

Versuch Nr.	100 ccm der Lösung										100 ccm des Gases			
	Versuchsbedingungen		CO ₂ + H ₂ S	1 ₅ -n. HCl	1 ₁₀ -n. J	Ca(SH) ₂	CaH(CO ₃) ₂	gelöste CO ₂	gelöster H ₂ S	fester Rückstand CaCO ₃	1 ₁₀ -n. J	CO ₂	H ₂ S	
			ccm	ccm	ccm	g	g	g	g	g	ccm	ccm	ccm	
1.	T = 16°; 5 ccm CO ₂ in 1 Min., Dauer 1 h		980	203,0	870	2,122	0,054	0,002	0,118	1,22	58,02	35,7	64,3	
2.	T = 16°; 20 ccm CO ₂ in 1 Min., Dauer 1 h		332	62,6	290	0,648	0,039	0,001	0,078	2,62	64,42	28,6	71,40	
3.	T = 16°; 30 ccm CO ₂ in 1 Min., Dauer 1 h		154	25,2	80	0,155	0,172	0,034	0,037	3,00	39,84	55,8	44,2	
4.	T = 17°; 30 ccm CO ₂ in 1 Min., Dauer 2 h		146	21,6	46	0,080	0,228	0,065	0,027	3,03	2,74	97,0	3,0	
5.	T = 15°; 30 ccm CO ₂ in 1 Min., Dauer 5 h		116	16,9	10	0,018	0,248	0,085	0,010	3,08	0,97	98,9	1,1	

Tabelle IX.

halten, bald aber sank der Gehalt an H₂S unter jene Grenze, wo H₂S noch annähernd quantitativ mit Luft zu S und H₂O verbrannt werden kann. Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnikums. März 1907.

Eine neue Bestimmungsmethode des Nickels und seine Anwendung zur Trennung vom Kobalt und Zink.*)

Von HERMANN GROSSMANN u. BERNHARD SCHÜCK.

(Eingeg. d. 11./6. 1907.)

Vor kurzem wurde von Tschugaeff¹⁾ in dem Dimethylglyoxim ein äußerst scharfes Reagens auf Nickel gefunden, das nach den Untersuchungen von Kraut²⁾ noch in ganz geringen Mengen einen sicheren Nachweis gestattet und von Brunk³⁾ zur quantitativen Bestimmung mit gutem Erfolg benutzt wurde, jedoch viel zu kostspielig für den allgemeinen Gebrauch im Laboratorium ist. Nun lernten wir vor einiger Zeit in dem Dicyandiamid-Nickel (C₂H₅N₄O)₂Ni + 2 aq eine Substanz kennen, die vorzüglich zur Identifizierung des Nickels geeignet ist⁴⁾. Die Verbindung entsteht auf Zusatz von Dicyandiamid-Salzlösungen und Alkali zu ammoniakalischen Nickelsalzlösungen⁵⁾ und krystallisiert in feinen, gelben Nadeln aus der Flüssigkeit, die bei Zusatz des Alkalis plötzlich von Blau in Gelb umschlägt.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist ebenfalls eine äußerst große, und es gelang uns, die Anwesenheit von 0,000 005 Teilen Nickel in einem Teil Lösung durch deutliche Gelbfärbung nachzuweisen, während bei Gegenwart von 0,002, 0,001 und 0,0005 g Ni in 5 ccm Gesamtvolume sofort oder nach kurzem Stehen der charakteristische Niederschlag ausfiel. Da bereits diese qualitativen Versuche die praktisch vollkommene Fällung des Nickels zeigten, arbeiteten wir diese Methode zur

Quantitativen Abscheidung des Nickels

aus, deren Gang kurz folgender ist: Man setzt zu einer konz. Nickelsalzlösung Ammoniak in starkem Überschusse und etwa die 4—5fache Menge Dicyandiamidinsulfat in konz. Lösung (auf 0,5 g NiSO₄ · 7aq etwa 2—3 g des Reagenzes); fügt man zu dieser blauen Lösung Kalilauge (10%) unter ständigem Umrühren hinzu, bis der charakteristische plötzliche Farbumschlag in Gelb erfolgt ist, so beginnt aus der anfangs klaren Lösung nach kurzer Zeit der krystallinische gelbe Niederschlag auszufallen. Es muß hervorgehoben werden, daß größere Mengen von Ammoniumsalzen das Dicyandiamid-Nickel lösen und deshalb zu vermeiden sind. Obgleich die Fällung meist schon nach 6 Stunden quantitativ ist,

*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Verein deutscher Chemiker zu Danzig am 24. Mai 1907.

¹⁾ Berl. Berichte 37, 2899 (1905).

²⁾ Diese Z. 19, 1793 (1906).

³⁾ Diese Z. 20, 834 (1907).

⁴⁾ Berl. Berichte 39, 3356 (1906).

⁵⁾ Die Stickstoffwerke m. b. H. „Berlin, Askanischerplatz 4, bringen unter dem Namen „Nickelreagens Großmann“ Dicyandiamidinsulfat in fester Form in den Handel.

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 Konstanz⁶⁾ in wägbares NiSO_4 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 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq}$,
gef. 0,4952 g NiSO_4 ber. 0,5001 NiSO_4
2. Angewandt 0,7325 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq}$,
gef. 0,4034 g NiSO_4 ber. 0,4020 NiSO_4
3. Angewandt 0,6350 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq}$,
gef. 0,3410 g NiSO_4 ber. 0,3450 NiSO_4

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. Fischer⁷⁾, nach der bekanntlich das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ abgeschieden wird, außerordentlich zeitraubend ist und die Bestimmung des Nickels am einfachsten durch Differenz erfolgt, konnte das Verfahren von Rosenheim-Huldschinsky⁸⁾, beruhend auf dem verschiedenen Verhalten der Doppelrhodanide des zweiwertigen Kolbaltes 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 Knorre⁹⁾ 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-Wöhler¹⁰⁾ angegebene Verfahren endlich, das sich auf das verschiedene Verhalten der Doppelcyanide gründet, ist nach allen kritischen Bearbeitern durchaus genau, er-

⁶⁾ Der Glührückstand wurde vor dem ersten Abrauchen mit H_2SO_4 mit einigen Tropfen rauch- HNO_3 zur schnelleren Entfernung der organischen Substanz behandelt.

⁷⁾ Pogg. Ann. **72**, 464 (1847).

⁸⁾ Berl. Berichte **34**, 2050 (1901).

⁹⁾ Berl. Berichte **18**, 699, (1885).

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

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 Kobalthydroxyd 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 Mazzucchelli¹¹⁾ 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 Überschusse 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. $\frac{1}{2}$ 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.¹²⁾ Zur Fällung des Nickels verfährt man wie oben angegeben, indem man die ausreichende Menge „Nickelreagenz“ und 10% Kalilauge hinzugibt, das nach zwölfständigem Stehen ausgeschiedene Nickeldicyandiamidin filtriert, sehr sorgfältig mit ammoniakalischer 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 auswaschen. Das Sulfid aber läßt sich leicht in wägbares CoSO_4 überführen. Einige der ausgeführten Trennungsanalysen sollen als Beleg hier folgen:

1. 0,5346 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq}$, + 0,4063 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{aq}$,
= 0,2892 g NiSO_4
= 0,2276 g CoSO_4

Ber. 11,87% Ni 9,06% Co
Gef. 11,68% Ni 9,20% Co
2. 0,7210 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq}$, + 0,2120 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{aq}$,
= 0,3932 g NiSO_4
= 0,1184 g CoSO_4

Ber. 16,15% Ni 4,77% Co
Gef. 16,01% Ni 4,83% Co

¹¹⁾ Accad. d. Lincei Rend. (5), **15** 35, (1906).

¹²⁾ Auch zur präparativen Darstellung von komplexen Kobaltaminen verwendet man mit Vorteil statt der langsam wirkenden Oxydation mit Luft, H_2O_2 oder Sauerstoff, wie praktische Versuche zeigten, die demnächst fortgesetzt werden sollen.

3.	0,4237 g NiSO ₄ ·7 aq.	+ 0,7184 g CoSO ₄ ·7 aq.	= 0,2396 g NiSO ₄
	Ber. 7,75% Ni	Gef. 7,91% Ni	
4.	0,5172 g NiSO ₄ ·7 aq.	+ 0,5915 g CoSO ₄ ·7 aq.	= 0,2775 g NiSO ₄
	Bre. 9,75% Ni	Gef. 9,52% Ni	

Die Stärke der obigen Trennungsmethode liegt zweifellos in dem Umtande, 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 Kobaltisalz statt mit Wasserstoffsuperoxyd durch 1/2-stündiges Einleiten eines kräftigen Sauerstoffstroms in die ammoniakalische Metallösung 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 Kobalsalzen, 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 abgeschieden¹³⁾, 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 ausreichend 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.

¹³⁾ Vgl. Funk, Z. analyt. Chem. 1907, 1.

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

Analysen¹⁴⁾.

1.	0,1042 g NiSO ₄ ·7 aq.	+ 0,9207 g ZnSO ₄ ·7 aq.	= 0,0586 g NiSO ₄
		= 0,3163 g ZnS	
	Ber. 2,12% Ni	20,43% Zn	
	Gef. 2,17% Ni	20,71% Zn	
2.	0,3710 g NiSO ₄ ·7 aq.	+ 0,3152 g ZnSO ₄ ·7 aq.	= 0,2001 g NiSO ₄
		= 0,1075 g ZnS	
	Ber. 11,30% Ni	10,44% Zn	
	Gef. 11,08% Ni	10,51% Zn	
3.	0,3540 g NiSO ₄ ·7 aq.	+ 0,3999 g ZnSO ₄ ·7 aq.	= 0,1993 g NiSO ₄
			Ber. 7,80% Ni Gef. 7,98% Ni
4.	0,5200 g NiSO ₄ ·7 aq.	+ 1,2850 g ZnSO ₄ ·7 aq.	= 0,2910 g 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 Ni(C₂H₅N₄O)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 haben¹⁵⁾, indem man das Zink mit Ferrocyanalkalium 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 Tarrate 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.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1907, Nr. 51.