



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

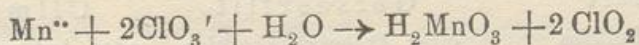
Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Nickel

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

tigen Reaktion erhitzt man zum Sieden und erhält so lange bei dieser Temperatur, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln, dann, ohne das Sieden zu unterbrechen, setzt man 12 g Kaliumchlorat hinzu und kocht weiter, bis nur noch 5—10 ccm Flüssigkeit vorhanden sind. Durch diese Behandlung ist alles Mangan als feines braunes Pulver, als manganige Säure, abgeschieden.



Man entfernt nun die Flamme, gießt zu der übriggebliebenen Flüssigkeit 200 ccm Wasser, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser vollständig aus. Das Filter wird, wenn nur wenig H_2MnO_3 vorhanden ist, eingäschert, die Asche mit einigen Tropfen Schwefelsäure und H_2O_2 erwärmt und die Lösung mittels PbO_2 oder Ammoniumpersulfat in Permangansäure übergeführt (vgl. S. 161).

b) Nach G. v. Knorre.

0.5—1 g des Materials löst man im Becherglas in 60 ccm Schwefelsäure (1:10) auf, filtriert vom ausgeschiedenen Kohlenstoff etc., versetzt das Filtrat mit ca. 9 g Ammonpersulfat und 250 ccm Wasser und erhitzt 15 Minuten lang zum Sieden. Durch diese Operation wird alles Mangan in unlösliche manganige Säure verwandelt, die durch ein kleines Filter filtriert und wie oben weiter behandelt wird.

Bemerkung. Zur Prüfung von Eisen und Nickel auf Mangan leistet die Knorresche Methode vorzügliche Dienste, nicht aber zur Prüfung von Kobalt auf Mangan, denn in diesem Falle wird, bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen von Mangan, gar keine manganige Säure ausgeschieden; alles Mangan wird glatt zu Permangansäure oxydiert. Bei größeren Manganmengen scheidet sich ein Teil des Mangans als manganige Säure ab, während ein großer Teil zu Permangansäure oxydiert wird, so daß die Lösung sich intensiver rot färbt, bei kleinen Manganmengen aber ist das wegen der rötlichen Färbung des Kobaltsalzes nicht zu beobachten. Es scheint, als wirke hier das Kobalt katalytisch ähnlich wie Silber (vgl. S. 162, 9).

Die Methode von Hampe läßt sich in allen Fällen mit Sicherheit anwenden.

Nickel Ni. At.-Gew. = 58.69.

Ordnungszahl 28; Dichte 8.8; Atomvolumen 6.7; Schmelzpunkt 1452°C ; Wertigkeit 2, (3) und 4; $E_{\text{h}}\text{Ni}/\text{Ni}^{++} = -0.22$.

Vorkommen. Im gediegenen Zustande kommt es nur in Meteoriten vor. Am häufigsten findet sich das Nickel in Ver-

bindung mit Schwefel, Arsen und Antimon in regulär und hexagonal kristallisierenden Mineralien, wovon die folgenden die wichtigsten sind:

A. Regulär (tetraedrisch pentagondodekaedrisch).

Chloantit oder Weißnickelkies NiAs_2	Gersdorffit oder Arseniknickelkies NiAsS	Ullmannit oder Antimonnickelglanz NiSbS
---	---	--

B. Hexagonal (hemimorph, rhomboedrisch).

Nickelin oder Arseniknickel Ni_2As_2	Breithauptit oder Antimonnickel Ni_2Sb_2	Millerit oder Haarkies Ni_2S_2
--	--	--

Ferner kommt das Nickel als regulär kristallisierendes Oxyd, als Bunsenit (NiO) vor, isomorph dem Periklas (MgO), dem Manganosit (MnO). Dann als Garnierit oder Numäit ($\text{SiO}_4(\text{NiMg})\text{H} + \text{aq}$), ein bei Noumea auf Neu-Kaledonien vorkommendes Mineral, das zur Darstellung von reinem Nickel dient. Schließlich sei der Annabergit (Nickelblüte $(\text{AsO}_4)_2\text{Ni}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$), isomorph dem Erythrin, genannt. Das metallische Nickel besitzt eine silberweiße Farbe und ist in Salz- und Schwefelsäure schwer, in Salpetersäure dagegen leicht löslich.

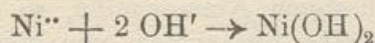
Das NiO ist ein ausgesprochenes Basenanhydrid, das mit Säuren das zweiwertige Ni^{++} -Ion bildet. Ni_2O_3 dagegen verhält sich wie eine feste Lösung von NiO in NiO_2 . Die aus alkalischer Lösung durch Oxydation erhältlichen schwarzen Nickeloxydhydrate zeigen dementsprechend je nach der Darstellungsmethode wechselnde Zusammensetzung. Niederschläge von der Formel NiO_2, aq zersetzen sich rasch unter Sauerstoffabgabe, wobei sie sich der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{O}_3, \text{aq}$ nähern.

Auch beim Lösen der höheren Nickeloxyde in Säuren erhält man stets zweiwertige Nickelsalze. Der Überschuß an Sauerstoff entweicht bei der Auflösung in Schwefelsäure, bei der Auflösung in Salzsäure bedingt er eine entsprechende Chlorentwicklung.

Die Nickelsalze sind im kristallisierten Zustand und in Lösung grün, im wasserfreien Zustande meist gelb gefärbt. Die meisten derselben sind in Wasser löslich, unlöslich sind Sulfid, Carbonat und Phosphat. Wie bei den typischen Schwermetallen ist das Sulfid schwerer löslich als das Hydroxyd.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kaliumhydroxyd fällt apfelgrünes Nickelhydroxyd:

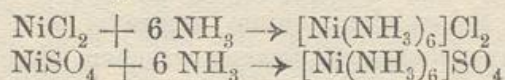


unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels, leicht löslich in Säuren.

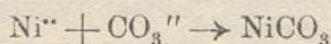
2. Ammoniak fällt in neutralen, ammonsalzfreien Lösungen grünes basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung, löslich mit blauer Farbe im Überschuß von Ammoniak unter Bildung von komplexen Nickelammoniaksalzen mit dem Kation $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$.

Bei Anwesenheit von genügend Ammonsalz erzeugt Ammoniak infolge der unzureichenden Alkalität, wie bei Magnesium-, Ferro- und Mangansalzen, keine Fällung.

Das wasserfreie Chlorid und das Sulfat absorbieren leicht Ammoniak unter Bildung von Hexaminsalz:



3. Kalium- und Natriumkarbonat fällen apfelgrünes Nickelkarbonat:

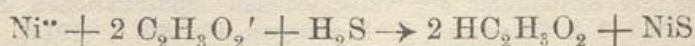


4. Ammonkarbonat verhält sich ähnlich, nur ist der entstehende Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels, unter Bildung von Nickelammoniakkarbonat, löslich.

5. Natriumhypochlorit fällt bei Gegenwart von Alkalien alles Nickel als braunschwarzes Nickeloxhydroxydhydrat, dessen Zusammensetzung zwischen $\text{Ni}(\text{OH})_3$ und $\text{Ni}(\text{OH})_4$ variiert. Das vorhandene Alkali erzeugt zunächst Nickelhydroxyd, worauf bei Zusatz von Hypochlorit, Chlor oder Brom das schwarze Superoxydhydrat gebildet wird. Mit Wasserstoffsuperoxyd oder Perboraten gelingt die Oxydation nicht. Diese Stoffe zersetzen im Gegenteil den Niederschlag sehr rasch unter Sauerstoffentwicklung zu grünem Nickelhydroxyd. (Unterschied von Kobalt.)

6. Bariumkarbonat erzeugt in der Kälte keine Fällung; durch anhaltendes Kochen wird jedoch alles Nickel als basisches Karbonat niedergeschlagen.

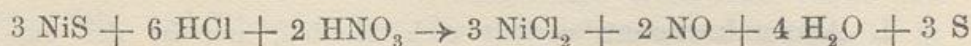
7. Schwefelwasserstoff fällt aus Lösungen, die Mineralsäure oder viel Essigsäure enthalten, kein Nickel, dagegen wird aus schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Alkaliacetat alles Nickel als schwarzes Sulfid gefällt:



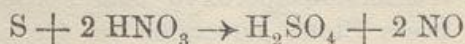
Aus der schwach essigsauren Lösung gefällt, erhält man das Nickelsulfid flockig und gut filtrierbar. Fällt man dagegen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark ammoniakalischer Lösung oder mit viel überschüssigem Ammonsulfid, so entsteht das Nickelsulfid leicht in kolloidaler Suspension von tief brauner Farbe. Erhitzt man jetzt die Lösung und neutralisiert vorsichtig, am besten mit verdünnter Essigsäure, so flockt das Sulfid vollständig aus und kann dann leicht abfiltriert werden.

Will man aus einer ammoniakalischen Nickellösung das Nickel als Sulfid abscheiden, so säuert man die Lösung ganz schwach an, fügt, falls nur wenig Ammoniak zugegen war, noch etwas Chlorammonium hinzu, erhitzt zum Sieden und versetzt tropfenweise unter beständigem Umrühren mit farblosem Schwefelammonium, bis keine weitere Fällung entsteht und setzt hierauf 0.5—1 *ccm* mehr Schwefelammonium hinzu. Das so erhaltene Schwefelnickel läßt sich leicht filtrieren und das Filtrat ist völlig nickelfrei. Als Waschflüssigkeit verwendet man eine heiße 5—10%ige Ammonsalzlösung, der man ein wenig farbloses Schwefelammonium zugesetzt hat. Man kann auch recht gut mit Schwefelwasserstoffwasser waschen, ohne Hydrosolbildung zu befürchten.

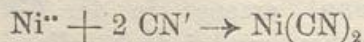
Das Nickelsulfid ist in verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich,¹⁾ leicht dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser unter Abscheidung von Schwefel:



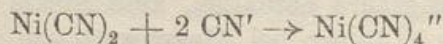
Der Schwefel scheidet sich hierbei meist als schwarze Haut aus. Es rührt dies daher, daß derselbe infolge der Reaktionswärme schmilzt, kleine Mengen des schwarzen Sulfids umhüllt und so vor der Wirkung der Säure schützt. Durch längere Einwirkung des Königswassers wird alles Sulfid gelöst und der Schwefel bleibt in Form gelber Tröpfchen zurück, die nach und nach zu Schwefelsäure oxydiert werden und in Lösung gehen:



8. Cyankalium erzeugt eine hellgrüne Fällung von Nickelocyanid:



leicht löslich im Überschuß unter Bildung eines Nickelcyan(4)komplexes, welcher das Anion einer sehr schwachen Säure darstellt:

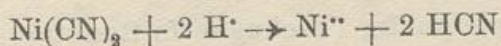


¹⁾ Über die Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen des Nickelsulfids, vgl. Thiel & Gessner, Z. f. anorgan. Ch. 86, 1 (1914).

Dieses Salz ist durch verdünnte Mineralsäuren leicht zersetzbar unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung von Nickelocyanid:



Das ausfallende Ni(CN)_2 ist ziemlich schwer in Säure löslich; erst beim Erhitzen mit überschüssiger Mineralsäure wird allmählich der Niederschlag gelöst in dem Maße, wie sich der Cyanwasserstoff verflüchtigt:



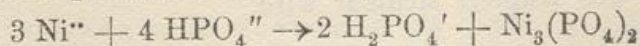
Das Kaliumnickelocyanid wird durch Schwefelammonium nicht zersetzt (Unterschied von Mangan und Zink), dagegen leicht durch Chlor, Brom und Hypochlorite, wobei das Cyanion zu Halogencyan, XCN , und das Nickel zu schwarzem Oxydhydrat oxydiert wird.

Fügt man daher zu einer Lösung von Kaliumnickelocyanid Natronlauge und leitet Chlor ein, so entsteht Nickelochlorid, das sich mit der Natronlauge zu Nickelhydroxyd umsetzt, und letzteres geht durch weitere Einwirkung von Chlor oder Brom in schwarzes, voluminöses Nickelihydroxyd über (vgl. S. 169). Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und dient zum Nachweis des Nickels bei Gegenwart von Kobalt, da dieses aus der komplexen Cyanverbindung unter diesen Bedingungen nicht abgeschieden wird. Man vermeide einen zu großen Überschuß an Cyankalium, weil das Eintreten der Reaktion dadurch sehr verzögert wird. Die Reaktion kann nur dann eintreten, wenn die Lösung Nickelchlorid enthält, und dies ist erst der Fall nach dem Zerstören des überschüssigen Cyankaliums. Dann erst wird das komplexe Kaliumnickelocyanid zersetzt, d. h. es entsteht Nickelochlorid, worauf Natron und Chlor die Bildung des schwarzen Nickelihydroxyds bedingen.

Es gilt daher die Regel: Man verwende nur einen Tropfen der zu prüfenden Nickellösung, so daß 2—3 Tropfen Cyankaliumlösung genügen, um eine klare Lösung zu erzeugen, versetzt diese mit 2—3 *ccm* doppeltnormaler Natronlauge und leitet Chlor in der Kälte ein. Unter diesen Umständen entsteht der Niederschlag von schwarzem Oxydhydrat nach 1—2 Minuten sicher.

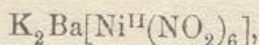
Bromwasser wirkt ähnlich wie Chlor, doch ist das Einleiten von Chlorgas entschieden vorzuziehen.

9. Natriumphosphat fällt apfelgrünes Nickelphosphat:



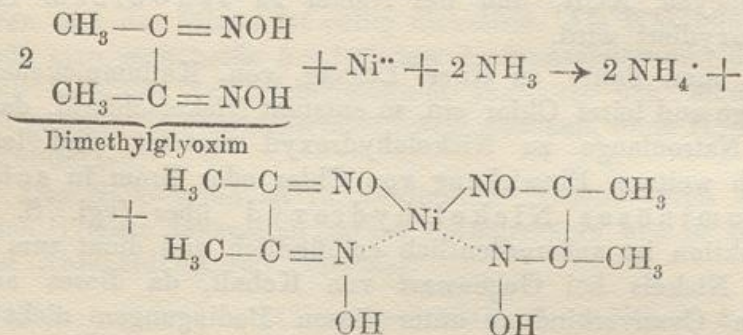
leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

10. Kaliumnitrit erzeugt in verdünnten Nickellösungen keine Fällung (Unterschied von Kobalt). In sehr konzentrierter Lösung entsteht ein bräunlich roter Niederschlag von $\text{Ni}(\text{NO})_2$, 4KNO_2 . Bei Gegenwart von Erdalkalisalzen fällt gelbes, kristallinisches Komplexsalz, z. B.



das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, leicht dagegen in kochendem Wasser, mit grüner Farbe.

11. Dimethylglyoxim (Tschugaeffs Reaktion).¹⁾ Versetzt man eine Nickellösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, hierauf mit 1–2 ccm einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim und kocht, so scheidet sich aus nicht allzu verdünnten Lösungen ein rosenroter Niederschlag aus:



Der Niederschlag stellt ein inneres Komplexsalz dar.²⁾ Unter den Komplexsalzen, welche das Dimethylglyoxim nach diesem Schema bildet, ist das Nickelsalz das schwerst lösliche.

Bei sehr kleinen Nickelmengen erhält man zunächst eine gelbstichige Lösung, aus der beim Erkalten nach wenigen Minuten rosenrote Nadeln sich ausscheiden. Nach L. Tschugaeff läßt sich noch 1 Teil Nickel in 400 000 Teilen Wasser nachweisen. Die Reaktion wird durch 10 Teile Kobalt nicht beeinflusst; bei größeren Mengen von Kobalt verfährt man wie weiter unten angegeben.

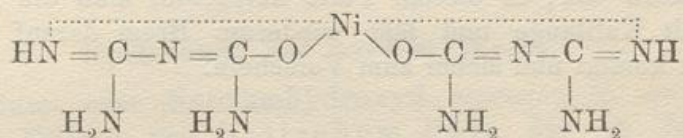
Nach V. Fortini (Ch. Ztg. 1912, S. 1461, und Chem. Central-Bl. 1913, S. 463) weist man Nickel in Legierungen nach, indem man das entfettete Metall an einer Stelle mit der oxydierenden Lötrohrflamme erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Dimethylglyoximlösung (0.5 g Dimethylglyoxim + 5 ccm 98%igem Alkohol + 5 ccm konz. NH_3) betupft. Sofort entsteht ein roter Fleck. Bei Gegenwart von Kupfer tritt die rote Nickelfarbe auf, bevor die blaue Farbe des Kupfers sichtbar wird.

¹⁾ L. Tschugaeff, B. 38 (1905), S. 2520.

²⁾ Werner, Neue Anschauungen der anorg. Chemie, 5. Aufl., S. 302.

Ähnlich dem Dimethylglyoxim verhält sich das α -Benzildioxim, das mit Nickelsalzen auch eine rote kristallinische Fällung gibt (vgl. Ch. Ztg. 37 (1913), S. 773; ferner B. 1917, S. 708).

12. Dicyandiamidinsulfat, $(C_2H_6N_4O) \cdot H_2SO_4$. Mit Dicyandiamidinsulfat entsteht nach H. Grossmann¹⁾ mit ammoniakalischer Nickellösung bei Zugabe von Lauge ein sehr schwer löslicher gelber Niederschlag als inneres Komplexsalz von der Formel:



Nachweis von Spuren von Nickel in Kobaltsalzen.

Man versetzt die Lösung des Kobaltsalzes mit starkem Ammoniak bis zur klaren Lösung, fügt dann einige Kubikzentimeter Wasserstoffperoxyd hinzu und kocht einige Minuten, um den Überschuß des H_2O_2 zu zerstören. Nun setzt man das Dimethylglyoxim hinzu und kocht auf. Bei Anwesenheit von sehr geringen Nickelmenngen bildet sich ein roter Schaum und die Glaswandung überzieht sich mit einer Haut der rosenroten Kristalle. Bei noch geringeren Nickelmenngen erkennt man die Farbe am besten auf dem Filter nach der Filtration und Waschen mit heißem Wasser.

Die Tschugaeffsche Reaktion ist die beste, die wir besitzen, um Nickel neben Kobalt nachzuweisen.²⁾

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird in der Oxydationsflamme braun, fast von derselben Nuance wie die stark gesättigte Manganperle; in der Reduktionsflamme erscheint die Perle grau, infolge von ausgeschiedenem, metallischem Nickel. Betrachtet man sie mit der Lupe, so erkennt man leicht das fein verteilte Metall, suspendiert in dem farblosen Glase.

Mit Soda auf der Kohle erhitzt geben Nickelsalze graue Flitter von magnetischem Metall. Diese Reaktion läßt sich am besten am Kohlensodastäbchen ausführen. Man verfährt, wie in der Einleitung S. 45 angegeben. Das erhaltene magnetische Metall bringt man auf einen Filtrierpapierstreifen, löst in Salpetersäure, fügt konzentrierte Salzsäure dazu und trocknet sorgfältig durch Hin- und Herbewegen über der Flamme. Ist Nickel zugegen, so erscheint das

¹⁾ H. Grossmann u. B. Schück, B. 39 (1906), S. 3356, Ch. Ztg. 1907, S. 535 und 911.

²⁾ Vgl. auch Z. f. angew. Ch. 1917, S. 162, Ref.

Papier entweder grünlich oder, bei geringen Nickelmengen, gar nicht gefärbt, bei Anwesenheit von Kobalt dagegen blau. Man befeuchtet nun das Papier an der Stelle, wo das Nickel sich befand, mit Natron- oder Kalilauge und hält die Probe in Bromdampf, den man erhält durch Schütteln von Bromwasser in einer weithalsigen Flasche.

Bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt entsteht ein Fleck von schwarzem Superoxydhydrat. Oft tritt die Schwärzung nicht sogleich ein; in diesem Falle befeuchtet man die Probe von neuem mit Kalilauge und läßt wiederum Brom darauf einwirken. Der Fleck kommt nun sicher zum Vorschein.

Kobalt Co. At.-Gew. = 58.94.

Ordnungszahl 27; Dichte 8.83; Atomvolumen 6.68; Schmelzpunkt 1478°; Wertigkeit 2 und 3; $E_h \text{ Co/Co}^{++} = -0.32$.

Vorkommen. Wie das Nickel findet sich Kobalt als Metall nur in Meteorsteinen. Es kommt hauptsächlich als Sulfid, Arsenid und als Salz der sulfoarsenigen und sulfoantimonigen Säure vor, aber fast immer in Begleitung von Nickel und Eisen.

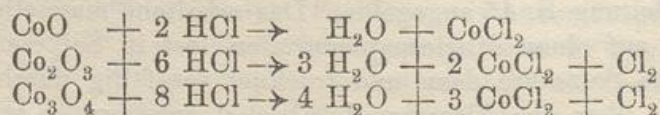
Die wichtigsten Erze sind: Smaltin oder Speiskobalt $[(\text{CoNiFe})\text{As}_3]$, rhombisch; Kobaltin oder Kobaltglanz $[(\text{Co}, \text{Fe})(\text{As}, \text{S})]$, regulär; Skutterudit oder Tesseralkies $[\text{CoAs}_3]$, regulär; Erythrin oder Kobaltblüte $[(\text{AsO}_4)_2\text{Co}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}]$, monoklin, isomorph dem Vivianit $[(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}]$ und dem Annabergit (Nickelblüte) $[(\text{AsO}_4)_2\text{Ni}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}]$.

Das metallische Kobalt ist stahlgrau, löst sich viel leichter in verdünnten Mineralsäuren als Nickel und ist, wie letzteres, magnetisch.

Das Kobalt bildet, wie das Eisen, drei Oxyde:

Kobaltooxyd	Kobaltokobaltioxyd	Kobaltioxyd
CoO	Co ₃ O ₄	Co ₂ O ₃

Durch Lösen dieser Oxyde in Säuren erhält man stets Salze, welche sich vom Kobaltooxyd ableiten und daher zweiwertiges Kobalt enthalten:



Einfache Kobaltisalze sind nicht bekannt; es existieren aber sehr viele komplexe Salze, die dreiwertiges Kobalt enthalten, so z. B. das Kobaltikaliumnitrit, Kobaltikaliumcyanid, Kobalti-