Über Rinmans Grün.

Von

J. ARVID HEDVALL.

Mit 3 Tafeln.

Historisches.

Seit längerer Zeit ist bekannt, daß farbige Körper durch Glühen der Sauerstoffverbindungen des Kobalts (oder der Kobaltsalze, die sich bei der Erhitzung darin verwandeln) mit verschiedenen anderen Oxyden entstehen. Die meist bekannten dieser Glühungsprodukte sind diejenigen, welche, teils in der Industrie, teils in der qualitativen chemischen Analyse zur Anwendung gekommen sind.

Diese Substanzen entstehen beim Glühen von den genannten Kobaltverbindungen mit $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$, Al_2O_3 , ZnO und MgO . Sie sind bzw. blau, blau, grün und rosa gefärbt. Das grüne (ZnO)-Produkt wird RINMANS Grün genannt.

Was die beiden erstgenannten Körper betrifft, so ist ihre Zusammensetzung, als ein Kalium-Kobalto-Orthosilikat¹ bzw. ein Aluminat von der Art eines Spinells, CoOAl_2O_3 , völlig sichergestellt.²

Zum ersten Mal begegnet man in der Literatur im Jahre 1780 eine Mitteilung über RINMANS Grün. Der Schwede S. RINMAN beschrieb damals³ einen von ihm entdeckten grünen Farbstoff, den er als Malerfarbe, seiner Beständigkeit gegen Atmosphärien wegen, empfiehlt. Es scheint als ob RINMAN diese grüne Farbe gesucht hätte (S. 166), denn er schreibt an einer Stelle, daß er es für möglich halte die grünblaue Farbe gewisser Kobaltlösungen fixieren zu können. Er hat in dieser Hinsicht als Fixierungsmittel das Zinkoxyd geprüft, indem er eine Kobalt- und Zinklösung zusammen mit Kaliumcarbonat gefällt hat; den Niederschlag hat er nach dem Trocknen geglüht und glaubte also, daß die dabei entstehende grüne Farbe in engster Beziehung zu der Farbe der genannten Kobaltlösung stehe. Er beobachtete, daß die Masse schon in schwacher

¹ Vgl. LUDWIG, *Journ. prakt. Chem.* 51, 136 ff.

² EBELMEN, *Journ. prakt. Chem.* 43, 479 u. 484.

³ Kongl. Sv. Vet. Akad. Handl. 1780, 163.

Rotglut grün wird, daß sie aber, nachdem sie stärker erhitzt war, nach der Abkühlung wieder grau bis schwarz erscheint.

Als eine mögliche Erklärung der blaugrünen Farbe hat er die Existenz einer so gefärbten Modifikation des Kobaltoxyduls angenommen, wobei sich also die grüne Farbe additiv aus diesem blauen CoO mit einem gelben Metalloxyd zusammensetzen sollte. Diese Erklärungsweise hielt er aber nach einigen Versuchen mit verschiedenen gelben Oxyden nicht besonders wahrscheinlich und gab später alle Spekulationen in dieser Richtung auf. Es ist aber im folgenden von gewissem Interesse, daß schon RINMAN die Farbe als eine Mischfarbe angesehen hat.

Als Industrieprodukt hat diese und die obengenannten Substanzen wenigstens heutzutage keine große Verwendung. In der qualitativen Trockenanalyse bedient man sich aber derselben um nach Si, Al, Zn oder Mg zu prüfen.

Was die beiden erstgenannten betrifft, so habe ich oben erwähnt, daß ihre Zusammensetzung bekannt ist. Sie bieten also kein besonderes Interesse dar, und im folgenden werde ich mich auf die beiden übrigen beschränken.

Während der Zeit zwischen dem Ende des 18. und der Mitte des 19. Jahrhunderts sucht man in der Literatur fast vergebens nach einigen Mitteilungen über RINMANS Grün und wenn man die einzelnen Untersuchungen über diesen Gegenstand studiert, so findet man, daß sie meistens mehr technisch als chemisch ausgeführt sind, d. h. sie enthalten fast ausschließlich Anweisungen, welche Proportionen der beiden Oxyde man nehmen soll, um eine schöne und gut deckende Farbe zu bekommen. Jedenfalls liegen keinerlei Analysen vor. Im besten Falle findet man eine sehr unbestimmte Vermutung, in welcher Weise sich der betreffende Forscher die Reaktion vorstellt.

Diese Untersuchungsergebnisse sind natürlich von keinem besonderen chemischen Werte. So schreibt z. B. WAGNER,¹ nachdem er die Darstellung von RINMANS Grün ziemlich umständlich beschrieben hat: „Das Kobaltgrün läßt sich betrachten als ein Gemisch von zinksaurem Kobaltoxydul (dem Kobaltoxydulaluminat des Kobaltultramarins oder THÉNARDS Blau entsprechend) mit Zinkoxyd.“

Im J. B. 1870, S. 1125 ist eine Untersuchung von ELSNER referiert, in welcher er indessen nur die Darstellungsweise vom

¹ C. 1856, 431.

RINMANS Grün und die Schattierungen, welche man bei verschiedenen Proportionen der Oxyde bekommt, beschreibt.

Von derselben Art ist eine von VANINO¹ publizierte Abhandlung.

Auf Veranlassung von Prof. D. STRÖMHOLM habe ich im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung vorgenommen in der Absicht die Eigenschaften des obengenannten Körpers und seine Darstellung zu ermitteln. Es ist mir sehr angenehm an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. D. STRÖMHOLM für sein immer sehr liebenswürdiges Entgegenkommen und Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. Für die große Bereitwilligkeit mit welcher Herr Präfekt Prof. Dr. O. WIDMAN die Hilfsmittel der Institution mir zu Diensten gestellt hat, ist es mir ebenfalls eine liebe Pflicht ihm zu danken. Auch den Herren Disponenten H. und K. ALMSTRÖM bin ich für ihre Liebenswürdigkeit, mir einen Ofen der Porzellanfabrik zu Rörstrand zur Verfügung zu stellen, zu großem Dank verpflichtet.

Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung sind als vorläufige Mitteilung in Bd. 45, S. 2095 veröffentlicht. In den letzten Tagen im September 1912 ist mir vom Verfasser Dr. S. BURGSTALLER eine Abhandlung „Über die Ursache der Färbung, gewisser mit Kobaltlösung erzeugter Mineralfarben“, übersandt worden. Er teilt hier mit, daß schon im Juni 1910 diese Untersuchung in der Chemiker Zeitung referiert ist.²

Von dieser Untersuchung habe ich erst durch die Mitteilung des Verfassers Kenntnis erhalten. Erst 1912 ist sie im 2. Teil des Zentralblattes referiert. Ich beschränke mich hierauf zu erwähnen, daß die Methoden, deren wir uns bedient haben, ganz verschieden sind und verweise, was diese und die Ergebnisse der BURGSTALLERschen Untersuchung anbetrifft, auf den Schluß dieser Abhandlung.

Über die Eigenschaften der Komponenten von Rinmans Grün.

Bevor ich auf die eigentliche Beschreibung meiner Untersuchung über RINMANS Grün übergehe, finde ich es angemessen, eine orientierende Zusammenfassung über die Eigenschaften der Oxyde von Kobalt und Zink zu geben. Nur die niederen Oxyde des Kobalts kommen hier in Betracht; also CoO und Co_3O_4 .

¹ Chem. Ztg. 1911, 497.

² Die Originalabhandlung ist im Lotos, Organ des Deutschen naturwissenschaftl.-medizinischen Vereins in Prag publiziert.

Das Kobaltoxydul entsteht, wenn man andere Oxyde des Kobalts (oder bei Erhitzung sich darin verwandelnde Kobaltsalze) sehr stark glüht ($> 900^{\circ}$ C). Die Abkühlung muß immer in einer indifferenten (z. B. CO_2 -)Atmosphäre vorgenommen werden, sonst tritt Oxydation von CoO zu Co_3O_4 ein. Nach MOISSAN¹ und RUSSEL² liegen die Verhältnisse so, daß CoO bis auf etwa 200° C beständig ist, danach folgt ein Gebiet wo Co_3O_4 beständig ist bis zu 900° C. Danach ist wieder CoO existenzfähig bis auf etwa 1750° C, als es in seine Bestandteile zerfällt.³

Nach S. BURGSTALLER⁴ haben wir es in einem Gebiete von 360 bis ca. 800° C mit festen Lösungen zwischen CoO und Co_3O_4 zu tun. Erst oberhalb dieses Gebietes kann man reines CoO bekommen. Wenn die Sache so liegt, kann man gut verstehen, daß die Forscher, die das Atomgewicht des Kobalts aus einem seiner Oxyde zu ermitteln versucht haben, meistens keine guten Werte bekommen haben.⁵ Wenn man aber das CoO bei ca. 900° darstellt und dann in CO_2 -Atmosphäre abkühlt, so kann natürlich kein Co_3O_4 entstehen.

Durch mäßige Erhitzung von Co(OH)_2 , CoCO_3 oder andere Kobaltverbindungen dargestellt, ist CoO ein graues bis braunes Pulver, das, wenn es nicht zu stark erhitzt worden ist, sich leicht in Säuren löst.⁶

Über kristallinisches CoO wird in der Literatur folgendes mitgeteilt:

EBELMEN hält es für regulär, weil NiO regulär kristallisiert und weil CoO mit Al_2O_3 Spinellen bilden kann.⁷

MOISSAN⁸ beschreibt kleine rote Kristalle, die er beim Schmelzen von CoO im Moissanofen bekommen hat. Er sagt aber nichts über ihre Form und Ausbildung.

LACHAUD und LEPIERRE haben kristallisiertes CoO bei Erhitzung von Kobaltsulfat dargestellt. Sie haben zwei verschiedene Kristallformen beobachtet, eine oktaedrische und eine prismatische.⁹

¹ *Ann. Chim. Phys.* [5] **21**, 199.

² *Journ. Chem. Soc.* [2] **1**, 51.

³ READ, *Journ. Chem. Soc.* **65**, 314.

⁴ Über die Beständigkeit der Kobaltoxyde usw., *C.* **2** (1912), 1525.

⁵ Vgl. *Zeitschr. anorg. Chem.* **22**, 221.

⁶ GMELIN-KRAUT **5**, **1**, 205.

⁷ *Journ. prakt. Chem.* **55**, 342, 343 u. 484.

⁸ *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136.

⁹ *Compt. rend.* **115**, 115.

Bei den von mir gemachten Versuchen, um RINMANS Grün in kristallisierter Form darzustellen, habe ich in gewissen Schmelzen auch das CoO in Kristallen bekommen, und zwar wie LACHAUD und LEPIERRE in einer oktaedrischen und einer prismatischen Form. Ich wurde dadurch veranlaßt zu prüfen, ob es nicht möglich sei, so wohlausgebildete CoO -Kristalle zu erhalten, daß sich mit Sicherheit ihr Kristallcharakter bestimmen ließe. Dabei habe ich gefunden, daß man ziemlich wohl begrenzte CoO -Kristalle bekommen kann, wenn man gewöhnliches CoO oder auch CoCO_3 , CoC_2O_4 oder dergl. mit seinem 4—5fachen Gewicht KCl mehrmals nacheinander bei ca. 1000° oder noch höher glüht. Besonders schön erhält man die CoO -Kristalle, da sie als Einschliefungen in RINMANS Grün auftreten. Sie haben eine dunkelrote Farbe und die häufigsten Ausbildungsformen scheinen Oktaeder, Tetraeder und eine Kombination von $+$ - und $-$ -Tetraeder zu sein. Vgl. nachstehende Mikrophographien, Fig. 1, 2 und 3, Taf. I.

Die angewandten Platten sind: „Wratten & Wainwright, Pancromatic plates.“

Sehr oft beobachtet man, daß die CoO -Kristalle, welche als Einschliefungen in den Kristallen aus RINMANS Grün vorkommen, von einer helleren gefärbten grünen Zone als das übrige RINMANS Grün umgeben sind. Oft sind sie auch wie in Fig. 3, Taf. I in CoO eingebettet.

Fig. 1, 2 u. 3, Taf. I. Kobaltoxydulkristalle als Einschliefungen in RINMANS Grün. Mikrophotographie. Rotfilter. Die weißen Partien stellen also das CoO dar. Vergrößerung ca. 600.

Alle diese CoO -Kristalle sind regulär.

Fig. 4, Taf. I. Nadelförmig ausgebildetes CoO . Die Nadeln (Prismen) haben parallele Auslöschung. Mikrophotographie. Vergrößerung ca. 1200. Grünfilter.

In der obengenannten Abhandlung von S. BURGSTALLER (S. 203) hat der Verfasser eine Hypothese von L. STORCH zur Erklärung der grünen Farbe von RINMANS Grün erwähnt. Nach STORCH existiert eine blaue Modifikation des Kobaltoxyduls, die mit dem gelben (!) Zinkoxyd eine grüne Farbe liefern soll. Diese blaue Modifikation sei für sich nicht beständig, doch aber wenn z. B. Zinkoxyd anwesend ist. Wie wir gesehen haben, ist eine solche Ansicht schon 1780 von S. RINMAN ausgesprochen worden. Man begegnet ihr wieder in einer Abhandlung von J. BERSCH.²

¹ Sitzungsber. d. Wiener Akad. 56 II, S. 724.

Ohne Zweifel ist diese Ansicht ein Rudiment aus einer Zeit, da man die Eigenschaften des Metalloxyds in engster Beziehung zu denjenigen der Salze setzte.

Sie ist jedenfalls nicht sehr plausibel, weil 1. diese blaue Modifikation niemals dargestellt ist, 2. weil im obigen Beispiele mit Zinkoxyd dieses nur in der Hitze gelb ist. (Kristallinisches ZnO ist äußerst schwach gelb mit einem Stich ins Grüne.) Dieser Farbenwechsel beruht darauf, daß das Absorptionsgebiet des ZnO sich mit steigender Temperatur von dem ultravioletten nach dem sichtbaren violetten Teil des Spektrums verschiebt und nicht auf die Entstehung einer neuen Modifikation. Eine derartige Verschiebung des Absorptionsgebietes mit der Temperatur ist übrigens sehr allgemein.

Zinkoxyd.

In der Literatur findet man viele Mitteilungen über die Eigenschaften des kristallisierten Zinkoxyds. Fast alle sind aber sehr unvollständig.

In der Natur kommt kristallinisches ZnO als das äußerst seltene Mineral Zinkenit vor. Es kristallisiert hexagonal hemimorph in Prismen und Pyramiden und hat sehr deutliche Spaltflächen nach *o P*.

SIDOT¹ beschreibt von ihm dargestellte prismatische Nadeln und auch BRÜGELMANN² hat über dieselbe Ausbildungsform berichtet.

GORGEU erwähnt,³ daß er beim Glühen von ZnSO_4 mit Alkalisulfat grünlichgelbe, + hex. Prismen und Tafeln mit hohem Brechungsindex dargestellt hat.

Von WEBER⁴ liegt eine Mitteilung vor, daß er reguläres Zinkoxyd beobachtet hat.

Arbeitsmethoden und Versuchsreihen.

Die Fragen, die ich hier zu beantworten versucht habe, sind ganz natürlich: Ist RINMANS Grün eine chemische Verbindung und in welcher Weise hat man sich die Bildung dieses Körpers zu denken?

¹ *Compt. rend.* 69, 202.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* 19, 290.

³ *Compt. rend.* 56, 120.

⁴ *J. B.* 1858, 182.

Die Substanz ist immer so dargestellt worden, daß Kobaltcarbonat oder Oxalat oder das Oxydgemisch, welches bei Erhitzung dieser Salze entsteht, mit Zinkoxyd gut vermischt wurde. Darauf wird die Masse entweder mit oder ohne Flußmittel bei ca. 1100° bzw. $13\text{--}1400^{\circ}$ C (zwei verschiedene Versuchsreihen) geglüht. Die Tiegel sind in allen Fällen aus Platin, weil es sich bei Anwendung von Porzellantiegeln gezeigt hat, daß das CoO mit der Glasur Silikat bildet.

Wie schon erwähnt, habe ich zwei Versuchsreihen bei verschiedener Temperatur vorgenommen, die eine bei ca. 1100° und die andere bei $13\text{--}1400^{\circ}$ C. In der ersten habe ich den Tiegel in einem kleinen Muffelofen aus feuerfestem Ton, Kieselgur und Asbest erhitzt. Die Gasflamme, die mit Druckluft gespeist wird, wird horizontal eingblasen und rotiert im Ofen spiralförmig aufwärts. Man gewinnt in dieser Weise eine ziemlich gleichförmige Temperatur. Mit dieser Vorrichtung ist eine Temperatur von etwa 1350° C erreicht worden. Bei diesen Versuchen habe ich aber, wie erwähnt, nur bis auf ca. 1100° erhitzt. Die Temperatur ist mit Segerkegeln gemessen und ich habe die Hähne der Druckluft und Gas so eingestellt, daß die Temperatur so konstant wie möglich erhalten worden ist.

In der zweiten Versuchsreihe sind die Glühungen in Rörstrand in einem der Porzellanöfen, die keine Reduktionsgase enthalten, vorgenommen worden. Die Maximaltemperatur ist hier $13\text{--}1400^{\circ}$ C und diese Hitze wird in etwa 20 Stunden gehalten. Die Erwärmung nebst der Abkühlung nimmt etwa eine Woche in Anspruch. In den meisten Fällen sind auch in dieser Reihe Flußmittel angewandt worden, in einigen aber nicht.

Die Präparate, die ich angewendet habe, stammen von Kahlbaum in Berlin her; sie sind chemisch rein und was die Kobaltsalze betrifft, auch Ni-frei.

Wenn man also RINMANS Grün nach der genannten Methode darstellt, beobachtet man, daß schon bei Rotglut der Tiegelinhalt gelbgrün wird. Die Masse ist nicht geschmolzen und sieht nicht homogen aus. Nach der Abkühlung ist die Oberfläche grau bis schwarz, das Innere aber behält die gelbgrüne Farbe.

Bei höherer Temperatur, z. B. Weißglut, wird die Farbe ziemlich bald grün, wenn man angemessene Proportionen der Oxyde hat, und kühlt man dann in CO_2 -Atmosphäre, so ändert sich diese Farbe nicht; wenn man aber in der Luft abkühlen läßt, so wird

die Oberfläche zufolge der Bildung von Co_3O_4 wieder schwarz (vgl. S. 204).

Ich habe bei allen diesen Versuchen, sowohl im Gebläseofen bei 1100° , wie im Porzellanofen bei $13\text{--}1400^\circ$ gefunden, daß dabei das RINMANS Grün und seine beiden Komponenten CoO und ZnO immer kristallinisch erhalten werden, so auch in dem Falle, da Flußmittel nicht anwesend war, daß aber weder große Kristalle noch eine homogene Masse entsteht. Diese sämtlichen Glühungsprodukte bestehen aus äußerst kleinen Kristallen von RINMANS Grün und einem oder beiden seiner Komponenten. Daß sie kristallinisch sind, kann man erst bei ziemlich starker Vergrößerung im polarisierten Lichte beobachten. Das Ergebnis dieser Versuche ist also die Möglichkeit, RINMANS Grün in kristallisierter Form darzustellen.

In den Schmelzen, die nur den einen Komponenten, und zwar CoO zusammen mit RINMANS Grün enthalten, habe ich versucht, die beiden Substanzen zu trennen. Mit chemischen Reagenzien ist das aber nicht gelungen. Alle in dieser Absicht probierten Lösungsmittel, wie HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , KOH , NH_4OH (NH_4)₂ CO_3 , KCN u. m. a. wirken sowohl auf CoO wie auf RINMANS Grün ein. Eine vorläufige Bestimmung von den spezifischen Gewichten dieser beiden Körper hat gezeigt, daß sie zu hoch und einander zu nahe liegen, um auf diesem Wege eine Trennung zu erreichen. Um größere Kristalle von RINMANS Grün zu bekommen, habe ich die gewöhnliche Methode mit Zusatz von einem Mineralisator oder Flußmittel angewandt. In dieser Beziehung sind verschiedene Substanzen geprüft worden. Am besten hat sich dabei Kaliumchlorid erwiesen (mit B_2O_3 wird ein Kobaltborat gebildet und mit K_2CO_3 entsteht beim Auskochen der Schmelze eine eigentümliche grüne Lösung, vermutlich von derselben Art wie die, welche man bei Auflösung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ in NaHCO_3 -Lösung unter Zusatz von H_2O_2 bekommt). Die Prozentzahlen des Flußmittels sind in allen Fällen, wo sie unten angegeben sind, so berechnet, daß 100% die ursprüngliche Menge von $\text{ZnO} + \text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Wenn ich also z. B. eine Masse als **$\text{CoO} \cdot 3\text{ZnO} \ 100\% \ \text{KCl}$** anführe, so bedeutet es, daß auf 1 Mol CoO 3 Mol ZnO kommen, und einer Menge von z. B. 1 g CoO ($\frac{1}{75}$ Mol = 2.44 g Oxalat oder 1.55 g Carbonat) entspricht also 3.25 g ZnO ($\frac{3}{75}$ Mol) und 5.7 g KCl . Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die größten und die am besten ausgebildeten Kristalle entstehen, habe ich eine Reihe von Ver-

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

HEDVALL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

suchen ausgeführt, teils mit verschiedenen Mengen von Fluß, teils mit wechselnden Mengen von den beiden Oxyden. Dabei habe ich bei einer Masse von der Zusammensetzung $1\text{Co}0.1\text{ZnO}$ gefunden, daß diese mit bis auf 60—70% KCl noch bei 1100° C nicht geschmolzen war, und daß nur sehr winzige Kristalle von RINMANS Grün und CoO (vgl. unten) sich gebildet hatten. Oft schlossen sich diese zusammen und wuchsen aus dem Inhalt des Tiegels als merkwürdigerweise ziemlich gut begrenzte Kristalle von $\frac{1}{2}$ —1 cm Größe empor. Sie zerfallen aber sogleich beim Auskochen mit Wasser. Dann wurde dieselbe Masse bei derselben Temperatur $3\frac{1}{2}$ Stunde mit 100% KCl erhitzt, worauf in CO_2 abgekühlt wurde. Nach Entfernen des Flußmittels blieb eine dunkelgrüne Substanz zurück. Sie besteht aus grünen und roten Kristallen. Die grünen sind teilweise ziemlich groß (etwa 1 qmm) und wohl begrenzt. In diesem Falle sind sie entweder hexagonale Tafeln oder Pyramiden von schöner grüner Farbe. Oft kann man eine Zonenstruktur beobachten. Die roten Kristalle kommen mehrmals als Einschließungen in den grünen vor und sind in diesem Falle in Oktaedern und Tetraedern wohl ausgebildet (s. Fig. 1, 2, 3, 4, 5 u. 6, Taf. I u. II). Mit den letzten Proportionen von Fluß und Oxyden bei dieser Temperatur 1100° kann also ein gut kristallisierendes RINMANS Grün dargestellt werden.

Die Ausbeute von großen Kristallen ist aber nach einer einzigen Glühung sehr gering, und ich habe deshalb die Operation mehrmals wiederholt. Jedesmal werden anstatt der während der Glühung verflüchtigten neue Mengen von Flußmitteln zugesetzt; meistens muß überdies zwischen jeder Erhitzung die Masse ausgekocht werden, um eine gute Durchmischung zu leisten, ohne die schon gebildeten großen Kristalle zu quetschen. Jede Erhitzung dauerte 1—2 Stunden, und nach wiederholten Glühungen verbesserte sich sowohl die Ausbeute, wie die Ausbildung und Größe der grünen Kristalle.

Die kleinen roten Kristalle waren aber äußerst wenig gewachsen. Der verschiedenen Größe der grünen und roten Kristalle zufolge sollten sie getrennt werden können, und zwar mit einem Siebe, dessen Löcher groß genug waren, um die kleinen Kristalle durchzulassen, die großen aber zurückzuhalten. Ein ganz homogenes RINMANS Grün konnte dabei aber nicht erhalten werden, denn viele rote Kristalle sind, wie erwähnt, als Einschließungen anwesend und diese konnten nicht weggeschafft werden. Eine gleichförmige rote

Substanz war natürlich a priori unmöglich in diesem Falle zu bekommen, weil selbstverständlich auch die kleinen grünen Kristalle durch das Sieb gehen.

Es wurde mir indessen möglich, mit diesem Material ein paar Bestimmungen auszuführen.

Prüfung nach Peroxydsauerstoff.

Die grünen Kristalle wurden gewaschen und in gewöhnlicher Weise zur Analyse vorbereitet. Eine abgewogene Substanz wurde nach BUNSEN¹ in HCl gelöst, die Lösung erhitzt und die entweichenden Gase in Jodkaliumlösung aufgenommen. Dabei schied sich aber kein Jod ab, und Peroxydsauerstoff konnte deshalb nicht zugegen sein. Das RINMANS Grün enthält also nur zweiwertiges Kobalt.

Analyse der roten Kristalle.

Es liegt nahe zu vermuten, daß die roten Kristalle aus CoO bestehen. Sie sind nämlich den CoO-Kristallen ganz gleich. Das stark erhitzte CoO ist, wie erwähnt, in Säuren sehr schwerlöslich. Die Kristalle des RINMANS Grün sind aber sogar in schwachen Säuren leichtlöslich. Eine kleine Menge von der oben genannten, durch das Sieb gegangenen Substanz wurde mit Essigsäure behandelt (12 Stunden) und vom Ungelösten abfiltriert. Das Ungelöste sieht unter dem Mikroskop ganz homogen aus und besteht aus Kristallen, die genau wie CoO-Kristalle aussehen. Diese Masse wurde in kochender konzentrierter HCl nicht vollständig gelöst. Erst in heißer konzentrierter H₂SO₄ ging alles in Lösung.

Schon im Rückstand nach der Behandlung mit Essigsäure war kein Zink mehr nachzuweisen. Ich habe von dieser Substanz eine Menge abgewogen und eine Analyse ausgeführt.

0.1621 g (in Essigsäure unlöslich) gaben: 0.1272 g Co = 78.47% Co, berechnet auf CoO = 78.67%. Co wurde als Metall durch Reduktion im Wasserstoffstrom bestimmt.

Hieraus geht hervor, daß die roten Kristalle aus CoO bestehen.

Es war, wie oben erwähnt, nicht möglich ein ganz reines RINMANS Grün nach der beschriebenen Methode zu erhalten. Um zu ermitteln, wo etwa die Grenze für vollständige Reaktion zwischen ZnO

¹ TREADWELL, *Analyt. Chem.* 2, 544.

und CoO liegt, habe ich in einem Porzellanofen zu Rörstrand eine Massenreihe mit 1—7 Mol ZnO auf 1 Mol CoO alle mit 100% KCl erhitzt.

Als ich diese Schmelzen mikroskopisch untersuchte, fand ich, daß zwar keine homogen war, daß aber den meisten keine großen Mengen von Verunreinigungen beigemischt waren. Die Schmelzen enthielten keinen Peroxydsauerstoff, weil sie während der Abkühlung gegen Oxydation von einem Lager von Flußmittel geschützt waren. Ich verließ jetzt die Versuche vollkommen reines RINMANS Grün zu erhalten und bediente mich einer mikroskopischen Methode, um die Verunreinigungen zu bestimmen.

Eine Methode, in einem Gesteine aus mehreren Mineralien die prozentische Zusammensetzung zu bestimmen, ist von DELESSE angegeben. Später ist sie von A. ROSIVAL¹ vereinfacht worden.

In einem Präparate wird makro- oder mikroskopisch die Anzahl Skalenteile gerechnet, die jeder der Bestandteile zukommt. Diese Zahl wird — eine gleichmäßige Verteilung der Bestandteile im Präparate vorausgesetzt — proportional dem Volumen der betreffenden Substanz gesetzt. Kennt man weiter das spezifische Gewicht der Gesamtmenge und jedes einzelnen Bestandteiles, so ist es leicht vom Volumprozent auf das Gewichtsprozent überzugehen. Wird also eine große Zahl von Skalenteilen gerechnet und nehmen die Bestandteile A und B bzw. a und b solche Skalenteile in Anspruch, so hat man eine „Mengenindicatrix“ von $a + b$ und demnach ist

$$\begin{aligned} \text{Volumproz. } A &= \frac{100a}{a+b} \\ \text{bzw. „ } B &= \frac{100b}{a+b} \end{aligned}$$

Ist nun das spezifische Gewicht des gesamten Körpers $(A + B) = S$ additiv zusammengesetzt aus demjenigen von $A = S_A$ und $B = S_B$, so haben wir weiter:

$$\begin{aligned} \text{Gewichtsproz. } A &= \frac{100a \cdot S_A}{(a+b)S} \\ \text{und „ } B &= \frac{100b \cdot S_B}{(a+b)S} \end{aligned}$$

Ist nun $(a + b)$ eine große Zahl und ist das Präparat so homogen wie möglich, wird die Genauigkeit der Methode groß genug, um die

¹ Verhandlg. d. K. K. geolog. Reichsanst. Wien 1898, S. 143.

Ergebnisse dieser Berechnung direkt mit denen der chemischen Analyse zu kombinieren. Was die theoretischen Überlegungen dieser Methode betrifft, verweise ich auf die ebengenannte Originalabhandlung S. 144—147.

Um diese Beimengungsberechnung ausführen zu können, habe ich Mikroskoppräparate machen lassen, und zwar so, daß zu jeder Schmelze zwei solche gehören. Diese sind entweder so dargestellt, daß die Schmelze geschliffen wird oder so, daß die vom Flußmittel gereinigte Masse pulverförmig auf das Objektglas verteilt wird. Wenn das Deckglas auf das Objektglas gelegt wird, so fließt leicht ein Teil des Präparates über die Kanten hinaus. Dieser Teil wird auf dem zweiten Schliffe gesammelt, damit die Berechnung genau die gleichen Proportionen geben soll, wie sie im Präparate vorhanden sind. Für eine gleichmäßige Verteilung habe ich so genau wie möglich gesorgt, und die Mengenindicatrix ist in jedem Falle sehr groß gewesen (4—10000 Skalenteile). In den Schliffen, die für Analysen verfertigt sind, ist immer das Flußmittel entfernt. Alle diese Rechnungen sind in einem Zeißmikroskop mit einer Vergrößerung = 760 ausgeführt¹ (jedes Kristallkorn ist im allgemeinen von der Größe 0.5—10.0 Skalenteile), und zwar so, daß der Schliff drei- bis viermal in jeder zwei (α und β in den Tabellen S. 215) gegeneinander senkrechten Richtungen gekreuzt ist. Keines dieser Präparate hat Peroxydsauerstoff enthalten und in denjenigen, die für Analyse beabsichtigt waren, sind die Mengen der Verunreinigungen immer klein gewesen (0—1.5%). Fig. 7 u. 8, Taf. II, stellen zwei solche Schliffe dar. Die weißen Partien bezeichnen die roten Kristalle. Die Menge dieser CoO-Kristalle ist aber hier der Anschaulichkeit wegen viel größer als in den Präparaten für analytische Zwecke.

In den folgenden Tabellen habe ich die Ergebnisse der Versuchsreihe S. 211 zusammengestellt.

Bezeichnungen.

R III bedeutet Rörstrandschmelze (Porzellanofen) mit Fluß und mit 3 Mol ZnO auf 1 Mol CoO

R— α bedeutet Rörstrandschmelze ohne Fluß

R—r „ „ die noch einmal im Ofen eingesetzt worden ist.

¹ Hierbei ist mir Herr cand. R. CARLSTEDT behilflich gewesen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

HEDVALL.

R R bedeutet dasselbe wie *R*, was die Proportionen anbetrifft. Ist aber nicht dieselbe Masse.

Σ M = Die gesamte Zahl der gerechneten Skalenteile (Mengen-indicatrix)

Σ CoO Die gesamte Zahl der gerechneten CoO-Skalenteile

Σ ZnO „ „ „ „ „ ZnO- „

Σ RG „ „ „ „ „ Rinmans Grün-Skalenteile.

R III a. 1Co0.3ZnO. Kein KCl. Rörstrand 13—1400° C.

Σ M	= 5270.2	} woraus:	Volumproz. CoO	= 1.29
Σ CoO	= 67.7		„ ZnO	= 1.77
Σ ZnO	= 93.0		„ RG	= 96.94
Σ Rinmans Grün	= 5109.5			100.00

R R IV. 1Co0.4ZnO. 100 % KCl. Rörstrand 13—1400°.

Σ M	= 4867.0	} woraus:	Vol.-% CoO	= 2.38
Σ CoO	= 115.8		„ ZnO	= 0.00
Σ Rinmans Grün	= 4751.2		„ Rinmans Grün	= 97.62
				100.00

R V a. 1Co0.5ZnO. Kein KCl. Rörstrand 13—1400°.

Σ M	= 3774.3	} woraus:	Vol.-% CoO	= 1.56
Σ CoO	= 51.0		„ ZnO	= 3.42
Σ ZnO	= 129.1		„ Rinmans Grün	= 95.02
Σ Rinmans Grün	= 3594.2			100.00

R VI. 1Co0.6ZnO. 100 % KCl. Rörstrand 13—1400°.

Σ M	= 3804.0	} woraus:	Vol.-% CoO	= 0.41
Σ CoO	= 15.6		„ ZnO	= 0.40
Σ ZnO	= 15.4		„ Rinmans Grün	= 99.19
Σ Rinmans Grün	= 3773.0			100.00

R VI r.

Σ M	= 9256.9	} woraus:	Vol.-% CoO	= 0.14
Σ CoO	= 13.3		„ ZnO	= 0.39
Σ ZnO	= 36.5		„ Rinmans Grün	= 99.47
				100.00

R VII. 1Co0.7ZnO. 100 % KCl. Rörstrand 13—1400°.

Σ M	= 8549.7	} woraus:	Vol.-% CoO	= 0.00
Σ ZnO	= 9.5		„ ZnO	= 0.11
Σ Rinmans Grün	= 8540.2		„ Rinmans Grün	= 99.89
				100.00

Es scheint als ob man schon aus diesen Tabellen schließen könnte, daß die Substanz RINMANS Grün keiner bestimmten chemischen Formel entspräche. Denn keine von diesen Schmelzen ist in größerer Menge von einem Überschuß der Komponenten verunreinigt. Was CoO anbelangt, so differieren diese Prozentzahlen zwischen zwei so verschieden zusammengesetzten Schmelzen wie *R III* u. *R VII* nur um 1.29. Für die Prozentzahlen des ZnO liegen die Verhältnisse ähnlich. Wenn also, wie es scheint, RINMANS Grün keine chemische Verbindung ist, liegt es nahe, feste Lösungen anzunehmen. Faßt man z. B. ZnO als Lösungsmittel auf, so würde aus diesen Tabellen hervorgehen, daß wir es in *R VII* und *R VI* mit einer verdünnteren (CoO-ärmeren) Lösung zu tun hätten als in *R III* und *R IV*.

Einwirkung des Flußmittels.

Aus dem S. 209 Angeführten geht hervor, daß das Flußmittel von größter Bedeutung ist für den Zuwachs und die Ausbildung der Kristalle. Ich habe in einigen Schmelzen die Flußmittelmenge noch ($> 100\%$) vermehrt. Dabei sind dieselben Proportionen von ZnO und CoO wie im vorigen Falle angewandt worden. Man bekommt also aus einer Masse:

1 CoO. 1 ZnO mit:

100 % KCl nur äußerst kleine schlecht ausgebildete Kristalle,
100—200 % KCl große (etwa 1 qmm) hex. Pyramiden und Tafeln,
etwa 300 % KCl hex. Pyramiden Tafeln und Prismen,

800 % KCl hex. Nadeln.

Diese Verhältnisse gelten nur für die obengenannte Schmelze. Wenn mehr ZnO anwesend ist, steigt rasch die Schwierigkeit, die nädelförmige Ausbildung zu bekommen. Die drei verschiedenen Ausbildungsformen sind in Fig. 6, 9 u. 10, Taf. II dargestellt. Oft scheiden sich aus den Schmelzen die Kristalle skelettartig aus Fig. 11, 12 u. 13, Taf. III.

Es liegt auf der Hand, daß diese verschiedenen Kristallformen mit verschiedener Viskosität der Schmelze zusammenhängen. Aus den Tabellen S. 213 geht auch eine andere Sache hervor. Man sieht nämlich, daß die Umsetzung zwischen den beiden Komponenten CoO und ZnO bei Gegenwart von Flußmittel, nahezu oder meistens ganz vollständig gewesen ist, d. h. daß nur der eine Komponent zusammen mit RINMANS Grün vorkommt, während in den Massen ohne Flußmittel beide Komponenten und RINMANS Grün vorhanden sind.

Um diese Verhältnisse zu prüfen, habe ich eine Masse $1\text{CoO} \cdot 3\text{ZnO}$ in zwei gleiche Teile geteilt. Zu I wurde 100 % KCl gesetzt; zu II kein Flußmittel. Beide wurden darauf unter ganz ähnlichen Bedingungen dreimal erhitzt bis auf etwa 1100° . Zwischen jeder Erhitzung wurde gut vermischt und was I betrifft auch neue Mengen KCl statt der verflüchtigten zugesetzt. Nachdem I von Flußmittel befreit war, wurden von beiden Schiffe gemacht. Diese wurden in gewöhnlicher Weise durchgerechnet.

Das Resultat dieser Rechnung geht aus den folgenden Tabellen hervor.

Tabelle 1.

Tab.	R. G.	CoO	M	% CoO	Total Σ	
α	1	1420.3	47.4	1467.7	3.23	$\Sigma_{(\alpha + \beta)} \text{CoO} = 97.3$
	2	1441.1	101.0	1542.1	6.55	$\Sigma_{(\alpha + \beta)} \text{ZnO} = 0.0$
	3	1547.8	95.2	1643.0	5.79	$\Sigma_{(\alpha + \beta)} \text{M} = 9182.8$
β	1	1430.2	90.8	1521.0	5.97	$\text{Vol.}^{\circ}\% \text{CoO} = 5.42$
	2	1437.5	83.9	1521.4	5.52	" " $\text{ZnO} = 0.00$
	3	1408.6	79.0	1487.6	5.32	" " $\text{R. G.} = 94.5$
					Summe	100.00

Tabelle 2.

Tab.	R. G.	CoO	ZnO	M	% CoO	% ZnO	Total Σ	
α	1	692.8	58.0	83.4	834.2	6.95	10.00	$\Sigma_{(\alpha + \beta)} \text{CoO} = 348.7$
	2	834.9	84.2	61.2	980.3	8.59	6.24	$\Sigma_{(\alpha + \beta)} \text{ZnO} = 413.1$
	3	676.9	61.9	37.0	775.8	7.98	4.77	$\Sigma_{(\alpha + \beta)} \text{M} = 5362.6$
β	1	810.0	42.4	66.2	918.6	4.62	7.21	Vol.-% CoO 6.50
	2	793.7	62.2	62.7	918.6	6.77	6.83	" " ZnO 7.70
	3	792.5	40.0	102.6	935.1	4.28	10.97	" " R. G. 85.80
								Summe 100.00

Vgl. *R IIIa* und *R Va* und *R IV*. S. 213.

Die Methoden, die ich angewandt habe, um ein analysierbares Material zu erhalten, sind also zwei. Die eine gründet sich darauf, daß bei sukzessiver Erhitzung die RINMANS-Grün-Kristalle wachsen, die CoO-Kristalle aber nicht. Demnach können sie getrennt werden. Um bei dieser Methode eine soweit möglich reine Substanz zu bekommen, bin ich von solchen Massen ausgegangen, die CoO im Überschuß enthielten. Das ZnO würde nämlich, wenn es anwesend wäre, viel schwerer zu entfernen sein. In dieser Weise würde die Ausbeute indessen sehr klein. Nach etwa 15–20 Glühungen erhielt man ca. 3 % der berechneten Menge und dieser Prozeß dauerte ungefähr eine Woche. Die Kristalle werden zur Analyse vorbereitet, indem man das Flußmittel mit Wasser entfernt. Danach werden sie auf dem Sieb mit Benzol gespült (Wasser feuchtet nicht gut)

um so gut wie möglich die CoO-Kristalle zu entfernen. Die Substanz wird später in einem Achatmörser zerrieben und vermischt, worauf sie analysiert wird; gleichzeitig wird eine Verunreinigungsberechnung in einem aus der Analysesubstanz gemachten Schliffe ausgeführt. Dieser Methode gemäß sind die Proben *B III*, *B V* und *B X* hergestellt.

Die andere Methode fällt mit den Erhitzungen im Porzellanofen zusammen. Mehrere von den Schmelzen, die hier dargestellt sind, waren in so geringer Menge verunreinigt, daß sie zur Analyse in Kombination mit der mikroskopischen Beimengungsberechnung angewandt werden konnten.

Die Schliffe wurden natürlich aus den zur Analyse vorbereiteten Massen gemacht. Sie gaben also nicht genau dieselben Werte wie die, welche direkt aus den Schmelzen gefertigt waren. Es ist ja leicht verständlich, daß nach langem Waschen usw. die Substanz nicht ganz genau dieselbe Zusammensetzung hatte wie vorher.

Analysemethoden.

Fällungsmethode.

Die sämtlichen Methoden, die sich auf dem Fällen des Zn mit H_2S aus einer Lösung, deren Wasserstoffionkonzentration zu gering ist um Zn in Lösung zu halten, zu groß aber um Co als CoS ausfallen zu lassen, geben keine guten Werte.¹

Nur eine von diesen ist in einem Falle angewandt, nämlich die HAMPEsche Methode. Die mit Ameisensäure zu einer bestimmten Konzentration angesäuerte Lösung wurde heiß mit H_2S gefällt,² das ZnS wieder in HCl aufgelöst, eingedunstet, der Rückstand nach Abdampfen in Wasser gelöst, schwach angesäuert und mit Ammoniumphosphat nach TAMM³ des Zn als Zinkamoniumphosphat gefällt und nach dem Trocknen und Glühen als Zinkpyrophosphat bestimmt. Das Kobalt wurde bestimmt, indem man das Kobaltihydrat mit Brom und Kalilauge fällte. Nach dem Glühen und Reduzieren im Wasserstoffstrom wird das Co als Metall gewogen.

Elektrolytische Bestimmungsmethode.

Die FRESSENIUS-BERGMANNsche Verfahrungsweise hat die besten Resultate gegeben. Nach dieser Methode elektrolysiert man eine

¹ Vgl. ROSENHEIM und HULDSCHINSKY, C. 1902, II, 913.

² CLASSEN, *Analyt. Chem.* 1, 412.

³ TREADWELL, *Analyt. Chem.* 2, 117.

amoniakalische Lösung von den Chloriden oder Sulfaten der betreffenden Metalle. Die Elektrolyse wird vollkommen analog der Nickel-Zinktrennung¹ ausgeführt, nur daß die Lösung stärker amoniakalisch gemacht wird.² Die zur Analyse abgewogene Substanz wurde in konzentriertem HCl gelöst; für jede 0.3 g $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde mit etwa 10 g Ammoniumsulfat und 40 ccm konzentrierter NH_3 -Lösung versetzt. Alsdann wurde auf 150 ccm verdünnt und die Elektrolyse in einer CLASSENSchen Schalekathode bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Nach ungefähr $3\frac{1}{2}$ Stunden war die Elektrolyse mit einem Strom von 0.5—1.0 Amp. und 2.8 bis 3.3 Volt beendet. Danach wird das Kobalt gewogen. Man muß aber eine kleine Korrektur anbringen. Die Anode nimmt nämlich während der Elektrolyse um etwa 0.0003 g an Gewicht ab. Diese Platinmenge geht in Lösung und setzt sich größtenteils auf der Kathode ab. Die durch Wägung der Kathode vor und nach der Elektrolyse erhaltene Kobaltmenge muß also mit der Gewichtsabnahme der Anode vermindert werden.³

Das Zink ist wie oben als Pyrophosphat aus dem Rückstand bestimmt.

Die Proben *RR II* und *RR III* wurden weder von konzentriertem HCl noch von konzentriertem H_2SO_4 , selbst nicht in der Hitze gelöst. Ich habe so viel wie möglich gelöst, und die Lösung nebst dem Waschwasser genau wie oben elektrolysiert. In der nur aus CoO bestehenden ungelöst gebliebenen Menge wurde Co als Metall durch Reduktion im Wasserstoffstrom bestimmt.

Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Wie oben erwähnt, ist es notwendig die spezifischen Gewichte der verschiedenen Substanzen zu kennen, um die Verunreinigungen berechnen zu können. Diese Bestimmungen sind im Benzol vom spezifischen Gewicht 0.8847 bei $17\text{—}17\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ ausgeführt worden. Auf jeder analysierten Substanz ist eine derartige Bestimmung gemacht worden, wie auch auf dem bei 1100° und $13\text{—}1400^\circ$ bzw. dargestelltem kristallinischen CoO und ZnO.

Die Schmelzen, welche analysiert wurden, sind *B III*: 1, *B III*: 2, *B V*, bei 1100° hergestellt, *RR II*, *RR III*, *R IV*, *R VI*, *R VII*, *R X* und *R XX* bei $13\text{—}1400^\circ$.

¹ TTEADWELL, *Ann. Chem.* 2, 110.

² l. c. 116.

³ l. c. 115.

In der *B*-Reihe liegt das spezifische Gewicht von RINMANS Grün zwischen denen der Bestandteile. In der *R*-Reihe liegt es aber niedriger als die der beiden Komponenten. Die Abweichung ist aber nur sehr klein. Außerdem ist die Differenz zwischen dem spezifischen Gewicht der Schmelze und dem der beiden Komponenten und also auch zwischen dem spezifischen Gewicht der Komponenten unter sich so klein, daß die Verunreinigungsberechnungsmethode mit Sicherheit angewandt werden kann. In mehreren Schmelzen sind überdies die Mengen der Verunreinigung so klein, daß sie den Betrag der analytischen Fehler nicht erreichen.

Tabelle der spezifischen Gewichte.

Substanz	Spez. Gew.	Substanz	Spez. Gew.
<i>B</i> III, 1	5.70	<i>R</i> VI	5.46
<i>B</i> III, 2	5.76	<i>R</i> VII	5.44
<i>B</i> V	5.74	CoO (1100°)	6.37
<i>RR</i> II	5.54	CoO (13—1400°)	6.38
<i>RR</i> III	5.42	ZnO (1100°)	5.64
<i>R</i> IV	5.41	ZnO (13—1400°)	5.64

Die angegebenen spezifischen Gewichte sind als Mittel aus wenigstens 5 Bestimmungen berechnet.

Zusammenstellung der Analysen.

RR II. 1 CoO.2 ZnO.100% KCl (13—1400°).

0.2120 g gaben 0.0650 g Co, wovon 0.0256 g aus der HCl-Lösung elektrolytisch und 0.0394 g durch Reduktion im Wasserstoffstrom von dem Ungelösten bestimmt, und 0.2208 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$$\begin{array}{rcl} \text{In Prozenten:} & \text{CoO} & = 38.97 \\ & \text{ZnO} & = 60.88 \\ & & \hline & & 99.85 \end{array}$$

Bei der Berechnung der Beimengungen wurde beobachtet: $\Sigma M = 5352.6$, $\Sigma \text{ZnO} = 71.1$. Daraus folgt, daß die Masse von 1.33 Volumprocente, d. h. $\frac{5.64}{5.54} \cdot 1.33 = 1.35$ Gewichtsproz. ZnO verunreinigt ist.

Die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grün wird also:

$$\begin{array}{rcl} \text{CoO} & = & 39.56\% \\ \text{ZnO} & = & 60.44\% \\ & & \hline & & 100.00 \end{array}$$

und das Molverhältnis $\frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}} = 1.41$.

RR III. 1 Co0.3Zn.100⁰/₀ KCl (13—1400⁰).

0.1667 g gaben 0.0348 g Co, wovon 0.0264 g elektrolytisch und 0.0084 g durch Reduktion (wie oben) bestimmt und 0.2279 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$$\begin{array}{r} \text{In Prozenten: CoO} = 26.54 \\ \text{ZnO} = 73.02 \\ \hline 99.56 \end{array}$$

$\Sigma M = 6130.9$, $\Sigma \text{ZnO} = 22.3$ wovon die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grün:

$$\begin{array}{r} \text{CoO} = 26.76\% \\ \text{ZnO} = 73.24\% \\ \hline 100.00 \end{array}$$

und das Molverhältnis $\frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}} = 2.52$.

R IV. 1 Co0.4Zn0.100⁰/₀ KCl (13—1400⁰).

1. 0.2274 g gaben 0.0317 g Co (elektrolytisch gefunden) und 0.3484 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2. 0.3914 g gaben 0.0554 g Co, wovon 0.0531 g elektrolytisch und 0.0023 g durch Reduktion bestimmt und 0.5976 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	I	II
In Prozenten: CoO =	17.72	17.99
ZnO =	81.83	81.57
	99.55	99.56

$$\begin{array}{r} \text{Mittelzahl aus 1 und 2: CoO} = 17.86\% \\ \text{ZnO} = 81.70\% \\ \hline 99.56\% \end{array}$$

$$\Sigma M = 5599.7, \Sigma \text{CoO} = 18.3, \Sigma \text{ZnO} = 27.7.$$

Daraus die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grün:

$$\begin{array}{r} \text{CoO} = 17.71\% \\ \text{ZnO} = 82.29\% \\ \hline 100.00\% \end{array} \quad \text{und das Molverhältnis } \frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}} = 4.28(2)$$

R VI. 1 Co0.6Zn0.100⁰/₀ KCl (13—1400⁰).

0.2409 g gaben 0.0261 g Co (durch Elektrolyse) und 0.3882 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$$\begin{array}{r} \text{In Prozenten: CoO} = 13.77 \\ \text{ZnO} = 86.07 \\ \hline 99.84 \end{array}$$

Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

HEDVALL.

$\Sigma M = 3934.6$, $\Sigma ZnO = 10.5$, wovon die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grüns

$$\begin{array}{l} CoO = 13.84\% \\ ZnO = 86.16\% \\ \hline 100.00\% \end{array} \text{ und das Molverhältnis } \frac{ZnO}{CoO} = 5.73(4)$$

R VII. $1CoO.7ZnO.100\%KCl$ (13—1400°).

1. 0.1948 g gaben 0.0193 g Co (elektrolytisch).
2. 0.2038 g gaben 0.0205 g Co (elektrolytisch) und 0.3334 g $Zn_2P_2O_7$.
3. 0.4010 g gaben 0.0396 g Co (elektrolytisch) und 0.6547 g $Zn_2P_2O_7$.

	I	II	III	Mittelzahl
In Prozenten: CoO =	12.60	12.79	12.55	12.65
ZnO = 87.40 (ber.)	87.38	87.21	87.33	
	<u>100.00</u>	<u>100.17</u>	<u>99.76</u>	<u>99.98</u>

$\Sigma M = 8549.9$, $\Sigma ZnO = 9.5$, wovon die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grüns:

$$\begin{array}{l} CoO = 12.67\% \\ ZnO = 87.33\% \\ \hline 100.00\% \end{array} \text{ und das Molverhältnis } \frac{ZnO}{CoO} = 6.35(3)$$

R X. $1CoO.10ZnO > 100\%KCl$ (13—1400°).

Diese Schmelze war ganz homogen. Die Zusammensetzung dieses RINMANS Grüns ist also:

$$\begin{array}{l} CoO = 8.44\% \\ ZnO = 91.56\% \\ \hline 100.00\% \end{array} \text{ und das Molverhältnis } \frac{ZnO}{CoO} = 10.00$$

R XX. $1CoO.20ZnO > 100\%KCl$ (13—1400°).

Die Schmelze war ganz homogen und die Zusammensetzung dieses RINMANS Grüns ist also:

$$\begin{array}{l} CoO = 4.40\% \\ ZnO = 95.60\% \\ \hline 100.00\% \end{array} \text{ und das Molverhältnis } \frac{ZnO}{CoO} = 20.00$$

B III, 1. Aus $1CoO.3ZnO.150-200\%KCl$ (1100°).

Diese Substanz enthält die bei den acht ersten Glühungen ausgeschiedenen Kristalle:

1. 0.1675 g gaben 0.0247 g Co (elektrolytisch).
2. 0.1417 g „ 0.0203 g Co „

	I	II	Mittelzahl
In Prozenten: CoO =	18.75	18.21	18.48
ZnO = 81.25 (ber.)		81.79	81.52
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

$\Sigma M = 10024.5$, $\Sigma \text{CoO} = 149.9$, wovon die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grüns:

$$\begin{array}{l} \text{CoO} = 17.09\% \\ \text{ZnO} = 82.91\% \end{array} \text{ und das Molverhältnis } \frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}} = 4.471.$$

$$\frac{100.00\%}{100.00\%}$$

B III, 2. Aus 1Co0.3Zn0.150—200°/o KCl (1100°).

Die Substanz enthält die Kristalle, die sich bei den acht bis zwölf Glühungen gebildet haben. 0.2943 g gaben nach HAMPE 0.4481 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, wovon CoO (ber.) = 18.68°/o
 $\text{ZnO} = 81.32\%$
 $\frac{100.00\%}{100.00\%}$

$\Sigma M = 10458.0$, $\Sigma \text{CoO} = 137.4$, wovon die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grüns:

$$\begin{array}{l} \text{CoO} = 17.48\% \\ \text{ZnO} = 82.52\% \end{array} \text{ und das Molverhältnis } \frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}} = 4.35.$$

$$\frac{100.00\%}{100.00\%}$$

B V. 1Co0.5.Zn0.150—200°/o KCl (1100°).

1. 0.2000 g gaben 0.0249 g Co (elektrolytisch).
2. 0.2420 g „ 0.0293 g Co „
3. 0.4095 g „ 0.6486 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (nach HAMPE).
4. 0.3711 g „ 0.0462 g Co (elektrolytisch) und 0.5829 g $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

In Prozenten:

	I	II	III	IV	Mittelzahl
CoO =	15.83	15.39	15.41 (ber.)	15.82	15.61
ZnO = 84.17 (ber.)		84.61 (ber.)	84.59	83.89	84.32
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>99.71</u>	<u>99.93</u>

$\Sigma M = 8495.2$, $\Sigma \text{ZnO} = 80.8$, wovon die Zusammensetzung des reinen RINMANS Grüns:

$$\begin{array}{l} \text{CoO} = 15.77\% \\ \text{ZnO} = 84.23\% \\ \hline 100.00\% \end{array} \text{ und das Molverhältnis } \frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}} = 4.92.$$

Zusammenfassung.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die verschiedenen Schmelzen ein RINMANS Grün von sehr wechselnder Zusammensetzung geben. Daraus erhellt, daß diese Substanz keine chemische Verbindung sein kann, sondern ist vielmehr als eine feste Lösung zwischen ihren beiden Komponenten: CoO und ZnO aufzufassen. Diese beiden Stoffe bilden miteinander also eine Reihe von Mischkristallen, und zwar eine isodimorphe, weil ZnO hexagonal kristallisiert, CoO aber wenigstens im allgemeinen regulär. Nach Fig. 4 ist aber einmal auch eine vermutlich hexagonale (parallele Auslöschung) Ausbildungsform dargestellt worden. Nur in den wenigen Fällen, wo ich größere Kristalle von RINMANS Grün bekommen habe, hat seine Kristallform bestimmt werden können und ist hexagonal. Ob es auch eine reguläre Form gibt (bei großen Mengen von CoO) habe ich nicht feststellen können; jedenfalls noch nicht in den Schmelzen mit 1 CoO und 1 ZnO (vgl. S. 209). Allerdings kennt man nach WEBER (vgl. S. 206) ein regulär kristallisierendes Zinkoxyd.

Aus der Untersuchung geht ferner hervor, daß die Bildung von RINMANS Grün schon bei Rötglut, viel schneller aber bei höherer Temperatur vor sich geht. Es ist aber nicht notwendig, daß die Masse dabei flüssig wird, denn die Massen, welche nicht Flußmittel

Tabelle A.

Rörstrandsreihe (13—1400° C).

		R I	R II	R III	R IV	R VI	R VII	R X	R XX
Zusammensetzung		1 CoO 1 ZnO	1 CoO 2 ZnO	1 CoO 3 ZnO	1 CoO 4 ZnO	1 CoO 6 ZnO	1 CoO 7 ZnO	1 CoO 10 ZnO	1 CoO 20 ZnO
Daraus bez.									
% CoO		47.95	39.71	23.50	18.72	13.31	11.63	8.44	4.40
% ZnO		52.05	60.29	76.50	81.28	86.69	88.37	91.56	95.60
Vol.-% Beimengung ¹									
CoO		sehr viel	—	—	0.33	—	—	—	—
ZnO		—	1.33	0.36	0.49	0.27	0.11	—	—
Zusammensetzung des reinen Rinmans Grüns	% CoO	—	39.56	26.76	17.71	13.84	12.67	8.44	4.40
	% ZnO	—	60.44	73.24	82.29	86.16	87.33	91.56	95.60
	Mol. $\frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}}$	—	1.41	2.52	4.28	5.73	6.35	10.00	23.00

¹ Aus den Schmelzen vor dem Vorbereiten zur Analyse.

enthalten, z. B. *R III a* und *R Va* geben ein RINMANS Grün von demselben Aussehen wie die übrigen; nur ist die Umsetzung zwischen CoO und ZnO nicht vollständig gewesen (S. 215). Wir haben also hier aller Wahrscheinlichkeit nach ein Beispiel von Diffusion in festen Körpern.

Tabelle B.
Gebläseofensreihe (1100° C).

	<i>B III</i> : 1	<i>B III</i> : 2	<i>B V</i>	<i>B X</i>
Zusammensetzung	1 CoO . 3 ZnO	1 CoO . 3 ZnO	1 CoO . 5 ZnO	1 CoO . 10 ZnO
Daraus ber. % CoO	23.50	> 23.50	15.56	8.44
— — % ZnO	76.50	< 76.50	84.44	91.56
Vol.-% ¹				
Beimengung CoO	1.50	1.31	—	—
ZnO	—	—	0.95	sehr viel
Zusammensetzung des reinen Rinmans Grüns	% CoO	17.09	17.48	15.77
	% ZnO	82.91	82.52	84.23
	Mol. $\frac{\text{ZnO}}{\text{CoO}}$	4.47	4.35	4.92

Die Rörstrandsreihe stellt eine kontinuierliche Mischkristallreihe dar; die Analysen geben hier Werte, die von der Zusammensetzung der ursprünglichen Masse nur wenig abweichen.

Das Mischkristallgebiet scheint aus den Analysen in der *B*-Reihe viel enger zu sein. Es hängt aller Wahrscheinlichkeit nach damit zusammen, daß in der *R*-Reihe die Temperatur um ca. 300° C höher und die Abkühlungsgeschwindigkeit viel langsamer gewesen ist, als in der *B*-Reihe.

Daß die Abkühlungsgeschwindigkeit in diesem Falle eine bedeutende Rolle spielt, geht daraus hervor, daß, wenn die Analysesubstanz aus *RR II* und *RR III* mit KCl gemischt, im Gebläseofen bis 1100° C erhitzt und ziemlich schnell abgekühlt worden war, so hatte sich eine große Menge von CoO-Kristallen aus der vorher fast einheitlichen Masse ausgeschieden, und zwar in *RR II* in größerer Menge als in *RR III*.

Oben ist die Untertersuchung von S. BURGSTALLER² erwähnt. Ich glaube bemerken zu sollen, daß die von ihm angewandten Analysemethoden in mancher Hinsicht nicht einwandfrei sind; so z. B. die Trennung mit Ammoniumcarbonatlösung. Bei allen Versuchen, die

¹ Aus den Schmelzen vor dem Vorbereiten zur Analyse.

² Lotos, B. 3, Heft 2; C. 1912 II, 1523.

ich mit diesem Lösungsmittel gemacht habe, ist ein Lösen von CoO eingetreten, und zwar wie auch das CoO dargestellt war. In einem Falle waren von 0.5 g CoO , nach dem Digerieren mit 30 cmm 10 % Ammoniumcarbonatlösung während etwa 20 Stunden, 0.0839 g in Lösung gegangen.

Überdies habe ich eine Masse genau nach seiner Beschreibung¹ dargestellt und in einem Schliche beobachtet, daß die zur Analyse vorbereitete Substanz nicht homogen war. Sie enthielt nicht unbedeutende Mengen von freiem ZnO .

¹ l. c. 73.

Upsala, Chem. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1914.