

Über die Trennung des Nickels vom Kobalt.

Von G. Vortmann.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. V.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1882.)

So zahlreich die Methoden auch sind, die zur Trennung der Metalle Kobalt und Nickel vorgeschlagen wurden, so besitzen wir doch keine einzige, welche uns gestatten würde, nicht nur kleine Mengen Nickel neben viel Kobalt, sondern auch umgekehrt Spuren von Kobalt neben Nickel nachzuweisen. So ist bekanntlich die Trennung mit salpetrigsaurem Kali nur dann besonders empfehlenswerth, wenn relativ wenig Kobalt neben viel Nickel zugegen ist; im umgekehrten Falle ist diese Methode weniger am Platze, dagegen die Liebig'sche Trennung mit Cyankalium die einzig zuverlässige. Ein Nachtheil vieler Methoden ist ferner, dass sie entweder zu zeitraubend oder schwierig auszuführen sind und daher nur in erfahrenen Händen brauchbare Resultate geben.

Seit längerer Zeit bin ich bemüht, eine Methode ausfindig zu machen, welche leicht und schnell auszuführen ist und dabei eine möglichst vollständige Trennung der beiden Metalle gestattet.

Die meisten Trennungsmethoden des Kobalts vom Nickel beruhen auf der Eigenschaft des ersteren Metalles Oxydsalze zu geben, während diese Fähigkeit dem Nickel abgeht; unter diesen Oxydsalzen haben die ammoniakalischen Kobaltverbindungen schon von längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Analytiker auf sich gezogen. Im Jahre 1866 veröffentlichte Terreil¹ eine Methode zur Trennung des Kobalts vom Nickel, welche auf der

¹ Compt. rend. LXII. 139.

Bildung des Purpureo-Kobaltchlorids beruhte. Er versetzte eine ammoniakalische Kobalt- und Nickellösung mit Kaliumpermanganat, kochte, wobei das Kobalt in Roseokobaltchlorid übergeführt wurde, und übersättigte die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch das in letzterer schwer lösliche Purpureokobaltchlorid niederfiel. Statt des übermangansauren Kali empfahl er zur Oxydation auch unterchlorigsaures Natron, doch hat er, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, letzteres Oxydationsmittel nicht bei der Trennung des Nickels vom Kobalt, sondern hauptsächlich zur Trennung des Mangans vom Nickel angewandt. Diese obige Methode von Terreil ist jedoch nach C. D. Braun's¹ Untersuchungen sehr ungenau und zur quantitativen Trennung des Kobalts und Nickels durchaus ungeeignet, indem die Oxydation des Kobalts nur langsam erfolgt (Braun wandte, wie Terreil, als Oxydationsmittel nur Kaliumpermanganat an) und selbst nach langer Einwirkung eine unvollständige ist; ferner ist das gebildete Purpureokobaltchlorid in Salzsäure nicht absolut unlöslich.

In der That dürfte es kaum gelingen, auf die Schwerlöslichkeit einer Kobaltammoniumverbindung eine Trennungsmethode zu gründen; das Luteokobaltpyrophosphat und das Luteokobaltjodidsulfat sind wohl unter diesen Verbindungen die am wenigsten in Wasser und verdünntem Ammoniak löslichen, und doch ist deren Löslichkeit noch immer viel zu gross.

Oxydirte ammoniakalische Kobaltlösungen zeigen aber zu Alkalien ein ganz anderes Verhalten, als ammoniakalische Nickelösungen. Letztere geben auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge schon in der Kälte einen Niederschlag von Oxydulhydrat, während vollständig oxydirte Kobaltlösungen unter denselben Umständen sowohl beim Verdünnen mit Wasser als auch nach Zusatz von Kali- oder Natronlauge in der Kälte und selbst in gelinder Wärme vollkommen klar bleiben.

Auf dieses Verhalten stützte Delvaux² seine Trennungsmethode; er oxydirt, wie Terreil, mit übermangansaurem Kali in ammoniakalischer Lösung und fällt, ohne vom Manganhyper-

¹ Z. f. a. Ch. V. 1866. 114.

² Compt. rend. 92. 723. Z. f. a. Ch. 21. 111.

oxydhydrat abzufiltriren, mit Kalilauge; den Niederschlag, der aus Manganhyperoxyd, Nickeloxydul und etwas Kobaltoxydul besteht, löst er in concentrirter Salzsäure auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und behandelt sie abermals mit Kaliumpermanganat, setzt hierauf Kalilauge zu und filtrirt ab. Der Niederschlag soll nun nur aus Manganhyperoxyd und Nickeloxydul bestehen, welche nach einer der bereits bekannten Methoden weiter getrennt werden können.

Ich habe, noch bevor Delvaux seine Methode veröffentlicht hatte, ebenfalls Versuche angestellt, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung und Fällung mit Kalilauge eine Trennung des Nickels und Kobalts zu bewerkstelligen, doch waren die Resultate nicht befriedigend. Ich verfuhr folgendermassen: die mit Salmiak versetzten Metalllösungen wurden mit Ammoniak übersättigt, erwärmt und während des Kochens mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Flüssigkeit über dem Manganniederschlag nach dem Absetzen desselben stark violetroth gefärbt war, sodann wurde nach Zusatz von etwas Ammoniak aufgeköcht, um das überschüssige Permanganat zu zerstören, heiss filtrirt und der Niederschlag mit heissem, Ammoniak enthaltendem Wasser gewaschen. Das Filtrat war durch das gebildete Purpureokobaltchlorid roth gefärbt und gab, nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von Kalilauge einen apfelgrünen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen sich als frei von Kobalt erwies. Bei der Prüfung des Manganniederschlages fand ich jedoch, dass derselbe sehr beträchtliche Mengen von Kobalt und auch Nickel enthielt; das Kobalt war in demselben als Ammoniumverbindung enthalten, denn nach dem Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser und Auflösen desselben in heisser Salzsäure entstand beim Erkalten ein Niederschlag, der aus Purpureo- und Luteokobaltchlorid bestand. Diese Eigenschaft des Manganhyperoxydhydrates, nicht nur Oxyde, sondern auch Salze mit niederzureissen, veranlasste mich, auf die Anwendung des Kaliumpermanganates zu verzichten und macht es sehr wahrscheinlich, dass auch nach Delvaux's Verfahren nicht nur keine quantitative, sondern nicht einmal eine qualitative Trennung von Kobalt und Nickel möglich sein dürfte, abgesehen

davon, dass durch die Auflösung des Manganniederschlages in Salzsäure und nochmalige Behandlung der Lösung mit Ammoniak, Kaliumpermanganat und Kalilauge eine sehr grosse Menge eines voluminösen, manganreichen Niederschlages entsteht, welcher sich absolut nicht vollständig auswaschen lässt.

Es ist ferner noch ein anderer Umstand zu beachten: die mit Kaliumpermanganat behandelte Flüssigkeit enthält das Kobalt in Form einer Kobaltammoniumverbindung. Da nun zur Fällung des Nickels Kalilauge zugesetzt wird und sämtliche Kobaltammoniumverbindungen durch Alkalien mehr oder weniger leicht Zersetzung erleiden, so ist es durchaus nicht gleichgiltig, welche Ammoniumverbindung des Kobalts sich bildet. Während Hexaminverbindungen auf Zusatz von Kalilauge nahezu sofort einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat geben, Octaminsalze jedoch erst nach längerer Zeit, werden Decaminsalze in der Kälte und in verdünnter Lösung selbst nach mehrtägigem Stehen nicht zersetzt; die grösste Beständigkeit aber zeigen die Luteosalze, da diese in mit Natron- oder Kalilauge versetzter Lösung selbst gelinde erwärmt werden können, ohne Kobaltoxydhydrat abzuschleiden. Man muss daher, will man Kobalt und Nickel aus einer oxydirten ammoniakalischen Lösung mit Kalilauge trennen darauf achten, dass das Kobalt in ein Luteosalz übergeführt wird. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nun bildet sich stets fast nur Purpleosalz und nur bei Gegenwart von viel Salmiak und Ammoniak etwas Luteosalz.

Ich habe desshalb versucht, als Oxydationsmittel eine ammoniakalische Silberlösung anzuwenden; eine mit Salmiak und Ammoniak versetzte Kobaltlösung gibt nämlich auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung (Chlorsilber in Ammoniak gelöst) bei gelindem Erwärmen sehr bald eine Lösung, die beinahe kein Purpleosalz, sondern fast nur Luteokobaltchlorid enthält, während gleichzeitig metallisches Silber als feines weisses Pulver, zum Theil auch als Spiegel sich absetzt. Dieses Verhalten habe ich öfters schon angewandt, um schnell grössere Mengen reinen Luteosalzes darzustellen. Da das Silber sich pulverförmig abscheidet, leicht auszuwaschen ist und sich fast nur Luteosalz bildet, versuchte ich diese Methode auch auf die qualitative Trennung des Kobalts und Nickels anzuwenden, doch waren

auch hier meine Versuche nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet; kleine Mengen von Kobaltsalz, zumal in verdünnter Lösung, werden durch ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam oxydirt und ist die Oxydation selbst nach mehrtägiger Einwirkung keine vollständige.

Ein vortreffliches Oxydationsmittel fand ich dagegen im unterchlorigsuren Natron. Wird eine ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobaltlösung mit letzterem Reagens versetzt, so erfolgt schon in der Kälte nach kurzer Zeit vollständige Oxydation, was man daran erkennt, dass die Lösung sich tief roth färbt und auf Zusatz von viel Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr niederfällt. Wird die Lösung gekocht, so geht die Oxydation noch schneller vor sich; nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelrothgelbe Farbe an und enthält nun das Kobalt hauptsächlich als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so bleibt die Flüssigkeit, falls sie nur Kobalt enthielt, selbst nach mehrtägigem Stehen klar, enthielt sie jedoch etwas Nickel, so scheidet sich dieses nach wenigen Minuten als Oxydulhydrat ab. Es lassen sich auf diese Weise selbst Spuren von Nickel in Kobaltsalzen nachweisen und umgekehrt kann man auch sehr geringe Mengen Kobalt neben Nickel auffinden. Die ammoniakalische Lösung der Nickelsalze zeigt nämlich eine rein blaue Färbung; sind jedoch gleichzeitig selbst sehr geringe Mengen Kobalt zugegen, so geben diese nach der Behandlung der Lösung mit unterchlorigsurem Natron in der Kälte eine deutlich rothviolette Färbung; ist diese jedoch nicht recht zu erkennen und man filtrirt, nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Kalilauge, vom Nickeloxydulhydrat ab, so zeigt das Filtrat eine schwache, gelbe Färbung; bei sehr geringen Mengen von Kobalt ist das Filtrat farblos, es gibt aber beim Erwärmen mit ein wenig Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt. Ist das Filtrat stark roth gefärbt, so erhitzt man es zum Kochen, wobei die Kobaltammoniumverbindung unter Abscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat zerlegt wird. Da Nickeloxydulhydrat selbst bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge von verdünntem Ammoniak spurenweise gelöst wird, so hat man von Anfang an darauf zu achten, keinen zu grossen Überschuss von diesem

Reagens zuzusetzen, da man sonst bei der Fällung des Nickels mittelst Kalilauge die Flüssigkeit allzustark verdünnen müsste, was jedenfalls ein Übelstand wäre.

Ich habe in Folgendem einige Versuche ausgeführt, welche die Grenzen angeben sollen, bis zu welchen Nickel und Kobalt nach dieser Methode neben einander erkannt werden können; gleichzeitig habe ich auch vergleichende Versuche mit der Fischer'schen und der Liebig'schen Methode angestellt.

a) 1·55 Grm. wasserfreies Kobaltsulfat (aus Purpureokobaltchlorid dargestellt) wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf 100 CC. verdünnt; von dieser Lösung, die ich mit (Co.₁) bezeichnen will, wurden 5 CC. auf 500 CC. verdünnt; diese zweite verdünntere Lösung bezeichne ich mit (Co.₂).

100 CC. (Co.₁) enthalten somit 1·55 Gr. CoSO₄ = 0·59 Gr. Co.

100 CC. (Co.₂) enthalten somit 0·0155 Gr. CoSO₄ = 0·0059 Gr. Co

b) 4·372 Grm. Nickelkaliumsulfat (NiSO₄ + K₂SO₄ + 6H₂O) wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf 100 CC. verdünnt; von dieser Lösung (Ni.₁) wurden 5 CC. auf 500 CC. verdünnt = (Ni.₂).

100 CC. (Ni.₁) enthalten somit 4·372 Gr. Nickelkaliumsulfat = 0·59 Gr. Ni.

100 CC. (Ni.₂) enthalten somit 0·04372 Nickelkaliumsulfat = 0·0059 Gr. Ni.

c) 1 CC. (Co.₂) Lösung = 0·000059 Gr. Co wurde mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt; nach einer halben Stunde zeigte sich eine deutliche Trübung und nach 2 Stunden ein schwacher Niederschlag des Fischer'schen Salzes.

Mit Ammoniak und unterchlorigsauerm Natron war in einem CC. (Co.₂) das Kobalt an der Färbung der Flüssigkeit nicht erkennbar, wohl aber entstand mit Schwefelammonium nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag.

1 CC. der (Co.₂) Lösung wurde mit einigen Tropfen Salmiaklösung versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand gab beim Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak und NaOCl eine deutlich roth gefärbte Lösung.

- d)* 2 CC. (Co_2) = 0·000118 Gr. Co gaben mit KNO_2 nach einer Viertelstunde einen schwachen gelben Niederschlag. Dieselbe Menge mit Ammoniak und NaOCl behandelt, liess das Kobalt sofort an der Färbung erkennen.
- e)* 5 CC. (Co_2) = 0·000295 Gr. Kobalt und 5 CC. (Ni_1) = 0·0295 Gr. Nickel gaben nach Zusatz von KNO_2 und Essigsäure selbst nach 3 Stunden keine Trübung, erst nach 24stündigem Stehen entstand ein geringer gelber Niederschlag.

Wurde eine gleiche Menge Nickel und Kobaltlösung mit Ammoniak und NaOCl behandelt, so war das Kobalt schon in der Kälte an der Färbung der Flüssigkeit leicht erkennbar. Letztere wurde aufgeköcht, sodann abgekühlt mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge versetzt, nach dem Abfiltriren vom Nickeloxydulhydrat wurde das Filtrat mit etwas Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt; hiebei schied sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt ab, der mit Phosphorsalz am Platindraht zusammengeschmolzen, die für Kobalt charakteristische blaue Perle gab.

- f)* 2 CC. (Co_2) = 0·000118 Gr. Co und 10 CC. (Ni_1) = 0·059 Gr. Ni wurden mit Salmiak, Ammoniak und NaOCl erwärmt; an der Farbe der Flüssigkeit war das Kobalt nicht erkennbar. Es wurde dieselbe auf das Vierfache ihres Volumens verdünnt und nach Zusatz von Kalilauge vom Nickeloxydulhydrat abfiltrirt; das Filtrat war deutlich rosa gefärbt und gab im Schwefelammonium eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages, der mit Phosphorsalz eine blaue Perle gab.
- g)* 2 CC. (Co_2) = 0·000118 Gr. Co und 20 CC. (Ni_1) = 0·118 Gr. Ni wurden genau so behandelt; ein Filtrat vom Nickelhydroxydul war das Kobalt schon an der Färbung der Flüssigkeit erkennbar.
- h)* 5 CC. (Ni_2) = 0·000295 Gr. Ni und 5 CC. (Co_1) = 0·0295 Gr. Co wurden nach Zusatz von Salmiak, Ammoniak und NaOCl , erwärmt, die Flüssigkeit abgekühlt und nach dem Verdünnen auf das 4—5fache ihres Volumens, mit Kalilauge versetzt; schon nach weni-

gen Minuten war das Nickel als blassgrüner flockiger Niederschlag erkennbar.

- i) 1 CC. (Ni_2) = 0.000059 Gr. Ni und
10 CC. (Co_1) = 0.059 Gr. Co wurden auf gleiche Weise behandelt; auch hier war das Nickel wie im vorhergehenden Versuch sehr bald zu erkennen.

Eine Lösung, die dieselbe Menge Kobalt und Nickel enthielt, wurde nach der Liebig'schen Methode mit Cyankalium und Bromwasser auf Nickel geprüft, doch zeigte die Flüssigkeit auch nach mehreren Stunden nicht die geringste Braunfärbung.

- k) 1 CC. (Ni_2) = 0.000059 Gr. Nickel und
5 CC. (Co_1) = 0.0295 Grm. Kobalt wurden mit Cyankalium und Bromwasser behandelt; die Lösung färbte sich nur sehr schwach braun, ein Niederschlag entstand nicht.

- l) 2 CC. (Ni_2) = 0.000118 Gr. Ni und
5 CC. (Co_1) = 0.0295 Gr. Co ebenso behandelt, gaben eine deutliche Braunfärbung, erst nach 24stündigem Stehen bildete sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages.

- m) 1 CC. (Ni_2) = 0.000059 Gr. Ni und
5 CC. (Co_1) = 0.0295 Gr. Co liessen nach der Methode mit Ammoniak und NaOCl das Nickel deutlich erkennen.

Nach diesen Versuchen prüfte ich von Trommsdorf bezogenes Nickel- und Kobaltnitrat auf deren Reinheit.

- n) 2 Grm. Kobaltnitrat wurden mit Salmiak und Ammoniak erwärmt; nachdem von einer geringen Menge Eisenhydroxyd abfiltrirt worden war, wurde unterchlorigsaurer Natron zugesetzt und einige Minuten gelinde erwärmt; sodann abgekühlt, die Flüssigkeit auf circa einen halben Liter verdünnt und mit Kalilauge versetzt; sofort bildete sich ein schwacher, flockiger, hellgrüner Niederschlag. In einer gleichen Menge Kobaltnitrat wurde das Nickel, durch Behandlung mit Cyankalium und Bromwasser ebenfalls mit Sicherheit erkannt.
- o) 2 Gr. Nickelnitrat wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salmiak und Ammoniak versetzt und nach

Zusatz von unterchlorigsaurem Natron gelinde erwärmt; nach dem Abkühlen wurde auf 200—300 CC. verdünnt und vom Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat besass in dickeren Schichten eine deutlich orangerothe Färbung; schon hiedurch gab sich das Kobalt zu erkennen. Nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium wurde erwärmt und nach einigen Minuten abfiltrirt. Das abgeschiedene Schwefelkobalt diente zu verschiedenen Reactionen.

- α) ein Theil wurde mit Phosphorsalz am Platindraht zusammengesmolzen, die Perle war intensiv blau;
- β) der Rest wurde in wenig Königswasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt:

die eine Hälfte gab nach dem Behandeln mit Ammoniak und unterchlorigsaurem Natron eine deutlich roth gefärbte Flüssigkeit,

die andere Hälfte gab auf Zusatz von Kaliumnitrit und Essigsäure schon nach 5 Minuten eine deutliche Färbung und nach 24stündigem Stehen einen schwachen gelben Niederschlag.

2 Grm. Nickelnitrat in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Kaliumnitrit und Essigsäure versetzt, zeigten selbst nach mehrstündigem Stehen nicht die geringste Trübung, selbst nach 48stündigem Stehen war keine Spur eines Niederschlages zu bemerken.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass diese Methode in manchen Fällen eine grössere Genauigkeit zulässt als die Fischer'sche und die Liebig'sche und diesen gegenüber den Vorzug hat, leichter ausführbar zu sein und schneller zu einem Resultate zu führen.

Ich zweifle durchaus nicht, dass diese Methode, falls es sich um Trennung geringer Mengen Kobalt von Nickel handelt, auch quantitativ anwendbar sei; bei der Trennung von wenig Nickel neben viel Kobalt wird es jedenfalls nothwendig sein, um das Nickel ganz kobaltfrei zu erhalten, die Operation ein zweites Mal vorzunehmen. Untersuchungen hierüber möchte ich mir gerne vorbehalten.
