

ganate, sondern auch Chromate reduziert werden; eine Reduktion in alkalischer Lösung war aber deshalb nicht angängig, weil, wie diesbezügliche Versuche ergaben, der hierbei entstehende Braunstein kleine Chromatmengen hartnäckig zurückzuhalten vermag. Nach zahlreichen Versuchen wurde schließlich festgestellt, daß Natriumazid, bzw. die Stickstoffwasserstoffsäure ein Reduktionsmittel darstellt, welches bei Zimmertemperatur auf Chromat nicht einwirkt, hingegen Permanganat momentan in Manganosalz überführt, wonach sich dann die Diphenylkarbazidreaktion unmittelbar anschließen läßt.

Der Nachweis von Spuren Chromat neben Permanganat läßt sich als Tropfenreaktion auf einer Tüpfelplatte folgendermaßen ausführen:

In die Vertiefung einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Schwefelsäure (1 : 1) vermennt und ein Stäubchen Natriumazid eingetragen; es erfolgt sofort Reduktion von Permanganat unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Entfärbung der vordem violetten Lösung. Wird nun ein Tropfen einer alkoholischen Diphenylkarbazidlösung zugesetzt, so tritt, je nach der Menge des etwa anwesenden Chromats, sofort oder nach einer Minute langem Stehen eine Violett- bis Rotfärbung auf.

Mit Hilfe dieser Reaktion konnten noch 0,5 γ Kaliumchromat neben der 6000fachen Menge Kaliumpermanganat erkannt werden.

2. Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen.

(Nach Versuchen von Herrn H. J. KAPULITZAS.)

Als empfindliche und weitgehend spezifische Reaktion auf Nickel gilt die Umsetzung mit α -Dioxymen, z. B. mit Dimethylglyoxim, die zu roten unlöslichen Nickelverbindungen führt. In reinen Nickellösungen als Tüpfelreaktion durchgeführt, ergibt sich eine Erfassungsgrenze von 1,5 γ Nickel. Beim Aufbringen eines Tropfens einer Nickelsalzlösung auf mit Dimethylglyoxim durchtränktem Papier ist sogar noch die Erkennung von Nickel bei einer Verdünnung 1 : 3,300.000 möglich. In der chemischen Literatur ist nicht nachdrücklich darauf verwiesen, daß die Erkennung kleiner Nickelmenngen bereits neben relativ nicht allzu großen Mengen Kobalt versagt. Ursache hierfür ist einerseits der Verbrauch an

Reagens infolge Bildung löslicher Komplexsalze des Kobalts, andererseits der Umstand, daß Nickeldimethylglyoxim durch Kobalt-Dimethylglyoximverbindungen peptisiert oder sonstwie in Lösung gehalten wird. Beim Nachweis von kleinen Nickelmengen ist ferner der Umstand zu beachten, daß Kobalt- und Eisen(III)salze, die für sich allein mit Dimethylglyoxim keine unlöslichen Verbindungen liefern, bei gleichzeitiger Gegenwart einen braunen Niederschlag bilden, der nach J. G. WEELDENBURG⁶⁾ eine Komplexverbindung zwischen Eisen, Kobalt und Dimethylglyoxim darstellt.

Für den Nachweis von wenig Nickel neben viel Kobalt ist von P. A. ROLLET⁷⁾ ein Verfahren ausgearbeitet worden, dem eine Farb-reaktion zwischen Nickel, Dimethylglyoxim bei Gegenwart von Oxydationsmitteln zugrunde liegt, auf die der eine von uns⁸⁾ zuerst aufmerksam gemacht hat. Nach unseren Erfahrungen versagt die erwähnte Reaktion zuweilen, wenn es sich darum handelt, in Kobaltsalzen Spuren von Nickel nachzuweisen. Zur Lösung dieser Aufgabe hat sich das nachstehend beschriebene Verfahren bewährt, mit dessen Hilfe es gelingt, Nickel neben beliebig großen Kobaltmengen zu erkennen.

Der Ausarbeitung dieses Spurennachweises sind folgende Überlegungen zugrunde gelegt worden:

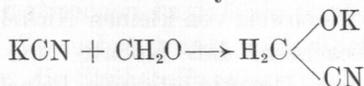
Nickel- und Kobaltsalze bilden mit Kaliumcyanid stabile Komplexverbindungen, und zwar entsteht einerseits $K_2[Ni(CN)_4]$, andererseits zunächst $K_2[Co(CN)_4]$, das bei Gegenwart von Luft oder von Oxydationsmitteln schnell in die Verbindung $K_3[Co(CN)_6]$ übergeht. Die letztgenannte Verbindung ist gegenüber Dimethylglyoxim vollständig stabil. Hingegen ist das Nickelcyanid, $Ni(CN)_2$, mit Dimethylglyoxim in die bekannte rote Nickelverbindung überführbar, und lediglich bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumcyanid wird durch Komplexbildung die Konzentration des Nickelions so weit herabgesetzt, daß das Löslichkeitsprodukt des Nickeldimethylglyoxims nicht mehr erreicht werden kann. Es ist demnach möglich, aus einer kaliumcyanidhaltigen Nickellösung das Nickel mittels Dimethylglyoxim zu fällen, wenn man für eine

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **43**, 465 (1924).

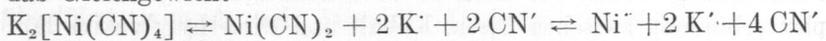
⁷⁾ C. rend., **183**, 212 (1926); c. B., II, 1671 (1926).

⁸⁾ F. FEIGL, Ber., **57**, 758 (1924).

Entfernung des überschüssigen Kaliumcyanids Sorge trägt. Diese Entfernung gelingt leicht und schnell durch Zusatz von Formaldehyd. Bekanntlich bildet Kaliumcyanid mit Formaldehyd gemäß



Cyanhydrin^{8a)}, und durch die Bildung dieser Verbindung wird nun das Gleichgewicht



so weit zugunsten der Nickelionbildung verschoben, daß eine vollständige Fällung des Nickels auf Zusatz von Dimethylglyoxim erfolgen kann. Da die Verbindung $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ auch gegenüber Formaldehyd völlig beständig ist, so kommt es beim Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen lediglich darauf an, die Aldehyd- und Dimethylglyoximeinwirkung erst zu einem Zeitpunkt einsetzen zu lassen, in dem bereits alles Kobalt in das stabile Kobaltcyanid übergeführt ist. Dies kann in einfacher Weise sowohl in Form einer Epruvetten- (a) als auch in Form einer Tüpfelreaktion (b) erfolgen:

a) Etwa 5 ccm der zu prüfenden Lösung werden mit Kaliumcyanid versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag wieder gelöst ist. Hierauf werden einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und erwärmt, bis eine gelbe Lösung, herrührend von $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, entsteht. Zu der noch warmen Lösung wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim zugesetzt und solange eingeeengt, bis die Lösung dickflüssig geworden ist; hierauf werden einige Tropfen Formaldehyd (40%ig) zugesetzt; die Lösung wird nun erkalten gelassen und dann mit Äther ausgeschüttelt; bei Anwesenheit von Nickel entsteht an der Trennungsfläche Äther—Wasser ein roter Saum von Nickeldimethylglyoxim.

b) Ein etwa linsengroßes Korn des zu prüfenden wasserlöslichen Kobaltsalzes (ca. 0,05 bis 0,06 g) sowie eine ebenso große Menge von nickelfreiem Kobaltsalz werden in zwei nebeneinander liegenden Vertiefungen der Tüpfelplatte in je 1 bis 2 Tropfen Wasser gelöst und dann tropfenweise mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung unter Umrühren versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht ist. Dann

^{8a)} Vgl. hierzu die Angaben von E. SCHULEK, S. 260 dieser Zeitschrift.

werden zur Überführung in die Kobaltverbindung 1 bis 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und unter Umrühren stehengelassen, bis die Lösung hellgelb (Farbe des $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions) geworden ist, was in wenigen Minuten der Fall ist. Nun wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und hernach Formaldehyd (einige Tropfen) zugegeben und umgerührt. Bei Anwesenheit von Nickel färbt sich die Lösung orangerot, bezw. es fällt rotes Nickel-dimethylglyoxim aus. Die mit dem nickelfreien Präparat angestellte Parallelprobe bleibt unverändert gelb und gestattet, durch Vergleich sehr geringe, durch Nickelspuren bedingte Farbunterschiede zu erkennen.

Zum Nachweis von Nickelspuren in Lösungen, die gleichzeitig Kobalt- und Eisen(3)salze enthalten, hat sich folgendes Verfahren bewährt: 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden in ein EMICH'sches Spitzenröhrchen gebracht, erwärmt und mit gesättigter Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag wieder in Lösung geht; hierauf wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und einige Tropfen Formaldehyd zugegeben, mit einem dünnen Glasstäbchen verrührt und zentrifugiert. Bei Anwesenheit von Nickel ist das abgesetzte Dimethylglyoxim durch das Nickeldimethylglyoxim rot angefärbt.

Darstellung von absolut nickelfreien Kobaltsalzen.

10 g eines „nickelfreien“ Kobaltsalzes werden in Wasser gelöst und in der Wärme solange mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag wieder gelöst und eine klare, grünelbe Lösung entstanden ist. Hierauf wird zwecks Überführung in $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zugefügt und einige Minuten gekocht. Die Lösung soll honiggelb werden. Tritt die Umfärbung nicht ein, so ist noch Wasserstoffsuperoxyd zuzufügen. Sollte es zur Bildung geringer Niederschlagsmengen kommen, so filtriert man ab und engt das Filtrat so weit ein, bis es dickflüssig wird. Dann wird ein Überschuß von festem Dimethylglyoxim zugesetzt und zu der lauwarmen Lösung unter gutem Umrühren 40%iges Formaldehyd zugefügt. Es fällt nun beim Erkalten Nickeldimethylglyoxim neben festem Dimethylglyoxim aus. Nach einstündigem Stehen wird filtriert, das nickelfreie Filtrat am Sandbad zur Trockene verdampft und unter ständigem Rühren vorsichtig weiter erhitzt, bis die Masse zu verkohlen beginnt und ganz schwarz erscheint. Man läßt ein wenig erkalten, verrührt mit warmem Wasser zu einem Brei, setzt dann konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf wird verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird aufgehoben. Der Rückstand wird nach Trocknen abgeglüht, mit Wasser zu einem Brei verrührt, mit Salzsäure behandelt,