

## Zur Fällung von CoS und NiS mit Hilfe des Ultraschalls.

Von

K. Eiter, H. Michl und O. Vogl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die wiederholt im qualitativen analytischen Praktikum beobachtete Schwierigkeit der exakten Fällung von  $\text{Co}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}$  in Form der Sulfide in alkalischer Lösung steigerte sich noch, als versucht wurde, den Nachweis dieser beiden Ionen mittels einer Halbmikromethode auszuarbeiten.

Wir trachteten daher eine Fällungsmöglichkeit des  $\text{Co}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}$  zu finden, welche in ihren Grundzügen in einer Arbeit von *G. Wagner*<sup>1</sup> beschrieben wurde; hierbei handelt es sich um die Fällung von  $\text{Co}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}$  mit Schwefelwasserstoff unter Einwirkung von Ultraschall bei pH-Werten  $\geq 2$ . Dieser Befund war um so überraschender, da bekanntlich bis zu diesem Zeitpunkt  $\text{Co}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}$  mit Schwefelwasserstoff aus mineral-saurer Lösung als nicht fällbar galten. Der dort beschriebene Effekt mußte also ausschließlich der Beschallung zugeschrieben werden.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche wurde auf strikte Einstellung der Wasserstoffionenkonzentration bei Beginn der Versuche besonderer Wert gelegt. Zur Einstellung des pH-Wertes 2 verwendeten wir eine Kaliumchlorid-Salzsäurelösung nach *Clark* und *Lubs*<sup>2</sup>, die pH-Werte bis 5 stellten wir mit verd. Essigsäure bzw. dem Essigsäure-Acetatpuffer nach *Walpole*<sup>3</sup> ein. Die Beschallungen wurden bei Frequenzen von 880 bis 1000 kHz und einem Input von 150 bis 200 Watt durchgeführt.

---

<sup>1</sup> *G. Wagner*, Mitt. d. Chem. Forschungsinst. d. Industrie Österreichs **3**, 63 (1949).

<sup>2</sup> *J. d'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch f. Chemiker und Physiker, Berlin 1943, S. 1592.

<sup>3</sup> *G. S. Walpole*, J. chem. Soc. London **105**, 2501 (1914).

Die zu beschallenden Lösungen waren in Jenaer Eprouvetten bei Zimmertemp. mit  $H_2S$  gesättigt und mit einem Gummistopfen lose verschlossen. Als Ankopplungsflüssigkeit zum Schwingquarz wurde Paraffinöl verwendet, welches durch Kühlung auf einer Temp. von  $22^\circ$  gehalten wurde. Die Beschallungszeit betrug jeweils 10 Min., wobei die Temp. des Eprouvetteninhalts, an dem lebhafte Kavitation während der Beschallung beobachtet wurde, am Ende der Beschallung  $48^\circ$  betrug.

Eine zweite Versuchsreihe wurde in einem Glasrohr, welches durch ein Kondom gegen die Ankopplungsflüssigkeit verschlossen war, durchgeführt. Das bei Zimmertemp. gesättigte  $H_2S$ -Wasser wurde hiebei während der Beschallung zugetropft.

Die Versuche zeigten, daß sowohl  $Co^{++}$  als auch  $Ni^{++}$  bei pH 2 mit Schwefelwasserstoff unter Beschallung nicht gefällt werden. Bei pH 3 ist bereits am Beginn des Versuches eine leichte schwarze Trübung bemerkbar, welche sich während der Beschallung nicht merklich verstärkt. Wurde die Lösung auf einen pH-Wert von 3,6 eingestellt, so war schon bei Versuchsbeginn eine reichliche Präzipitation vorhanden, die sich auch nach der Beschallung als nicht quantitativ erwies. Bei pH 4 fällt beim Einleiten von  $H_2S$  fast alles Kobaltsulfid und Nickelsulfid; die beschallten Proben ließen zum Unterschied von den unbeschallten im Filtrat mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol und Dimethylglyoxim kein  $Co^{++}$  und  $Ni^{++}$  mehr erkennen. Die nach der Beschallung vorhandene  $H_2S$ -Konzentration war trotz erhöhter Temp. und der Möglichkeit der Entgasung immer groß genug, daß nach dem Ammoniakalischmachen das vorhandene  $Co^{++}$  und  $Ni^{++}$  quantitativ ausfiel.

Die Verhältnisse bei der zweiten Versuchsordnung waren völlig analog; bei den niederen pH-Werten zeigte sich während der Beschallung eine weiße Trübung, die aus Schwefel und durchgetretenem Paraffinöl bestand.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß der Ultraschall bei Frequenzen von 880 bis 1000 kHz auf die Fällung von Kobalt- und Nickelsulfid bei pH 2 keinen Einfluß hat; bei pH 3 bis 5 konnte gegenüber unbeschallten Proben eine vollständigere Fällung beobachtet werden. Wir wollen darauf hinweisen, daß  $Co^{++}$  und  $Ni^{++}$  über pH 4 mit Schwefelwasserstoff ohne oder mit Beschallung besonders gut quantitativ fällbar und filtrierbar ist, was beim normalen qualitativen Schwefelwasserstoffgang berücksichtigt werden sollte.

Frau Prof. Dr. *F. Seidl* vom I. Physikal. Institut der Universität Wien und Herrn Dipl.-Ing. *E. Struntz* von der Firma „Frequentis“ danken wir an dieser Stelle bestens für die Benützung der Ultraschallapparaturen.