

dem Lias von Holzmaden wurde im Sommer 1904 von Stremme<sup>4)</sup> analysiert:

Org. Subst. 17,92%, in 100 Teilen derselben 79,60% C, 9,81% H, 2,10% N.

Im Juli 1906 wurde ein anderes Stück desselben Schiefers von Späte analysiert:

Org. Subst. 18,03%; in 100 Teilen derselben 76,21% C, 10,20% H, 1,99% N.

Der Unterschied zwischen beiden Analysen bewegt sich allerdings durchaus in der Richtung der oben beschriebenen oxydierten Gesteine. Aber er ist infolge der Umrechnung auf org. Subst. = 100 etwa um das Sechsfache gegenüber dem wirklich gefundenen vergrößert. Der wahre Unterschied ist mit 0,6% C kaum außerhalb der Fehlergrenzen dieser schwierigen Elementaranalysen gelegen. Ein ganz frischer bituminöser Mergelkalk aus dem Lias von Whitby in England, der im geologischen Alter genau dem Posidonomyenschiefer von Holzmaden entspricht, hatte bei 5,40% organischer Substanz eine Zusammensetzung auf (org. Subst. = 100 umgerechnet) von 71,67% C und 12,03% H. Auch die übrigen mesozoischen Gesteine, die zur Analyse kamen, stimmten durchaus hiermit überein.

Größere Unterschiede noch, als zwischen den beiden Analysen des Posidonomyenschiefers bestehen, zeigten die gleich hintereinander angestellten Analysen von verschiedenen Stücken desselben frischen Sapropelekalkes und desselben frischen Saprodkalkes. Es sei jedoch zur näheren Kenntnisnahme dieser Verhältnisse auf unsere oben zitierten Arbeiten hingewiesen.

Ganz ähnliche Oxydationsvorgänge, wie sie hier bei den Sapropelekohlen festgestellt sind, hat Richters bei den Humuskohlen nachgewiesen. Mück<sup>5)</sup> berichtet darüber: „Richters wies durch eine Reihe von Versuchen .... nach, daß Steinkohle (Waldenburger) bei gewöhnlicher Temperatur aus trockener wie aus feuchter Luft Sauerstoff absorbiert.... Die am Schlusse der Versuche gemachten Absorptionsproben ergaben, daß das absorbierte Gas Sauerstoff gewesen, eine Kohlensäureausscheidung aber nicht erfolgt war.“ Ebenso wird von Braunkohle angegeben (S. 112), daß sie Sauerstoff absorbiert ohne äquivalente Kohlensäurebildung. Abweichend von diesen Angaben faßt Richters selber seine Erfahrungen über die Verwitterung in dem Satze zusammen: „Die Verwitterung ist die Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, welcher einen Teil des Kohlenstoffes und Wasserstoffes der Steinkohlen zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, andernteils direkt in die Zusammensetzung der Kohle eintritt.“

Auch die Verwitterung der Harzkohlen erfolgt in derselben Weise wie die der Sapropelekohlen. Wir finden darüber eine Bernsteinanalyse von O. Helm, zitiert von P. Dahms<sup>6)</sup>. Helm hat von einem verwitterten

Stück Bernstein drei Teile analysiert. Die braune, äußere Verwitterungskruste ergab 66,91% C, 9,16% H; die rote innere Zwischenschicht: 74,36% C, 9,94% H; der unzersetzte, klargelbe Kern: 78,63% C, 10,48% H. Auf C = 100 umgerechnet lauten die Zahlen für den Wasserstoff 13,64 bzw. 13,42 bzw. 13,31. Wir sehen also auch hier, daß das Verhältnis von C : H annähernd dasselbe bleibt, während bedeutende Mengen von Sauerstoff in die Zusammensetzung eingetreten sind.

#### Zusammenfassung.

Es läßt sich über die Verwitterung der Kaustobiolithen aussagen: Bei der Verwitterung der Kaustobiolithe tritt Sauerstoff in die Zusammensetzung der organischen Substanz dieser Gesteine ein, ohne daß das zahlenmäßige Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff wesentlich geändert wird. Ob eine Gasabspaltung stattfindet, bleibe dahingestellt.

Berlin.

Geologisch-paläontologisches Universitätsinstitut.

### Über die Anwendung des Dimethylglyoxims zur Bestimmung des Nickels und zu seiner Trennung von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Von O. BRUNCK.

(Eingeg. den 12.8. 1907.)

Vor einiger Zeit habe ich eine kurze Mitteilung<sup>1)</sup> gemacht über die Verwendung des Dimethylglyoxims zur quantitativen Bestimmung des Nickels und zu seiner Trennung von Kobalt. Ich habe nun das Verhalten dieses Reagens nicht nur zum Nickel, sondern auch zu den anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe studiert und gefunden, daß es einer sehr weitgehenden Anwendung in der Analyse fähig ist. Über meine Versuche will ich nun etwas eingehender berichten.

In den Kreisen der Analytiker herrschte bislang eine gewisse Abneigung gegen die Anwendung organischer Verbindungen als Wägungsform für Metalle. Sie war begründet durch die Notwendigkeit, die Niederschläge auf einem tarierten Filter zu sammeln und mit diesem zur Wägung zu bringen — ein Verfahren, das stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, die in dem Maße wächst, als das Gewicht des Niederschlags gegenüber dem des Filters abnimmt. Die Einführung des durch Neubauer verbesserten Goochschen Tiegels hat diesen Mangel beseitigt, so daß nun der Anwendung organischer Verbindungen in der analytischen Chemie keinerlei Bedenken entgegenstehen. Sie weisen sogar häufig große Vorzüge gegenüber den anorganischen Fällungsmitteln auf. Die erzeugten Niederschläge sind

<sup>4)</sup> Veröffentlicht in Stremme, Zur Frage der Eigenwärme bituminöser Gesteine. Z. d. geol. Ges. 1904, S. 193.

<sup>5)</sup> Chemie d. Steinkohle, 2. Aufl., 1891, S. 104.

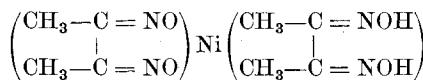
<sup>6)</sup> Mineralogische Untersuchungen über den Bernstein, VII. Schriften der Naturf. Gesellschaft zu Danzig X, 1901.

<sup>1)</sup> Diese Z. 20, 834 (1907).

meist krystallin und lassen sich daher leicht filtrieren und auswaschen, auch bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Das Molekül ist oft sehr groß, und der Umrechnungsfaktor deshalb sehr günstig. Ich erinnere nur an die elegante Methode von Busch zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Salpetersäure mittels Nitron.

Die Dioxime sind amphotere Elektrolyte, die mit Basen und Säuren elektrolytisch dissoziierbare Verbindungen bilden, welche meist hydrolytisch spaltbar sind und durch die schwächsten Säuren zersetzt werden. Eine Ausnahme bilden nach L. Tschugaeff<sup>2)</sup> die  $\alpha$ -Dioxime, die mit einigen Schwermetallen der VIII. Gruppe des periodischen Systems, wie Nickel, Kobalt, Eisen, Platin, Palladium und auch mit Kupfer sehr beständige komplexe Verbindungen bilden. Von diesen beansprucht das Nickellderivat wegen seiner analytisch wertvollen Eigenschaften besonderes Interesse.

Versetzt man die neutrale Lösung eines beliebigen Nickelsalzes mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, so entsteht auch in starker Verdünnung sofort ein voluminöser, scharlachroter Niederschlag, der aus feinen Nadelchen mit bronze-farbigem Oberflächenglanze besteht. Nach Tschugaeff hat die Verbindung die Zusammensetzung  $C_8H_{14}N_4O_4Ni$  mit 20,31% Nickel, die der Formel



entspricht. Sie ist fast vollständig unlöslich in Wasser und nur sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Während Essigsäure und andere schwache Säuren die Verbindung nicht verändern, wird sie von stark dissoziierten Säuren sehr leicht zersetzt unter Bildung des betreffenden Nickelsalzes und freien Oxims. Versetzt man daher die Lösung von Nickelchlorid, -sulfat oder -nitrat mit Dimethylglyoxim, so ist die Fällung eine unvollständige. Neutralisiert man aber die bei der Reaktion frei gewordene Säure mit Kalilauge oder Ammoniak, so wird alles Nickel abgeschieden, und das Filtrat enthält keine nachweisbaren Spuren des Metalls mehr. Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei etwa 250° unzersetzt zu sublimieren.

Tschugaeff empfahl bereits das Dimethylglyoxim zum qualitativen Nachweise von Nickel. In der Tat besitzen wir nur wenig Fällungsreaktionen von gleicher Empfindlichkeit. In einer Lösung, welche im Liter 0,1 g Nickel enthält, entsteht auf Zusatz des Reagens sofort ein voluminöser, roter Niederschlag. Enthält die Lösung im Liter nur 0,01 g, so bleibt sie anfangs farblos. Fügt man aber einige Tropfen Ammoniak hinzu, so färbt sie sich rosenrot und scheidet nach kurzer Zeit einen roten Niederschlag ab, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos wird. Nickel lässt sich noch in Lösungen nachweisen, die auf 400 000 T. Wasser weniger als 1 T. des Metalles enthalten.

Die quantitative Bestimmung des Nickels bei Abwesenheit anderer Metalle gestaltet sich zu einer höchst einfachen Operation. Das Nickel kann in Form eines beliebigen Salzes vorliegen. Die Kon-

zentration der Lösung ist gleichgültig. Sie kann so groß sein, daß der Niederschlag das Becherglas breiartig erfüllt; wegen der minimalen Löslichkeit in Wasser kann die Fällung aber auch in sehr starker Verdünnung vorgenommen werden. Durch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen wird sie nicht beeinträchtigt. Die Lösung kann daher freie Säure in beträchtlicher Menge enthalten. Theoretisch sind auf 1 T. Nickel 4 T. des Reagens erforderlich, das man in Form einer 1%igen alkoholischen Lösung verwendet. Ein geringer Überschuß genügt zur vollständigen Abscheidung, ein großer wirkt nicht störend. Nur soll das Volumen der alkoholischen Lösung nicht mehr als die Hälfte des der zu fällenden wässrigen Lösung 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 zu, so beobachtet man, wenn die freie Säure nahezu vollständig neutralisiert ist, plötzlich einen Farbenumschlag aus Grün in Rötlichgelb, und sofort beginnt die Krystallisation der Nickelverbindung. Man setzt weiter Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit ganz schwach danach riecht, und filtriert die noch heiße Lösung durch einen Neubauer-Tiegel unter Anwendung einer Saugpumpe. Der Niederschlag läßt sich sehr gut von den Wänden des Becherglases entfernen und leicht mit heißem Wasser auswaschen. Fügt man das Reagens zu der vorher bereits ammoniakalisch gemachten Nickellösung, oder fällt man in der Kälte, so ist der Niederschlag noch voluminöser und filtriert etwas langsamer. Verfährt man in der beschriebenen 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 in  $\frac{3}{4}$  Stunden erreicht ist. In Ermangelung eines Neubauer-Tiegels ist natürlich auch ein gewöhnlicher Gooch-Tiegel mit Asbestfilterschicht verwendbar. Doch wird dadurch die Schnelligkeit der Ausführung und unter Umständen auch die Genauigkeit der Methode etwas beeinträchtigt. Nach Wägung des Tiegels läßt sich der Niederschlag durch Klopfen als zusammenhängender Kuchen entfernen. Die noch am Tiegel festhaftenden Teilchen löst man in wenig warmer Salzsäure.

Da das Nickeloxim in stark verdünnter Essigsäure unlöslich ist, kann man die bei der Reaktion frei werdende Mineralsäure anstatt durch Neutralisation mit Ammoniak auch durch Zusatz von Natriumacetat unschädlich machen. Nach Zugabe des Dimethylglyoxims fügt man Natriumacetat zu, 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 Natriumacetats bis zum Auftreten des Niederschlags verbraucht und die frei werdende Essigsäure könnte kleine Mengen desselben in Lösung halten. In diesem Falle neutralisiert man vor Zusatz des Oxims die freie Säure nahezu vollständig, indem man Kalilauge zufügt, bis

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 46, 144 (1905).

eine bleibende Trübung entsteht, worauf man tropfenweise verdünnte Salzsäure zugibt bis zu deren Verschwinden.

Die Beleganalysen wurden mit Lösungen ausgeführt, deren Gehalt an Nickel durch Elektrolyse auf das genaueste ermittelt war. Das verwendete Nickel war absolut kobaltfrei; es war das gleiche Material, das von C. Winkel zu seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden war. Die zur Abmessung benutzten Pipetten waren auf das genaueste justiert und wurden nach wiederholtem Gebrauche stets mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure gereinigt. Die Abmessung selbst erfolgte unter allen Kautelen.

Nr.	Angewandt Ni	Gefunden		Differenz
		C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni = Ni		
1	0,0405	0,1995	0,0405	± 0
2	0,0446	0,2186	0,0444	- 0,0002
3	0,0476	0,2337	0,0475	- 0,0001
4	0,0513	0,2526	0,0513	± 0
5	0,1014	0,4988	0,1013	- 0,0001
6	0,0446	0,2196	0,0446	± 0
7	0,1281	0,6316	0,1282	+ 0,0001

Bei Analyse 4 und 7 war das Nickel als Sulfat, bei den übrigen als Chlorid vorhanden. Bei Nr. 1 bis 5 wurde die Fällung unter Zusatz von Ammoniak, bei Nr. 6 und 7 unter Zugabe von Natriumacetat bewirkt.

Bei der Trennung des Eisens vom Nickel nach dem Acetatverfahren erhält man eine stark verdünnte Lösung, die neben mehr oder minder großen Mengen von überschüssigem Natriumacetat noch freie Essigsäure enthält. Es wurde daher noch ein Versuch angestellt, ob in einer derartigen Lösung das Nickel ohne weiteres mit Dimethylglyoxim quantitativ gefällt werden kann.

8. 0,0446 g Nickel in Form von Nickelchlorid wurden mit 2 ccm einer 50%igen Essigsäure und 0,5 g Natriumacetat versetzt. Die auf 100 ccm verdünnte Lösung wurde heiß mit der Oximlösung versetzt.

Gefunden: 0,2197 g Nickelglyoxim entspr. 0,0446 g Ni. Die Fällung ist demnach eine quantitative auch in dem ungünstigsten Falle, daß die Lösung nur wenig verdünnt und die Menge des Natriumacetates nur sehr gering ist. In der Regel wird die lösende Wirkung der freien Essigsäure durch stärkere Verdünnung und einen viel größeren Überschuß des Natriumsalzes noch mehr abgeschwächt werden.

Das beschriebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Nickels hat einige erhebliche Vorteile vor den übrigen Methoden. Von diesen kommen praktisch nur zwei in Frage: Die Wägung des Nickels als Metall nach vorausgegangener Fällung mit Kalilauge und die Bestimmung durch Elektrolyse. Erstere wird dadurch zeitraubend, daß stets in dem gewogenen Metalle die niemals fehlende Kiesel säure bestimmt werden muß. Werden größere Mengen von Nickel mit Kalilauge gefällt, so hält der Niederschlag außerdem hartnäckig Alkali zurück. Bei exakten Analysen muß daher nach dem Vorschlage von Fresenius das reduzierte Metall nochmals mit

heißem Wasser behandelt werden. Man kann auch, was bequemer ist, den Niederschlag auf dem Filter nur so weit trocknen, daß er beim Behandeln mit heißem Wasser pulverig zerfällt, worauf sich ihm das Alkali durch Auswaschen entziehen läßt. Ferner sind größere Mengen von Ammoniumsalzen insofern störend, als man längere Zeit mit Kalilauge kochen muß, wodurch der Niederschlag schleimig und schlecht filtrierbar wird.

Wesentlich einfacher und auch genauer ist die Bestimmung des Nickels durch Elektrolyse. Die Dauer derselben wird durch Anwendung einer Drahtnetzkathode auf eine Stunde beschränkt und kann beim Arbeiten mit bewegtem Elektrolyten noch eine weitere erhebliche Verkürzung erfahren, wenn man die komplizierte Apparatur in Kauf nehmen will. Weit mehr Zeit als die Elektrolyse selbst erfordert aber die Vorbereitung der Nickellösung, die Überführung des Nickels in Sulfat durch Eindampfen mit Schwefelsäure. Im Laufe der Analyse erhält man in der Regel eine ziemlich stark verdünnte, chloridhaltige Lösung. Das Eindampfen mit Schwefelsäure ist dann unter allen Umständen zeitraubend; ist viel Salmiak zugegen, so ist es lästig und bei Gegenwart von Acetaten überhaupt nicht ausführbar. Man wird dann mit Kalilauge fällen und den Niederschlag in Schwefelsäure lösen.

Vor wenigen Wochen ist eine Arbeit von Hermann Großmann und Bernhard Schück<sup>3)</sup> erschienen, worin das Dicyandiamidin zur quantitativen Bestimmung des Nickels vorgeschlagen wird. Dieses bildet mit diesem Metalle einen in ammoniakhaltigem Wasser praktisch unlöslichen gelben, kristallinen Niederschlag, der nach dem Trocknen durch Eindampfen mit Schwefelsäure in wägbares Nickelsulfat übergeführt wird. Die Methode ist sehr interessant, bietet aber, wenn Nickel allein in Lösung vorliegt, keine Vorteile vor den altbekannten. Da die Verfasser ihre Bedeutung auch hauptsächlich in der Möglichkeit der Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Kobalt erblicken, soll später bei der Trennung beider Metalle näher darauf eingegangen werden.

Das von mir beschriebene Verfahren ist von den Mängeln der alten Methoden frei. Die Fällung kann in beliebiger Konzentration ausgeführt werden. An welche Säure das Nickel gebunden ist, ist gleichgültig. Ammoniumsalze stören selbst in großer Menge, wie Versuche zeigten, ebensowenig wie Acetate. Die Dauer der ganzen Analyse einschließlich des Trocknens des Niederschlags beträgt nur eine Stunde. Die erzielte Genauigkeit entspricht den strengsten Anforderungen.

Ein Unangenehmes nur hat die Methode: das ist der vorläufig noch sehr hohe Preis des Reagens. 1 g kostet 90 Pf. Doch hat die Chemische Fabrik E. Merck in Darmstadt bei steigendem Bedarf eine erhebliche Reduktion des Preises in Aussicht gestellt. Aber auch der jetzige Preis spielt bei der Untersuchung von Nickelerzen und vielen technisch wichtigen Legierungen, deren Nickelgehalt nicht sehr groß ist, keine Rolle gegenüber der Zeiterparnis und der erzielten Genauigkeit der Analysenergebnisse. Da man mit einer verhältnismäßig kleinen Einwage auskommt, beträgt der Kostenauf-

<sup>3)</sup> Diese Z. 20, 1642 (1907).

wand für eine Analyse etwa 20—25 Pfennige. Auch läßt sich das Dimethylglyoxim aus den aufgesammelten Niederschlägen mit Leichtigkeit wieder zurückgewinnen. Man schlämmt diese durch Schütteln mit Wasser in einem Pulverglase auf, spült den Krystallbrei in eine Porzellanschale und erwärmt mit Kaliumcyanid, bis alles mit rotgelber Farbe in Lösung gegangen ist. Nötigenfalls filtriert man die heiße Lösung rasch durch ein Faltenfilter und säuert mit Essigsäure an, worauf das Oxim sich als weißer, krystalliner Niederschlag abscheidet, der meist für die weitere Verwendung rein genug ist und auf einem Neubauerschen Tiegel abgesaugt und getrocknet wird. Ist er röthlich gefärbt, so kann man ihn aus heißem Alkohol umkrystallisieren nach Entfärbung mit etwas Tierkohle. So gehen nur die geringen Mengen des Reagens verloren, die als Überschuß bei der Fällung zugesetzt werden. In manchen metallurgischen Betrieben, wo täglich große Mengen von Nickelbestimmungen auszuführen sind, wo die zu fällenden Nickelmengen sehr erheblich sind, und bei den Ergebnissen der höchste Grad von Genauigkeit nicht beansprucht wird, mag der Preis des Reagens seiner Einführung vorläufig noch im Wege stehen.

#### Die Trennung des Nickels von Kobalt.

Die Trennung beider Metalle wurde bislang fast ausschließlich nach der alten Fischer'schen Nitritmethode ausgeführt. Trotzdem diese mancherlei Schattenseiten aufweist, vor allem recht zeitraubend ist, vermochte doch keine der in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden sie zu verdrängen. Der Grund ist in erster Linie darin zu suchen, daß sie durchaus zuverlässig und genau ist, vorausgesetzt, daß eine ganze Reihe von Bedingungen auf das peinlichste innegehalten werden. Ich habe die Methode viele Hundertmale bei der Untersuchung der verschiedenartigsten Mineralien, Erze und Hüttenprodukte angewendet, aber auch zur Feststellung des Einflusses der einzelnen Faktoren und zur Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen unter Anwendung genau bekannter Mengen von Nickel und Kobalt und glaube auf Grund meiner dabei gemachten Erfahrungen, daß eine gewisse Umständlichkeit und ein nicht unerheblicher Zeitaufwand die einzigen Vorwürfe sind, die man der Methode machen kann. Ich hatte häufig Gelegenheit, die von verschiedenen Chemikern bei der Untersuchung von Nickel- und Kobalterzen usw. gefundenen Werte miteinander zu vergleichen, und dabei gefunden, daß, während die Summe von Nickel und Kobalt meist gut übereinstimmt, die Einzelbestimmungen auch bei sehr geübten Analytikern oft Abweichungen untereinander und vom wirklichen Werte aufweisen, wie sie bei anderen Metallen nur selten sind. Es ist dies lediglich auf die verschiedene Ausführung der Trennungsmethode zurückzuführen. Wenn ich die Herren Fachgenossen bitte, die von mir ausgearbeitete neue Trennungsmethode einer vergleichenden Prüfung gegenüber der alten zu unterziehen, so möge es mir gestattet sein, vorerst die Bedingungen für die Ausführung der letzteren etwas genauer zu präzisieren, als dies von den meisten Lehrbüchern der analytischen Chemie geschieht.

Denkbar größte Konzentration der Lösung beider Metalle ist diejenige Bedingung, gegen die am meisten gefehlt wird. Man dampft die überschüssige Säure enthaltende Lösung in einem Schälchen zur Trockne. 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 Kalilauge 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 Kaliumcarbonat, 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 Kaliumacetatlösung, 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 Kaliumkobaltinitratis 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 verwendete Ammoniak häufig Carbonat. 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 carbonathaltiger 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 carbonatfreien Ammoniaks zu bedienen.

Das bereits erwähnte Verfahren von *G roßmann & Schück* zur Trennung von Nickel und Kobalt bietet einige Vorteile vor der Nitritmethode und ist recht beachtenswert. Vor allem ist es einfacher und kürzer, obschon der Niederschlag zur völligen Abscheidung sechs Stunden bedarf. Die Verfasser empfehlen sogar, ihn zwölf Stunden, also über Nacht, stehen zu lassen. Vor dem Dimethylglyoxim hat das Reagens den Vorzug der Billigkeit. Doch entspricht die Genauigkeit nicht

allen Anforderungen. Die Beleganalysen weisen Differenzen bis zu mehreren Milligrammen zwischen der angewandten und der gefundenen Nickelmenge auf. Für viele Fälle mag dies ja genügen. Für wissenschaftliche Untersuchungen wie auch als Grundlage für Kauf und Verkauf großer Posten von Erzen, Hüttenprodukten usw. vermag sie nicht zu dienen. Vielleicht gelingt es aber den beiden Forschern, durch schärfere Präzisierung der Versuchsbedingungen die Fehlergrenzen enger zu ziehen. Immerhin ist es eine erfreuliche Tatsache, einen neuen Weg zur Trennung der beiden „Unzertrennlichen“ zu sehen.

Das Verhalten des Dimethylglyoxims zu Kobalt gestattet eine Trennung vom Nickel in einfacherster Weise. Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit dem Reagens, so färbt sich die Flüssigkeit blaßrot, bleibt aber auch beim Stehen völlig klar. Vermutlich bildet sich eine der Nickelverbindung ähnliche, lösliche Kobaltoverbindung. Auf Zusatz von Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit tief rotgelb, bei stärkerer Konzentration rotbraun. Wahrscheinlich entstehen komplexe Kobaltsalze. Tschugaeff (l. c.) konnte den Kobaltiakverbindungen analog zusammengesetzte Salze darstellen, die Oxim und auch Ammoniak enthielten. Läßt man Kobaltsalzlösungen von erheblicher Konzentration, mit Dimethylglyoxim und Ammoniak versetzt, längere Zeit stehen, so scheiden sich mitunter geringe gefärbte, nicht näher untersuchte Niederschläge aus, die in heißem Wasser löslich sind.

Die Trennung des Nickels vom Kobalt kann fast genau in gleicher Weise erfolgen wie die Bestimmung des Nickels bei Abwesenheit von Kobalt und erfordert auch nicht mehr Zeit. Nur wenn dieses in größerer Menge vorhanden ist, sind einige Vorsichtsmaßregeln inne zu halten. Die Lösung ist dann so weit 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 Überschuß des Reagens angewendet werden. Übertrifft die Menge des Kobalts die des Nickels um mehr als das Dreifache, so setzt man etwa doppelt soviel 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 Nickelmengen dann gering zu sein pflegen. Die Neutralisation der Säure erfolgt am besten durch Ammoniak.

Sind beide Metalle zu bestimmen, so kann man das Filtrat vom Nickelniederschlag ohne weiteres mit Schwefelsäure eindampfen und das Kobalt elektrolytisch abscheiden. Bequemer und mindestens ebenso genau ist es, zuerst die Summe beider Metalle zu ermitteln, sie mit möglichst wenig warmer Salpetersäure von der Kathode zu lösen und direkt in der salpetersauren, verdünnten Lösung die Ausfällung des Nickels vorzunehmen. Eine Überführung der Nitrate in Chloride ist nicht erforderlich.

Bei den nachstehenden Beleganalysen waren bei Nr. 9 bis 15 die Metalle als Chloride, bei Nr. 16 als Sulfate, bei Nr. 17 als Nitrate und bei Nr. 18 als Acetate vorhanden.

Nr.	Angewandt		Gefunden		Differenz
	Ni	Co	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni = Ni		
9	0,0476	0,0852	0,2348	0,0477	+ 0,0001
10	0,0476	0,1293	0,2337	0,0475	- 0,0001
11	0,0446	0,1363	0,2196	0,0446	± 0
12	0,0446	0,2816	0,2201	0,0447	+ 0,0001
13	0,0476	0,1704	0,2336	0,0475	- 0,0001
14	0,0810	0,2145	0,3980	0,0808	- 0,0002
15	0,1014	0,0852	0,4980	0,1012	- 0,0002
16	0,0513	0,1092	0,2524	0,0513	± 0
17	0,1025	0,0852	0,5034	0,1022	- 0,0003
18	0,0501	0,2145	0,2456	0,0499	- 0,0002

Zu den nicht ganz leichten Aufgaben des Analytikers gehört die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Nickel bei Gegenwart von viel Kobalt, z. B. in den Kobaltpräparaten des Handels. Verfährt man hierbei in der beschriebenen Weise, so erhält man zu niedrige Resultate. Unter Umständen entsteht in der ammoniakalischen Lösung gar kein Niederschlag. Hier ist es besser, die freie Säure mit Natriumacetat abzustumpfen. Von dem zu untersuchenden Objekte, z. B. schwarzem Kobaltoxyde, löst man 0,25—0,5 g in Salzsäure und dampft nahezu zur Trockne. Die schwach saure Lösung verdünnt man auf 200—400 ccm, erhitzt bis nahe zum Sieden, fügt 0,2 g Dimethylglyoxim und 2 g Natriumacetat zu und filtriert erst nach 1½ Stündigem Stehen.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt, nicht mit technischen Präparaten, sondern um eine Kontrolle für die Richtigkeit zu haben, mit genau bekannten Metallmengen, aber in dem praktisch in Frage kommenden gegenseitigen Verhältnisse.

- 19) Angewandt: 0,0050 g Nickel und 0,1705 g Kobalt.  
Gefunden: 0,0254 g Nickeloxim entspr. 0,0051 g Nickel.  
20) Angewandt: 0,0050 g Nickel und 0,4290 g Kobalt.  
Gefunden: 0,0229 g Nickeloxim entspr. 0,0047 g Nickel.

#### Die Trennung des Nickels vom Zink.

Über die Brauchbarkeit der verschiedenen bekannten Methoden zur Trennung beider Metalle hat W. Funk<sup>4)</sup> auf Grund einer Reihe von im hiesigen Laboratorium ausgeführten vergleichenden Versuchen berichtet, auf die ich hier verweise kann. Inzwischen haben Großmann und Schück (l. c.) das Dicyandiamidin auch zur Trennung des Nickels vom Zink vorgeschlagen. Die bei den Beleganalysen erzielte Genauigkeit dürfte den Anforderungen der Praxis in den meisten Fällen genügen. Ein Vorzug der Methode ist, daß im Filtrate vom Nickel-Kobaltniederschlag das Zink direkt titriert werden kann.

Die Trennung des Nickels von Zink gelingt mittels Dimethylglyoxim in höchst einfacher und bequemer Weise 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 Nickel-Kobalttrennung. Auch hier muß bei Anwesenheit größerer Mengen von Zink aus dem gleichen Grunde ein Überschuß des Fällungsmittels angewandt werden; doch genügen 50% der auf Nickel berechneten Menge. Führt man die Trennung in essigsaurer Lösung aus, so ist ein nennenswerter Überschuß nicht erforderlich, weshalb ich diese Art der Trennung vorziehe. 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 essigsauren Filtrate vom Nickelniederschlag kann Zink entweder mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt oder maßanalytisch bestimmt werden nach Schaffner. Ich bezweifle nicht, daß es auch mit Ferrocyanikalium titriert werden kann; doch habe ich keine diesbezüglichen Versuche ange stellt.

Bei nachstehenden Beleganalysen wurde das Nickel bei 21—24 aus ammoniakalischer, bei 25 und 26 aus essigsaurer Lösung gefällt.

Nr.	Angewandt		Gefunden		Differenz
	Ni	Zn	$C_8H_{14}N_4O_4Ni = Ni$		
21	0,0446	0,1445	0,2204	0,0447	+ 0,0001
22	0,0744	0,1176	0,3649	0,0741	— 0,0003
23	0,1025	0,1235	0,5046	0,1025	± 0
24	0,0297	0,2352	0,1464	0,0297	± 0
25	0,0501	0,1176	0,2468	0,0501	± 0
26	0,0744	0,1176	0,3672	0,0745	+ 0,0001

#### Die Trennung des Nickels von Mangan.

Zur Trennung beider Metalle existieren zurzeit nur zweigangbare Wege, die aber beide zu wünschen übrig lassen: Fällung des Nickels aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Natriumacetat 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 neuausgedonischer Nickel-Kobalterze vorkommt, wenn man das Kobalt mit Kaliumnitrit abgeschieden hat, so entsteht im Elektrolyten Mangansuperoxyd so reichlich in fein verteilter Form, daß es schlammartig den Elektrolyserbecher 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 Superoxyd leicht an der Kathode mechanisch fest und läßt sich dann besonders von Drahtnetzkathoden nur schwierig entfernen. Bei Gegenwart von Kobalt gelingt die Trennung durch Elektrolyse nicht; der Niederschlag bleibt stets kobalthaltig.

Die Trennung des Nickels von Mangan mit Dimethylglyoxim gelingt eben so gut 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 Natriumacetat. Im Laufe der Analyse erhält man häufig nach Trennung des Eisens nach dem Acetatverfahren eine stark verdünnte Lösung, die neben Nickel noch Zink und Mangan enthält, außerdem freie Essigsäure und einen mehr oder minder großen Überschuß von Natriumacetat. In dieser Lösung kann Nickel ohne weiteres mit Dimethylglyoxim gefällt werden. Der Niederschlag ist voluminöser, als wenn man das Natriumacetat 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. Von nachstehenden Beleganalysen wurde Nr. 30 unter diesen Bedingungen ausgeführt; außer dem Zink wurden der Lösung noch 2 ccm einer 50%igen Essigsäure und 5 g Natriumacetat zugefügt.

Nr.	Angewandt		Gefunden		Differenz
	Ni	Mn	$C_8H_{14}N_4O_4Ni = Ni$		
27	0,0100	0,3108	0,0491	0,0100	± 0
28	0,0501	0,1942	0,2467	0,0501	± 0
29	0,1002	0,1554	0,4930	0,1001	— 0,0001
30	0,0668	0,1942	0,3283	0,0667	— 0,0001
			+ 0,1176 Zn		

#### Die Trennung des Nickels von 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 Überführung des Eisens in unlösliches basisches Ferriacetat. Nach Angabe der meisten Lehrbücher muß die Operation wiederholt werden. Wenn man aber die freie Säure nicht durch Alkali neutralisiert, sondern durch Abdampfen entfernt, wie ich dies an anderer Stelle<sup>5)</sup> bereits beschrieben habe, wird in einer Operation vollständig Trennung erzielt, und in dem Eisenniederschlag 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 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 Ferrionen vorliegt, in ein Komplexsalz über und verhindert so seine Fällung durch Ammoniak. Man fügt der Eisen-Nickellösung Weinsäure zu — 1 g wird in der Regel genügen — verdünnt auf 200—300 ccm, erhitzt und fällt mit dem Oxim und Ammoniak in

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 28, 511 (1904).

der beschriebenen Weise. Ersteres braucht nur in geringem Überschusse 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 Ferrionen vorhanden sind und auch während der Fällung nicht gebildet werden können. Man reduziert in der Eisen-Nickellösung 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 Überschusse hinzu und sodann Natriumacetatlösung, bis ein bleibender Niederschlag von Nickeloxim entsteht. Nach Zusatz von weiteren 2 g Natriumacetat filtriert man sofort.

Von nachstehenden Beleganalysen wurden Nr. 31 bis 33 nach dem ersten, Nr. 34 und 35 nach dem zweiten Verfahren ausgeführt. Es wurde besonders der praktisch wichtigere und auch schwierigere Fall berücksichtigt, daß wenig Nickel neben viel Eisen zu bestimmen ist.

Nr.	Angewandt		Gefunden		Differenz
	Ni	Fe	$C_8H_{14}N_4O_4Ni = Ni$		
31	0,0643	0,1202	0,3179	0,0645	+ 0,0002
32	0,0482	0,2004	0,2387	0,0485	+ 0,0003
33	0,0321	0,3209	0,1584	0,0321	+ 0
34	0,0321	0,2004	0,1568	0,0318	-- 0,0003
35	0,0321	0,2004	0,1587	0,0322	+ 0,0001

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 Überführung des Ferrosulfids in Ferrioxyd geschehen, während aus der essigsauren Lösung nach Oxydation mit Bromwasser durch Ammoniak ein Gemisch von basischem Ferriacetat 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 Stahl läßt sich so in kürzester Frist und mit großer Genauigkeit ausführen. Über die diesbezüglichen Versuche gedenke ich an anderer Stelle eingehender zu berichten.

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

#### Die Trennung des Nickels vom Chrom.

Die Trennung beider Metalle wird in der Regel ausgeführt durch Oxydation des Chromsalzes

zu Chromat. Bei der Anwendung von Dimethylglyoxim ist dies nicht notwendig. Chromsalze 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; andernfalls 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.

Nr.	Angewandt		Gefunden		Differenz
	Ni	Cr	$C_8H_{14}N_4O_4Ni = Ni$		
36	0,0321	0,0810	0,1573	0,0319	- 0,0002
37	0,0642	0,0675	0,3150	0,0640	- 0,0002
38	0,0321	0,0505	0,1580	0,0321	+ 0
39	0,0321	0,0505	0,1598	0,0324	+ 0,0003

Wegen der praktischen Bedeutung, welche die Bestimmung kleiner Mengen Nickel bei Gegenwart von Chrom und viel Eisen bei der Analyse des Nickelchromstahls beansprucht, wurde bei 38) und 39) Eisen zugesetzt, und zwar bei 38) 0,2004 g und bei 39) 0,4008 g. Die Resultate zeigen, daß Nickel sich auch in diesem Stahle mit Umgehung aller Trennungen direkt bestimmen läßt.

Fasse ich das Ergebnis der beschriebenen Versuche zusammen, so zeigt sich das Dimethylglyoxim 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. Die erzielte Genauigkeit ist eine sehr große. Nur ganz ausnahmsweise erreicht 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. Diese Vorteile dürften in vielen Fällen über den Preis des Reagens hinwegsehen lassen, der um so geringer werden wird, je mehr sich die Methode in die Praxis einführt.

Freiberg i. S.

Chemisches Laboratorium der Bergakademie.