

1 g desselben Drahtes gab:

Spirale + Kupfer: 24,8383

Spirale 24,8340

0,0043 g Kupfer.

Die Bestimmung des Mangans (und der übrigen Metalle) schliesst die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in ein und derselben Menge abgewogener Substanz nicht aus. Beide sind in der von dem Mangan- (Zink-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Calcium-) oxalat abfiltrirten Flüssigkeit als oxalsäure Verbindungen enthalten und können in der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Alkohol (und etwas Essigsäure) vollständig als solche ausgeschieden werden. Auch dieser Niederschlag besitzt, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit im Sandbade stehen lässt, eine schöne krystallinische Beschaffenheit, so dass Filtration und Auswaschen mit Alkohol gut von Statten geht. Nach dem Glühen des Niederschlages resultiren die beiden Oxyde, gemengt mit Kaliumcarbonat, welches durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernt wird.

Endlich scheint es, nach bisherigen Versuchen, möglich zu sein, auch die Phosphorsäure gleichzeitig mit den genannten Oxyden zu bestimmen, ohne dieselbe zuerst mit Ammoniummolybdat zu trennen. Dieselbe lässt sich nämlich in der von den oxalsäuren Verbindungen des Eisens und der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit (nach dem Verjagen von Alkohol und Essigsäure) sowohl durch Ammoniummolybdat als auch direct mit Chlormagnesiumlösung nachweisen. Ob diese Trennung quantitativ genau und für alle Fälle anwendbar sein wird, soll noch weiter untersucht werden und behalte ich mir hierüber nähere Mittheilungen vor.

Aachen, 4. Januar 1879.

Quantitative Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate.

Von

Alexander Classen.

Die Ueberführung dieser Metalle in oxalsäure Salze und Abscheidung letzterer bietet den bisherigen Methoden gegenüber verschiedene Vortheile, welche sich kurz dahin zusammen fassen lassen, dass die

Oxalate leichter rein zu erhalten sind, als die durch kaustische oder kohlensaure Alkalien gefällten Hydroxyde oder Carbonate und dass mit der Bestimmung die Möglichkeit einer Trennung der genannten Metalle von Eisenoxyd und Thonerde gegeben ist, ohne letztere, wie bisher, als basische Acetate oder Oxydsalze vorher ausscheiden zu müssen. *)

Die Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als oxalsaure Verbindungen wird ähnlich wie ich dies für die Bestimmung von Mangan **) angegeben habe, ausgeführt. Man fügt zu der möglichst neutralen Auflösung so viel neutrales Kaliumoxalat ***) (1 Thl. Kaliumoxalat in 3 Theilen Wasser) bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder (unter Bildung eines Doppelsalzes) gelöst hat. Dann versetzt man unter Umrühren der Flüssigkeit mit conc. Essigsäure und zwar ungefähr mit so viel, als das Volumen der zu fällenden Flüssigkeit beträgt. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird bei einer Temperatur von 50—60° schön krystallinisch †), so dass derselbe nur ein geringes Volumen einnimmt und die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint.

Enthält die zu fällende Flüssigkeit freie Säure, so entfernt man dieselbe vorher durch Eindampfen im Wasserbade. Zum Auswaschen des Niederschlages benutzt man ein Gemisch aus gleichen Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser. Um die oxalsauren Verbindungen in Oxyde überzuführen, erhitzt man die trocknen Niederschläge (nach Verbrennen des Filters am Platindraht) im bedeckten Platintiegel zuerst ganz schwach und steigert die Temperatur nach und nach, so dass das entweichende Kohlenoxydgas keine Theile des Niederschlages mit sich fortreisst, und glüht schliesslich bei Luftzutritt. Beim Glühen der oxalsauren Verbindungen von Kobalt und Nickel resultiren, wenn das Glühen bei Luftzutritt nicht längere Zeit fortgesetzt wird, gewöhnlich Kohlenstoff enthaltende Rückstände, wodurch dann die Resultate (freilich nur um ein Geringes) zu hoch gefunden werden.

*) Siehe meine Mittheilungen Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 10, 1316; diese Zeitschrift 16, 471 und dieses Heft der Zeitschrift: Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan.

**) Diese Zeitschrift 16, 315.

***) Das Kaliumoxalat kann weder durch Hydroxalat noch durch Oxalsäure ersetzt werden, da die sauren Doppelverbindungen dieser Metalle sich durch Essigsäure nur theilweise zersetzen lassen.

†) Das Nickeloxalat macht hiervon eine Ausnahme; der Niederschlag scheidet sich in der Wärme jedoch gut aus.

Bei ungenügendem Auswaschen der oxalsäuren Verbindungen sind die erhaltenen Oxyde mit Kaliumcarbonat verunreinigt, welches sich leicht zu erkennen gibt, wenn man den Rückstand mit Wasser übergießt und mit Lackmuspapier prüft. Reagirt der Rückstand alkalisch, so bringt man denselben in ein Becherglas, übergießt mit heissem Wasser, digerirt einige Zeit im Wasser- oder Sandbade, und entfernt die letzten Reste von Alkali in dem abfiltrirten Niederschlag durch Auswaschen mit heissem Wasser.

Nickel und Zink können als Oxyde ($\text{Ni}\Theta$, $\text{Zn}\Theta$) gewogen werden; das Kobaltoxyd wird im Wasserstoffstrome reducirt und als metallisches Kobalt bestimmt. *)

Analytische Belege. **)

Bestimmung von Kobalt.

Zur Darstellung von reinem metallischem Kobalt wurde reines krystallisirtes Kobaltchlorür mit reiner Oxalsäure im Ueberschuss versetzt und längere Zeit gelinde erwärmt, bis der Niederschlag in den krystalinischen Zustand übergegangen war. Das erhaltene rothe Kobaltoxalat wurde filtrirt, mit der erwähnten Waschflüssigkeit ausgewaschen und nach dem Trocknen in einer Platinschale längere Zeit geglüht. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, filtrirt, ausgewaschen und schliesslich im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewicht geglüht. Das erhaltene metallische Kobalt hinterliess nach dem Auflösen eine unbestimmbare Menge von Kohlenstoff.

I. 0,0665 g Kobalt wurden durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure in Kobaltchlorür übergeführt, die Lösung zur Trockne verdampft und die wässrige Auflösung des Rückstandes wie oben angegeben behandelt.

	Erhalten wurden:	0,0660 g
II. 0,0624 g Kobalt lieferten	0,0614 <
III. 0,0635 < < <	0,0630 <
IV. 0,0674 < < <	0,0668 <
V. 0,1432 < < <	0,1428 <
VI. 0,1565 < < <	0,1555 <

*) Meine quantitative Analyse p. 9.

**) Da ich bei einer späteren Mittheilung nochmals auf die Bestimmung dieser Metalle (bei Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde) zurückkommen muss, so mögen die nachfolgenden Belege vorerst genügen.

Fällung von Kobalt bei Anwesenheit von Chlorammonium, Chlorkalium und Natriumacetat.

Es wurde eine gewogene Menge metallisches Kobalt in Chlorwasserstoffsäure gelöst und das erhaltene Kobaltchlorür auf ein bestimmtes Volumen mit Wasser verdünnt.

10 cc dieser Lösung enthielten 0,0655 g Kobalt.

Zu den folgenden Versuchen wurden jedesmal 10 cc der Kobaltlösung mit 50 cc Wasser, 5 cc Kaliumoxalat und abwechselnden Mengen der obigen Salzlösungen versetzt.

Kobaltchlorür + Chlorammonium (1:6)		Erhalten:
10 cc (0,0655 g Kobalt)	10 cc	0,0600 g Kobalt
«	20 «	0,056 « «
«	30 «	0,0512 « «
+ Chlorkalium (1:12)		
«	10 cc	0,0632 g Kobalt
«	20 «	0,0624 « «
«	30 «	0,0600 « «
+ Natriumacetat (1:10)		
«	10 cc	0,0650 g Kobalt
«	20 «	0,0647 « «
«	30 «	0,0640 « «

Bestimmung von Nickel.

Nickeloxalat (wie das Kobaltsalz dargestellt) wurde durch Erhitzen in Nickeloxydul (NiΘ) übergeführt.

I. 0,0445 g NiΘ als Chlorür und wie oben angegeben gefällt, gaben	0,0445 g NiΘ
II. 0,0402 g NiΘ lieferten	0,0400 « «
III. 0,0525 « « «	0,0528 « «
IV. 0,0484 « « «	0,0478 « «
V. 0,0624 « « «	0,0630 « «
VI. 0,0686 « « «	0,0682 « «

Zur Feststellung des Einflusses von Chlorammonium, Chlorkalium und Natriumacetat wurde wie beim Kobalt verfahren.

Nickelchlorür + Chlorammonium (1:6)		Erhalten:
10 cc	10 cc	0,0420 g NiΘ
(0,0405 g NiΘ)	20 «	0,040 « «
«	30 «	0,0404 « «

Nickelchlorür	+ Chlorkalium (1:12)	Erhalten:
(0,0405 g Ni Θ)	10 cc	0,0406 g Ni Θ
10 cc	20 <	0,0403 < <
<	30 <	0,0403 < <
<	+ Natriumacetat (1:10)	
<	10 cc	0,0405 < <
<	20 <	0,0398 < <
<	30 <	0,0388 < <

Bestimmung von Zink.

Das angewandte Zinkoxyd wurde ebenfalls durch Glühen des oxalsauren Salzes erhalten und durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlorid übergeführt.

- I. 0,0695 g Zn Θ gaben . . . 0,0694 g Zn Θ
- II. 0,0723 < < < . . . 0,0722 < <
- III. 0,0924 < < < . . . 0,0925 < <
- IV. 0,1365 < < < . . . 0,1364 < <
- V. 0,1425 < < < . . . 0,1420 < <
- VI. 0,1528 < < < . . . 0,1529 < <

Zinkchlorid	+ Chlorammonium (1:6)	Erhalten:
10 cc	10 cc	0,0935 g Zn Θ
(0,0938 g Zn Θ)	20 <	0,0918 < <
<	30 <	0,0910 < <
<	+ Chlorkalium (1:12)	
<	10 cc	0,0938 < <
<	20 <	0,0937 < <
<	30 <	0,0940 < <
<	+ Natriumacetat (1:10)	
<	10 cc	0,0936 < <
<	20 <	0,0940 < <
<	30 <	0,0934 < <

Aachen, den 4. Januar 1879.