VIII. *Ueber eine Methode das Kobaltoxyd, so wie das Nickeloxyd und Manganoxydul vom Eisenoxyd, von der Arsenik- und arsenigen Säure zu trennen; von Th. Scheerer, Hüttenmeister auf Modum's Blaufarbenwerk in Norwegen* ¹⁾.

Die analytische Chemie giebt hauptsächlich zwei Methoden an, um die Trennung des Eisenoxyds vom Kobaltoxyd zu bewirken. Die eine derselben, durch kaustisches Ammoniak, ist jedoch unvollkommen, da das auf diese Weise abgeschiedene Eisenoxyd stets eine nicht unbedeutende Menge Kobaltoxyd enthält, wovon man sich leicht durch das Löthrohr überzeugen kann. Die andere Methode, bei welcher die Trennung durch bernsteinsaures Ammoniak bewirkt wird, welches man zur neutralisirten Auflösung der beiden Metalloxyde setzt, ist, obgleich genau, doch schwierig, zeitraubend und kostbar. Bei wiederholten Untersuchungen von Kobaltschlichen auf ihren Kobaltgehalt, war es mir daher wünschenswerth eine andere Trennungsart aufzufinden, welche Kürze und Billigkeit mit der erforderlichen Genauigkeit verbände. Das Resultat von mehreren in dieser Absicht angestellten Versuchen habe ich in dem Folgenden beschrieben.

Beide Oxyde müssen, damit diese Methode angewendet werden kann, entweder in Schwefel- oder Salzsäure, oder in einer Mischung von beiden aufgelöst seyn; die Gegenwart der Salpetersäure muß dagegen vermieden werden. Man fügt darauf, unter fleißigem Umrühren, so lange kaustisches Kali zur sauern Auflösung, bis diese auf ein blaues Lackmuspapier nur schwach sauer reagirt. Diefs ist der Fall, wenn das Papier beim auf-

1) Aus dem norwegischen *Journal for Naturvidenskaberne*, vom Verfasser mitgetheilt.

fallenden Licht eine kaum kenntliche Röthe zeigt, gegen das Licht gehalten, aber deutlich violett gefärbt erscheint. Um diesen Neutralisationspunkt nicht zu überschreiten, muß man natürlich zuletzt ein verdünntes kaustisches Kali anwenden. Sollte man gleichwohl zu viel Kali angewendet haben (daß sich keine saure Reaction mehr zeigt), so braucht man nur so viel Schwefel- oder Salzsäure zuzusetzen, bis sich, nach einigem Umrühren, die saure Reaction von Neuem zeigt, nicht aber den ganzen Niederschlag wieder aufzulösen.

Bei dieser theilweisen Sättigung wird das Eisenoxyd als basisch schwefelsaures $[\text{FeS}^3 + 5\text{Fe}]$ oder salzsaureres niedergeschlagen, je nachdem beide Oxyde in der einen oder andern Säure aufgelöst gewesen waren. Die saure Reaction dient hierbei als Zeichen, daß noch nicht alles Eisensalz zersetzt worden ist, indem das neutrale schwefelsaure oder salzsaure Kobaltoxyd durchaus keine Einwirkung auf das Lackmuspapier ausübt.

Ist die Neutralisation bis zu dem erwähnten Grad gebracht, welches in einer halben Stunde geschehen kann, so enthält die Auflösung nur noch einen kleinen Theil Eisenoxyd, während keine Spur von Kobaltoxyd mitgefällt ist. Um nun auch diese letzte Quantität des ersten wegzuschaffen, wird die Auflösung mit Wasser verdünnt, und darauf, sammt dem darin befindlichen Niederschlage, bis zum Kochen erhitzt. Da dieß am bequemsten in einer Porcellanschale geschehen kann, so ist es gut, wenn man schon die vorhergehende Sättigung in einer solchen vornimmt. Das Kochen braucht nicht fortgesetzt zu werden, da schon beim Eintreten des Kochpunktes jene letzte kleine Menge des Eisenoxydes als basisches Salz gefällt wird ¹⁾. Man filtrirt nun die ko-

1) Das Nähere des Verhaltens beim Kochen der Auflösungen von Eisen- und anderen Metallsalzen, sowohl für sich, als in Vermischung mit andern Salzaufösungen, behalte ich mir vor in einer späteren Abhandlung mitzutheilen.

chendheisse Solution, und wäscht das basische Eisensalz mit kochendem Wasser aus. Aus dem Filtrirten fällt man das Kobaltoxyd auf die bekannte Weise durch kaustisches Kali. Um nun auch das Eisenoxyd als solches bestimmen zu können, übergießt man es auf dem Filtrum mit kaustischem Ammoniak, wodurch es, nach erfolgter Auswaschung, von jeder Spur von Schwefel- oder Salzsäure befreit wird.

Die Gegenwart der Salpetersäure muß darum bei dieser Trennungsart vermieden werden, weil das sich hierbei bildende basisch salpetersaure Eisenoxyd etwas auflöslich in reinem Wasser ist, und selbst in solchem, welches nur wenige Salztheile enthält, also beim Auswaschen theilweis durch das Filtrum gehen würde. Basisches Chloreisen ist zwar ebenfalls in reinem Wasser löslich; allein nicht in dem Grade, wie das basisch salpetersaure Salz. Sobald man nur das Auswaschen einigermaßen beschleunigt, glückt die Trennung vollkommen. Will man jedoch völlig sicher gehen, so ist es anzurathen, entweder bloß Schwefelsäure anzuwenden, oder die saure, mit Schwefelsäure versetzte Lösung so lange einzudampfen, bis sich Dämpfe von Schwefelsäure zeigen. Geschieht die Neutralisation mit Ammoniak, anstatt mit kaustischem Kali, so glückt die Trennung ebenfalls; allein man kann das Kobaltsalz, wegen der Gegenwart des Ammoniaks, dann nicht durch Kali niederschlagen, und muß die viel umständlichere Methode mit Schwefelammonium anwenden. Die Neutralisation mit Ammoniak ist also nicht vortheilhaft.

Auf die beschriebene Art habe ich mehrfache Kobaltschlichproben vorgenommen, ohne dafs ich je eine Verunreinigung des einen Oxyds durch das andere entdecken konnte. Zur Untersuchung des Eisenoxydes auf Kobaltoxyd bediente ich mich der Löthrohrprobe; allein jedesmal war die durch Zinn reducirte Boraxperle vitriolgrün. Um die erhaltene Kobaltauflösung auf Eisen-

oxyd zu untersuchen, ward zu derselben eine hinreichende Menge Chlorammonium gefügt, und darauf kautistisches Ammoniak, ohne dafs hierbei ein Niederschlag von Eisenoxyd sichtbar wurde. Selbst Galläpfeltinktur veränderte die Farbe der Auflösung in keinem merkbar-
 en Grade.

Ueberdenkt man diese Trennungsmethode näher, so sieht man leicht, dafs dieselbe keine mathematische Genauigkeit haben kann. Könnte man nämlich bei der beschriebenen Sättigung den vollkommenen Neutralisationspunkt erreichen, so würde in diesem Fall alles Eisenoxyd gefällt und alles Kobaltoxyd aufgelöst seyn. Um sich aber zu versichern, dafs man diesen Punkt nicht überschreitet, d. h. dafs man kein Kobaltoxyd fällt, muß die Reaction der Auflösung zuletzt noch in einem möglichst geringen Grade sauer seyn. Diejenige Quantität von Eisenoxyd, welche dann noch aufgelöst ist, ist höchst unbedeutend, und wird es noch mehr, indem durch das Kochen der verdünnten Auflösung der *bei weitem grössere* Theil desselben niedergeschlagen wird. Dieser Theil ist um so gröfser, je mehr die Auflösung verdünnt worden ist. Wenn ich also sage, dafs ich die Kobaltauflösung durch keine Spur von Eisen verunreinigt fand, so heifst dies, dafs die Menge des letzteren so unbedeutend war, dafs sie sich durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht mehr erkennen liefs.

Die Trennung der Arsenik- oder arsenigen Säure vom Kobaltoxyd, deren ich mich bediente, ist hauptsächlich nur anwendbar, wenn es allein gilt, reines Kobaltoxyd zu erhalten, nicht aber die Quantität der einen der genannten Säuren und die des Eisenoxydes zu bestimmen. Dieselbe geschieht zugleich bei der oben beschriebenen Neutralisation, indem, wenn Arsenik- oder arsenige Säure in der Auflösung ist, nicht allein basisch schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd, sondern auch arseniksaures oder arsenigsaures Eisenoxyd gefällt wird.

Nur ist hierbei zu erinnern, daß die Auflösung eines Kobaltminerals oder Kobaltschliches, häufig mehr von einer jener Säuren enthält, als erforderlich ist, um mit dem Eisenoxyd eine Verbindung einzugehen. Man sieht dies daran, daß bei der ersten Hinzufügung von Kali kein dunkelbrauner, sondern ein lichter Niederschlag entsteht, in welchem Falle man so lange schwefelsaures oder salzsaures Eisenoxyd zur Auflösung fügt, bis das erstere stattfindet. Achtet man nicht hierauf, so wird der durch Neutralisation hervorgebrachte Niederschlag kobaltbaltig.

Der kürzeste Weg nun, besonders im Großen, reines Kobaltoxyd zu bereiten, ist unlängst von Liebig angegeben; doch hat es mir nicht glücken wollen, durch diese Methode ein genaues, *analytisches* Resultat zu erhalten. Bei einem schwachen Hitzgrad ist das erhaltene Kobaltoxyd stets eisenhaltig, und bei einem stärkeren werden beide Oxyde unrein. Man kann aber, selbst wenn es sich um analytische Reinheit handelt, dennoch die Zusammenschmelzung mit saurem schwefelsauren Kali anwenden, wenn man nur die saure Auflösung dieser Masse mit kaustischem oder selbst kohlen-saurem Kali neutralisirt.

Ganz auf gleiche Weise, wie die Trennung des Kobaltoxydes vom Eisenoxyd, der Arsenik- und arsenigen Säure hier beschrieben wurde, kann die Trennung des Nickeloxides und Manganoxyduls von letzteren drei Substanzen geschehen. Besonders die Abscheidung des Nickeloxides und Manganoxyduls ist für die analytische Chemie von Wichtigkeit.

Um das Nickeloxyd vom Eisenoxyd zu trennen, bedient man sich gewöhnlich der Methode mit kaustischem Ammoniak, wobei man jedoch stets ein nickelhaltiges Eisenoxyd erhält. Mit bernsteinsaurem Ammoniak glückt die Trennung noch weniger. Wendet man dagegen die beschriebene Methode an, so erhält man ein völlig nik-

kelfreies Eisenoxyd, und ein Nickeloxyd, bei dem man die Gegenwart des Eisenoxyds nicht durch Galläpfeltinktur nachweisen kann. Eben so befriedigend ist das Resultat, welches man beim Manganoxydul erhält. Nur einige Male erhielt ich ein Eisenoxyd, welches, mit Salpeter und Soda auf dem Platinblech geschmolzen, eine kaum bemerkbare Bläue zeigte, was wahrscheinlich von einem mangelhaften Auswaschen herrührte.

A n h a n g.

Eine quantitative Untersuchung auf Kobaltoxyd wird dadurch verlängert, daß man das erhaltene Oxyd erst durch Wasserstoffgas reduciren muß. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man das Kobaltoxyd mit einer gewogenen Menge geschmolzenen sauren phosphorsauren Natrons zusammenschmelzt, wobei aller überschüssige Sauerstoff, den das Oxyd beim Glühen aufgenommen hat, fortgeht. Das Gewicht der beiden zusammengeschnittenen Körper, das des phosphorsauren Natrons abgezogen, ist unmittelbar das Gewicht des Kobaltoxydes. Man hat jedoch hierbei zu beobachten:

1) Die Zusammensetzung darf nur in einem Glasgefäße geschehen, welches am bequemsten die Form wie Fig. 7 Taf. I hat. Sehr gut kann man hierzu den untersten abgeschnittenen Theil eines Probirglases benutzen. Man setzt dieses Glas senkrecht in einen Platintiegel, dessen Boden mit gut ausgeglühtem Sand überstreut ist, um zu verhindern, daß das Glas an den Tiegel festschmilzt. Ein Glasgefäße ist darum erforderlich, weil Platin von der schmelzenden Masse angegriffen wird, und Porcellantiegel gewöhnlich springen.

2) Das hierzu nöthige saure phosphorsaure Natron erhält man durch Schmelzen eines kochsalzfreien phosphorsauren Natronammoniaks, und dasselbe muß so lange in einem bedeckten Platintiegel ausgeglüht werden, bis es nichts mehr am Gewichte verliert, welches der Fall

ist, sobald keine Gasentwicklung mehr bemerkt wird. Dasselbe muß in einer wohlzuverschließenden Flasche verwahrt werden. Will man es anwenden, so wiegt man davon ungefähr das Fünffache der Quantität des Kobaltoxydes ab, welche zur weiteren Untersuchung bestimmt ist, bringt es in den Apparat, und erhitzt diesen, um jede Spur von hygroskopischer Feuchtigkeit zu vertreiben, allein nicht so stark, daß das phosphorsaure Natron schmilzt. Hierauf tarirt man den Apparat genau, fügt das vorher abgewogene Kobaltoxyd hinzu, und erhitzt den Apparat gradweis so lange, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat. Es trifft zuweilen, daß einige Gasblasen fest am Glase hängen bleiben, und sich selbst bei der stärksten Hitze, die man mittelst einer Berezeliusschen Spirituslampe hervorbringen kann, sich nicht von demselben trennen. Die Operation kann jedoch als beendet angesehen werden, sobald man nicht mehr die Entwicklung neuer Gasblasen bemerkt. Man erhält, bei Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln, auf diese Weise ein zuverlässigeres Resultat, als bei der Reduction mit Wasserstoffgas, da es bei letzterer leicht geschieht, daß ein kleiner Theil des Oxyds nicht reducirt wird.

Setzt man diese Methode, das Kobaltoxyd zu bestimmen, in Verbindung mit der erst beschriebenen, dasselbe vom Eisenoxyd, der Arsenik- und arsenigen Säure zu trennen, so braucht man kaum mehr als den vierten Theil von der Zeit, welche hingeht, wenn man die Arseniksäure mit Schwefelwasserstoffgas fällt, das Eisenoxyd mittelst bernsteinsäuren Ammoniaks trennt, das Kobaltoxyd durch Schwefelammonium niederschlägt, und das zuletzt erhaltene Kobaltoxyd durch Wasserstoffgas reducirt. Zugleich ist es klar, daß man bei diesem längeren Proceß viel mehr einigem Verlust ausgesetzt ist, als wenn man den weit kürzeren anwendet.