

Die Trennung von Kobalt und Nickel durch Salzsäure.

Von

FRANKE STUART HAVENS.¹

E. PINERUA² hat eine quantitative Trennung von Nickel und Kobalt angegeben, welche analog ist der zur Trennung des Eisens von Aluminium benutzten Methode, die in einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium³ beschrieben wurde. Die Ausführung der Trennung geschieht folgendermaßen: Die Chloride von Kobalt und Nickel (0.3 bis 0.4 g) werden in einem kleinen Becherglase in wenig Wasser gelöst und sodann mit 10—12 ccm wässriger Chlorwasserstoffsäure und 10 ccm Äther versetzt; das Glas wird in einer Mischung von Eis und Wasser gekühlt, und in die Flüssigkeit bis zur Sättigung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Das Kobalt, welches in Lösung bleibt, wird abdekantiert, und das unlösliche gelbe Nickelchlorid wird mit Äther, der in der Kälte mit Salzsäure gesättigt wurde, ausgewaschen. Das Nickel kann sodann nach bekannten Methoden am besten als Sulfat bestimmt werden. Der Autor giebt an, daß sein Verfahren sehr genaue Resultate giebt, doch bringt er keine experimentellen Belege. Schon vor dem Erscheinen dieser Arbeit hatten meine Versuche über die Löslichkeit des Nickelchlorids in salzsäuregesättigtem Äther⁴ ergeben, daß ersteres zwar in dieser Mischung ziemlich unlöslich ist, jedoch nicht in solchem Grade, daß auf Grund dieser Unlöslichkeit sich eine quantitative Trennung basieren liefse. Seit dem Erscheinen PINERUA's Arbeit habe ich meine Versuche fortgesetzt, bin aber stets zu denselben Resultaten gekommen, wie die folgenden Daten zeigen.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Gazz. Chim. Ital.* **27**, 56.

³ GOOCH und HAVENS, *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [4] **2**, 416.

⁴ Der zu den Versuchen verwendete Äther war ebenso dargestellt wie der zur Trennung des Aluminiums von Eisen benutzte; praktisch ist er mit dem von PINERUA zur Fällung des Nickels angewendeten Präparat fast identisch.

Wenn eine Lösung von 0.2 g Nickelchlorid (frei von Eisen und Kobalt) in 7 ccm wässriger Salzsäure mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure bei -2°C .¹ gesättigt wurde, so entstand kein Niederschlag. Fügte man jedoch ein gleiches Volumen Äther hinzu, und sättigte dann das Ganze wieder mit Salzsäure, so fiel ein gelber Niederschlag aus, doch blieb die Farbe der darüberstehenden Flüssigkeit tief grün.

Die Lösung wurde schnell über Asbest im Filtertiegel abgesaugt, und das klare Filtrat nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure der Elektrolyse unterworfen. Das abgeschiedene Metall wog 0.0020 g und bestand aus reinem Nickel; denn nach dem Lösen in Salpetersäure gab es weder mit Rhodankalium noch mit Ferrocyankalium die Eisenreaktion, und weder das apfelgrüne Hydroxyd noch das schwarze Sulfid, die nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt waren, zeigten eine Spur von Kobalt bei der Prüfung in der Boraxperle. Es folgt aus dem beschriebenen Versuche also, daß unter den angegebenen Bedingungen das Nickelchlorid nicht völlig ausgefällt wird, und daß die grüne Farbe der Lösung von Nickel herrührt, nicht aber, wie PINERUA² annimmt, von Spuren von Eisen. Bei einem zweiten, dem beschriebenen ähnlichen Versuche, blieb eine Nickelchloridmenge, die 0.0018 g Metall entsprach, in Lösung. Es ergibt sich also, daß die Löslichkeit von Nickelchlorid in der Mischung von wässriger Chlorwasserstoffsäure und salzsäuregesättigtem Äther so groß ist, daß ungefähr 0.0020 g metallisches Nickel auf je 14 ccm der Lösung kommen.

Ein weiterer Versuch, bei dem eine Chloridmenge, die 0.0020 g Metall entsprach, mit 14 ccm der Äther-Salzsäuremischung behandelt wurde, gab dasselbe Resultat; denn nachdem das Ganze bei niedriger Temperatur eine Stunde lang mit Salzsäuregas behandelt war, zeigte sich kein Niederschlag.

Wurde das auf dem Filtertiegel zurückgebliebene Nickelchlorid mit 40 ccm einer mit Salzsäuregas gesättigten Mischung gleicher Volumina Äther und wässriger Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, und das Waschwasser mit Schwefelsäure eingedampft, so erhielt man bei der Elektrolyse des Rückstandes einen Metallniederschlag von 0.0027 g.

¹ Die Abkühlung erfolgte durch Eintauchen des Becherglases in ein Gemisch von Eis und Kochsalz.

² l. c.

Obgleich PINERDA für die Fällung ein Gemisch von wässriger Chlorwasserstoffsäure und salzsäuregesättigtem Äther vorgeschrieben hat, so verwendet er doch für das Auswaschen nur salzsäuregesättigten Äther. Bei meinen Versuchen fand ich, daß in dem letzteren das wasserhaltige Nickelchlorid praktisch unlöslich ist; denn als der Niederschlag mit 30 ccm dieser Lösung ausgewaschen wurde, gab die abgelaufene Flüssigkeit bei der Elektrolyse keinen Nickel-niederschlag. Es schien daher möglich, eine vollständigere Fällung des Nickels dadurch herbeizuführen, daß man die zum Lösen des Chlorids verwendete Wassermenge auf ein Minimum reduzierte. Um dies zu prüfen, wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche ausgeführt.

Zunächst wurden Lösungen von Nickel- resp. Kobaltchlorid hergestellt, die sorgfältigst gereinigt und von allen Fremdmetallen befreit wurden. Zur Titerstellung führte man die Chloride in Sulfate über und unterwarf diese der Elektrolyse.

Gewogene Mengen der Chloridlösungen wurden in einem kleinen Becherglas zur Trockne verdampft, sodann der Rückstand wieder in möglichst wenig Wasser (ca. 1 ccm) gelöst, 10—15 ccm Äther hinzugefügt, und dann das Ganze mit Salzsäuregas gesättigt, wobei das Gefäß durch Eintauchen in fließendes Wasser auf 15° C. abgekühlt wurde. Nachdem die Lösung völlig gesättigt war, saugte man das ausgefällte Chlorid über Asbest im Filtertiegel ab und wusch es mit einer vorher bereiteten, gesättigten Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Äther; darauf wurde der Niederschlag wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure abgedampft und durch Elektrolyse das Nickel als Metall bestimmt. Das Kobalt im Filtrat wurde nach dem Abdampfen ebenfalls durch Elektrolyse bestimmt.

Die Versuche Nr. 1, 2 und 3 in der folgenden Tabelle zeigen, daß bei dem zuletzt geschilderten Verfahren das Nickel quantitativ gefällt wird; aus Nr. 2 und 3 geht außerdem hervor, daß in Gegenwart von wenigen Milligrammen Kobalt die Trennung dieses Metalles von geringen Mengen Nickel scharf ist. Der Nickelrückstand bei diesen Versuchen gab bei der Prüfung in der Boraxperle keine Reaktion auf Kobalt. Ist jedoch das letztere bis zu einigen Centigrammen vorhanden, wie in Nr. 4, 5 und 6, so schließt das Nickelchlorid, welches eine harte Masse bildet, Kobalt in solchen Mengen ein, daß es sogar durch sehr viel Waschflüssigkeit (100 ccm bei Versuch Nr. 6) nicht ausgewaschen werden konnte.

Nr.	Nickel, angewandt als wasser- halt. Chlorid g	Nickel gefunden g	Fehler g	Kobalt, angewandt als wasser- halt. Chlorid g	Kobalt gefunden g	Fehler
1	0.0068	0.0066	-0.0002	—	—	—
2	0.0090	0.0090	0.0000	0.0030	—	—
3	0.0090	0.0091	+0.0001	0.0123	0.0127	+0.0004
4	0.0469	0.0490	+0.0021	0.0700	—	—
5	0.0468	0.0503	+0.0035	0.0700	—	—
6	0.0472	0.0493	+0.0021	0.0700	—	—

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß nach dem von PINERUA angegebenen Verfahren eine vollständige Fällung des Nickelchlorids nicht erzielt werden kann. Dagegen ist dieser Körper praktisch in reinem, mit Salzsäure völlig gesättigtem Äther unlöslich und kann auf Grund dieser Eigenschaft von ganz geringen Quantitäten löslicher Kobaltsalze getrennt werden. Sind jedoch von dem letzteren auch nur einige Centigramme vorhanden, so ist die Trennung nicht ausführbar, weil in dem festen Nickelchlorid Kobalt eingeschlossen wird. Es wäre nun allerdings vielleicht möglich, durch wiederholte Auflösung und Fällung das Nickelchlorid völlig vom Kobalt zu befreien, doch würde das Verfahren naturgemäfs umständlich und langwierig sein. —

Zum Schlusse möchte der Verfasser Herrn Professor GOOCH für die freundliche Anregung seinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1898.