



läßt man den Niederschlag zweckmäßig über Nacht kalt stehen, bringt ihn aufs Filter (der Niederschlag ist im Gegensatze zum Nickelhydroxyd außerordentlich leicht filtrierbar) und wäscht ihn einige Male mit ammoniakhaltigem Wasser aus, bis einige Tropfen des Filtrats keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag zweckmäßig vom Filter gerieben, dasselbe verascht und der Niederschlag selbst im Tiegel schwach ge-  
glüht. Darauf führt man ihn durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure bis zur Konstanz<sup>6)</sup> in wägbares NiSO<sub>4</sub> über, während es selbstverständlich ebenfalls leicht gelingt, den Glührückstand in Säuren zu lösen und aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung das Nickel elektrolytisch zu bestimmen. Folgende Analysen mögen als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode dienen:

1. Angewandt 0,8989 g NiSO<sub>4</sub> · 7 aq,  
gef. 0,4952 g NiSO<sub>4</sub> ber. 0,5001 NiSO<sub>4</sub>
2. Angewandt 0,7325 g NiSO<sub>4</sub> · 7 aq,  
gef. 0,4034 g NiSO<sub>4</sub> ber. 0,4020 NiSO<sub>4</sub>
3. Angewandt 0,6350 g NiSO<sub>4</sub> · 7 aq,  
gef. 0,3410 g NiSO<sub>4</sub> ber. 0,3450 NiSO<sub>4</sub>

Einen noch wesentlicheren Fortschritt bringt diese Methode der Nickelabscheidung aber dadurch, daß es gelingt, mittels derselben das Nickel vom Kobalt und Zink zu trennen.

Für das schwierige analytische Problem der Scheidung des Nickels von dem ihm in vieler Hinsicht ähnlichen Kobalt lagen bisher vier Methoden vor, die indes keineswegs in jedem Falle verwendbar und alle nicht frei von gewissen Mängeln sind. Während die Methode von N. W. Fischer<sup>7)</sup>, nach der bekanntlich das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit K<sub>3</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> abgeschieden wird, außerordentlich zeitraubend ist und die Bestimmung des Nickels am einfachsten durch Differenz erfolgt, konnte das Verfahren von Rosenheim-Huldschinsky<sup>8)</sup>, beruhend auf dem verschiedenen Verhalten der Doppelrhodanide des zweiwertigen Kobaltes und Nickels beim Ausschütteln in einer ätherisch-amylalkoholischen Lösung, in der analytischen Praxis keine größere Verbreitung finden, vielleicht da es einen immerhin komplizierten und kostspieligen Apparat bedingt. Auch die quantitative Abscheidung des Kobalts als Kobaltinitroso-β-naphthol nach Ilinski-von Knorre<sup>9)</sup> besitzt einen Nachteil darin, daß man einen höchst voluminösen Niederschlag erhält, der bei Gegenwart von mehr als 0,1 g Co die Methode sehr erschwert, und daß man auch hier das Nickel am besten durch Differenz nach vorheriger Elektrolyse beider Metalle bestimmt. Das letzte von Liebig-Wöhler<sup>10)</sup> angegebene Verfahren endlich, das sich auf das verschiedene Verhalten der Doppelcyanide gründet, ist nach allen kritischen Bearbeitern durchaus genau, er-

fordert aber peinlichste Innehaltung der gegebenen Vorschriften und bietet dadurch dem Anfänger oft große Schwierigkeiten.

Wie diese Liebig-Wöhlersche Trennungsmethode beruht auch die von uns gefundene auf dem Prinzip der primären Abscheidung des Nickels aus der gemischten Lösung, indem es aus stark ammoniakalischer Lösung durch Zusatz von Kalilauge als Nickeldicyandiamidin gefällt wird. Um indes ein gleichzeitiges Ausfallen von Kobaltohydroxyd zu verhindern, ist die vorherige Überführung des zweiwertigen Kobalts in dreiwertiges erforderlich; diese Oxydation geschieht fast augenblicklich, wenn man die ammoniakalische Nickel-Kobaltlösung mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, indem ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösungen, wie Mazzucchelli<sup>11)</sup> kürzlich zeigte, bereits in der Kälte schnell zerfallen, noch leichter indes, wenn ein oxydabler Körper, wie hier das Kobaltsalz, vorhanden ist. Demnach würde der Gang zur praktischen Ausführung der Trennung kurz folgender sein: Man fügt zu der Nickel-Kobaltlösung wenige Tropfen Chlorammonium und Ammoniak im Überschuß bis zur völligen Lösung eines etwa ausfallenden Niederschlages, so daß die Lösung stark danach riecht. Hierauf setzt man einige Tropfen einer 10%igen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu und läßt die Kobalt-Nickellösung ca. 1/2 Stunde in der Kälte stehen. Sie färbt sich zunächst braun, nimmt schließlich eine weinrote Farbe an, und nach völliger Oxydation des Kobalts läßt die anfangs starke Gasentwicklung nach.<sup>12)</sup> Zur Fällung des Nickels verfährt man wie oben angegeben, indem man die ausreichende Menge „Nickelreagenz“ und 10% Kalilauge hinzugibt, das nach zwölfstündigem Stehen ausgeschiedene Nickeldicyandiamidin filtriert, sehr sorgfältig mit ammoniakalischem Wasser auswäscht und im übrigen nach der für die Bestimmung reiner Nickelsalze geltenden Vorschrift verfährt.

Im Filtrat des Nickelniederschlages ist das Kobalt leicht elektrisch zu bestimmen, doch arbeiteten wir in der Weise, daß wir in die verd. Lösung Schwefelwasserstoff leiteten, das gut abgesetzte Kobaltsulfid filtrierten und zur Befreiung vom Alkali gründlich auswuschen. Das Sulfid aber läßt sich leicht in wägbares CoSO<sub>4</sub> überführen. Einige der ausgeführten Trennungsanalysen sollen als Beleg hier folgen:

1. 0,5346 g NiSO<sub>4</sub> · 7 aq, + 0,4063 g CoSO<sub>4</sub> · 7 aq,  
= 0,2892 g NiSO<sub>4</sub>  
= 0,2276 g CoSO<sub>4</sub>  
Ber. 11,87% Ni 9,06% Co  
Gef. 11,68% Ni 9,20% Co
2. 0,7210 g NiSO<sub>4</sub> · 7 aq, + 0,2120 g CoSO<sub>4</sub> · 7 aq,  
= 0,3932 g NiSO<sub>4</sub>  
= 0,1184 g CoSO<sub>4</sub>  
Ber. 16,15% Ni 4,77% Co  
Gef. 16,01% Ni 4,83% Co

<sup>6)</sup> Der Glührückstand wurde vor dem ersten Abrauchen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einigen Tropfen rauch-HNO<sub>3</sub> zur schnelleren Entfernung der organischen Substanz behandelt.

<sup>7)</sup> Pogg. Ann. **72**, 464 (1847).

<sup>8)</sup> Berl. Berichte **34**, 2050 (1901).

<sup>9)</sup> Berl. Berichte **18**, 699, (1885).

<sup>10)</sup> Lieb. Ann. **41**, 283 (1842); **65**, 244 (1847); **70**, 256 (1849).

<sup>11)</sup> Accad. d. Lincei Rend. (5), **15** 35, (1906).

<sup>12)</sup> Auch zur präparativen Darstellung von komplexen Kobaltaminen verwendet man mit Vorteil statt der langsam wirkenden Oxydation mit Luft, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Sauerstoff, wie praktische Versuche zeigten, die demnächst fortgesetzt werden sollen.

3. 0,4237 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  + 0,7184 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$   
     = 0,2396 g  $\text{NiSO}_4$   
     Ber. 7,75% Ni      Gef. 7,91% Ni
4. 0,5172 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  + 0,5915 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$   
     = 0,2775 g  $\text{NiSO}_4$   
     Bre. 9,75% Ni      Gef. 9,52% Ni

Die Stärke der obigen Trennungsmethode liegt zweifellos in dem Umfande, daß Differenzwägungen wie bei fast allen übrigen Methoden vermieden werden, und daß eine vollständige Bestimmung der beiden Metalle innerhalb 24 Stunden ausführbar ist. Die Methode läßt sich auch modifizieren, indem man die Oxydation des zweiwertigen Kobalts in Kobaltsalz statt mit Wasserstoffsuperoxyd durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Einleiten eines kräftigen Sauerstoffstroms in die ammoniakalische Metalllösung bewirkt, wobei ebenfalls gute Resultate erhalten wurden.

Die leichte Ausführbarkeit des Verfahrens läßt es auch zweckmäßig erscheinen, dasselbe an Stelle der bisherigen umständlichen und für den Anfänger schwierigen Methode für den *qualitativen Nachweis des Kobalts und Nickels* zu benutzen. Zu diesem Zweck konzentriert man die Lösung der Sulfide und verfährt im übrigen wie bei der quantitativen Trennung. Bei Anwesenheit von Nickel und Kobalt ist die über dem Nickeldicyandiamidniederschlag stehende Lösung natürlich mehr oder weniger rot gefärbt. So konnten wir in technischen Nickelsalzen die Anwesenheit von Kobalt und in den erheblich unreineren technischen Kobaltsalzen, die uns von der Firma Fleitmann & Witte freundlichst gesandt wurden, das Nickel qualitativ und quantitativ bestimmen.

*Trennung des Nickels vom Zink.* Auch bei den bisher angewandten Zink-Nickeltrennungen wurde meist das Zink zuerst als Sulfid abgeschieden<sup>13)</sup>, während unsere neue Methode wiederum auf der primären Abscheidung des Nickels als Nickeldicyandiamidin beruht. Wie bei der Kobalt-Nickeltrennung wurde die Salzlösung beider Metalle mit einigen Tropfen Ammoniumchlorid und viel Ammoniak im Überschuß versetzt, die ausreichende Menge Dicyandiamidsalz und Kalilauge in geringem Überschuß zugegeben, worauf nach ca. zwölfstündigem Stehen das Nickeldicyandiamidin quantitativ ausfällt, während das Zink als Zinkat und als komplexe Zink-Ammoniakverbindung in Lösung bleibt. Der Nickelniederschlag wird in der oben angegebenen Weise weiterbehandelt, während das Zink im Filtrat nach Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird, das nach dem Trocknen rein weiß aussieht.

<sup>13)</sup> Vgl. Funk, Z. analyt. Chem. 1907, 1.

<sup>14)</sup> Es seien, wie bei der Kobalt-Nickeltrennung, auch hier der Kürze wegen nur einige Analysen angeführt.

#### Analysen<sup>14)</sup>.

1. 0,1042 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  + 0,9207 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$   
     = 0,0586 g  $\text{NiSO}_4$   
     = 0,3163 g  $\text{ZnS}$   
     Ber. 2,12% Ni      20,43% Zn  
     Gef. 2,17% Ni      20,71% Zn
2. 0,3710 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  + 0,3152 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$   
     = 0,2001 g  $\text{NiSO}_4$   
     = 0,1075 g  $\text{ZnS}$   
     Ber. 11,30% Ni      10,44% Zn  
     Gef. 11,08% Ni      10,51% Zn
3. 0,3540 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  + 0,3999 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$   
     = 0,1993 g  $\text{NiSO}_4$   
     Ber. 7,80% Ni      Gef. 7,98% Ni
4. 0,5200 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  + 1,2850 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$   
     = 0,2910 g  $\text{NiSO}_4$   
     Ber. 6,01% Ni      Gef. 6,11% Ni

*Nachschrift:* In Ergänzung dieser Ausführungen, welche den Stand unserer Arbeiten zur Zeit des Vortrages wiedergeben, welche der eine von uns auf der Danziger Hauptversammlung des „Ver eins deutscher Chemiker“ am 24. Mai gehalten hat, erlauben wir uns im folgenden in aller Kürze auf einige wesentliche Verbesserungen unserer Methode aufmerksam zu machen, die wir in der Zwischenzeit gefunden haben.

Anstatt das Nickeldicyandiamidin in Nickelsulfat durch Abrauchen überzuführen, kann man zweckmäßig das bei ca. 115° getrocknete wasserfreie Nickeldicyandiamidin  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2$  direkt zur Wägung bringen, wobei man sich bei der Filtration mit Vorteil des einfachen Goochtiegels bedient. Der Vorzug dieser modifizierten Methode besteht in der Verkürzung der zur Analyse notwendigen Zeit und in der viel größeren Exaktheit dieser Bestimmungsart, welche diese Modifikationen auch für Schiedsanalysen geeignet erscheinen läßt.

Für die praktisch wichtige Trennung des Nickels und Zinks läßt sich die lästige Ausfällung des Zinks im Filtrat vermeiden, wie wir bereits an anderer Stelle gezeigt haben<sup>15)</sup>, indem man das Zink mit Ferrocyankalium in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung maßanalytisch bestimmt.

Endlich ist es uns noch gelungen, eine bequeme Methode zur Trennung des Nickels vom Eisen und Aluminium zu finden. Das Prinzip derselben besteht darin, daß man das Nickel nicht aus rein ammoniakalischer Lösung, sondern aus ammoniakalisch-weinsaurer Lösung mit Dicyandiamidsalz und Kalilauge fällt, da in der Kälte Eisen und Aluminium als komplexe Tartrate in Lösung gehalten werden, während das Nickeldicyandiamidin unverändert ausfällt. Bezüglich der näheren Einzelheiten dieser Methode und der sehr befriedigenden Analysenresultate sei auf die Veröffentlichung in der Chemiker-Zeitung Nr. 74 hingewiesen.

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. 1907, Nr. 51.