

Oberhausen-Holten, den 22. Nov. 1937.  
RS-Abtlg. LVA Ru/Stg.

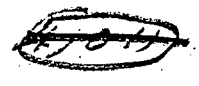
Reinigung von Kobaltlösungen mittels Aluminiumoxyd.

Es ist bekannt, daß mittels großoberflächlichem Aluminiumoxyd aus gemeinsamen Lösungen Metalljonen in bestimmter Reihenfolge adsorbiert werden können. Dies wird bereits in der analytischen Chemie zu Trennungen benutzt (siehe z.B. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1937, Seite 546 - 553.

Es ist nun denkbar, auf die gleiche Weise die in unseren Kobaltlösungen enthaltenen Verunreinigungen durch einfache Filtration durch ein Aluminiumoxydfilter zurückzuhalten. Die Verhältnisse liegen in unserem Falle insofern günstig, als aus den bisherigen Veröffentlichungen bereits hervorgeht, daß die meisten der in unseren Kobaltlösungen vorkommenden Schwermetall-Verunreinigungen stärker und früher als das Kobalt selbst von dem Aluminiumoxyd adsorbiert werden.

Die hierüber ausgeführten Versuche ergaben, daß Kobaltlösungen, wie sie bei der Katalysatorherstellung im allgemeinen vorkommen, mittels Durchleiten durch eine Aluminiumoxyd-Säule soweit von den verunreinigen <sup>den</sup> Fremdmetallen bereinigt werden können, daß diese mit den gewöhnlichen analytischen Reaktionen nicht mehr nachweisbar sind. Die Aluminiumoxydsäule kann durch Herauslösen der adsorbierten Metalljonen mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgender Aktivierung mittelsatronlauge immer wieder regeneriert werden.

Die Metallmengen, welche von dem Aluminiumoxyd aufgenommen werden können, sind nur verhältnismäßig gering. Die beschriebene Reinigungsmethode erscheint daher zwar zur Entfernung von Spuren von Verunreinigungen geeignet, nicht jedoch zur Beseitigung größerer Mengen von Fremdmetallen.



Versuchsteil.

Die Reinigungsversuche mit Kobaltlösungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Eine Aluminiumoxydsäule (30 mm  $\phi$  und 120 mm Länge), die 50 g. standardisiertes Aluminiumoxyd (Präp. Merck) enthielt; wurde zunächst mit einer neutralen Kobalt-Nitratlösung behandelt, sodaß die gesamte adsorbierende Oberfläche mit Kobalt abgesättigt wurde. Werden die zu reinigenden Kobalt-Lösungen vor der Behandlung mit Aluminiumoxyd bis zu einem  $p$ -Wert von etwa 5,2 neutralisiert, so findet an der vorherbehandelten Aluminiumoxyd-Oberfläche lediglich ein permutoider Austausch der verunreinigenden Metallionen gegen Kobaltionen statt, wobei der Kobaltgehalt der Lösung um diesen geringen Betrag zunimmt. Die Neutralisation der Lösung ist nötig, weil die Wasserstoffionen von Aluminiumoxyd stärker als alle anderen Kationen adsorbiert werden, und auch adsorbierte Ionen von der Oberfläche des Aluminiumoxyds verdrängen.

Die Reinigung wurde bei Raumtemperatur vorgenommen. Die Lösungen wurden unter Anwendung von Wasserstrahlvakuum durch die Aluminiumoxydsäule gesaugt (etwa 50 cm<sup>3</sup>/Min.).

Versuche.

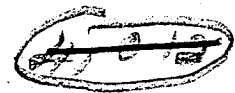
Nast alle Versuche wurden mit einer etwa 30 g Kobalt in Filter erhaltenden Lösung vorgenommen.

1.) Kobalt mit 10 g Eisen verunreinigt (Nitrate).

Im Filtrat ist Eisen nicht mehr nachzuweisen! (Die von Eisen besetzte Zone der Aluminiumoxydsäule ist deutlich an der Braunfärbung zu erkennen.)

2.) Kobalt mit 10 g Kupfer verunreinigt (Nitrate).

Nach 1 - 2-maliger Filtration durch die Säure ist die Lösung kupferfrei. (Die von Kupfer besetzte Zone ist deutlich grün gefärbt.)



3.) Kobalt mit 10 % Zink verunreinigt (Nitrate).

Die Verreinigung der Kobaltlösung von Zink geht weniger schnell vor sich. Unter den gewählten Bedingungen war ein mehrmaliges Durchlaufen der Säule zur vollständigen Beseitigung des Zink erforderlich.

4.) Kobalt mit 10 % Mangan verunreinigt (Nitrate).

~~Mangan kann auch durch mehrmalige Filtration durch die Aluminiumoxydsäule nicht beseitigt werden, da Mangan offenbar schwächer als Kobalt adsorbiert wird.~~

5.) Kobalt mit 50 % Nickel (Nitrate).

Die Trennung der beiden Metalle durch Adsorption aus Nitratlösungen ist nicht möglich. Saugt man die Mischung der beiden Metallenitrate durch  $Al_2O_3$ , dessen Oberfläche noch frei ist (keine Vorbehandlung mit Kobalt-Nitrat!), so geht der in der Säule vordringenden Kobalt-Zone eine grüne Nickel-Zone voraus, die allmählich in die Kobalt-Zone übergeht. Das bedeutet, daß Nickel sogar im Filtrat etwas angereichert wird.

6.) Kobalt durch 1 % Silber verunreinigt (Nitrate).

Nachdem die Lösung etwa 4 mal durch die Säule gegangen ist, ist Silber mit Salzsäure nicht mehr nachzuweisen.

7.) Kobalt durch 5 % Quecksilber verunreinigt (Nitrat + Chlorid).<sup>a)</sup>

Nach etwa 4-maligen Passieren der Säule ist die Lösung frei von Quecksilber.

8.) Kobalt durch 10 % Blei verunreinigt (Nitrate).

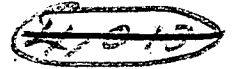
Nach etwa 4-maligem Durchfließen kann Blei nicht mehr nachgewiesen werden.

9.) Kobalt mit 10 % Thorium (Nitrate).

~~Konzentrations~~ Thorium wird leicht und vollständig zurückgehalten.

10.) Kobalt mit 10 % Magnesium (Nitrate).

Magnesium wird in der Säule nicht zurückgehalten!



11.) Kobalt mit 2 Calcium (Nitrate).

Calcium wird ebenfalls nicht in nennenswerten Mengen adsorbiert.

12.) Kobalt mit Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink und Mangan verunreinigt. Summe der Verunreinigungen etwa gleich Kobalt (Nitrate).

Nach etwa 3-maligem Durchtritt durch die Aluminiumoxydsäule enthielt die Lösung:

Eisen .....	nichts
Aluminium .....	Spuren
Kupfer .....	nichts
Zink .....	nichts
Mangan .....	sehr viel !

Die Adsorptionsbereiche der einzelnen Ionen sind zu erkennen; besonders deutlich die von Eisen und Kupfer. Die Reihenfolge der Adsorption ist Eisen, Aluminium, Zink, Kobalt.

13.) Bestimmung der adsorbierten Kobaltmenge.

Von 63 g Aluminiumoxyd Fräp. Merck (nach Brinkmann) wurden aus einer Nitratlösung von  $p_H$  5,2 0,36 g Kobalt aufgenommen.

An 1 kg Aluminiumoxyd dieser Art können folglich etwa 6 g Kobalt adsorbiert werden.

14.) Regeneration des Adsorbens.

Für die Beurteilung der technischen Brauchbarkeit des Reinigungsverfahrens ist besonders die Frage der Regenerierbarkeit des Aluminiumoxyds von Wichtigkeit. Die Regeneration ist nur dann möglich, wenn das Adsorbens in verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist. Das benutzte Präparat von Merck konnte leicht durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure von den adsorbierten Kationen befreit werden. Nach dem Auswaschen der Salpetersäure wurde die Oberfläche wieder für die Adsorption mit Natronlauge aktiviert. Das nochmals ausgewaschene Aluminiumoxyd konnte von neuem zum Reinigen



von Kobaltlösungen benutzt werden. Ein Nachlassen der Adsorptionseigenschaften konnte auch nach häufiger Regeneration nicht festgestellt werden.

15.) Versuche mit andersartigen Aluminiumoxyd.

Ein Aluminiumoxyd unbekannter Herkunft zeigte ebenfalls die Eigenschaft, Metallionen zu adsorbieren. Die Regeneration dieses Präparats war jedoch unmöglich, da seine Löslichkeit so groß war, ~~das ein großer Teil von der verdünnten Salpetersäure aufgelöst wurde.~~ Außerdem wurde seine Verwendung als Aluminiumoxydsäule durch die feinpulvrige Form außerordentlich erschwert, da die Durchflußgeschwindigkeit der zu reinigenden Lösung minimal war. Durch längeres Glühen konnten die Eigenschaften des Aluminiumoxyds verbessert werden. Die günstigen Verhältnisse, wie bei dem Berckschen Präparat, wurden jedoch nicht erreicht.

*Ruhr*

*Ruhr*

Bdr.: Hr. Prof. Martin,  
" Dir. Weibel,  
" Dr. Fischer,  
" " Tramm.