

kommen, fand ich in mehreren derselben einen Kobaltgehalt von zirka $\frac{1}{4}$ Procent, und kein Nickel. Dagegen enthalten die in den Dioriten Deutschland's vorkommenden Schwefelkiese häufig Nickel. Da diese Verschiedenheit nicht ohne einiges Interesse für die Geologie sein dürfte, so gebe ich darüber diese kurze Notiz.

Philipp Schwarzenberg. — Ueber die Trennung des Nickeloxyduls vom Eisenoxyd.

Mit der Untersuchung nickelhaltiger Mineralien beschäftigt, bemerkte ich, dass kleine Mengen von Nickeloxydul, welche mit vielem Eisenoxyd zusammen in Lösung waren, durch kohlensauren Baryt nicht vollständig vom Eisenoxyd getrennt, sondern theilweise mit ausgefällt wurden, obgleich der kohlensaure Baryt frei von alkalischer Reaction war, und mit Beobachtung des von Demarçay empfohlenen Verfahrens ohne Erwärmung angewendet wurde.

Diess veranlasste mich, das in H. Rose's ausführlichem Handbuch der analytischen Chemie. 1851. S. 111 erwähnte, von Herschel in den Philosophical Transactions. 1821. vorgeschlagene Trennungsvorfahren durch kohlensaures Ammoniak, welches wenig Anwendung gefunden zu haben scheint, zu versuchen.

Da dasselbe etwas abgeändert werden muss, und da die Untersuchung von Verbindungen, welche Nickel und Eisen zusammen enthalten, häufig vorkommt, so mag es wohl gerechtfertigt erscheinen, dass ich in Folgendem das Verfahren, wie es mir gute Resultate gab, beschreibe.

Zu der Auflösung, welche Eisenchlorid und Nickel-

chlorür enthält, wird eine genügende Menge Salmiak gesetzt, insofern derselbe, oder eine entsprechende Menge freier Chlorwasserstoffsäure, nicht bereits darin enthalten ist. Das zwanzigfache Gewicht ihres Nickeloxyd-gehalts an Salmiak ist sicher mehr als nöthig. Nun wird kohlensaures Ammoniak in kleinen Mengen — zuletzt tropfenweise und sehr verdünnt — so lange zugesetzt, als sich der entstehende Eisenniederschlag wieder auflöst, was im Anfang sehr rasch, nachher langsamer vor sich geht. Beim richtigen Sättigungsgrad, welcher — wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist — sehr leicht erkannt wird, hat die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren, ohne dass man jedoch einen Niederschlag in derselben unterscheiden kann, und wenn man sie einige Zeit stehen lässt, so stellt sich die Durchsichtigkeit nicht wieder her, sondern nimmt eher noch mehr ab. Man erhitzt nun die Lösung langsam bis zum Sieden, welches man nach Entweichung aller Kohlensäure noch eine kurze Zeit fort dauern lässt.

Dadurch wird alles Eisen als basisches Salz ausgeschieden, welches sich, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, rasch zu Boden setzt. Nachdem man sich nun durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak zur klar gewordenen Lösung überzeugt hat, dass alles Eisen ausgefällt ist, setzt man noch eine geringe Menge Ammoniak zu, um das gefällte basische Eisensalz in Eisenoxydhydrat überzuführen. Dieses ist nöthig, weil das basische Eisensalz theilweise in Wasser löslich ist. Auch wird dasselbe von der Flüssigkeit, aus der es durch Kochen ausgeschieden wurde, theilweise wieder aufgenommen, wenn es nach dem Erkalten längere Zeit damit in Berührung bleibt.

Darauf wird die Flüssigkeit, welche alles Nickel

enthält, vom Eisenoxydhydrat durch Filtration u. s. w. getrennt, und beide nach den üblichen Verfahrungsweisen bestimmt.

Es kann der Fall eintreten, dass, selbst bei genügender Sättigung durch kohlen-saures Ammoniak, nach dem Sieden eine geringe Menge Eisen in Lösung bleibt, wenn die Flüssigkeit zu concentrirt war, was sich dadurch erklärt, dass bei grösserer Concentration der Lösung auch die, in Folge der Ausscheidung des basischen Eisensalzes, frei werdende Säure entsprechend concentrirter erscheint. Durch Wasserzusatz und wiederholtes Sieden wird dann vollständige Ausfällung des Eisens bewirkt.

Wenn die Lösung nicht mehr als 3,4 Gramm Eisenoxyd im Litre enthält, so tritt dieser Fall nicht ein, und auch für die leichte Erkennung des richtigen Zusatzes von kohlen-saurem Ammoniak ist dieser Concentrationsgrad, welchen ich bei den folgenden Versuchen anwendete, — oder auch ein noch geringerer — angemessen.

Wenn die Lösung eine erhebliche Menge Schwefelsäure enthält, so scheidet sich während der Sättigung mit kohlen-saurem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur ein basisches Eisensalz aus, bevor der Zusatz von ersterem genügend ist, um durch das darauf folgende Sieden alles Eisen auszufällen. Es lässt sich also in diesem Falle der richtige Sättigungspunct nicht genau beobachten.

Man kann dann die Schwefelsäure durch zugesetztes Chlorbarium, ohne dass ein Ueberschuss desselben in die Flüssigkeit kommt, entfernen und die Sättigung u. s. w. vornehmen, selbst während der schwefelsaure Baryt — der auf dem Boden des Glases dabei nicht stö-

rend ist — in der Flüssigkeit bleibt. Wenn indessen die Ausfällung der Schwefelsäure, Behuf's deren Bestimmung, nicht doch erforderlich ist, so wird man besser thun, durch Ammoniak zu fällen, und das gefällte Eisenoxyd wieder in Chlorwasserstoffsäure zu lösen. Aus dieser Lösung, welche nun keine erhebliche Menge Schwefelsäure enthält, fällt man dann das Eisenoxyd auf oben beschriebene Weise nickelfrei, und vereinigt die beiden das Nickel enthaltenden Lösungen, um sie weiter zu behandeln.

Von den angestellten Versuchen mögen die folgenden hier eine Stelle finden, um zur Beurtheilung der Genauigkeit des beschriebenen Verfahrens und zu dessen Vergleichung mit dem Trennungsverfahren durch kohlensauren Baryt zu dienen.

Ich verwendete dabei eine reine Eisenchloridlösung, welche in 1000 Cubikcentimetres 28,4 Grm. Eisenoxyd, — eine reine Nickelchlorürlösung, welche in 1000 Cubem. 2,5 Grm. Nickeloxydul, — und eine reine Salmiaklösung, welche in 1000 Cubem. 50 Grm. Salmiak enthielt. Die ganze erforderliche Menge der Lösungen wurde auf einmal dargestellt, so dass zu allen Versuchen von denselben Lösungen in Anwendung kam. Diejenigen Mischungen, bei welchen der Eisengehalt grösser war, als oben angegeben, wurden durch den nöthigen Wasserzusatz verdünnt.

1. Trennungen durch kohlensaures Ammoniak.

a. 2 Cubem. Eisenchloridlösung = 0,0568 Gr. Eisenoxyd
20 „ Nickelchlorürlös. = 0,0500 „ Nickeloxydul
20 „ Salmiaklösung = 1,0000 „ Salmiak
wurden gemischt und nach obigem Verfahren durch kohlensaures Ammoniak getrennt; sie gaben :

0,0560 Grm. Eisenoxyd also einen Verlust von
0,0568 — 0,0560 = 0,0008 Gr. Eisenoxyd
0,0515 Grm. Nickeloxydul also einen Ueberschuss von
0,0515 — 0,0500 = 0,0015 Gr. Nickeloxydul.

Es waren hierbei auf 1 Theil Nickeloxydul 1,136 Theile Eisenoxyd und 20 Theile Salmiak angewendet worden.

b. 60 Cubcm. Eisenchloridlös. = 1,7040 Gr. Eisenoxyd
15 » Nickelchlorürlös. = 0,0375 » Nickeloxydul
15 » Salmiaklösung = 0,7500 » Salmiak
(also auf 1 Theil Nickeloxydul 45,44 Theile Eisenoxyd und 20 Theile Salmiak) gaben:

1,7020 Gr. Eisenoxyd also einen Verlust von
1,7040 — 1,7020 = 0,0020 Gr. Eisenoxyd
0,0380 Gr. Nickeloxydul also einen Ueberschuss von
0,0380 — 0,0375 = 0,0005 Gr. Nickeloxydul.

c. 20 Cubcm. Eisenchloridlös. = 0,5680 Gr. Eisenoxyd
5 » Nickelchlorürlös. = 0,0125 » Nickeloxydul
5 » Salmiaklösung = 0,2500 » Salmiak
(also dieselben Verhältnisse wie bei Versuch b) gaben:
0,5665 Gr. Eisenoxyd also einen Verlust von
0,5680 — 0,5665 = 0,0015 Gr. Eisenoxyd
0,0135 Gr. Nickeloxydul also einen Ueberschuss von
0,0135 — 0,0125 = 0,0010 Gr. Nickeloxydul.

2. Trennungen durch kohlen sauren Baryt.

a. 20 Cubcm. Eisenchloridlös. = 0,5680 Gr. Eisenoxyd
5 » Nickelchlorürlös. = 0,0125 » Nickeloxydul
(also auf 1 Theil Nickeloxydul 45,44 Theile Eisenoxyd ohne Salmiakzusatz), nach dem üblichen Verfahren durch kohlen sauren Baryt ohne alle Erwärmung getrennt, gaben:

0,5695 Gr. Eisenoxyd also einen Ueberschuss von
0,5695 — 0,5680 = 0,0015 Gr. Eisenoxyd
0,0100 Gr. Nickeloxydul also einen Verlust von
0,0125 — 0,0100 = 0,0025 Gr. Nickeloxydul.

Das erhaltene Eisenoxyd wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann durch kohlen-saures Ammoniak nach obigem Verfahren noch 0,0030 Gr. Nickeloxydul daraus abgeschieden.

b. 2 Cubcm. Eisenchloridlös. = 0,0568 Gr. Eisenoxyd
20 „ Nickelchlorürlös. = 0,0500 „ Nickeloxydul
(also auf 1 Theil Nickeloxydul 1,136 Theile Eisenoxyd)
gaben :

0,0610 Gr. Eisenoxyd also einen Ueberschuss von
0,0610 — 0,0568 = 0,0042 Gr. Eisenoxyd
0,0468 Gr. Nickeloxydul also einen Verlust von
0,0500 — 0,0468 = 0,0032 Gr. Nickeloxydul.

Aus dem wieder aufgelösten Eisenoxyd wurden durch kohlen-saures Ammoniak noch 0,0030 Gr. Nickeloxydul abgeschieden.

c. 60 Cubcm. Eisenchloridlös. = 1,7040 Gr. Eisenoxyd
15 „ Nickelchlorürlös. = 0,0375 „ Nickeloxydul
(also auf 1 Theil Nickeloxydul 45,44 Theile Eisenoxyd)
gaben :

1,7150 Gr. Eisenoxyd also einen Ueberschuss von
1,7150 — 1,7040 = 0,0110 Gr. Eisenoxyd
0,0220 Gr. Nickeloxydul also einen Verlust von
0,0375 — 0,0220 = 0,0155 Gr. Nickeloxydul.

Das erhaltene Eisenoxyd wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann durch kohlen-saures Ammoniak noch 0,0130 Gr. Nickeloxydul daraus abgeschieden.

d. 20 Cubem. Eisenchloridlös. = 0,5680 Gr. Eisenoxyd
5 „ Nickelchlorürlös. = 0,0125 „ Nickeloxydul
5 „ Salmiaklösung = 0,2500 „ Salmiak
(also auf 1 Theil Nickeloxydul 45,44 Theile Eisenoxyd
und 20 Theile Salmiak) gaben:

0,5670 Gr. Eisenoxyd also einen Verlust von

0,5680 — 0,5670 = 0,0010 Gr. Eisenoxyd

0,0140 Gr. Nickeloxydul also einen Ueberschuss von

0,0140 — 0,0125 = 0,0015 Gr. Nickeloxydul.

In dem wieder aufgelösten Eisenoxyd wurde durch obiges Verfahren mit kohlensaurem Ammoniak kein Nickeloxydul mehr gefunden.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich:

1) dass die vollständige Trennung des Nickeloxyduls vom Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt nur dann sicher gelingt, wenn die Lösung der Metalle eine hinreichende Menge Salmiak enthält, was bisher nicht vorgeschrieben wurde;

2) dass das oben beschriebene Trennungsvorfahren mit kohlensaurem Ammoniak bessere Resultate gibt, als das Verfahren mit kohlensaurem Baryt ohne Salmiakzusatz, und eben so gute als letzteres Verfahren mit genügendem Salmiakzusatz.

Die Trennung durch kohlensaures Ammoniak wird daher um so mehr den Vorzug verdienen, als das Verfahren mit kohlensaurem Baryt, durch die nöthige Abscheidung des zugesetzten Baryts und die dazu erforderlichen Filtrationen und Auswaschungen sehr zeitraubend wird.

Der geringe Ueberschuss von Nickeloxydul, der bei den vorstehenden Versuchen erhalten wurde, wird vielleicht seinen Grund darin haben, dass dasselbe durch

Auswaschen nicht ganz vollständig vom Kali, welches als Fällungsmittel diente, befreit werden kann.

In Beziehung auf die Eigenschaft des kohlen sauren Baryts, das durch Schwefelsäure geröthete Lackmuspapier, wenn er in Berührung mit demselben befeuchtet wird, wieder blau zu färben, bemerke ich, dass diess Verhalten nicht als eigentliche alkalische Reaction des kohlen sauren Baryts anzusehen ist, und nicht wohl durch seine geringe Löslichkeit in Wasser erklärt werden kann. Diess Verhalten beruht vielmehr darauf, dass der kohlen saure Baryt das schwefelsaure Alkali im gerötheten Lackmus zersetzt, und das dabei entstehende kohlen saure Alkali den Farbstoff wieder blau färbt.

Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass Lackmuspapier, welches mit Essigsäure geröthet ist, vom kohlen sauren Baryt nicht wieder blaugefärbt wird. Dasselbe Verhalten zeigt der kohlen saure Baryt, wenn er in Lackmuslösungen eingerührt wird, von denen die eine durch Schwefelsäure, die andere durch Essigsäure geröthet ist. Erstere wird dabei alsbald blau, letztere nicht.

Es versteht sich von selbst, dass dieser Unterschied nur dann beobachtet werden kann, wenn der, durch Fällung mit kohlen saurem Ammoniak dargestellte, kohlen saure Baryt durch das sorgfältigste Auswaschen von etwa vorhandenem überschüssigem kohlen saurem Ammoniak vollkommen befreit wurde.

Kohlen saurer Kalk verändert die Nuance einer durch Schwefelsäure gerötheten Lackmuslösung nur wenig, kohlen saurer Strontian mehr, — aber weniger als kohlen saurer Baryt.
