentlich unterscheidet. Versetzt man eine Lösung von Nickelsulfat bei Gegenwart von Seignettesalz mit Natriumcarbonat, so bleibt auch ein Theil des Nickels in Lösung, wenn auch hier der lösende Einfluss durch das Vorhandensein von Seignettesalz anscheinend geringer erscheint, als bei Anwendung von Ätzkali. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die bei Gegenwart von Seignettesalz mittels phosphorsaurem Natrium aus Kobalt- und Nickellösungen erhaltenen Niederschläge.

Fügt man zu der Lösung eines Kobaltsalzes, z. B. des Sulfats, Kaliumchromat, so entsteht bei mässigem Erwärmen ein rothbrauner Niederschlag, der wahrscheinlich dem von Freese²⁾ beschriebenen Kobaltochromat ($\text{Co Cr O}_4 \cdot \text{Co O} + 2 \text{H}_2\text{O}$) entspricht. Bei Anwesenheit von überschüssigem Seignettesalz bleibt die Lösung bei Zusatz von Kaliumchromat auch in der Hitze klar und verändert sich nur insofern, als die ursprüngliche rothe Lösung nach längerem Erhitzen die intensiv grüne Farbe des durch Reduction entstandenen Chromosalzes annimmt³⁾. Nickelsulfat in wässriger Lösung mit Kaliumchromat versetzt, gibt beim Erwärmen einen ebenfalls rothbraunen Niederschlag und hat nach Freese³⁾ das Nickelchromat die Formel $\text{NiCrO}_4 \cdot 2 \text{NiO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Setzt man hingegen vorerst Seignettesalz, wie früher, zu, so fällt, bei weitgehender Verdünnung erst in der Wärme, ein Niederschlag von dem Anschein nach grünlich-gelber Farbe aus, der sich bei längerem Erwärmen zu grossen Flocken zusammenballt. Wie ich mich durch Versuche überzeugte, geht die Fällung des Nickels auf diese Weise auch in sehr grosser Verdünnung und bei sehr kleinen Mengen von Nickel vor sich und bleibt der entstandene Niederschlag auch bei weiterem Zusatz von Seignettesalz und längerem Kochen intact.

Wird der Niederschlag sofort abfiltrirt und ausgewaschen, so zeigt sich, dass der selbe von apfelgrüner Farbe ist. Lässt man

²⁾ Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, S. 587.

³⁾ Wird eine wässrige Lösung von Kaliumchromat mit Seignettesalz allein erhitzt, so bleibt die gelbe Farbe der Lösung lange Zeit unverändert, und erst nach sehr langem Erhitzen und wenn die Lösung schon sehr concentrirt ist, nimmt die Flüssigkeit successive den grünen Farbenton des Chromosalzes an. Bei gleichzeitiger Gegenwart eines Kobalsalzes geht diese Reduction viel rascher vor sich; sie bleibt natürlich aus, wenn die Kaliumchromatlösung nur mit dem Kobalsalze erhitzt wird.

³⁾ loco cit.

¹⁾ Siehe diesbezüglich auch H. Ditz, Chemiker-Ztg. 1901, 111.

den Niederschlag in der Flüssigkeit längere Zeit suspendirt und filtrirt ihn dann ab, so ist derselbe dunkelgrün gefärbt, wird dann beim Waschen colloidal, während der apfelfarbene Niederschlag sich leicht auswaschen lässt. Beide Nickelniederschläge, mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht, machen aus einer Jodkaliumlösung nur eine schwache Spur Jod frei, was auf die Abwesenheit grösserer Mengen von Chromat schliessen lässt; der braune Nickelniederschlag verursacht hingegen entsprechend dem vorhandenen Chromatgehalte eine beträchtliche Jodausscheidung.

Das hier beobachtete, ganz verschiedene Verhalten des Kobalts und Nickels suchte ich nun zum qualitativen Nachweise von geringen Mengen Nickel neben Kobalt zu verwenden. Hat man eine Kobalt und Nickel in beiläufig gleichem Verhältniss enthaltende Lösung, so erhält man natürlich bei vorherigem Zusatz von Seignettesalz mit Kaliumchromat den obenerwähnten grünen Niederschlag von Nickelchromat. Sind aber nur geringe Mengen Nickel neben grösseren Kobaltmengen vorhanden, so tritt unter diesen Umständen keine Fällung ein, es wird also hier unter dem Einflusse des gelösten Kobalts das Nickel in Lösung gehalten. Der lösende Einfluss des vorhandenen Kobalts, der natürlicher Weise den Nachweis geringer Mengen Nickel neben Kobalt unmöglich machen würde, kann nun auf dem folgenden Wege hintangehalten werden. Versetzt man eine Kobaltlösung zuerst mit Kaliumchromat, bringt zu dem bei schwachem Erwärmen sich gebildeten Niederschlag eine genügende Menge festes Seignettesalz, so tritt bei anhaltendem Kochen eine vollständige Lösung des Niederschlages ein. Wird der aus der Nickellösung mittels Kaliumchromat erhaltene Niederschlag auf dieselbe Weise behandelt, so geht derselbe, wie ja vorauszuschauen ist, nicht in Lösung; er bleibt aber auch insofern unverändert, als der dunkelbraun ausfallende Niederschlag seine Farbe nach dem Zusatze von Seignettesalz und längerem Erhitzen beibehält und sich erst nach andauerndem Erwärmen und bei sehr grossem Zusatze von Seignettesalz theilweise in den obenerwähnten grün gefärbten Niederschlag verwandelt. Diese relative Beständigkeit des zuerst gefällten braunrothen Nickelchromats gegenüber Seignettesalz zeigt sich nun auch darin, dass der durch Kaliumchromat erzeugte Niederschlag auch bei Gegenwart von grösseren Mengen Kobalt bei nachträglichem Zusatze von Seignettesalz und bei längerem Erwärmen nicht verschwindet, während das Kobaltonchromat vollständig in Lösung geht.

Um die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction festzustellen, wurden 10 ccm einer Kobaltlösung, enthaltend 0,04 g metallisches Kobalt und 5 ccm einer Nickellösung, enthaltend 0,005 g Nickel, mit einer Lösung von Kaliumchromat im geringen Überschusse gekocht, dann mit destilliertem Seignettesalz in der Menge von ca. 10 g versetzt und einige Zeit zum Kochen erhitzt. Es ergab sich ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag von unlöslich gebliebenem Nickelchromat. Dieses setzt sich in der nach genügendem Erhitzen intensiv grün gefärbten Flüssigkeit zu Boden.

5 ccm der Kobaltlösung, entsprechend 0,02 g Kobalt, und 1 ccm Nickellösung, entsprechend 0,001 g Nickel, auf dieselbe Weise behandelt, ergaben ebenso wie bei der gleichen Kobaltmenge zugesetzten 0,0005 g Nickel den deutlichen Nachweis des Nickels, während bei einem Controlversuche 5 ccm der reinen Kobaltlösung nach dem Erhitzen des zuerst mit Kaliumchromat ausgefallenen Niederschlages mit überschüssigem Seignettesalz eine klare Lösung ergab. Der Niederschlag von Nickelchromat ist in der Lösung besonders gut zu erkennen, wenn derselbe sich in der intensiv grün gefärbten Lösung nach kurzer Zeit abgesetzt hat, indem sich dann das braune Sediment von der klaren, grünen Lösung gut abhebt.

Zur Ermittlung der relativen Empfindlichkeit der Reaction stellte ich vergleichsweise einige Versuche an, den Nachweis des Nickels nach der von Villiers⁴⁾ angegebenen Methode durchzuführen, welche auch in dem jüngst erschienenen Buche von Classen: „Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, S. 403“ angegeben ist. Ich versetzte 5 ccm (0,02 g Co) der Kobaltsulfatlösung mit 0,5 ccm (entsprechend 0,0005 g Ni) der Nickelsulfatlösung, und 5 ccm Wasser (entsprechend der oben mit dem Chromat zugefügten Wassermenge), übersättigte die Lösung dann mit Weinsäure (durch Zugabe von einigen g fester Weinsäure), versetzte mit Natronlauge⁵⁾ in genügender Menge und leitete nun Schwefelwasserstoff bis zur Sätti-

⁴⁾ Comptes rend. 1894, **19**, 1263 u. 1895, **20**, 46. Chem.-Ztg. Rep. 1895, S. 56.

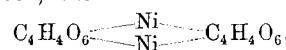
⁵⁾ Das in der Originalmittheilung von Villiers angegebene „soude“ ist in dem Buche von Classen und in dem Referate in der Chemiker-Ztg. mit „Natronlauge“ übersetzt, während Meineke dasselbe in der deutschen Ausgabe des Koninckischen Lehrbuches der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse, I. Bd., S. 542 mit „Natriumcarbonat“ übersetzt. Letztere Angabe findet sich auch in dem Referate der Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 9, S. 247. — Die Reaction als solche dürfte übrigens kaum wesentlich beeinflusst werden, ob nun Natriumcarbonat oder -Oxyhydrat zur Anwendung gelangt.

gung ein. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelkobalt abfiltrirte Lösung wies eine deutliche Gelbfärbung auf. Nach Villiers erhält man je nach der Menge des vorhandenen Nickels eine braun bis schwarz gefärbte Lösung, welche, ohne Rückstand zu hinterlassen, durchs Filter geht. Es ist also bei dem angegebenen Nickelgehalte der Nachweis desselben noch durchführbar. Bei gleicher Kobaltmenge versuchte ich den Nachweis unter sonst gleichen Umständen mit 0,0002 g Nickel, erhielt aber da ein fast farbloses Filtrat, welches nur in der Draufsicht einen schwachgelben Farbenton aufwies. Doch war auch bei Durchführung der Reaction mit 5 ccm der Kobaltlösung ohne Nickelzusatz das Filtrat von ähnlicher Beschaffenheit und konnte der schwachgelbliche Farbenton speciell beim Vergleiche mit reinem, destillirtem Wasser deutlich wahrgenommen werden. — Ich versuchte weiter die von mir angegebene Reaction vergleichsweise mit der von Villiers bei Lösungen, in welchen das Kobalt noch in relativ grösserer Menge gegenüber dem Nickel vorhanden war. In 20 ccm der Kobaltlösung, mit 0,5 ccm der Nickellösung versetzt (0,08 g Co und 0,0005 g Ni), konnte ich nach meinem Verfahren den Nickelnachweis sehr scharf erbringen und erhielt auch nach dem Villiers'schen Verfahren eine, wenn auch äusserst schwache, Gelbfärbung, die aber an Intensität der bei geringerem Kobaltgehalte auftretenden nachsteht.

Nach Villiers werden sehr verdünnte Kobaltlösungen (0,03—0,04 g Co im Liter) nicht gefällt und erhält man in diesem Falle auch bei Abwesenheit von Nickel ein gefärbtes Filtrat. Zusatz eines grossen Überschusses von Natronlauge soll aber auch in diesem Falle vollständige Fällung des Kobalts bewirken. Ich versetzte eine Lösung, welche 0,2 g Co im Liter enthielt, mit Weinsäure und Natronlauge in sehr grossem Überschusse und erhielt trotzdem bei wiederholtem Versuche nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff und Filtration des Niederschlags ein stark gelb gefärbtes Filtrat*). Dieser Umstand sowohl als auch die von Villiers selbst angeführte Thatsache, dass das Anfangs farblose Filtrat nach einiger Zeit durch den Einfluss der Luft einen gelben Farbenton annimmt, könnte in manchen Fällen zu Irrthümern Anlass geben, so dass es sich wohl empfehlen dürfte, zur Controle der

sonst zwar recht empfindlichen und rasch ausführbaren Villiers'schen Methode eine zweite Reaction auf die Anwesenheit von Nickel vorzunehmen.

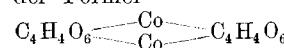
Das Nickelsulfid ist in der weinsauren Lösung nach F. Tower⁶⁾ im colloidalen Zustande gelöst. Nach demselben kommt dem Nickeltartrate, welches durch Kochen von frisch gefälltem Nickelhydroxyd in weinsaurer Lösung dargestellt wurde, nach der Schmelzpunktserniedrigung und Leitfähigkeit zu schliessen, die Formel



dem gesättigten Kaliumsalze die Formel
 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Ni}$

zu. Von Kobalt wird ein dem Nickelsalze ganz analoges Kobalttartrat erhalten, während das Kaliumsalz nicht zu existiren scheint.

Es ist mir auf dem folgenden, von dem oben angegebenen verschiedenen Wege gelungen, das Kobalttartrat darzustellen. Ich versetzte krystallisiertes Kobaltsulfat mit krystallisiertem Seignettesalz in dem Gewichte nach doppelter Menge, brachte das in einer Reibschale fein zerriebene Gemisch der beiden Salze in ein Becherglas und versetzte daselbe dort mit einer geringen Menge Wasser. Ein Theil der Salze geht dabei mit roth-violetter Farbe in die wässrige Lösung. Es wurde nun unter häufigem Umrühren langsam erwärmt, wobei sich nach und nach eine gleichförmig hellroth gefärbte dicke Masse bildet, die durch ca. 10 Minuten bei Kochtemperatur erhalten wird. Setzt man nun zu der Masse kaltes Wasser in grösserer Menge zu, so setzt sich ein schwerlöslicher, hellrother Niederschlag zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit noch intensiv roth gefärbt erscheint. Der erhaltene Niederschlag wurde filtrirt und mit kaltem Wasser schwefelsäurefrei ausgewaschen. Es ging dabei, auch nachdem im Waschwasser die vollständige Abwesenheit von Sulfaten, also überschüssigem Kobaltsulfat und Alkalisulfat, nachgewiesen werden konnte, noch Kobalt in Lösung, was auf die geringe Löslichkeit der gebildeten Substanz in Wasser zurückzuführen ist. Der so erhaltene Niederschlag wurde vom Filter gebracht bei 105° C., bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann der Analyse unterworfen. Nach derselben besteht das gebildete Kobalttartrat aus 22,48 Proc. C, 1,99 Proc. H, 29,17 Proc. Co und 46,36 Proc. O (aus der Differenz). Das nach der Formel

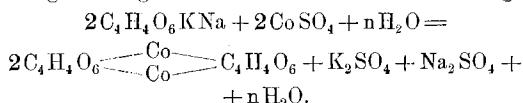


*) Ich wiederholte den Versuch auch mit einer Lösung, enthaltend 0,04 g Co in 1000 ccm Wasser bei Anwendung von überschüssigem Natriumcarbonat; auch in diesem Falle war das Filtrat schwach gelb gefärbt.

⁶⁾ Chemisches Centralblatt 1901, II, 743.

zusammengesetzte Kobalttartrat soll theoretisch 23,19 Proc. C, 1,93 Proc. H, 28,50 Proc. Co und 46,38 Proc. O enthalten.

Die nicht quantitativ verlaufende Bildung dieses Kobalttartrats auf dem angegebenen Wege erfolgt demnach nach der Gleichung:



Dieses Kobalttartrat besitzt eine geringe Löslichkeit in Wasser und bleibt die wässrige Suspension bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd anscheinend unverändert. Schon in sehr verdünnter Salzsäure löst sich das Salz vollständig auf, ebenso in verdünnter Kalilauge. Die Lösung in verdünnter Kalilauge ist von blauer Farbe und scheidet beim Erwärmen einen Niederschlag aus. Die Lösung des Kobalttartrats in concentrirter Kalilauge bleibt hingegen beim Erwärmen unverändert. Wird dieselbe jedoch mit Wasser stark verdünnt, so bleibt die blaue Farbe der Lösung nur kurze Zeit erhalten und geht bald in eine grünlichgelbe über. Bei schwachem Erwärmen tritt wieder die blaue Farbe auf, bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages ein. Wird die blaue alkalische Lösung des Kobalttartrats mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so entsteht eine intensiv grün gefärbte Lösung. Beim Erwärmen geht die Farbe erst in Braun über und tritt nach einiger Zeit Entfärbung unter Ausscheidung eines braunschwarzen Niederschlages ein. Diese Zersetzung tritt auch bei Zusatz einer geringen Menge von superoxydhaltigem Äther ein. Es zeigt also die blaue alkalische Lösung des Kobalttartrats ein ähnliches Verhalten wie die blaue Lösung von Kobaltoxydul in sehr concentrirter Kalilauge⁷⁾. Das untersuchte Kobalttartrat zeigt in wässriger Suspension keine saure Reaction. Es liegt also ein durch Ersatz der im Weinsäuremolecül vorhandenen zwei Carboxylwasserstoffe entstandenes neutrales, in Wasser relativ schwerlösliches Tartrat vor, während beim Versetzen einer verdünnten Lösung eines Kobaltsalzes mit Seignettesalz ein complexes, in Wasser leicht lösliches Salz entsteht, in welchem das Kobalt als complexes Anion vorhanden ist.

Der obige, von mir angegebene qualitative Nachweis von geringen Mengen Nickel neben Kobalt kann in kurzer Zeit in folgender Weise vorgenommen werden: Die neutral reagirende, zu prüfende Lösung wird in einem entsprechend grossen Kölbchen, das wegen

der ziemlich heftigen Reaction nur zu einem Drittel von der Lösung erfüllt sein soll, mit Kaliumchromat im geringen Überschusse versetzt, die Lösung bis nahe zum Sieden erhitzt und in dieselbe nun krystallisiertes Seignettesalz in genügender Menge (5—10 g) eingetragen, das Erwärmen nun fortgesetzt und die Flüssigkeit nach der alsbald eintretenden Lösung des Seignettesalzes durch mehrere Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Man lässt nun einige Zeit abkühlen und verdünnt, falls die Lösung zu intensiv gefärbt ist, mit etwas Wasser. Bei Anwesenheit von Nickel setzt sich nunmehr schon nach wenigen Minuten der braune Niederschlag von Nickelchromat zu Boden, der in der grün gefärbten Lösung wegen seiner flockigen Beschaffenheit auch bei geringem Nickelgehalte leicht bemerkbar ist.

Ich habe den so erhaltenen Niederschlag filtrirt und ausgewaschen, konnte aber in demselben mit der Boraxperle noch Kobalt nachweisen. Es ist daher von vornherein nicht möglich zu entscheiden, ob das Verfahren in modifizirter Weise sich zur quantitativen Trennung der beiden Metalle eignen wird. Weitere Versuche, die sich vorerst auf die Ermittelung der Zusammensetzung der unter den verschiedenen Umständen erhaltenen Nickelniederschläge erstrecken werden und den bei der Bildung derselben stattfindenden Reactionsverlauf feststellen sollen, werden darüber Aufschluss geben.

Fragen des gewerblichen Rechtsschutzes in der chemischen Industrie.

Von Dr. Julius Ephraim.

Die Entwicklung der chemischen Industrie und die Ausbildung des gewerblichen Rechtsschutzes führen dazu, dass eine Reihe von Fragen auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes auftauchen, die in früheren Zeiten nicht in Betracht kommen konnten und deren Entscheidung für die Handhabung des gewerblichen Rechtsschutzes für die chemische Industrie von Bedeutung ist. Theilweise handelt es sich um actuelle Fragen, welche durch den plötzlich nach einer Richtung erfolgten Weg der chemischen Technik aufgerollt sind, theilweise kommen allgemeinere Punkte in Betracht, welche auch andere Industrien angehen, aber in ihrem Einflusse für die chemische Industrie und den chemischen Erfinder eine besondere Prüfung nothwendig machen. Im Folgenden sollen diejenigen Fragen des gewerblichen Rechtsschutzes, welche für die chemische Industrie

⁷⁾ Vergleiche Chemiker-Ztg. 1901, 111.