

dafs die Oxydation ziemlich langsam vor sich geht. Die jodometrische Methode ist rascher und verlässiger und darum entschieden der Permanganatmethode vorzuziehen.

Durch obige eingehenden Untersuchungen war der Weg geebnet, um auch aus dem Verhältnifs des U : O im UO_4 das Atomgewicht des Urans bestimmen zu können, als durch das plötzliche Ableben von Cl. Zimmermann diese Arbeit abgebrochen wurde.

Wenn auch der Zweck, zu welchem die im letzten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen begonnen waren, noch nicht erreicht war, so glaubten wir dennoch diese Mittheilungen nicht vorenthalten zu dürfen, da sie zugleich interessante Beobachtungen über die Ueberuransäure enthalten, welche die Angaben Fairley's zum Theil bestätigen, zum Theil widerlegen.

II. „Ueber die Atomgewichte des Kobalts und des Nickels“;

von *Demselben*.

Aus dessen Nachlaß herausgegeben

von *Denselben*.

Wenige Elemente sind in Bezug auf ihr Atomgewicht so häufig untersucht worden, wie das Kobalt und Nickel. Trotz der zahlreichen Bestimmungen der Acquivalente der letzteren ist die Frage immer noch nicht entschieden, ob diese beiden Elemente gleiche Atomgewichte besitzen oder nicht; es wurden für beide zu wechselnde Werthe gefunden. Ein Blick auf die folgende Zusammenstellung der bisher zur Ermittlung

der Atomgewichte des Kobalts und des Nickels ausgeführten Arbeiten wird dieses in auffallender Weise zeigen.

1) Kobalt.

Autor	Zeit	Methode	Zahl der Atomgewichtsbestimmungen	Gefundenes Atomgewicht
Rothoff*)	1826	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CoO in CoCl}_2 \text{ und} \\ \text{Cl durch AgCl} \\ \text{bestimmt} \end{array} \right\}$	1	58,80
Schneider**)	1857	Analyse des Oxalats	4	59,87
Marignac***)	1857	a) Ueberführung von CoSO_4 in CoO	5	58,49 bis 58,61
		b) Analyse des wasserfreien CoCl_2	5	58,57 bis 58,69
		c) und des kry- stallisirten, bei 100° getrock- neten CoCl_2 + 1 H_2O	3	58,69 bis 58,87
Dumas†)	1859	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Analyse des was-} \\ \text{serfreien CoCl}_2 \end{array} \right\}$	5	58,95
W. J. Russell††)	1863	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CoO durch H re-} \\ \text{ducirt} \end{array} \right\}$	15	58,59
E. v. Sommaruga†††)	1866	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Reduction des bei} \\ 110^\circ \text{ getr. Kobalt-} \\ \text{pentaminchlorids} \end{array} \right\}$	7	59,83
Cl. Winkler*)	1867	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Umsetzung von} \\ \text{metallischem Co} \\ \text{mit Natriumgold-} \\ \text{chloridlösung} \end{array} \right\}$	5	59,10

*) Pogg. Ann. **6**, 185.

) Dasselbst **101, 387.

***) Archiv des Sciences [2] **1**, 374. (Bibl. Univ.)

†) Ann. chim. phys. [3] **55**, 148.

††) Journ. of the Chemic. Society [2] **1**, 51; diese Annalen **126**, 330.

†††) Journ. f. prakt. Chem. **100**, 106.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. **6**, 22.

Autor	Zeit	Methode	Zahl der Atomge- wichtsbe- stimmungen	Gefundenes Atomgewicht
Weselsky *)	1869	a) Methode von Cl. Winkler	1	58,92
		b) Reduction des Ammoniumko- balteyanids	2	59,00
		c) Reduction des Phenylammo- niumkobaltey- anids	4	58,91
W. J. Russell **)	1869	Co in HCl gelöst und entwickelter H volumetrisch bestimmt	11	58,61
R. H. Lee ***)	1871	a) Reduction des Purpureoko- baltchlorids	6	58,98
		b) Glühen des Strychninko- balteyanids	6	59,00
		c) Glühen des Brucinkobalt- cyanids	6	59,05
2) Nickel.				
Rothhoff †)	1818	NiO in neutrales NiCl ₂ verwandelt und Cl als AgCl gefällt	1	58,91
P. Berthier ††)	1824	wie Rothhoff	wie Rothhoff.	
Erdmann und Mar- chand †††)	1845	NiO durch H re- ducirt	3	58,51
Sainte-Claire De- ville *)	1856	Ueberführung von metallischem Ni in wasserfreies NiSO ₄	1	59,01

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 592.**) Journal of the Chem. Society [2] **7**, 494; Chem. News **20**, 20.***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 789.†) Pogg. Ann. **8**, 185.††) Ann. chim. phys. **25**, 148.†††) Diese Annalen **82**, 75; Journ. f. prakt. Chem. **55**, 193.*) Ann. chim. phys. [3] **46**, 182.

Autor	Zeit	Methode	Zahl der Atomgewichtsbestimmungen	Gefundenes Atomgewicht
R. Schneider*)	1857	{ Analyse des Oxalats }	4	57,92
C. Marignac**)	1858	{ a) Zersetzung von NiSO_4 }	2	58,25 bis 58,85
		{ b) Chlorbestimmung in NiCl_2 }	3	58,65 bis 58,85
		{ c) Glühen von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ }	1	59,13
J. Dumas***)	1859	{ Chlortitration in NiCl_2 }	5	58,89
R. Schneider†)	1859	{ Analyse des Oxalats }		57,92
W. J. Russell††)	1863	{ Reduction von NiO durch H }	13	58,59
E. v. Sommaruga†††)	1866	{ SO_3 -bestimmung in Kaliumnickelsulfat }	6	58,85
Cl. Winkler*)	1867	{ Einwirkung von metallischem Ni auf Natriumgoldchloridlösung }	4	59,13
W. J. Russell**)	1869	{ Metallisches Ni in HCl gelöst und H volumetrisch bestimmt }	14	58,55
R. H. Lee***)	1871	{ a) Glühen des Strychninnickelcyanids }	6	58,00
		{ b) Glühen des Brucinnickelcyanids }	6	57,90

*) Pogg. Ann. **101**, 387.**) Archiv des Sciences [2] **1**, 375. (Bibl. Univ.)***) Ann. chim. phys. [3] **55**, 149; diese Annalen **113**, 24.†) Pogg. Ann. **107**, 616.††) Journ. of the Chem. Society [2] **1**, 61; diese Annalen **126**, 335.†††) Journ. f. prakt. Chem. **100**, 106.*) Zeitschr. f. analyt. Chem. **6**, 22.**) Chem. News **20**, 20; Journ. of the Chem. Society [2] **7**, 494***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 790; Chem. News **34**, 237.

Von allen aufgeführten Resultaten beanspruchen die Zahlen, welche Russell fand, das größte Zutrauen, einerseits weil sie aus so großen Reihen von Versuchen resultiren, andererseits weil sie entweder auf Wasserstoff direct, oder auf Sauerstoff, dessen wahrscheinlicher Fehler sehr gering ist, bezogen sind. Russell fand sowohl durch Reduction der Oxyde mittelst Wasserstoff, als auch durch volumetrische Bestimmung des bei der Lösung der Metalle in Salzsäure entwickelten Wasserstoffs für beide Elemente identische Werthe. Gleiche Resultate hatte ferner Cl. Winkler bei seinen Versuchen der Einwirkung von metallischem Nickel und Kobalt auf Natriumgoldchloridlösung.

In Anbetracht der Stellung des Kobalts und Nickels in der achten Gruppe des periodischen Systems können die Werthe für diese Elemente allerdings keine große Differenz aufweisen. Andererseits ist es höchst unwahrscheinlich, daß die Atomgewichte von Kobalt und Nickel zusammenfallen, da der in den Classificationen der Elemente von D. Mendelejew und Lothar Meyer entwickelte Grundgedanke, daß die Eigenschaften der chemischen Elemente periodische Functionen ihrer Atomgewichte sind, eine derartige Annahme nicht zuläßt.

Hieraus ist ersichtlich, daß eine Revision der Atomgewichte des Kobalts und des Nickels sehr erwünscht war. Cl. Zimmermann nahm deshalb die Atomgewichtsbestimmung dieser Elemente wieder auf und suchte die noch schwebende Frage dadurch zum Abschluß zu bringen, daß er einerseits auf die Reindarstellung der bei den Atomgewichtsbestimmungen angewandten Präparate die größte Sorgfalt verwendete, andererseits bei den Bestimmungen selbst größere Gewichtsmengen als Andere in Anwendung brachte.

I. Reindarstellung von Kobaltoxydoxydul.

Zur Gewinnung eines reinen, bei den folgenden Atomgewichtsbestimmungen zu verwendenden Kobaltpräparats ging ich einerseits von sogenanntem reinen metallischen Kobalt des Handels und andererseits von käuflichem Kobaltoxyd (von der Firma Dr. Roth & Co. als purissimum bezogen, welches sich jedoch als sehr unrein zeigte) aus. In beiden Präparaten ließen sich Verunreinigungen theils in gröfserer, theils in sehr kleiner Menge nachweisen.

Zum Zweck der Reinigung wurden die genannten Handelsproducte in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung wiederholt zur Trockne abgedampft, um die vorhandene Kie-
selsäure abzuscheiden, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch hauptsächlich Cuprisulfid und kleine Mengen von Arsen-, Blei- und Wismuthsulfid gefällt werden. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde durch Durchsaugen von Luft aus dem Filtrat möglichst entfernt und letzteres unter Zusatz von etwas Kaliumichlorat, um das vorhandene Ferrosalz zu oxydiren, zur Trockne abgedampft, worauf der Rückstand mit angesäuertem Wasser aufgenommen wurde. In der erhaltenen Lösung waren, den Ergebnissen einiger Analysen zufolge, verhältnißmäfsig erhebliche Mengen von Ferrichlorid, Nickelochlorid und kleine Mengen von Alkalisalzen enthalten.

Um vor Allem das Eisen zu entfernen, benutzte ich das verschiedene Verhalten, welches die Metalle der Schwefelammoniumgruppe in ihren Salzen gegen geschlämmtes Quecksilberoxyd zeigen. Dasselbe möchte ich hier ausführlicher besprechen, da sich in der Literatur nur zerstreute Angaben über diesen Gegenstand finden *).

*) Vgl. Volhard, diese Annalen **190**, 381.

Ueber die Einwirkung von geschlämtem Quecksilberoxyd auf die Sulfate und Chloride der Metalle der Schwefelammoniumgruppe (Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Ur).

Zu den folgenden Versuchen wurden je 10 cbcm einer fünfprocentigen Lösung des betreffenden Salzes angewendet und mit überschüssigem geschlämtem Quecksilberoxyd versetzt, wodurch die Metalle dieser Gruppe theilweise oder vollständig gefällt werden.

1) Einwirkung in der Kälte.

a) Chloride.

AlCl_3 , FeCl_3 : Nach kurzer Zeit vollständig gefällt; besonders rasch bei großem Ueberschuss von Quecksilberoxyd.

ZnCl_2 : Nach längerer Zeit fast vollständige Fällung; nur geringe Mengen im Filtrat.

MnCl_2 : Auch nach längerer Zeit nicht vollständige Fällung; es scheidet sich Manganihydroxyd ab.

CoCl_2 , NiCl_2 : Nach längerem Stehen wird nur ein kleiner Theil als basisches Salz gefällt.

UrO_2Cl_2 : Theilweise Fällung.

CrCl_3 : Nach längerem Stehen vollständig gefällt.

b) Sulfate.

Eisenammoniakalaun : Unvollständige Fällung.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: Unvollständige Fällung.

SO_4 -Zn, -Mn, -Ni, -Co : Nur spurenweise gefällt.

Chromalaun : Nach längerem Stehen nur Spuren gefällt.

$\text{UrO}_2(\text{SO}_4)$: Spuren gefällt.

2) Einwirkung in der Siedehitze.

a) Chloride.

AlCl_3 , FeCl_3 : Vollständig gefällt.

MnCl_2 : Größtentheils gefällt. (Höheres Oxyd.)

ZnCl_2 : Größtentheils gefällt (leichter als MnCl_2).

CrCl_3 : Fällung rasch und vollständig.

CoCl_2 , NiCl_2 : Theilweise gefällt. Co leichter als Ni. Bei Kobalt bildet sich Kobaltihydroxyd.

UrO_2Cl_2 : Rasch und vollständig gefällt.

b) Sulfate.

Eisenammoniakalaun : Unvollständige Fällung.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: Unvollständige Fällung.

Chromalaun : Theilweise Fällung.

$\text{SO}_4\text{-Zn-Mn-Co-Ni}$: Nur Spuren gefällt.

$\text{UO}_2(\text{SO}_4)$: Nicht vollständig gefällt.

3) Bei Zusatz von Chlornatrium und längerem Kochen

werden die Chloride und Sulfate von Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Co, Ni, Ur vollständig gefällt.

Um die Sulfate von Nickel und Kobalt aus wässriger Lösung in der Siedehitze mittelst Quecksilberoxyd unter Zusatz von Chlornatrium so vollständig zu fällen, daß sich im Filtrat nicht die geringsten Spuren dieser Metalle nachweisen lassen, verfährt man folgendermaßen :

Man erhitzt die Lösungen unter reichlichem Zusatz von Chlornatrium zum Sieden und fügt dann geschlämmtes Quecksilberoxyd zu, wobei man jedoch Sorge tragen muß, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht zu sehr sinkt; man läßt hierauf 10 bis 15 Minuten lang unter häufigem Umrühren oder Schütteln kochen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen ist das Filtrat absolut frei von Kobalt- resp. Nickelsalz.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate der über die Anwendbarkeit des geschlämmten Quecksilberoxyds als Fällungsmittel angestellten Versuche veranlaßten mich, einerseits Kobalt und Nickel vom Eisen durch fractionirte Fällung ihrer Salzlösungen mittelst des genannten Reagens zu trennen, andererseits Kobalt und Nickel, nachdem alle Verunreinigungen entfernt waren, unter Zusatz von Chlornatrium aus der Lösung durch Quecksilberoxyd abzuscheiden und durch Glühen der Niederschläge ihre Oxyde darzustellen. Die Vortheile, welche das Quecksilberoxyd als Fällungsmittel im Vergleich zu den Alkalien bietet, sind ganz bedeutend : leichte Reindarstellung

und leichte Entfernbareit des Reagens. Es ist zu bedauern, daß dasselbe verhältnißmäßig wenig in der Analyse verwendet wird.

Das angewandte Quecksilberoxyd wurde in folgender Weise rein dargestellt *) : Reines Sublimat des Handels wurde mit 10 pC. seines Gewichts reinen Quecksilberoxyds gemengt und aus einer Retorte sublimirt. Das erhaltene Product wurde in Wasser gelöst und die in einer großen Platinschale befindliche Lösung in der Siedehitze mit reinster Natronlauge, dargestellt aus metallischem Natrium, in geringem Ueberschuß versetzt. Das gefällte Quecksilberoxyd wurde durch Decantation mit Wasser vollständig ausgewaschen und auf seine Reinheit dadurch geprüft, daß 20 bis 50 g in einem Platinschälchen bis zur Verdampfung erhitzt wurden, wobei keine Spur eines Rückstandes hinterblieb.

Um nun das Kobalt vom Eisen zu trennen, wurde die kalte Lösung so lange mit geschlämmtem Quecksilberoxyd versetzt, bis die Farbe des Niederschlags erkennen liefs, daß bereits etwas basisches Kobaltsalz gefällt ist. Da eine Lösung von Ferrichlorid schon in der Kälte fast momentan vollständig, eine Lösung von Kobaltchlorid aber nach längerem Stehen nur theilweise gefällt wird, so ist die Scheidung eine absolut vollständige. Nach dem Abfiltriren des Niederschlags wurden zur Entfernung des Nickels verschiedene Methoden angewendet :

A) Aus einer Portion der Kobaltlösung wurde das Nickel nach Liebig's Methode durch Bromwasser und Cyankalium bei Gegenwart von freiem Alkali als *Nickelhydroxyd* abgeschieden (es braucht nicht erwähnt zu werden, daß in allen Fällen die größte Sorgfalt bei der Auswahl resp. Reinigung der betreffenden Reagentien verwendet wurde.). Der Nieder-

*) Volhard, diese Annalen 100, 331.

schlag enthielt stets kleine Mengen Kobalt, dagegen konnte im Filtrat durch keine der zu Gebot stehenden Reactionen eine Spur Nickel nachgewiesen werden. Aus dem Filtrat wurde das Kobalt nach verschiedenen Methoden abgeschieden :

1) Die Lösung wurde mit concentrirter Schwefelsäure abgedampft und bis zur Zersetzung der Cyanverbindungen erhitzt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und aus der erhaltenen Lösung nach reichlichem Zusatz von Chlornatrium das Kobalt mittelst geschlämmten Quecksilberoxyds gefällt *). Es entsteht ein röthlicher Niederschlag, welcher beim Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd sich höher oxydirt und eine braunschwarze Farbe annimmt $[\text{Co}(\text{OH})_3]$. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag stark über dem Gebläse geglüht und auf diese Weise ein annähernd der Formel Co_3O_4 entsprechend zusammengesetztes Präparat erhalten, in welchem die sorgfältigsten Analysen, auch unter Anwendung des Spektroskops, keine Verunreinigungen mehr erkennen ließen.

2) Das im Filtrat befindliche Kobalticyankalium wurde entweder als Kobalticyankupfer oder als Kobalticyanquecksilber abgeschieden und beide Salze durch Glühen zersetzt. Der Verglührückstand des erstgenannten Salzes wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und nachdem aus dem Filtrat der Ueberschuss dieses Reagens wieder entfernt worden war, das Kobalt auf die oben erwähnte Weise durch Quecksilberoxyd gefällt und weiter wie oben behandelt.

Das beim Glühen des Kobaltquecksilbercyanids hinterbleibende Kobaltoxyduloxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure

*) Nachdem zuerst die etwa durch die angewandten Reagentien in die Flüssigkeit spurenweise hineingekommenen Mengen von Eisen durch fractionirte Fällung mit Quecksilberoxyd entfernt worden waren.

gelöst und aus dieser Lösung das Kobalt wieder mit Quecksilberoxyd gefällt u. s. w.

B) Aus einem anderen Theil der Kobaltlösung wurde das Nickel von Kobalt nach der Fischer-Strohmeyer'schen Methode unter Anwendung von Natriumnitrit und Chlorkalium getrennt. Man benutzt besser statt des in der Regel nicht sehr reinen Kaliumnitrits eine gemischte Lösung von Chlorkalium und Natriumnitrit, welch' letzteres jetzt sehr rein in den Handel kommt. Es wurde bei der Trennung nur die Hälfte bis drei Viertel des vorhandenen Kobalts in der Form von Kobaltkaliumnitrit abgeschieden. Nachdem letzteres vollständig durch Kaliumacetat ausgewaschen war, wurde es durch Schwefelsäure zersetzt und aus der erhaltenen Lösung das Kobalt elektrolytisch abgeschieden. Es wurde zu diesem Zweck nach der Methode Classen's die Lösung mit überschüssigem oxalsaurem Ammonium versetzt und heifs unter Anwendung von drei Bunsen'schen Elementen elektrolytirt. Die grösste Menge Kobalt, welche bei siebenstündiger Einwirkung des Stromes auf solche Weise abgeschieden werden konnte, betrug 10 g Metall.

Das erhaltene Kobalt wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung durch Quecksilberoxyd, wie oben beschrieben, zersetzt.

Mit den nach den verschiedenen im Vorstehenden beschriebenen Methoden erhaltenen Kobaltpräparaten, welche als absolut rein befunden wurden, wurden jetzt die folgenden Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt.

II. Ausführung der Versuche.

Die Methode, deren Zimmermann sich zur Atomgewichtsbestimmung des Kobalts bediente, war im Wesentlichen dieselbe, welche früher schon von Russell *) in Anwendung

*) Journ. of the Chem. Society [2] **1**, 51; diese Ann. **126**, 330.

gebracht wurde. Sie besteht darin, daß die Sauerstoffverbindungen des Kobalts, welche beim Glühen verschiedener Verbindungen desselben an der Luft entstehen, zuerst durch Erhitzen in indifferenten Gasen in Kobaltoxyd (CoO) übergeführt werden und letzteres dann durch Wasserstoff zu Metall reducirt wird. Aus der Gewichtsabnahme der angewandten Substanz bei der Reduction des Kobaltoxyds zu metallischem Kobalt wurde das Atomgewicht des Kobalts berechnet.

Die bei den Versuchen angewandten Reagentien waren lediglich die Gase Stickstoff, beziehungsweise Kohlensäure und Wasserstoff, welche ganz in derselben Weise, wie in der dieser Abhandlung vorangehenden Arbeit über Uran beschrieben, dargestellt und gereinigt wurden. Das Princip dieser Atomgewichtsbestimmungsmethode, die Ueberführung von CoO in Co erheischte, daß auch hier beim Erhitzen der Substanz, beim Durchleiten der Gase u. s. w. dieselben Vorsichtsmaassregeln zur Anwendung kommen mußten, welche sich bei der in voraufgehender Abhandlung beschriebenen Ueberführung von U_3O_8 in UO_2 als practisch erwiesen hatten. Wir verweisen deshalb auch in diesen Punkten auf die betreffenden Stellen *) der Uranarbeit, dritte Abhandlung.

Wie schon oben erwähnt, wurden zu den einzelnen Bestimmungen auf verschiedenen Wegen gereinigte Kobaltpräparate benutzt und zwar waren alle auf die Weise erhalten, daß zum Schlufs die sauren Lösungen reiner Kobaltsalze mit geschlämmtem Quecksilberoxyd gefällt, und die verschiedenen Niederschläge durch heftiges Glühen an der Luft über dem Gebläse in Kobaltoxydoxydul verwandelt wurden. Aus diesem entsteht beim Glühen im indifferenten Gasstrom reines Kobaltoxyd und es ist von Interesse, aus folgenden neun Versuchen zu sehen, wie weit man darauf rechnen kann, durch Fällung von Kobaltlösungen mittelst Quecksilberoxyd und Glühen der

*) Diese Annalen 232, 304 ff.

Niederschläge an der Luft ein Kobaltoxydoxydul — Co_3O_4 — von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

	Angewandte Menge Kobaltoxydoxydul:	Erhaltenes Kobaltoxyd:	Gehalt des angewand- ten Kobaltoxydoxy- duls an Kobaltoxyd:
	g	g	pC.
I.	6,8370	6,3947	93,53
II.	7,0622	6,6763	94,53
III.	5,9924	5,6668	94,40
IV.	3,1665	2,9977	94,67
V.	9,3534	8,7446	93,49
VI.	3,4441	3,2625	94,73
VII.	6,7839	6,3947	94,27
VIII.	8,6731	8,2156	94,73
IX.	10,2327	9,4642	92,68
	61,5453	57,8371	93,97.

Der Formel Co_3O_4 entspricht ein Gehalt von 93,35 pC. CoO , das Atomgewicht des Kobalts = 58,74, des Sauerstoffs = 15,96 angenommen. In den angewandten 61,5453 g Kobaltoxydoxydul wurden, aus der gewogenen Menge Kobaltoxyd berechnet, gefunden : 45,4799 g Kobalt, während in denselben, wenn wir die Annahme, dafs sie reines Co_3O_4 waren, machen, 45,1783 g Kobalt hätten enthalten sein müssen. Hieraus berechnet sich, dafs man bei einer quantitativen Bestimmung des Kobalts durch Fällen seiner Lösungen mit Quecksilberoxyd *), heftiges Glühen des Niederschlags über dem Gebläse und Wägen desselben als Co_3O_4 einen wahrscheinlichen Fehler von 0,66 pC. der in Wirklichkeit vorhandenen Menge Kobalt begeht. Enthält also eine Verbindung nicht viel mehr als 20 pC. Kobalt, so ist es bei quantitativer Bestimmung des Kobalts auf obigem Wege wahrscheinlich,

*) Siehe oben im Abschnitt „Reindarstellung von Kobaltoxydoxydul“ die Mittheilungen „Ueber die Einwirkung von geschlämtem Quecksilberoxyd auf die Sulfate und Chloride der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 3)“, Seite 330.

dafs der Werth für Kobalt circa um 0,1 pC. zu niedrig gefunden wird. Selbst bei Berücksichtigung der oben aufgeführten Analyse VIII, welche die grösste Abweichung des angewandten Kobaltoxydoxyduls VIII von der Formel Co_3O_4 aufwies, hätte in diesem Fall ein Bestimmungsfehler für Kobalt von nur etwas mehr als 0,2 pC. möglich sein können. Dahingegen entsprächen den Analysen I und V, unter der Annahme dafs als Endproduct beim Glühen Co_3O_4 erhalten wird, Bestimmungsfehler für Kobalt von nur 0,03 und 0,04 pC. Die quantitative Bestimmung des Kobalts durch Wägung desselben als Co_3O_4 ist hiernach für Verbindungen, welche wie die stark nickelhaltigen Kobaltnickelkiese, Glaukodot, Kobaltmanganerz, Kobaltvitriol und andere, 20 bis 25 oder weniger pC. Kobalt enthalten, von genügender Genauigkeit.

Die zu neun Versuchen zusammengestellten, oben mitgetheilten Zahlen fanden sich unter den Daten vor, welche Cl. Zimmermann bei einer Anzahl von Darstellungen reinen Kobaltoxyds niederschrieb. Irgend welche Andeutung der Verwerthung des Co_3O_4 zur quantitativen Bestimmung des Kobalts fanden wir in den Scripten nicht vor; es ist uns jedoch die mündliche Aeußerung Zimmermann's im Gedächtnifs, nach welcher derselbe die quantitative Bestimmung des Kobalts durch Wägung als Co_3O_4 als den gewöhnlichen analytischen Ansprüchen genügend betrachtete. Wir standen deshalb nicht an, die obigen Zahlen mitzutheilen und in geschehener Weise auszulegen, einerseits weil die Wägung des Kobalts als Co_3O_4 in keinem uns zugänglichen Lehrbuche der analytischen Chemie angegeben ist, andererseits weil diese Methode vor der Wägung des Kobalts als Metall den Vortheil der gröfseren Einfachheit hat, indem durch dieselbe die Reduction des Oxydoxyduls im Wasserstoffstrom erspart bleibt.

Wie schon oben erwähnt, wurde das Kobaltoxydoxydul

durch Erhitzen im indifferenten Gase allmählich in Kobaltoxyd übergeführt. Das Erhitzen der Substanz wurde in einem Platintiegel mit Siebchen (siehe die vorhergehende Abhandlung, S. 307) so lange fortgesetzt, bis Gewichtsconstanz eintrat und auf diese Weise *reines* Kobaltoxyd zur Atomgewichtsbestimmung gewonnen. Letzteres wurde durch längeres Glühen im raschen Wasserstoffstrom zu Metall reducirt, dieses im indifferenten Gase erkalten gelassen und diese Operation wiederholt, bis Gewichtsconstanz eingetreten war. Im Ganzen wurden 10 Versuche ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben. Erwähnt sei noch, daß die zu den Versuchen I bis VIII verwendeten Mengen Kobaltoxyd durch Reduction von Co_2O_4 im Stickstoffstrom, das für IX und X benutzte Präparat durch Reduction von Kobaltoxydoxydul im Kohlensäurestrom erhalten worden war.

Nummer des Versuchs	Angewandtes Kobaltoxyd g	Gefundenes Kobalt	
		g	pC.
I.	6,3947	5,0234	78,634
II.	6,6763	5,2501	78,638 Maxim.
III.	5,6668	4,4560	78,633
IV.	2,9977	2,3573	78,637
V.	8,7446	6,8763	78,635
VI.	3,2625	2,5655	78,636
VII.	6,3948	5,0282	78,630 Minim.
VIII.	8,2156	6,4606	78,638 Maxim.
IX.	9,4842	7,4580	78,636
X.	9,9998	7,8630	78,632
(10)	67,8370	53,3434	78,635 (Mittel).

Berechnet man aus dem procentischen Mittel der obigen 10 Versuche : 78,635 das Atomgewicht des Kobalts, so erhält man folgende Zahlen :

$$78,635 \text{ Co} : 21,365 \text{ O} = x \text{ Co} : 15,96 \text{ O.}$$

Als Atomgewicht des Kobalts resultirt unter Annahme des Atomgewichts des Sauerstoffs = 15,96 :

$$58,742.$$

Wendet man dagegen die von Meyer-Seubert eingeführte Berechnungsweise an, welche jeden Versuch entsprechend der Menge der angewandten Substanz in Betracht zieht, so ergeben sich folgende Verhältnisse :

(Scheinb. Gew.)			
CoO : Co	= 67,8370 : 53,3434	<i>Minim.</i>	<i>Maxim.</i>
" : "	= 1,2717 : 1	1,27165	1,2718
Co : O	= 3,6805 : 1	3,6792	3,6812
oder Co : H	= 58,74(08) : 1	58,72(2)	58,75(2).

Das Atomgewicht des Kobalts ergibt sich also fast vollständig übereinstimmend mit der ersten Berechnungsweise : 58,74 (O = 15,96) oder : 58,89, wenn O = 16 angenommen wird.

Da das durch Reduction auf den leeren Raum erhaltene wirkliche Gewicht von dem scheinbaren Gewicht nur ganz unbedeutend abweicht, so wurde davon Abstand genommen, die Rechnung hier ausführlich wiederzugeben, denn sie ändert die Zahl 58,74 nicht.

III. Die wichtigsten Eigenschaften des Kobaltooxyds.

Da in den Lehrbüchern der anorganischen Chemie über das Aussehen und die Eigenschaften des Kobaltooxyds sich nur mangelhafte Angaben finden, so dürften hier einige diesbezügliche Mittheilungen am Platze sein. Zur Verwendung kam wiederholt gereinigtes Kobaltooxyd, welches durch Erhitzen von Kobaltoxydoxydul im Stickstoff- oder Kohlensäurestrom bis zur Gewichtskonstanz erhalten worden war.

Kobaltooxyd besitzt eine hellbraune Farbe und ist nicht magnetisch. Beim Erhitzen auf dem Platinblech über der einfachen Flamme geht es rasch in ein höheres, schwarzes Oxyd über. Selbst nach zweimonatlichem Liegen an gewöhnlicher Luft zeigte das Kobaltooxyd nicht die geringste Gewichtsveränderung.

Verdünnte *Chlorwasserstoffsäure* (spec. Gewicht 1,085) löst schon in der Kälte das Kobaltooxyd mit rosa Farbe, ebenso die *concentrirte Säure* (spec. Gewicht 1,185) mit tiefblauer Farbe, ohne die geringste Chlorentwicklung.

In *Salpetersäure* (spec. Gewicht 1,315) löst sich das Kobaltoxyd in der Kälte und beim Erwärmen langsam mit rosa Farbe.

Von verdünnter *Schwefelsäure* (spec. Gewicht 1,135) wird das Kobaltoxyd in der Kälte allmählich, in der Wärme sehr leicht mit rosa Farbe aufgenommen, ebenso leicht von heisser concentrirter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,835) mit blauer Farbe.

Verdünnte *Essigsäure* (spec. Gewicht 1,065), *Ueberchlorsäure* (spec. Gewicht 1,155), *Weinsäure* (kalt gesättigte Lösung) lösen das Kobaltoxyd in der Kälte allmählich, in der Wärme leicht mit rother Farbe.

Oxalsäure verwandelt Kobaltoxyd in der Kälte nach und nach, beim Erwärmen rasch in sich abscheidendes, blaß rosa gefärbtes Kobaltooxalat.

Ammoniak (spec. Gewicht 0,95) wirkt auch in der Wärme nicht verändernd ein.

Chlorammoniumlösung (13 procentig) nimmt beim Erwärmen Kobaltoxyd unter Entwicklung von Ammoniak mit tiefblauer Farbe auf; die Flüssigkeit wird beim Erkalten roth. Ebenso verhält sich *Schwefelcyanammoniumlösung*.

Concentrirte Kali- oder Natronlauge lösen in der Wärme Kobaltoxyd mit tiefblauer Farbe, beim Verdünnen der Lösung scheidet sich Kobaltohydroxyd ab, welches sich rasch unter Braunfärbung oxydirt. Auch bei längerem Stehen der Lösung verschwindet die blaue Farbe, indem Kobaltohydroxyd gefällt wird. *Verdünnte Alkalilaugen* sind ohne Einwirkung auf Kobaltoxyd.

IV. Reindarstellung von Nickelmonoxyd.

Das Nickeloxyd des Handels („purissimum“) enthält, wie qualitative Analysen zeigten, Kupfer, Eisen, Kobalt, Mangan, Calcium, Magnesium, Kieselsäure und Kohlensäure. Um dasselbe von diesen Verunreinigungen zu trennen, schlug Zimmermann zwei verschiedene Wege ein.

A) Das Nickeloxyd wurde in concentrirter Salzsäure gelöst und zur Trockene abgedampft. Der Rückstand wurde nach wiederholtem Abrauchen mit Salzsäure durch Wasser aufgenommen und die entstandene Lösung von der unlöslich zurückbleibenden Kieselsäure abfiltrirt, hierauf mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Kupfersulfidniederschlag wiederum zur Trockene verdampft. Mit Wasser wurde der Rückstand aufgenommen, der ausgeschiedene Schwefel durch Filtration aus der schwach sauren Flüssigkeit entfernt, dieselbe mit Natriumcarbonat versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entstand, und letzterer durch überschüssige verdünnte Essigsäure wieder aufgelöst. Diese Lösung wurde dann lange Zeit auf dem Wasserbad mit Kaliumnitrit digerirt und hierdurch alles Kobalt, mit welchem alle Nickelpräparate des Handels stark verunreinigt sind, entfernt. Das Filtrat vom Kaliumkobaltinitrit wurde einen Tag lang mit Bromwasser im Ueberschufs digerirt, das ausgeschiedene Manganhyperoxydhydrat, welches auch zu gleicher Zeit geringe Mengen Nickel enthielt, abfiltrirt und die Lösung wiederum zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde abermals zur Auflösung gebracht, letztere mit geschlammtem Quecksilberoxyd behandelt und zwar in der Weise, daß der kalten Lösung so lange Quecksilberoxyd zugesetzt wurde, bis der Niederschlag sich grünlich färbte; ein Zeichen, daß das Eisen vollständig ausgefällt war und Nickel als Hydroxyd sich auszuscheiden begann. Aus dem Filtrat dieses Niederschlags wurde dann alles Nickel

durch geschlämmtes Quecksilberoxyd unter Zusatz von Chlornatrium in der Siedehitze als apfelgrünes Nickelhydroxyd ausgefällt in ganz derselben Weise, wie oben bei der Fällung des Kobalts angegeben wurde. Die Reinigung des Nickels durch fractionirte Fällung mittelst Quecksilberoxyd wurde in einigen Fällen ein- bis zweimal, in anderen drei- bis vier-, bei der Darstellung eines Präparats achtzehnmal wiederholt und hierdurch für die einzelnen Atomgewichtsbestimmungen gesonderte Präparate gewonnen. Das durch das Quecksilberoxyd niedergeschlagene Nickelhydroxyd wurde mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und zur Entfernung des Quecksilbers an der Luft stark geglüht.

B. Eine zweite Methode der Reinigung des käuflichen Nickeloxys bestand darin, dafs aus seiner Lösung zuerst die Kieselsäure, das Kupfer und Kobalt wie oben (A) abgeschieden, die Lösung mit einem grofsen Ueberschuß von Ammoniumoxalat versetzt und hierauf unter Erwärmen durch einen Strom von 10 bis 12 cbcm Knallgas in der Minute nach Classen elektrolytisch zersetzt wurde. Die Ausscheidung des Nickels betrug pro Tag ungefähr 6 g und bewirkte eine vollständige Trennung desselben vom Mangan. Das ausgeschiedene Nickel wurde in Lösung gebracht und durch reines geschlämmtes Quecksilberoxyd wiederholt in gleicher Weise, wie unter A beschrieben, fractionirt gefällt, wodurch es absolut frei von Eisen wurde. Das schliesslich erhaltene Nickelhydroxyd wurde gut mit heissem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag geglüht, bis er frei von Quecksilber war. Man erhält durch Glühen von Nickelhydroxyd $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ an der Luft ein noch Spuren von Nickelsesquioxid (Ni_2O_3) haltendes Nickeloxyd NiO . Dasselbe wurde im Kohlensäure-, beziehungsweise Stickstoffstrom, jedoch meistens im ersteren, so lange geglüht, bis es constantes Gewicht annahm. Bei zusammen zehn Versuchen verloren 77,62636 g der durch

Glühen von Nickelhydroxyd an der Luft erhaltenen Producte um 0,19288 g an Gewicht, wonach dieselben 99,75 pC. NiO enthielten. Durch fortgesetztes Erhitzen im indifferenten Gasstrom wurden sie jedoch alle in Nickelmonoxyd von constanter Zusammensetzung verwandelt.

V. Ausführung der Versuche.

Die Reduction des Nickelmonoxyds im Wasserstoffstrom wurde in ganz derselben Weise ausgeführt, wie diejenige des Kobaltoxyds und die des Uranoxydoxyduls zu Urandioxyd. Wir können deshalb umgehend die Resultate der Versuche mittheilen.

Nummer des Versuchs	Angewandtes Nickelmonoxyd in Grammen	Gefundenes Nickel in Grammen	Gefundene Procente Nickel
I.	6,0041	4,7179	78,578 Minim.
II.	6,4562	5,0734	78,582
III.	8,5960	6,7552	78,585
IV.	4,7206	3,7096	78,583
V.	8,2120	6,4536	78,587 Maxim.
VI.	9,1349	7,1787	78,585
VII.	10,0156	7,8702	78,579
VIII.	4,6482	3,6526	78,580
IX.	8,9315	7,0184	78,580
X.	10,7144	8,4196	78,582
XI.	3,0036	2,3602	78,579
(11).	80,4371	63,2094	78,582 (Mittel).

Aus dem procentischen Mittel 78,582 berechnet sich das Atomgewicht des Nickels folgendermaßen :

$$78,582 \text{ Ni} : 21,418 \text{ O} = x \text{ Ni} : 15,96 \text{ O}.$$

Hiernach ergibt sich für das Nickel der Werth 58,557.

Ziehen wir nach Meyer-Seubert die Summe aller Versuche in Betracht, so erhalten wir folgende Zusammenstellung :

(Scheinbares Gewicht)		(11 Versuche)	
NiO : Ni = 80,4371 : 63,2094		Minimum	Maximum
= 1,27255 : 1		1,27247	1,272598
Ni : O = 3,66905 : 1		3,6685	3,6701
Ni : H = 58,558 : 1		58,549	58,575.

Das Atomgewicht des Nickels ergibt sich also ebenso wie oben abgerundet gleich 58,56, während demselben der Werth 58,705 zukommt, wenn man für Sauerstoff das Atomgewicht 16 annimmt.

Durch Rechnung wurde gefunden, daß durch Reducirung der scheinbaren Gewichte des Nickelmonoxyds und Nickels auf wirkliches Gewicht dem Nickel der Werth 58,547 zukommen würde. Da diese Zahl von der obigen 58,558 nur um 0,011 Einheiten abweicht, die Schwankung zwischen Minimum und Maximum jedoch 0,026 ausmacht, so ist eine Correction durch Reduction auf wirkliches Gewicht überflüssig, denn sie liegt innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Das Atomgewicht des Nickels ist demnach 58,56, Sauerstoff gleich 15,96 angenommen.

VI. Die wichtigsten Eigenschaften des Nickelmonoxyds.

Versuche lehrten, daß die Eigenschaften des Nickelmonoxyds in größeren Lehrbüchern zum Theil unrichtig wiedergegeben sind; sie wurden genau festgestellt, da absolut reine Präparate von Nickelmonoxyd, welche zum Zweck der Atomgewichtsbestimmungen hergestellt waren, zur Verfügung standen.

Nickelmonoxyd besitzt eine schöne hellgrüne Farbe und ist nicht magnetisch. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt es sich tief gelb, beim Erkalten geht es durch grüngelb in die ursprüngliche grüne Farbe zurück.

In verdünnter oder concentrirter *Salzsäure* (spec. Gewicht 1,124 resp. 1,185) löst es sich mit grüner Farbe beim

Erwärmen auf, wobei nicht die geringste Chlorentwicklung eintritt; auch in concentrirter kalter Salzsäure ist es etwas löslich.

Salpetersäure (spec. Gewicht 1,32) löst Nickelmonoxyd ebenfalls mit grüner Farbe, jedoch nur beim Erwärmen.

In concentrirter *Schwefelsäure* (spec. Gewicht 1,835) löst es sich in der Wärme langsam mit gelber Farbe, in verdünnter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,135) ist es auch bei längerem Erwärmen schwer löslich.

Mit *Ueberchlorsäure* (spec. Gewicht 1,155) giebt es beim Erwärmen langsam eine grüne Lösung, während es in der Kälte ungelöst bleibt.

Essigsäure (spec. Gewicht 1,065) löst selbst bei längerem Kochen kein Nickelmonoxyd auf.

In *Chlorammonium*lösung ist es auch bei längerem Kochen fast unlöslich, in einer Lösung von

Rhodanammonium unter gleichen Bedingungen nicht löslich.

Natronlauge verändert selbst im concentrirtesten Zustand auch beim Erwärmen das Nickelmonoxyd nicht; dagegen wird dasselbe durch schmelzendes

primäres Kaliumsulfat leicht aufgenommen, indem sich eine Schmelze von tiefbrauner Farbe bildet. Dieselbe wird beim Erkalten schön gelb und löst sich in Wasser mit grüner Farbe auf.

Durch obige Untersuchungen wurde festgestellt, dafs das Nickel und Kobalt, wenn auch sehr naheliegende, so doch verschiedene Atomgewichte besitzen. Es wurde gefunden für :

	<i>Kobalt</i>	<i>Nickel</i>
Atomgewicht	58,74	58,56
Minimum	58,72	58,55
Maximum	58,75	58,575.

Wie schon die geringen Schwankungen zwischen den Minimal- und Maximalwerthen zeigen, war die zu den Atomgewichtsbestimmungen benutzte Methode, sowie deren Ausführung eine sehr zuverlässige. Da ferner die Endwerthe 58,74 und 58,56 aus je einer gröfseren Reihe von zehn, beziehungsweise elf einzelnen Versuchen, zu denen wechselnde Mengen von circa 3 bis 10,7 g Substanz in Anwendung gebracht wurden, resultiren, so mufs man denselben grofse Genauigkeit zuerkennen. Man darf dieses um so mehr thun, als diese Atomgewichte durch Reduction der Monoxyde zu Metall gefunden wurden, dieselben sich also nur auf das Atomgewicht des Sauerstoffs beziehen, dessen eigener wahrscheinlicher Fehler sehr klein ist. Obige von einander verschiedene, für das Kobalt und das Nickel erhaltenen Resultate wurden unter Anwendung derselben Methode und unter den gleichen Versuchsbedingungen erhalten, so dafs die Behauptung, dafs beide Elemente dasselbe Atomgewicht besitzen, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Letztere Ansicht war bis auf den heutigen Tag zum Ausdruck gelangt durch die Angaben folgender Lehrbücher der anorganischen Chemie :

	Atomgewicht des	
	Co	Ni
Roscoe und Schorlemmer	58,6	58,6
Gmelin-Kraut	59,0	59,0
V. v. Richter	58,6	58,6.

Dieser Ansicht war im Besonderen Vorschub geleistet durch die Arbeiten von Russell, welcher sowohl für das Kobalt, wie für das Nickel, ebenfalls durch Reduction der Monoxyde zu Metall, das Atomgewicht 58,59 fand. Es ist schon in der Einleitung dieser Abhandlung hervorgehoben worden, dafs dieses Resultat wegen der Vorzüglichkeit der angewandten Methode, sowie durch die einfachen Beziehungen der gefundenen Werthe auf ein gut bestimmtes Atomgewicht wohl Vertrauen erwecken dürfte. Es mufs hier jedoch den

Arbeiten Russell's der Vorwurf gemacht werden, daß erstens bei denselben keine großen Substanzmengen zur Verwendung kamen und die Größe dieser bei den verschiedenen Versuchen zu wenig variierte. Zweitens stehen die Reinigungsmethoden, welche Russell bei der Darstellung des Kobalt-, sowie Nickelmonoxyds anwandte, denjenigen, welche andere Forscher, sowie auch Cl. Zimmermann in Anwendung brachte, nach. Es ist schon früher gegen dieselben von verschiedenen Seiten *) Einwand erhoben worden.

Da also durch die Arbeiten von Cl. Zimmermann unter gleichen Bedingungen die Atomgewichte für Kobalt und Nickel verschieden gefunden wurden, so entspricht auch diese Thatsache den schon in der Einleitung dieser Abhandlung ausgesprochenen Anforderungen des periodischen Systems. Was die Beziehungen der Werthe 58,74 und 58,56 zur Prout'schen Hypothese anbetrifft, so sind dieselben neue Belege für die Unhaltbarkeit derselben.

Zum Schlufs darf nicht unerwähnt bleiben, daß Cl. Zimmermann bei der Ausführung obiger Arbeiten von den Herren M. Dünschmann, Buser, E. Corleis, F. Stolz und J. Degen unterstützt wurde.

*) Schneider, Pogg. Ann. **130** (1867) 310; Marignac, Bibl. Univ. Arch. des Sciences [2] **1**, 374; Clarke, Constants of Nature V, 175.
