Krystalle schmelzen bei 74° . Durch Kochen mit Salzsäure wird es zersetzt. Durch Petroläther wird es aus saurer wässriger Flüssigkeit leicht ausgeschüttelt und aus Harn, Blut etc. kann es nach Dragendorff's Methode ausgeschieden werden.

Schwefelsäure löst Agathin mit rothgelber Farbe, Zusatz einer Spur Salpetersäure macht blau und dann grün (1:20 000, kein charakteristisches Spectrum). Wasserstoffsuperoxyd (1:240 000), Natriumsuperoxyd (1:500 000), Fröhde's Reagens (1:60 000), Vanadinschwefelsäure (1:150 000), Kaliumbichromat (1:400 000) und Kaliumnitrit (1:60 000) färben alle die Mischung mit Schwefelsäure violett und überall zeigt das Spectroskop ein Band im Grün von $550\text{--}510\ \mu$. Gibt man zur Mischung mit Schwefelsäure Resorcin oder Pyrogallol, so tritt schöne Orangefärbung ein, ebenso mit Brenzcatechin und Orcin, bei welchen beiden letzteren später eine mehr rothe Färbung beobachtet wurde. In allen jenen Orange-Mischungen sieht man ein ähnliches Band wie bei den früher erwähnten violetten, nur scheint dasselbe (die Ränder sind sehr verwaschen) etwas mehr nach Blau gerückt. Gibt man Agathin zu einer Lösung von Orcin oder Phloroglucin in Salzsäure, so entsteht bei ersterem, namentlich beim Erwärmen, Rothfärbung (1:20 000, bei letzterem Orangefärbung. Thymol bewirkt in der Schwefelsäurelösung des Agathins purpurrothe Färbungen (bis 1:300 000), während Ammoniumsulfuranat (1 g Ammoniumuranat in 20 cc Schwefelsäure) Agathin zu blutrother, beim Erwärmen grün gestreifter Lösung aufnimmt.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **H. Bayerlein**.

Versuche über das Atomgewicht des Kobalts hat H. Thiele¹⁾, angeregt durch die Arbeiten von Krüss und Schmidt²⁾, sowie von Remmler³⁾, welche auf ein dem bisher reinsten Nickel und Kobalt beigemengtes Element hinzudeuten schienen, unternommen.

Zum Zwecke der Controle der Remmler'schen Resultate hat Thiele 3 kg Kobaltchlorür (Gehe) mit Kalilauge in 22 Fractionen

¹⁾ Die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts. Ing.-Diss. Basel 1895.

²⁾ Diese Zeitschrift **28**, 340 und **32**, 378.

³⁾ Dasselbst **32**, 273.

gefällt jede Fraction auf's Sorgfältigste durch langwieriges Waschen gereinigt und einzelne Fractionen nach der von Remmler befolgten Zimmermann'schen Methode¹⁾ untersucht, welche darin besteht, die beim Glühen an der Luft erhaltenen Kobaltoxyde in dem Strom eines indifferenten Gases zu glühen, sie so in Oxydul überzuführen und dann gewogene Mengen im Wasserstoffstrome zu Metall zu reduciren.

Zur Darstellung reinen Kobaltoxyduloxyds hat Thiele das fractionirt gefällte Kobalt folgenden, nur kurz wiedergegebenen, Operationen unterworfen. In concentrirter Salzsäure gelöst, verdünnt, Chlor weggekocht, mit Schwefelwasserstoff gefällt, zweimal mit salpetrigsaurem Kali gefällt, Lösung des Niederschlages in concentrirter Salzsäure, nach Zerstörung des Nitrits durch Kochen und Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniak gefällt (Trennung von Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure), zweimal mit Schwefelammonium gefällt und mit Salzsäure ausgewaschen (Entfernung von den Alkalien, Spuren von Eisen, Zink und Mangan), Schwefel durch Abrösten entfernt, das dabei erhaltene Kobaltoxyduloxyd nach dem Reduciren dreimal mit Wasser ausgekocht (um etwa vorhandene Alkalien zu entfernen), in Salpetersäure gelöst, filtrirt (Kieselsäure entfernt), eingedampft und gegläht. Gewogene Mengen des so erhaltenen Kobaltoxyduloxyds wurden durch Glühen im Kohlen säure- oder Stickstoffstrom in Oxydul verwandelt und dieses im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt. Bei diesen letzten Operationen fand Thiele, dass es sehr schwer gelingt, namentlich bei etwas grösseren Mengen, wie sie hier erforderlichlich sind, für das Kobaltoxydul Gewichtsconstanz zu erreichen und das reducirt Kobalt vor Oxydation zu schützen.

Die mit Fraction III ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

Nummer	Erhaltenes Kobalt <i>g</i>	Sauerstoff <i>g</i>	Atomgewicht des Kobalts
1	0,90068	0,24429	58,843
2	0,79159	0,21445	58,912
3	1,31558	0,35716	58,788
			Mittel: 58,848

Der Verfasser hält es nach den Beobachtungen bei seinen Untersuchungen für unmöglich, mit der Oxydulmethode bei Anwendung so kleiner Substanzmengen genauere Resultate zu erzielen. Er hält demnach die Angaben Remmler's für nicht genügend bewiesen, wandte sich

¹⁾ Diese Zeitschrift 27, 262.

aber, da inzwischen die Arbeit von Cl. Winkler¹⁾ über die Atomgewichte des Nickels und Kobalts erschien, von der Frage, ob dem Kobalt ein anderes Element beigemischt sei ab, und versuchte zu entscheiden, ob die früheren Atomgewichtswerthe oder der neue Winkler'sche Werth richtig sei.

Gegen die Richtigkeit dieses Werthes ist einerseits der Einwand erhoben worden, dass das reducirte Metall occludirten Wasserstoff enthalte. Versuche, die Thiele in dieser Hinsicht angestellt hat, sprechen gegen diese Annahme. Andererseits ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, dass das Kobaltchlorür etwas basisches Salz enthalten habe.²⁾ Diese Fehlerquelle suchte Thiele zu vermeiden, indem er das Kobaltchlorür nach dem Eindampfen seiner Lösung im trocknen Chlorwasserstoffgasstrom bei 195° C. entwässerte.

Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser auf folgende Weise hergestelltes Material. Das aus den einzelnen Fractionen erhaltene salpetrigsaure Kobaltoxydkali wurde in reinster Schwefelsäure gelöst, gekocht bis die salpetrige Säure entwichen war, aus der Lösung mit Ammon Eisen und Thonerde gefällt und die ammoniakalische Lösung bei Gegenwart von Ammonsulfat elektrolysirt. Das abgeschiedene Kobalt wurde in Salpetersäure gelöst, wieder in das Kaliumdoppelnitrit verwandelt und aus diesem in der eben beschriebenen Weise metallisches Kobalt elektrolytisch abgeschieden. Nachdem dieses Metall wieder in Salpetersäure gelöst war, wurde zur Trockne verdampft und gegläht.

Das so erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde in einem im Original ausführlich beschriebenen und abgebildeten Apparat durch Glühen im Wasserstoffstrom zu einem dichten Stück Metall reducirt. Mit diesem wurden die endgültigen Versuche ausgeführt.

In einem mit tiefen Deckel bedeckten Platintiegel wurden abgewogene Mengen Kobalt mit reiner Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der Tiegeldeckel stets mit Wasser gefüllt gehalten wurde, um ein Haftenbleiben von Kobaltlösung am Deckel zu verhindern. Nach beendiger Lösung wurde der Deckel mit Salzsäure in den Tiegel abgespült, und die Lösung in dem Tiegel zur Trockne verdampft. Hierauf wurde das Kobaltchlorür im Salzsäuregasstrom bei

1) Diese Zeitschrift **33**, 623 und ff.

2) Vergl. jedoch hierzu die Anmerkung 2) auf Seite 261.

195° C. entwässert, wobei das Salzsäuregas durch Kohlensäure verdrängt, dann unter der Luftpumpe Kohlensäure und die letzten Salzsäurespuren abgesaugt wurden, und zur Controle der Reinheit gewogen. Die hierbei erhaltenen Resultate finden sich in der Tabelle auf Seite 261 angegeben.¹⁾

Zur Ermittlung des Chlorgehaltes wurde das im Salzsäuregasstrom entwässerte Kobaltchlorür in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, und mit einem geringen Ueberschuss von salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen, das Filtrat nach dem Erkalten nochmals filtrirt, die hierbei erhaltene geringe Menge Chlorsilber ermittelt und in Rechnung gebracht.

Für das zweite Filtrat wurden die noch gelöst gebliebenen geringen Mengen Chlorsilber nach der von Kohlrausch²⁾ angegebenen Methode berechnet. Die mit Hülfe dieser Correction erhaltenen Werthe sind in der letzten Spalte der Tabelle auf Seite 261 angeführt.

Bei Versuch No. 7 wurde das Chlorsilber in der Kälte durch sehr verdünnte Silbernitratlösung gefällt, dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis es pulveriges Aussehen angenommen hatte und erst nach vollständigem Erkalten abfiltrirt. Filtrat und Waschwasser wurden, vor Staub geschützt, auf etwa 30 cc eingedampft, und die hierbei noch erhaltene Menge Chlorsilber ermittelt.

Nachstehende Zusammenstellung zeigt, dass das aus dem Gewicht des Kobaltchlorürs abgeleitete Atomgewicht etwas niedriger ist, als das aus der Chlorbestimmung berechnete, was der Verfasser auf geringe von dem entwässerten Kobaltchlorür wieder angezogene Wassermengen zurückführt.³⁾ Dass das bei 195° entwässerte Kobaltchlorür auch bei höherer Temperatur kein Wasser mehr abgebe, wurde bei Versuch 7 constatirt; das bei 195° getrocknete Salz ergab nach dem Trocknen bei 250° eine Gewichtsabnahme von nur 0,1 mg.

1) Die letzten Operationen des Eindampfens, Trocknens und Wägens wurden mit Hülfe eigens construirter im Original ausführlich beschriebener und abgebildeter Apparate ausgeführt. Wir müssen uns darauf beschränken, dies hier zu erwähnen.

2) Wiedemann's Annalen 50, 127.

3) Wir wollen nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass, falls die Entfernung von Salzsäure- und Kohlensäuregas keine vollständige war, sich darin eine Erklärung sowohl für diese Differenz, als auch dafür finden würde, dass die Werthe des Verfassers niedriger sind als die Winkler'schen.

(W. F. u. H. B.)

Nummer	Fraction	Angewandtes Kobalt <i>g</i>	Aufgenommenes Chlor <i>g</i>	Atomgewicht aus der Kobaltchlorürwägung	Erhaltenes Chlorsilber <i>g</i>	Atomgewicht aus dem Chlorsilber	
						ohne Correctur	mit Correctur
1	0 a	0,7010	0,8453	58,66	—	—	—
2 ¹⁾	b	0,3138	0,3793	(58,52)	—	—	—
3	c	0,2949	0,3562	58,57	1,4340	58,828	58,770
4	3 a	0,4691	0,5657	58,66	2,2812	58,825	58,799
5	b	0,5818	0,7026	58,58	2,8303	58,803	58,780
6	9 a	0,5763	0,6947	58,68	—	—	—
7	b	0,5096	0,6142	58,69	2,4813	58,750	58,731
		Mittelwerthe: 58,64		—	—	58,801	58,770

Sämmtliche Resultate sind auf $O = 15,96$; $Cl = 35,37$ und $Ag = 107,66$ bezogen und alle Wägungen auf's Vacuum reducirt.

Der Verfasser glaubt, dass ein der Zahl 58,75 naheliegender Werth mit grosser Wahrscheinlichkeit dem Atomgewichte des Kobalts entspricht und gibt die von ihm aus seinen Untersuchungen berechnete Atomgewichtszahl für Co zu **58,765** an, welche mit der von Winkler²⁾ nach der Jodmethode erhaltenen (59,3678) unvereinbar bleibt, dagegen mit einigen der früher gefundenen nahezu übereinstimmt.³⁾ Russel⁴⁾ fand 58,59 — Lee⁵⁾ 58,97 — Zimmermann⁶⁾ 58,74.

Thiele bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung, dass die letzten Winkler'schen Arbeiten²⁾ von ihm nicht mehr berücksichtigt werden konnten.

1) Da bei diesem Versuch beim Entwässern des Kobaltchlorürs im Salzsäurestrom eine sichtbare Verunreinigung des Tiegeldeckels stattgefunden hat, wurde der gefundene Werth bei Berechnung des Mittelwerthes vernachlässigt.

2) Diese Zeitschrift **34**, 258. Aus dieser Arbeit geht hervor, dass der Einwand, Winkler's Kobaltchlorür bei der vorletzten Arbeit habe basisches Salz enthalten, nicht stichhaltig ist.

3) Dagegen weichen auch einige ältere Bestimmungen von diesem Werthe ab. (Vergl. die Zusammenstellung in dieser Zeitschrift **11**, 248.)

4) Daselbst **2**, 470.

5) Daselbst **11**, 245.

6) Daselbst **27**, 266.