Bei der quantitativen Bestimmung von Carboisäure in Vergiftungsfällen ist nach G. P. Menegazzi¹⁾ einerseits zu berücksichtigen, dass bei schon in Verwesung übergegangenen Leichentheilen sich Kresole gebildet haben können, die nach den üblichen Methoden mit bestimmt und in Berechnung gezogen werden.

Andererseits hat der Verfasser durch Versuche an Kaninchen festgestellt, dass selbst direct nach dem durch Einspritzung von Phenol verursachten Tode nur 29,20 % der eingespritzten Menge wiedergefunden wurden, woraus er schliesst, dass das Phenol mit dem thierischen Organismus Verbindungen eingeht, die sich nicht bestimmen lassen.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kobalts sind von Theodor William Richards und Paul Baxter²⁾ in Ergänzung ihrer früheren Arbeit³⁾ neue Versuchsreihen in zwei weiteren Abhandlungen mitgetheilt worden. In der ersten dieser Arbeiten geben sie in demselben Sinne, wie dies von Richards und Cushman⁴⁾ hinsichtlich des Atomgewichts des Nickels geschehen ist, eine Ergänzung der Untersuchung des Bromids. Während die Verfasser früher nur das Verhältniss von Brom oder Bromsilber zu Kobaltbromid feststellten, (wobei eine etwaige Verunreinigung des sublimirten Kobaltbromids das Resultat hätte beeinflussen müssen) führten sie jetzt auch eine Bestimmung des Kobalts und der sehr geringen Menge von Verunreinigungen aus, so dass sie also eine vollständige Analyse des verwendeten Kobaltbromids erhielten.

Die Darstellung desselben gestaltete sich ähnlich, wie es in der früheren Arbeit beschrieben ist, namentlich bei den in den folgenden Tabellen mit I und II bezeichneten Proben, nur dass noch besondere Sorgfalt auf

¹⁾ L'Orosi, **21**, 325; durch Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **2**, 509.

²⁾ Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **34**, 351; **35**, No. 3 und Zeitschrift f. anorganische Chemie **21**, 250; **22**, 221; von den Verfassern eingesandt.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift **37**, 762.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift **38**, 803.

die in Betracht kommenden Reagentien verwandt war. Die Probe III wurde mit Hülfe von mehrfach destillirtem Ammoniak und Salzsäure 6 mal als Purpureochlorid umkrystallisirt und das erhaltene Oxyd dann nicht durch Ammoniak sondern durch reinen Wasserstoff reducirt. Die Darstellung des Broms war dieselbe wie früher geblieben.

Zur Bestimmung des Kobalts wandten die Verfasser die Reduction des Bromids in einem Strom feuchten Wasserstoffs an, in diesem erfolgt sie bereits bei einer Temperatur von 250° , so dass eine Sublimation von Kobaltbromid fast vollständig ausgeschlossen werden kann¹⁾.

Den Wasserstoff stellten sie auf elektrolytischem Wege dar, da sich bei Vorversuchen, bei welchen aus Zink und Salzsäure entwickelter Wasserstoff durch Silbernitrat gereinigt wurde, Ammoniak bildete, welches einen Ammoniumbromidbeschlag in der Reductionsröhre verursachte. Hinsichtlich der Einzelheiten des bei der Untersuchung angewandten Apparates und Verfahrens muss ich auf das Original verweisen. Im Allgemeinen war das Verfahren folgendes.

Das in einem Platinschiffchen befindliche, durch einen auf 400° erhitzten Stickstoff- und Bromwasserstoffstrom getrocknete Kobaltbromid wurde unter allen erdenklichen Vorsichtsmaassregeln gewogen, dann durch feuchten Wasserstoff reducirt, bis aller Bromwasserstoff verschwunden war, und hierauf in trockenem Wasserstoff erkalten gelassen. Der Wasserstoff wurde durch trockene Luft verdrängt und dann das Schiffchen in einem Wägegefäss gewogen. Diese Procedur wurde bis zur Gewichtsconstanz wiederholt. Dabei zeigte sich, dass das so erhaltene Kobalt innerhalb 24 Stunden einige Zehntel Milligramm an Gewicht zunahm, im Gegensatz zu dem unter ähnlichen Verhältnissen dargestellten Nickel, dessen Gewicht constant blieb.

Das reducirte Kobalt war schwammig und hatte ein graues metallisches Aussehen. Wasserstoff war, entgegen den Angaben einiger Forscher, nicht darin occludirt, da selbst bei einem Erhitzen auf 500° in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre keine Gewichtsverminderung eintrat.

1) Die bei den einzelnen Versuchen zwischen weniger wie 0,1 und 0,3 mg schwankenden Mengen sublimirten Kobaltbromids wurden in der Weise bestimmt, dass die Sublimationsröhre mit etwas Salpetersäure ausgespült und die Lösung zur Trockne verdampft wurde. Den Rückstand lösten die Verfasser in Wasser, versetzten mit Ammoniak und titrirten mit Kaliumpermanganat.

Um ganz sicher zu gehen, bestimmten die Verfasser in $2\frac{1}{2}$ g nach obiger Methode gewonnenen Kobalts durch Verbrennung das Wasser und fanden nur $\frac{5}{10}$ mg, welche Menge bei mehrfacher Wiederholung des Verfahrens nur auf 1 mg stieg, so dass die später mitgetheilten Resultate keineswegs davon beeinflusst werden ¹⁾. Das Platinschiffchen nahm, wie Richards und Baxter durch Versuche feststellten, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom nicht mehr als 0,02 mg dieses Gases auf.

Es legirte sich zwar etwas mit dem reducirten Kobalt, doch konnte es durch Behandeln mit Königswasser davon befreit werden. Natürlich wurde dabei etwas Platin gelöst. Doch betrug der Gesamtgewichtsverlust des bei allen Versuchen benutzten Schiffchens nur etwa 0,5 g.

Das reducirte Kobalt enthielt stets noch geringe Mengen von Brom. Dieselben erwiesen sich bei eingehenden Versuchen als herrührend von ganz geringen Mengen Bromnatrium, die bei der Sublimation des Kobaltbromids in einer Porzellanröhre ²⁾ entstanden waren.

Dieses liess sich durch Auslaugen des schwammigen Kobalts mit heissem Wasser vollständig in Lösung bringen. Dabei wurde allerdings auch, wie es Richards und Cushman beim Nickel beobachtet hatten, Kobalthydroxydul gelöst, beim Eindampfen aber schied es sich als Kobaltihydroxyd bis auf äusserst minimale Spuren aus. Es konnten also die Verunreinigungen durch Eindampfen der filtrirten Wasserlösung und Wägen bestimmt werden. Von anderen Verunreinigungen konnten nur in einzelnen Fällen Spuren von Schwefelsäure beobachtet werden, Phosphorsäure und Kieselsäure dagegen nicht.

Bei dem ersten Versuche (4. Reihe) ist das Gewicht des Rückstandes (der Verunreinigungen) aus dem Gewicht des Bromsilbers berechnet, welches aus der wässrigen Lösung erhalten wurde.

Die Verfasser erhielten folgende Einzelwerthe.

¹⁾ In einer besonderen Arbeit über die Occlusion von Wasserstoff durch Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber (Amer. Chem. Journ. **22**, 351) kommt Baxter zu dem Schluss, dass die Menge des bei der Reduction der Oxyde eingeschlossenen oder, was er für richtiger hält, adsorbirten Wasserstoffs abhängig ist von der Grösse der Oberfläche des Metalls. Je zahlreicher die Berührungspunkte sind, desto mehr Wasserstoff wird auch bei der Reduction von dem Metall zurückgehalten.

²⁾ Ein Versuch, diese Fehlerquelle dadurch zu umgehen, dass man die Sublimation in einer mit Platinblech ausgekleideten Porzellanröhre vornahm, führte zu einem stark platinhaltigen Product.

Atomgewicht von Kobalt.

$$O = 16. \quad Br = 79,955.$$

Vierte Reihe (vorläufige Versuche). $CoBr_2:Co$.

No. der Analyse	Probe von $CoBr_2$	Gewicht des Kobalt- bromids im Vacuum <i>g</i>	Gewicht des Kobalts im Vacuum <i>g</i>	Gewicht des aus dem Rückstande erhaltenen $AgBr$ <i>g</i>	Gewicht des Rückstandes aus dem $AgBr$ berechnet <i>g</i>	Atomgewicht des Kobalts
1	I	5,59216	1,50873	0,00309	0,00193	59,007
2	I	4,61944	1,24807	0,00681	0,00426	58,996
3	I	3,75291	1,01713	0,01267	0,00793	58,989
4	I	3,00645	0,81409	0,00815	0,00510	59,007

Mittel: 59,000

Fünfte Reihe. $CoBr_2:Co$.

No. der Analyse	Probe von $CoBr_2$	Gewicht des Kobalt- bromids im Vacuum <i>g</i>	Gewicht des Kobalts im Vacuum <i>g</i>	Gewicht des Rückstandes <i>g</i>	Corrigirtes Gewicht des Kobalt- bromids <i>g</i>	Corrigirtes Gewicht des Kobalts <i>g</i>	Atomgewicht des Kobalts
5	I	5,32955	1,44189	0,00761 ¹⁾	5,32194	1,43428	58,996
6	I	7,51430	2,02965	0,00644	7,50786	2,02321	58,989
7	II	2,32910	0,62957	0,00280	2,32630	0,62677	58,973
8	II	7,45836	2,01378	0,00642	7,44694	2,00736	59,011

Mittel: 58,992

Sechste Reihe. $CoBr_2:Co$.

9	III	5,11197	1,38027	0,00306	5,10891	1,37721	59,016
10	III	6,41822	1,73333	0,00483	6,41339	1,72850	58,999
11	III	6,60707	1,78778	0,00902	6,59805	1,77876	59,021
12	III	3,03497	0,82249	0,00643	3,02854	0,81606	58,982

Mittel: 59,004

Mittel von Reihe V und VI . . . $Co = 58,998$

¹⁾ Aus dem Rückstand in Reihe V (Analyse 5) wurden erhalten 0,01216 *g* $AgBr$. Es entsprechen also 0,0016 *g* $AgBr$ 0,000626 *g* Rückstand. Dieser Factor wurde bei der Berechnung der Resultate der Reihe I benutzt.

Um die früher aus der Brombestimmung abgeleiteten Werthe mit den neuen vergleichen zu können, müsste man streng genommen die früheren Werthe wegen der Verunreinigungen des Kobaltbromids corrigiren. Da aber der Betrag der Verunreinigungen nicht genau bekannt ist und sich, wenn man die jetzt bei etwa gleich reinem Material gefundenen Mengen einsetzen würde, der Werth des Atomgewichts nur um $\frac{1}{6000}$ ändern würde, so sind die früheren Zahlen uncorrigirt in die folgenden Zusammenstellungen aufgenommen.

Es ergibt sich dabei zunächst unter Benutzung der Versuchsreihen II, III und V die vollständige Analyse des Kobaltbromids.

	Kobalt (Reihe V)	=	26,923 ‰
Gesamtbrom	(II) 73,050 ‰	=	Mit Kobalt ver- bundenes Brom
	(III) 73,053 „		
	Mittel 73,051 ‰		
			In der Verunrei- nigung gefun- denes Brom
			= 0,070 „
Gesamtverunreinigung = 0,103 ‰		=	Rest der Verun- reinigung (haupt- sächlich Natrium)
			= 0,033 „
<hr/>			
	Zusammen	=	100,007 ‰

Hierbei ist die Reihe VI nicht mit herangezogen, weil das bei derselben benutzte Material einen etwas anderen Reinheitsgrad hat.

Aus den sämtlichen Bestimmungen lassen sich 5 verschiedene Verhältnisse aufstellen, aus denen sich das Atomgewicht des Kobalts berechnen lässt, nämlich

2 AgBr : CoBr ₂ (Reihe II)	58,995
2 Ag : CoBr ₂ (Reihe III)	58,987
CoBr ₂ : Co (Reihe V und VI)	58,998
2 AgBr : Co (Reihe II und V)	58,994
2 Ag : Co (Reihe III und V)	58,993
<hr/>	
Mittel:	58,993

Gegen diesen Mittelwerth lässt sich einwenden, dass einzelne Versuchsreihen mehrfach herangezogen werden. Die Verfasser halten es für richtiger, jede Reihe nur einmal zu berücksichtigen. Dann ergibt sich der übrigens mit dem vorigen fast identische Mittelwerth folgendermaassen.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 37, 767.

Reihe II (uncorrigirt)		Co = 58,995
Reihe III	"	Co = 58,987
Reihe V (corrigirt)		Co = 58,992
Reihe VI	"	Co = 59,004

Schliesslicher Mittelwerth: 58,995

Die Verfasser besprechen dann die Einwände die Cl. Winkler¹⁾ gegen ihre erste Arbeit, sowie gegen die von Richards und Cushman publicirte erste Arbeit über das Atomgewicht des Nickels macht.

Die Vermuthung Winklers, dass die sublimirten Bromide Zersetzungsproducte des Porzellans oder der Glasur enthalten könnten, hat sich bei beiden Metallen durch die späteren Arbeiten als richtig erwiesen, doch sind diese Verunreinigungen bei den späteren Bestimmungen²⁾ berücksichtigt worden.

In Bezug auf die Frage, ob die Bromide von Kobalt und Nickel von der Sublimation im Bromwasserstoffstrome her noch letzteren Körper hätten enthalten können, führen die Verfasser an, dass bei eigens ausgeführten Versuchen Baryum- und Strontiumbromid beim Erhitzen und Bromkalium beim Sublimiren unter den Bedingungen, wie sie bei der Sublimation des Nickels und Kobalts eingehalten wurden, in völlig neutralem Zustande erhalten wurden und dass das Kobaltbromid in mit Methylorange versetzter Lösung durch einen minimalen Säurezusatz einen deutlichen Farbumschlag zeigte.

Auch hinsichtlich der beiden anderen Punkte, dass bei einigen vorläufigen Versuchen das Nickelbromid Spuren von Nickeloxyd enthalten hatte, und dass sie zum Sammeln kleiner Mengen von Bromsilber Goochiegel verwendet hatten, zeigen die Verfasser, dass dadurch kein irgend in Betracht kommender Einfluss ausgeübt worden sein kann.

Uebereinstimmend mit Winkler sprechen die Verfasser am Ende ihrer Abhandlung die Ansicht aus, dass von einem Vorhandensein eines unbekannten Elements im Nickel und Kobalt nur in äusserst geringen Mengen die Rede sein kann, und dass kein Zweifel darüber zulässig ist, dass das Atomgewicht des Kobalts etwa um ein halbes Procent höher ist als das des Nickels, wenn auch dadurch die bis jetzt angenommene Periodicität mit Rhodium und Palladium gestört wird.

1) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 72.

2) Vergl. diesen Bericht weiter oben, sowie diese Zeitschrift **38**, 803.

Ausser den vorstehend besprochenen haben Richards und Baxter¹⁾ noch weitere Versuche mit anderen Verbindungen des Kobalts ausgeführt, um dem Einwand zu begegnen, die nur durch Untersuchung einer einzigen Verbindung abgeleitete Zahl könnte noch durch einen Fehler unbekannter Natur beeinflusst sein.

Zunächst wandten sie sich der Analyse des Kobaltchlorürs zu.

Sie stellten dasselbe aus Purpureokobaltchlorid²⁾ her, indem sie den getrockneten Niederschlag im Luftbade auf etwa 200° C. erhitzten, jedoch unter Vermeidung des Schmelzens. Das so erhaltene Kobaltchlorür enthielt noch relativ viel Chlorammonium, welches durch Erhitzen des in einem Platinschiffchen befindlichen Kobaltchlorürs in einem Strom von Stickstoff und Salzsäure verjagt wurde. Das im Stickstoffstrom erkaltete Kobaltchlorür wurde gewogen und in gleicher Weise wie das Kobaltbromid im Wasserstoffstrom reducirt. Hierbei sublimirte kein Kobaltchlorür, dagegen noch etwas Chlorammonium, das bestimmt und vom Gewicht des Kobaltchlorürs abgezogen wurde. Ebenso enthielt das reducirte Kobalt noch etwas Chloralkalimetall, dessen Menge durch Ausziehen mit Wasser bestimmt wurde; ferner ist anzunehmen, dass es noch etwas Kieselsäure enthielt. Da hierfür keine Correctur angebracht wurde und die Correctur für Chlorammonium wohl etwas zu hoch war, so erklärt sich hieraus die nicht völlige Uebereinstimmung der nachstehenden Werthe mit den aus dem Kobaltbromid abgeleiteten, zu deren Bestätigung sie trotzdem durchaus dienen.

Gewicht des Kobalt- chlorür im Vacuum	Gewicht des Kobalts im Vacuum	Gewicht des Ver- dampfungs- rückstandes	Gewicht des Ammon- chlorids	Corr. Gewicht des Kobalt- chlorür	Corr. Gewicht des Kobalts	Atomgewicht des Kobalts
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
4,16702	1,89304	0,00061	0,00158	4,16483	1,89243	59,055
2,30588	1,04771	0,00048	0,00028	2,30512	1,04723	59,036

Mittel: 59,045

Da sich bei der Herstellung des Kobaltchlorürs die Verunreinigung durch Kieselsäure oder Platin nicht völlig ausschliessen liess, wandten

1) Zeitschrift f. anorganische Chemie **22**, 221.

2) Dargestellt, wie diese Zeitschrift **37**, 764 (erste Methode) beschrieben ist, und sechsmal durch Lösen in destillirtem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure umkrystallisirt.

sich die Verfasser noch einer weiteren Verbindung zu und wählten das Kobaltoxydul, welches sie wie frühere Autoren im Wasserstoffstrom reducirten.

Um es frei von höheren Oxyden zu erhalten, hatten andere Forscher dasselbe in einem indifferenten Gase, Stickstoff oder Kohlensäure, erhitzt. Da diese aber sehr schwer völlig frei von Sauerstoff zu erhalten sind, wählten Richards und Baxter statt dessen die Erhitzung im Vacuum.

Sie gelangten dabei aber nicht zu einem, sowohl von höheren Oxyden als auch von Metall völlig freien Material, weil schon bei Umständen, die den zur Erzielung von von höheren Oxyden freiem Material erforderlichen sehr nahe liegen, eine Dissociation des Oxyduls eintritt.

Eben so wenig konnten sie ein Kobaltioxyd von constantem Sauerstoffgehalt herstellen.

Die aus den verschiedenen sicher theils Oxyd theils Metall enthaltenden Portionen erhaltenen Werthe für das Atomgewicht des Kobalts liegen zwischen 58,93 und 59,06. Wenn sie demnach auch nicht genau sind, so bestätigen sie doch den aus dem Kobaltbromür abgeleiteten Werth **58,995** (bezogen auf Sauerstoff = 16).

Die Verfasser schliessen an die Mittheilung dieser Versuche noch eine kritische Uebersicht über die bisherigen Bestimmungen, soweit sie nicht bereits beim Nickel von Richards und Cushman besprochen sind. Hervorzuheben ist hiervon nur, dass die Verfasser einen grossen Theil der Abweichungen früherer Bestimmungen des Atomgewichts des Kobalts auf die oben näher besprochenen Umstände zurückführen, welche die Gewinnung reinen, oxyd- und metallfreien Kobaltoxyduls fast unmöglich machen.