Eine neue Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt theilen M. Jlinski und G. von Knorre*) mit.

Versetzt man eine alkoholische, alkoholisch-wässrige oder essigsaure Lösung von Nitroso- β -Naphthol mit der Lösung eines neutralen oder mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzes, so bildet sich ein voluminöser, schön purpurrother Niederschlag, welcher gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel im höchsten Grade beständig ist. Die so erhaltene Verbindung ist nach der Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{N}\Theta)]_3\text{Co}$ zusammengesetzt und als Kobaltinitroso- β -Naphthol zu bezeichnen. Der Gehalt derselben an Kobalt lässt sich mit Hilfe der gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen, nur beim Erwärmen mit Schwefelammonium wird unter Reduction des organischen Restes Schwefelkobalt gebildet. In rother rauchender Salpetersäure, wie in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kobaltinitroso- β -Naphthol, wird aber durch Wasser anscheinend unzersetzt wieder gefällt. 50 procentige Essigsäure (specifisches Gewicht 1,06) löst den Körper in der Siedehitze in minimaler Menge auf; nach dem Erkalten scheidet sich aber die Verbindung wieder vollständig ab. In starkem Alkohol ist sie beträchtlich, in verdünntem spurenweise, in Anilin und Phenol leicht löslich. Aus der Lösung in Anilin wird die Verbindung durch Salzsäure wieder ausgefällt. Beim Erhitzen verpufft sie, durch Zusatz von Oxalsäure lässt sich aber eine ruhige Veraschung erzielen. Kocht man die Verbindung mit starker Kalilauge, so ist zuerst keine Einwirkung wahrnehmbar, erst bei sehr starker Concentration nimmt die Flüssigkeit eine grüne Färbung an, welche von der Bildung von Nitroso- β -Naphtholkalium herrührt, das sich zum grössten Theil ausscheidet. Beim Verdünnen mit Wasser findet eine Rückbildung der Kobaltverbindung statt.

Versetzt man eine Lösung des Nitroso- β -Naphthols in 50 procentiger Essigsäure oder eine wässrige Lösung von Nitroso- β -Naphtholnatrium mit einer Nickelsalzlösung, so scheidet sich in der Form eines braungelben Niederschlags Nitroso- β -Naphtholnickel von der Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{N}\Theta)]_2\text{Ni}$ aus.**)

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 699; von den Verfassern eingesandt.

**) Die entsprechende Kobaltverbindung haben dieselben Verfasser gleichfalls dargestellt; dieselbe entsteht als braunrother Niederschlag, wenn man eine neutrale, wässrige Lösung von Nitroso- β -Naphtholnatrium mit überschüssiger Kobaltsalzlösung versetzt.

dung ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; Salzsäure und Schwefelsäure entziehen derselben mit Leichtigkeit das Nickel unter Abscheidung von Nitroso- β -Naphthol, welches bei Gegenwart einer genügenden Menge von Essigsäure in Lösung bleibt. Versetzt man daher eine essigsaure Lösung von Nitroso- β -Naphthol mit etwas Salzsäure und darauf mit einem Nickelsalz, so entsteht keine Fällung. Kalilauge zersetzt das Nitroso- β -Naphtholnickel allmählich beim Erwärmen.

Aus dem oben beschriebenen Verhalten dieser Kobalt- und Nickelverbindungen gegen Salzsäure ergibt sich für die beiden Metalle folgende Trennungsmethode.

Die Nickel und Kobalt als Sulfate oder als Chloride enthaltende Lösung*) versetzt man mit einigen Cubikcentimetern freier Salzsäure; man gibt nun zu der erwärmten Flüssigkeit eine heisse Lösung von nicht zu wenig Nitroso- β -Naphthol in 50 procentiger Essigsäure, lässt den Niederschlag absitzen und prüft nach dem Erkalten, ob bei Zusatz einer neuen Menge von Nitrosonaphthollösung eine weitere Abscheidung der Kobaltverbindung stattfindet. Ist die Fällung vollständig, so filtrirt man den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht zunächst einmal mit kalter, darauf mit warmer, etwa 12 procentiger Salzsäure aus, bis das Nickel entfernt ist, und schliesslich mit heissem Wasser. Da der Niederschlag sehr voluminös ist, so sind bei irgend grösseren Mengen von Kobalt nicht zu kleine Filter anzuwenden; im Uebrigen wäscht sich der Niederschlag leicht aus. Zu dem trockenen Niederschlag setzt man einige Messerspitzen krystallisirte, aschenfreie Oxalsäure, schliesst das Filter und verascht vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur im tarirten Rose'schen Tiegel. Man glüht nun im Wasserstoffstrome**) und wägt das metallische Kobalt.***) In dem Filtrate von der Kobaltfällung wird das Nickel nach dem Verjagen des grössten Theils der Essigsäure durch Erwärmen mit Kalihydrat anscheinend quantitativ gefällt.

Nach der Angabe der Verfasser ist es jedoch vorzuziehen, Nickel und Kobalt in einem aliquoten Theil der Lösung gemeinschaftlich durch Kalihydrat auszufällen, ferner in einem anderen Theil der Lösung das

*) Eisen und Chrom dürfen nicht zugegen sein; den Einfluss anderer Metalle haben die Verfasser zur Zeit noch nicht erforscht.

**) Zweckmässig lässt man das Wasserstoffgas vor dem Eintritt in den Tiegel durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre hindurchgehen.

***) Die Bestimmung der Kobaltverbindung auf gewogenem Filter ergab den Verfassern keine befriedigenden Resultate.

Kobalt, wie oben beschrieben, abzuscheiden und das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

Die von den Verfassern nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen von Kobalt ergaben sehr zufriedenstellende Resultate.

Die Empfindlichkeit der Reaction lässt sich auf Grund folgender Versuche beurtheilen:

1. Nach G. V o r t m a n n *) lieferte 1 cc einer Kobaltlösung, 0,000059 g Co enthaltend, mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure versetzt, erst nach einer halben Stunde eine deutliche Trübung und nach 2 Stunden einen schwachen Niederschlag des Fischer'schen Salzes. 1 cc derselben Lösung, mit etwas Essigsäure und Salzsäure versetzt, ergab auf Zusatz einiger Tropfen einer essigsauren Nitrosonaphtollösung sofort eine ziegelrothe Trübung, nach einigen Minuten eine rothe Fällung.

2. 5 cc derselben Lösung (0,000295 g Co), mit 5 cc Nickellösung (0,0295 g Ni) versetzt, zeigten nach Zusatz von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure selbst nach 3 Stunden keine Trübung; erst nach 24 stündigem Stehen bildete sich ein geringer, gelber Niederschlag (V o r t m a n n). 5 cc derselben Kobaltlösung mit 10 cc Nickellösung (0,021 g Ni) versetzt, verhielten sich gegen Nitrosonaphtollösung wie sub 1.

3. 0,2 cc einer Kobaltlösung (0,00004 g Co) und 5 cc einer Nickellösung (0,0105 g Ni) lieferten auf Zusatz von Nitrosonaphtollösung alsbald eine ziegelrothe Trübung; nach einiger Zeit hatten sich rothe Flocken der Kobaltverbindung ausgeschieden.

Ich lasse noch die Methode folgen, welche Rob. Henriques und M. J l i n s k i **) zur Darstellung des Nitroso- β -Naphtols am geeignetsten befunden haben.***)

1 Theil käufliches β -Naphtol wird mit 0,75 Theilen Chlorzink in 6 Theilen Sprit gelöst. Setzt man nun zu der so bereiteten, siedenden Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von 0,5 Theilen salpetrigsaurem Natron, so färbt sich die Flüssigkeit bald roth, und nach kurzem Kochen beginnt sich das rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols auszuscheiden. Man lässt zweckmässig längere Zeit, etwa über Nacht, stehen,

*) Monatshefte für Chemie 4, 6.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 705.

***) Die chemische Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin hat sich bereit erklärt, das Präparat herzustellen; der Preis desselben dürfte sich vorläufig auf 4 Mark pro 100 g stellen.

filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. In der Lauge befinden sich nur ganz geringe Mengen harziger Producte, unzersetztes Naphtol und dergleichen. Das Zinksalz wird mit etwa 10 Theilen Wasser angerührt und mit einer Lösung von 0,8—1 Theilen Natron kurze Zeit digerirt, bis sich alles in das grüne, krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in die Lösung übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und dann direct mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtriren und Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphtol, das eigentlich keiner weiteren Reinigung mehr bedarf. Wird eine solche doch beliebt, so braucht man nur das Product in Soda zu lösen und nach dem Filtriren die Lösung mit Schwefelsäure zu fällen. Die Ausbeute beträgt 110—115 % des angewandten Naphtols.

Zur Analyse der Eisenerze. Walther Hempel*) empfiehlt zum Aufschliessen der Eisenerze folgendes Verfahren, welches nach seinen Angaben die Vorzüge besitzt, dass der Aufschluss direct ein vollständiger ist und alles Eisen als Eisenoxyd erhalten wird, während gleichzeitig etwa vorhandene organische Substanzen entfernt werden.

Glüht man eisenoxydulhaltige Erze bei Zutritt der Luft, so bekommt man bekanntlich niemals Oxyd, sondern nur Eisenoxyduloxyd von, je nach der angewandten Temperatur, etwas wechselnder Zusammensetzung; andererseits verliert das Eisenoxyd bei sehr hohen Temperaturen einen Theil seines Sauerstoffs und geht in Eisenoxyduloxyd über. Ein ganz abweichendes Verhalten lässt sich constatiren, wenn man Eisenoxydul oder Eisenoxyd bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kalk glüht. Man erhält dann immer Eisenoxydkalk, und es gelingt auf diese Weise leicht durch einfaches Glühen alles Eisen in Oxyd überzuführen, und gleichzeitig etwa vorhandene kieselsaure Verbindungen aufzuschliessen.

Vielfache Versuche haben den Verfasser gelehrt, dass noch zweckmässiger der Kalk durch ein Gemisch von Kalk**) und etwas kohlen-saurem Natron ersetzt wird.

Zur Ausführung werden die Erze feinstens gepulvert und im luft-trockenen Zustand etwa 0,3 g zur Analyse abgewogen. Das abgewogene Erz wird zunächst in einer Achatreibschale mit ungefähr 0,4 g eisen-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 1130.

**) An Stelle des Kalks kann auch Magnesia angewandt werden.