

Ueberschuss wie oben, immer unter Anwendung der Molybdänsäure-Lösung als Indicator. Die so erhaltenen Resultate waren immer sehr befriedigende. So habe ich z. B. gewöhnliches Zinn in Barren analysirt und immer auf 0.828 g bei verschiedenen Versuchen 0.822, 0.825, 0.822, 0.821 g Zinn gefunden, also durchschnittlich 99.39 pCt. statt 99.52, welche ich durch Gewichtsanalyse des Zinns als Zinn-oxyd fand.

Handelt es sich um die Analyse des Zinnchlorürsalzes selbst, so löst man es in überschüssiger Salzsäure und versetzt die Lösung mit Eisenchlorid wie oben.

Man kann auch das Zinn als Zinnoxysalz bestimmen, wenn man seiner Lösung Zinkblech zusetzt, und das metallisch niedergeschlagene Zinn nach 24 Stunden in concentrirter Salzsäure oder selbst direct in Eisenchloridlösung löst, welche viel Salzsäure enthält. Letzteres Verfahren kann ich weniger empfehlen.

### 316. Arthur Rosenheim und Ernst Huldshinsky: Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt.

[Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni von Hrn. A. Rosenheim.]

Bei einer Untersuchung über einige Metaldoppelpyridine<sup>1)</sup> war es gelungen, gut charakterisirte Verbindungen des zweiwerthigen Kobalts der Zusammensetzung  $R_2Co(SCN)_4 + aq$  zu erhalten, die alle Eigenschaften complexer Salze zeigten. Die analog zusammengesetzten, ebenfalls gut krystallisirenden Nickelverbindungen erwiesen sich dagegen als weniger beständige Doppelsalze. Diese Verschiedenheit dokumentirte sich auch darin, dass die Kobaltverbindungen, wie viele complexe Salze, in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Aether und Alkoholen leicht löslich sind, während die Nickelsalze, ausser in Wasser, nur noch in siedenden Alkoholen sich, wenn auch schwer, lösen.

Schon ältere Beobachtungen wiesen darauf hin, dass auf dieser Grundlage eine quantitative Trennungsmethode der beiden Metalle sich wohl würde ausarbeiten lassen. C. H. Wolff<sup>2)</sup> beobachtete, dass

<sup>1)</sup> A. Rosenheim und R. Cohn, diese Berichte 33, 1111 und Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 280.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 18, 38.

alkoholische Lösungen von Kobaltsalzen mit Rhodankalium eine intensive Blaufärbung ergaben. Diese Flüssigkeit zeigt ein so charakteristisches Absorptionsspektrum, dass man mit seiner Hülfe noch 0.0000258 g Kobalt im Cubikcentimeter neben grossen Nickelmengen erkennen kann. Die Beobachtung hat H. Vogel<sup>1)</sup> aufgenommen, und er empfiehlt die gemischten wässrigen Lösungen des Kobaltsalzes und des Alkalirhodanides mit einem Gemische gleicher Volumina Amylalkohol und Aether auszuschütteln, wobei die Blaufärbung in dasselbe übergeht. Dieser Nachweis des Kobalts ist auch bei Anwesenheit von Eisenoxyd anwendbar, wenn man durch Zusatz geringer Mengen Sodalösung das gebildete Eisenrhodanid zerstört, das sonst ebenfalls in dem Alkoholäthergemische sich löst und die Blaufärbung beeinträchtigt.

Merkwürdiger Weise ist diese ausserordentlich bequeme und empfindliche Probe in den analytischen Lehrbüchern ganz unbeachtet geblieben, bis erst in neuester Zeit fast gleichzeitig mit den oben angeführten Untersuchungen über Doppelrhodanide F. P. Treadwell<sup>2)</sup> auf sie hinwies und ebenfalls zeigte, dass die Blaufärbung bei der Reaction nicht, wie die früheren Autoren glaubten, von Kobalt-rhodanid,  $\text{Co(SCN)}_2 + \text{aq}$ , sondern von Alkalikobaltrhodaniden,  $\text{R}_2\text{Co(SCN)}_4$ , herrührte.

Da nunmehr die Eigenschaften der beiden, dieser Reaction zu Grunde liegenden Körperklassen bekannt waren, lag es auf der Hand, wie die Versuchsbedingungen zu gestalten waren, um die Methode zu quantitativen Zwecken zu verwerthen. Es musste dafür gesorgt werden, dass das Kobaltsalz sich als möglichst unzersetzter Complex in der Lösung befand — in verdünnter wässriger Lösung zerfällt das complexe Anion  $\text{Co(SCN)}_4$ , was an dem Uebergang der blauen Färbung in die Rosafärbung des ionisirten Kobalts leicht kenntlich ist; demgemäss war in möglichst concentrirter Lösung unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkalirhodanid zu arbeiten, damit die Dissociation zurückgedrängt würde. Da ferner die Nickel-doppelrhodanide in Alkoholen etwas löslich sind, so waren, falls Alkoholgemische zum Ausschütteln zu verwenden waren, die Alkoholmengen nach Möglichkeit herabzusetzen. Zahlreiche Vorversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln zeigten nun, dass das schon von Vogel empfohlene Aether-Amylalkohol-Gemisch sich am besten eignete. Es war also ein Gemisch zu suchen, dass bei möglichst geringem Alkoholgehalt eine noch hinlängliche schnelle Lösung des complexen Kobaltsalzes gestattete.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 2314.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 108.

Die apparative Anordnung für die Versuche war in dem schönen und einfachen Apparate von J. W. Rothe<sup>1)</sup> zur Trennung des Eisens von anderen Elementen, der wohl in allen Hüttenlaboratorien Eingang gefunden hat, gegeben. Derselbe besteht aus zwei parallel angeordneten cylindrischen Schütteltrichtern von je 200 ccm Inhalt, die am oberen Ende mit durch Glashähnen verschliessbaren Einfüllröhren versehen sind und am unteren Ende durch einen mit Capillaren verbundenen Dreiweghahn communiciren. Die Handhabung des einfachen Apparates, der für alle quantitativen Ausschüttelungen auf das angelegentlichste zu empfehlen ist, ergibt sich von selbst. In das eine Schüttelgefäss füllt man mit Hülfe eines langstieligen dünnen Trichters die auszuschüttelnde wässrige Lösung ein, in das andere Gefäss das Extractionsgemisch. In letzterem erzeugt man durch ein an die obere Einfüllröhre angebrachtes kleines Handgebläse einen geringen Ueberdruck und presst, indem man mit Hülfe des Dreiweghahnes die beiden Gefässe verbindet, das Extractionsgemisch durch die Flüssigkeit hindurch, schüttelt nach Schliessen der Hähne ordentlich durch und lässt alsdann die Schichten sich trennen. Indem man nun das Handgebläse am zweiten Schüttelgefässe anbringt, drückt man die wässrige Lösung in das erste Gefäss hinüber, hält das abgetrennte Extractionsgemisch im zweiten Gefäss zurück und schüttelt nochmals durch, um etwa an den Wänden haftende Reste der wässrigen Lösung zu sammeln, die man alsdann auch noch in das erste Gefäss hinüberdrückt. Das Extractionsgemisch lässt man mit den gelösten Bestandtheilen ablaufen, spült nach, und füllt neue Extractionsmischung in das zweite Gefäss, die man dann wieder in die wässrige Lösung hineinpresst. Dieses Verfahren wiederholt man so oft, bis das Extractionsgemisch der wässrigen Lösung nichts mehr entzieht, was in vorliegendem Falle bei der intensiven Blaufärbung der Kobaltlösung sehr leicht zu erkennen ist.

Zur Ermittlung der geeigneten Versuchsbedingungen wurden annähernd  $\frac{1}{10}$ -Normallösungen von ganz chemisch reinem »Nickelnitrat frei von Kobalt« und »Kobaltnitrat frei von Nickel« hergestellt. Beide Präparate waren von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und nach allen bekannten Methoden auf ihren Gehalt an störenden Beimengungen untersucht. Sie erwiesen sich als vollständig rein; nur enthielt das Nickelsalz sehr geringe quantitativ nicht bestimmbare Mengen Eisen.

Die Lösungen wurden aus geachteten Normalbüretten abgemessen. Ihr Gehalt wurde ermittelt, indem man gemessene Volumina direct in gewogene Elektrolysisröhrchen, in denen Ammoniumoxalatlösung sich

<sup>1)</sup> Mittheil. d. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin 10 [1892] 132—142. Stahl u. Eisen [1892] 1052.

befand, einlaufen liess und die Lösung nach den Vorschriften von Classen elektrolysirte. Im Mittel aus je sechs gut übereinstimmenden Resultaten wurde erhalten:

1) Nickelnitratlösung: 1 ccm = 6.076 mg Ni.

2) Kobaltnitratlösung: 1 ccm = 5.989 mg Co.

Von diesen Lösungen wurden die abgemessenen Volumina mit der nothwendigen, auf der Tarirwaage abgewogenen Menge chemisch reinsten Rhodanammoniums versetzt und auf dem Wasserbade auf annähernd 15—20 ccm (bei Anwendung von 0.3—0.5 g der beiden Metalle) concentrirt. Die tiefblaue Lösung wurde nunmehr in den Schüttelapparat gespült, wobei das Volumen der Flüssigkeit keinesfalls 50 ccm übersteigen darf und alsdann in der angegebenen Weise mit dem Extractionsgemische ausgeschüttelt. Bei der ersten Ausschüttelung wurden ungefähr 75 ccm, bei den folgenden je 30—40 ccm des Gemisches verwendet.

Die wässrige Lösung wurde nach vollständiger Extraction auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne gebracht, der Trockenrückstand zur Zerstörung des Ammoniumrhodanids erst vorsichtig auf dem Einbrenner, dann zehn Minuten lang auf dem Sechsbrenner erhitzt und alsdann fünf bis zehn Minuten mit ungefähr zehn Cubikcentimetern verdünnter Salpetersäure wiederum auf dem Wasserbade digerirt. Durch ein kleines Filter wurde die so erhaltene Nickelnitratlösung von schwer verbrennbaren Zersetzungsproducten des Rhodanides direct in die Elektrolyrschale hinein abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und nach Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolysirt.

Von der extrahirten alkoholisch-ätherischen Lösung konnte das Extractionsgemisch abdestillirt werden. Als praktischer erwies es sich jedoch, das störende Lösungsmittel dadurch zu entfernen, dass man den Kobaltcomplex zersetzte und in eine Form überführte, in der er nicht mehr in dem Extractionsgemisch löslich war. Dies gelang sehr leicht, wenn man die extrahirte Lösung (meistens ungefähr 200 ccm) in dem Schüttelapparate mit 15—20 ccm 10-procentiger Schwefelsäure ausschüttelte. Das Alkohol-Aether-Gemisch verlor sofort seine blaue Farbe, die rosa gefärbte schwefelsaure Kobaltsulfatlösung wurde abgetrennt, auf dem Wasserbade eingengt, durch vorsichtiges Erhitzen von überschüssiger Schwefelsäure befreit und nach Neutralisation mit Ammoniak und Versetzen mit Ammoniumoxalat ebenfalls elektrolysirt.

Nach dieser Methode haben wir zunächst eine grössere Versuchsreihe ausgeführt, um festzustellen, welches Amylalkohol-Aethergemisch anzuwenden sei und wie gross der Zusatz von Ammoniumrhodanid sein müsse, um quantitative Resultate zu erzielen.

Tabelle I.

No. des Ver- suches	Angewendet				Gefunden		Differenz	
	Co in mg	Ni in mg	NH <sub>4</sub> CNS in g	Volumina Aether auf ein Volum Amylalkohol	Co in mg	Ni in mg	Co in mg	Ni in mg
1	149.7	151.9	8	1	239.9	61.5	+90.2	-90.4
2	»	»	»	4	159.0	142.1	+ 9.3	- 9.8
3	»	»	»	4	157.5	143.1	+ 7.8	- 8.8
4	»	»	»	8	155.3	146.0	+ 5.6	- 5.9
5	»	»	»	8	156.0	145.2	+ 6.3	- 6.7
6	»	»	»	12	153.5	147.9	+ 3.8	- 4.0
7	»	»	»	12	154.2	117.0	+ 4.5	- 4.9
8	»	»	»	16	153.3	148.0	+ 3.6	- 3.9
9	»	»	»	16	153.6	148.2	+ 3.9	- 3.7
10	»	»	»	20	152.1	149.1	+ 2.4	- 2.8
11	»	»	»	20	151.9	149.5	+ 2.2	- 2.4
12	»	»	»	25	151.2	150.2	+ 1.5	- 1.7
13	»	»	»	25	151.5	149.8	+ 1.8	- 2.1
14	»	»	»	30	151.3	149.9	+ 1.6	- 2.0
15	»	»	»	30	151.1	149.7	+ 1.4	- 1.8
16	»	»	4	25	176.8	124.5	+27.1	-27.4
17	»	»	12	25	150.1	151.7	+ 0.4	- 0.2
18	»	»	12	25	149.8	152.0	+ 0.1	+ 0.1

Diese Versuche zeigten, dass, während bei Anwendung eines Gemisches von 1 Volum Aether auf 1 Volum Amylalkohol (nach der Vorschrift von Vogel) sehr grosse Mengen von Nickel — fast 60 pCt. des Angewendeten — mit Kobalt zusammen sich lösten, die Bedingungen bei Vergrösserung der Aethermenge ganz entsprechend den oben angeführten Erfahrungen sich sehr schnell günstiger gestalteten. Als bestes Mischungsverhältniss erwies sich (Versuch 12, 13) ein Gemenge von 25 Volumina Aether auf 1 Volumen Amylalkohol. Weitere Vergrösserung der Aethermengen trug nicht zur Verbesserung der Resultate bei (Versuche 14, 15); doch zeigte sich nun, dass Veränderungen in der zugesetzten Menge Rhodanammun die Werthe stark beeinflussten, indem sie, wie schon oben erwähnt, auf die Beständigkeit des complexen Kobaltrhodan-Anions einwirkten. Verkleinerung der Ammoniumrhodanidmenge verschlechterte die Resultate sehr stark (Versuch 16), Vergrösserung derselben führte zu quantitativen Werthen. Bei Innehalten des vorgeschriebenen Flüssigkeitsvolumens für die Nickel-Kobatlösung von höchstens 50 ccm sind mindestens 12 g Rhodanammun anzuwenden.

Nach diesen Erfahrungen wurde nun eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei der wechselnde Mengen von Nickel und Kobalt unter Anwendung von 12 g Rhodanammunium und des Amylalkohol-Aethergemisches (1:25) untersucht wurden.

Tabelle II.

No. des Versuches	Angewendet		Gefunden		Differenz	
	Co in mg	Ni in mg	Co in mg	Ni in mg	Co in mg	Ni in mg
1	6.0	296.5	9.3	298.0	+ 3.3	— 3.5
2	60.2	242.0	60.7	241.4	+ 0.5	— 0.6
3	120.4	181.5	120.4	181.3	0	— 0.2
4	150.5	151.2	150.5	151.3	0	+ 0.1
5	180.6	121.0	180.5	120.5	— 0.1	— 0.5
6	240.8	60.5	240.9	59.9	+ 0.1	— 0.6
7	295.0	6.1	295.3	5.9	+ 0.3	— 0.2
1a	6.0	296.5	5.9	295.9	— 0.1	— 0.6

Sämmtliche Resultate dieser Versuchsreihe liegen innerhalb der Fehlergrenzen, mit Ausnahme des Versuches 1, bei dem neben grossen Mengen Nickel sehr geringe Mengen Kobalt vorhanden sind. Es zeigte sich, dass in diesem Falle eine Wiederholung des Ausschüttelns geboten ist, natürlich unter Reduction der dann anzuwendenden Flüssigkeitsvolumina. Die hierbei erhaltenen Resultate sind obiger Tabelle angefügt. (Versuch 1a.)

Die Methode giebt also für alle Mengenverhältnisse quantitative Werthe; doch ist bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Kobalt neben grossen Mengen Nickel zweimaliges Ausschütteln geboten.

Zum Beweise der Verwendbarkeit der Methode bei der Untersuchung von Metallen und Erzen seien hier aus einer grossen Anzahl verschiedener ausgeführter Analysen vorläufig nur zwei Proben angeführt.

#### I. Analyse eines Kobalt-Nickel-Erzes aus Zemberg.

Der fein gemahlene Kies wurde mit Salpetersäure unter Zusatz von Brom aufgeschlossen, die Lösung mit Salzsäure eingedampft, durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Blei und Arsen entfernt, Eisen nach der Acetatmethode niedergeschlagen und Nickel und Kobalt zusammen durch Bromwasser und Alkali als Superoxyde gefällt. Diese wurden alsdann in Salzsäure und schwefliger Säure gelöst, die Lösung eingedampft und nach der angegebenen Methode getrennt.

1) 1.3893 g Erz: 0.0553 g Co, 0.2173 g Ni.

2) 1.8408 g Erz: 0.0730 g Co, 0.2873 g Ni.

Dasselbe Erz wurde nach der Nitritmethode untersucht, und im Folgenden seien die Werthe neben einander gestellt:

	Erhalten durch Ausschütteln		Erhalten nach der
	I	II	Nitritmethode
Co	3.98 pCt.	3.96 pCt.	4.07 pCt.
Ni	15.64 »	15.61 »	15.52 »
	19.62 pCt.	19.57 pCt.	19.59 pCt.

Das durch Ausschütteln erhaltene Nickel war absolut frei von Kobalt, mithin muss das nach der Nitritmethode erhaltene Kobalt geringe Mengen Nickel eingeschlossen haben.

## II. Kobaltbestimmung in der Reichsnickelmünze.

Die Münze wurde in Salpetersäure gelöst; nach dem Eindampfen mit Salzsäure wurde Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt und nach abermaligem Abdampfen Nickel und Kobalt ausgeschüttelt. Die ätherisch-alkoholische Lösung enthält neben Spuren Kobalt etwas Eisen und noch etwas Nickel; sie wurde abgedampft, nochmals unter Zusatz von ca. 3 g Rhodanammmon auf ungefähr 15 ccm verdünnt und mit 50 ccm des Extractionsgemisches ausgeschüttelt. Die wässrige Nickel-lösung wurde mit der Hauptmenge vereinigt, die ätherisch-alkoholische Lösung mit einigen Tropfen einer 5-procentigen Sodalösung geschüttelt, wobei die geringe Menge Eisen niederfiel und die vorher röthlichviolette Lösung die blaue Kobaltrhodanidfärbung annahm. Es wurden folgende Werthe erhalten:

2.4025 g Sbst.: 0.0019 g Co. 0.079 pCt. Co. — 2.4031 g Sbst.: 0.0018 g Co. 0.075 pCt. Co.

Diese beide Beispiele, denen später noch andere Belege folgen sollen, beweisen die Verwendbarkeit der Methode selbst bei Anwesenheit kleinster Mengen Kobalt neben grossen Mengen Nickel zur Genüge.

Zum Schluss möge noch kurz die Frage behandelt werden, ob und eventuell welche Vorthelle diese Methode vor den bisher angewendeten Verfahren zur Trennung von Nickel und Kobalt hat. Von den zahlreichen, in der Literatur angegebenen Methoden haben strenger Kritik und Nachprüfung<sup>1)</sup> nur drei Verfahren Stand halten können: 1. das alte Liebig-Wöhler'sche Verfahren<sup>2)</sup>, aus der Lösung der gemischten Cyanide zuerst das Nickel mit Quecksilberoxyd niederzuschlagen, 2. die von F. W. Fischer<sup>3)</sup> zuerst angegebene Kaliumnitritmethode, 3. die Fällung des Kobalts durch Nitrosonaphthol nach Ilinski und v. Knorre<sup>4)</sup>. Von diesen drei Methoden, die sehr exacte Resultate geben, wird die erste, die in der Ausführung sehr zeitraubend und schwierig ist, in der Praxis kaum angewendet. Die am meisten gebrauchte Kaliumnitritmethode ist sehr zeitraubend, zur vollständigen Ausfällung des Kobaltdoppelsalzes bedarf es allein 48-stündigen Stehens; das Nickel ist meist aus der Differenz zu bestimmen, und endlich erhält man bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen

<sup>1)</sup> Gauhe, Zeitschr. für analyt. Chem. 5, 74. Krauss, Zeitschr. für analyt. Chem. 30, 277. R. Fischer, Inaug.-Dissert., Berlin 1888.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 65, 244, 70, 256. <sup>3)</sup> Pogg.-Ann. 72, 464.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 699 [1885].

Kobalt neben grossen Mengen Nickel keine scharfen Resultate, da dann etwas Nickeldoppelnitrit mit auskrystallisirt. Die Fällung mit Nitrosonaphtol hat den Nachtheil des schwer veraschbaren, sehr voluminösen Niederschlages und der Nothwendigkeit, das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

Alle diese Schwierigkeiten umgeht die vorliegende Methode. Der Zeitaufwand nach dem Einfüllen der Salzlösung in den Schüttelapparat bis zum Beginn der Elektrolyse der getrennten Metalle beläuft sich selbst bei doppeltem Ausschütteln des Kobalts auf höchstens  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass dort, wo Elektrolysvorrichtungen fehlen, die getrennte Nickelnitrat- und Kobalt-Auflösung mit Bromwasser und Alkali gefällt und die Superoxyde durch Glühen im Wasserstoffstrome in Metall übergeführt werden können.

Berlin N., 21. Juni 1901. Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium.

### 317. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

#### LVII. Phenoxyfettsäure-nitroanilide.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 20. Juni 1901.)

$\alpha$ -Phenoxypropionyl-*o*-nitroanilid,

$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$ .

1.350 g Natriumphenolat und 3.2007 g Brompropionyl-*o*-nitroanilid reagierten nach etwa 10-stündigem Kochen mit 50 ccm Toluol neutral und ergaben 82 pCt. Umsetzung, während beim 12-stündigem Kochen von 9.581 g Phenolat und 22.435 g Anilid in Xylol 92 pCt. Umsetzung erzielt wurden. Nachdem das vom Bromnatrium abfiltrirte Xylol abgedunstet war, hinterblieb ein braungelbes Oel, das beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrte. Durch kalten Alkohol wurden auf der Thonplatte die dunkel gefärbten, öligen Beimengungen entfernt und die hinterbleibenden hellgelben Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, sowie aus Ligroin gereinigt.

Im ersten Falle gewannen wir dicke, kurze Prismen von bräunlich-gelber Farbe, im Letzteren hellgelbe, büschelförmige Nadeln oder mikroskopische rhombische Tafeln. Schmp.  $88^\circ$ . Der Körper war in Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol leicht, in Aether, Alkohol, Aceton,