Ueber die sogenannte Kobaltsäure und ihre Verbindung mit Kali und Wasser;
von W. Mayer.

Herr Ph. Schwarzenberg hat vor kurzer Zeit eine neue Oxydationsstufe des Kobalts beschrieben *), die auf 3 Aequivalente Kobalt 5 Aequivalente Sauerstoff enthält. Mit diesem Kobaltoxyde verbinden sich nach Schwarzenberg Kali und Wasser in bestimmten Verhältnissen, so zwar, daß sich diese beiden Basen gegenseitig vertreten. Mit zunehmendem Kaligehalte findet also eine proportionale Abnahme des Wassergehaltes statt, und umgekehrt.

Schwarzenberg nennt dieser Verhältnisse halber die in Rede stehende Oxydationsstufe des Kobalts Kobaltsäure. Auf ein Aequivalent Kobaltsäure ist in den kobaltsauren Salzen ein Aequivalent Basis von der Formel RO enthalten. Aber ungeachtet der Bildungsweise von C_3O_5 , — in schmelzendem Aetzkali, — besteht niemals die ganze Menge von Basis im kobaltsauren Kali aus Kali; das Salz enthält immer *basisches Wasser*. Diefs ist ein seltsamer Umstand, und die Redaction der Annalen hat bei der Aufnahme der Schwarzenberg'schen Arbeit die Bemerkung gemacht, daß die in derselben aufgestellten Formeln, so wie überhaupt die Existenz der Kobaltsäure der Bestätigung bedürfe.

Ich hatte auf den Wunsch des Herrn v. Liebig begonnen, die Versuche Schwarzenberg's zu wiederholen, noch bevor der Abdruck seiner Abhandlung in dieser Zeitschrift stattfand; anderweitige Arbeiten hielten mich seither von der Vollendung und Veröffentlichung meiner Versuche ab.

*) Diese Annalen XCVII, 211.

Was zunächst das Verhältniß des Kobalts zum Sauerstoff betrifft, so ist dasselbe nicht sehr einfach und entbehrt bis jetzt bei den Metalloxyden jeder Analogie. Es war deshalb zu versuchen, ob das betreffende Kobaltoxyd nicht ein Gemenge zweier Oxydationsstufen sei, ob es nicht gelingen würde, diese zu trennen, oder aber, ob man nicht in die Atomgruppe Co_3O_5 noch ein oder mehrere Atome Sauerstoff einführen könne. Man war zu dieser Hoffnung um so mehr berechtigt, als nach den neuesten Arbeiten von Fremy*) unter dem Einfluß von Ammoniak aus Kobaltoxydul die Oxydationsstufe CoO_2 entstehen kann. Allerdings ist es Fremy nicht gelungen, diese Oxydationsstufe zu isoliren.

Ich werde die in dieser Richtung angestellten Versuche kurz anführen; sie ergaben negative Resultate und bestätigen im Wesentlichen die Schwarzenberg'schen Angaben über die Existenz des Kobaltoxydes Co_3O_5 .

1. Ich schmolz Kobaltoxyd mit etwa der zehnfachen Menge reinen Aetzkalis bei verschiedenen Temperaturen verschieden lang zusammen ($\frac{1}{2}$ bis 6 Stunden).

2. Ich trug in die schmelzende Masse chlorsaures Kali oder Salpeter ein.

3. Ich schmolz Kobaltoxyd mit Salpeter bei Hellrothglühhitze.

4. Ich fällte die concentrirte Lösung eines Kobaltsalzes mit sehr concentrirter Kalilauge und leitete Chlor ein.

5. Ich versuchte das Verhalten einer mit Kalkhydrat versetzten Chlorkalklösung zu salpetersaurem Kobaltoxydul.

Mittelst dieser Mischung ist es bekanntlich Krüger**) und W. Crum***) gelungen, die Verbindung eines Kupfer-

*) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, 402.

**) Pogg. Ann. LXII, 445.

***) Diese Annalen LV, 213.

sesquioxides mit Kalk zu erhalten. Nach allen diesen Methoden erhielt ich entweder Co_3O_5 oder Oxyde, die weniger Sauerstoff enthielten. Endlich behandelte ich die erstere Verbindung mit Salpetersäure in der Erwartung, man könne aus ihr auf ähnliche Weise ein höheres Oxyd erhalten, wie man aus der Mennige das Bleihyperoxyd darstellt, aber ebenfalls ohne den gewünschten Erfolg.

Folgendes sind die bemerkenswertheren Resultate dieser Versuche im Einzelnen :

1. Schmelze mit Aetzkali, nicht ganz eine halbe Stunde lang bei der Temperatur, bei welcher das Kali zu verdampfen beginnt. Die Schmelze wurde in kaltem Wasser gelöst, die Krystalle, wie bei den meisten Darstellungen, von wenig braunen Flocken abgeschlämmt, mit kaltem Wasser gewaschen bis das Ablaufende nicht mehr alkalisch reagierte, und bei 100° getrocknet *).

2. Schmelze mit Aetzkali, ein und eine halbe Stunde lang bei möglichst hoher Temperatur. Kalt gelöst, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet.

3. Schmelze mit Aetzkali, vier und eine halbe Stunde lang bei und etwas unter der Temperatur, bei welcher das Verdampfen des Kali's beginnt. Kalt gelöst, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

4. Ein Theil der Krystalle von Darstellung 3 wurde statt mit Wasser mit sehr stark verdünnter Salpetersäure in der Kälte gewaschen.

5. Schmelze mit Kali, bei der Temperatur, bei welcher das Kali zu verdampfen beginnt. Das Kobaltoxyd wurde hier, wie bei den übrigen Darstellungen, eingetragen, nachdem

*) Das Kobaltoxyd, was zu dieser und allen anderen Darstellungen verwendet wurde, war erhalten aus salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali oder aus kohlenisaurem Kobaltoxydul durch Glühen.

das Alkali ruhig floß, doch war die Temperatur im Anfang vielleicht höher wie gewöhnlich. Nach kurzer Zeit, etwa nach zehn Minuten, bildeten sich große Krystalle, deren Menge sehr schnell zunahm und die den Tiegel so erfüllten, daß man die geschmolzene Masse fast vollständig von ihnen abgießen konnte. Die Operation war in nicht zwanzig Minuten vollendet. Die Schmelze wurde in kaltem Wasser aufgeweicht, die Krystalle zweimal mit Wasser ausgekocht und bei 130° getrocknet.

6. Schmelze mit Kali, in der ersten halben Stunde bei der Verdampfungstemperatur des Kalis, noch 3½ Stunden lang bei möglichst niedriger Temperatur, so daß die Masse nur flüssig blieb. Mit Wasser ausgekocht und in der Liebig'schen Röhre bei 100° getrocknet.

Alle diese Schmelzen entwickelten beim Lösen in kaltem Wasser reichlich Sauerstoffgas, diejenigen, welche länger geschmolzen waren, am meisten.

7. Schmelze mit Kali und chlorsaurem Kali, eine halbe Stunde lang bei solcher Temperatur, daß die Masse viel überchlorsaures Kali enthielt. In kaltem Wasser aufgeweicht, abgeschlämmt, wiederholt ausgekocht, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirte, bei 100° getrocknet.

8. Gerade wie Nr. 7 behandelt, nur statt einer halben Stunde eine Stunde geschmolzen, getrocknet bei 100° in der Liebig'schen Röhre.

9. Die Krystalle von Nr. 8 wiederholt mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, bei 100° getrocknet.

10. Die Krystalle von Nr. 8 wie bei Nr. 9 behandelt, nur mit stärker verdünnter Salpetersäure.

11. Schmelze mit Kali und chlorsaurem Kali, eine Stunde lang bei so hoher Temperatur, daß fast alles überchlorsaure Salz zersetzt war. Kalt ausgewaschen; bei 130° getrocknet.

Bei allen vorstehenden Schmelzen wurde etwa $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Aetzkali's an chlorsaurem Kali zugesetzt.

12. Schmelze mit Kali und Salpeter, eine Stunde lang bei allmähig bis zur dunkelen Rothgluth gesteigerter Hitze. Kalt ausgewaschen, bei 130° getrocknet. Auch die Schmelzen 7 bis 12 entwickelten beim Lösen lebhaft Sauerstoff.

13. Schmelze mit dem doppelten Gewicht des Kobaltoxydes an Salpeter, allmähig gesteigerte Temperatur, zuletzt eine halbe Stunde lang bei Hellrothglühhitze auf dem Gasgebläse. Die Masse war zuletzt breiartig, entwickelte beim Lösen in wenig Wasser unter Abkühlung sehr lebhaft Sauerstoffgas und reagirte stark alkalisch. Bei 100° getrocknet.

14. Die Krystalle von Nr. 13 wiederholt mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, bei 100° getrocknet.

15. Salpetersaures Kobaltoxydul mit Aetzkali gefällt, Chlor eingeleitet, der Niederschlag kalt gewaschen und bei 100° getrocknet.

Zur Bestimmung von Kobalt und Kali wurden bei den ersten Analysen gewogene Mengen der Krystalle im Platintiegel geglüht, mit heißem Wasser ausgezogen, so lange diefs noch alkalisch reagirte, das Kobaltoxyd im Porcellanschiff durch Wasserstoffgas reducirt und das Metall gewogen. Das Metall enthielt immer noch etwas Alkali, welches allerdings nur den zwanzigsten Theil von dem zuerst erhaltenen betrug. Es wurde deßhalb nochmals ausgewaschen, reducirt und gewogen. Nun reagirte das befeuchtete Metall nicht mehr auf Lackmuspapier. In dem alkalischen Auszuge wurde das Kali als salpetersaures Salz durch Abdampfen mit dieser Säure bestimmt.

Diese Methode der Analyse wurde wegen der zeitraubenden Wiederholung der Operationen verlassen, und in dem bei weitem größten Theile der Analysen Kobalt und Kali als schwefelsaure Salze gewogen. Die Kobaltchlorürlösungen,

welche bei den Sauerstoffbestimmungen erhalten wurden, dampfte man, um den Ueberschufs der Säure zu verjagen, in Bechergläsern ein, nahm den Rückstand mit Wasser auf, filtrirte vom Chlorsilber ab und fällte unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak mit Schwefelammonium. Das Filtrat vom Schwefelkobalt wurde mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und geglüht, zuletzt unter Zusatz einiger Stückchen von kohlen-saurem Ammoniak. Das Schwefelkobalt wurde in Salpeter-Salzsäure gelöst, die Lösung ebenfalls mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht und vorsichtig geglüht, bis das Gewicht constant war. Man prüfte jedesmal, ob das geglühte Salz sich vollständig in Wasser löste. Diese Methode giebt gute Resultate.

Zur Wasserbestimmung wurde die Verbindung in einer kurzen Verbrennungsröhre im Schiff über dem Gasbrenner erhitzt, während ein Strom von getrockneter Luft darüber ging, und das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Der Rückstand im Schiff enthielt kein Wasser mehr.

Die Menge von Sauerstoff, welche in den untersuchten Kobaltoxyden mehr enthalten ist, als im Kobaltoxydul, wurde volumetrisch nach der Methode von Mohr bestimmt. Alle Oxyde lösten sich in concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung ziemlich leicht auf. Man leitete das Chlor in eine alkalische Lösung von arsenigsaurem Natron von bekanntem Gehalte und bestimmte die Menge von arseniger Säure, welche nicht in Arsensäure übergegangen war, durch Titriren mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. Die Lösung des arsenigsauren Natrons enthielt in 1000 CC. 4,95 Grm. AsO_3 , die Jodlösung in 1000 CC. 1,269 Grm. J. Die Richtigkeit des Gehaltes der Lösungen wurde durch die Analyse von saurem chromsaurem Kali geprüft *).

*) Mohr und Fresenius sind über die Unveränderlichkeit einer Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Alkali getheilter Mei-

Die analytischen Resultate der bei den verschiedenen Schmelzen erhaltenen Verbindungen sind folgende :

1.	1,0260	Grm.	Substanz	gaben	0,5988	Co
	1,0260	"	"	"	0,2404	KO, NO ₅
	0,3305	"	"	"	0,034404	O
	0,3054	"	"	"	0,032200	O
	1,0260	"	"	"	0,0484	HO.

nung. Während ersterer behauptet, eine solche Lösung bleibe an der atmosphärischen Luft unverändert, schreibt ihr Fresenius eine so große Oxydirbarkeit zu, daß schon nach wenig Wochen der größte Theil der arsenigen Säure in Arseniksäure übergegangen sei (diese Annalen XCIII, 384 und XCIV, 222). Beide stützen ihre Meinung durch Versuche und die Sache ist noch nicht aufgeklärt. Ich löste zu meinen Versuchen glasige arsenige Säure (die sich ohne Rückstand verflüchtigte) in so viel reinem kohlensaurem Natron, daß das Alkali in geringem Ueberschuß war, und setzte jedesmal bei der Ausführung der Analyse eine gewisse Quantität von kohlensaurem Natron zu. Diese Lösung hatte mehrere Wochen nach der Bereitung, während welcher Zeit ein Theil derselben in einer nur halb gefüllten Flasche stand, etwas ihren Titer verändert. 10 CC. erforderten unmittelbar nach der Bereitung 101 CC. Jodlösung, nach 3 Wochen nur 98,5 CC. Jodlösung. Ich bewahre die beiden Lösungen in kleinen Flaschen auf, die vollkommen angefüllt sind und prüfe sie, wenn ein längerer Zwischenraum zwischen ihrer Benutzung liegt, jedesmal entweder durch Vergleichung mit frisch bereiteter arsenigsaurer Flüssigkeit, oder durch die Analyse des sauren chromsauren Kalis. Nicht ganz gleichgültig ist es für das Eintreten der Färbung der Stärke, wie viel freies kohlensaures Natron die Lösung des arsenigsauren Natrons enthält. Versetzt man eine solche Lösung mit kohlensaurem oder doppelt-kohlensaurem Natron und eine zweite mit der doppelten Menge dieser Salze, so tritt in dem letzteren Fall die blaue Färbung der Stärke *constant* etwas später ein, eben so später beim einfach-kohlen-sauren Salz wie beim doppelt-kohlen-sauren. Aber der Unterschied ist nur sehr unbedeutend, er beträgt bei der obigen Concentration der Jodlösung auf 10 CC. arsenigsaure Lösung höchstens 0,5 CC. Jodlösung. Ich will noch bemerken, daß ich zu allen Versuchen kohlen-saures Natron anwendete, was auf einen Gehalt an reducirbaren Substanzen geprüft war.

2.	0,8457	Grm.	Substanz	gaben	1,3605	Grm.	CoO, SO ₃
	1,1590	"	"	"	1,8560	"	" "
	1,1590	"	"	"	0,0490	"	AgCl
	0,8487	"	"	"	0,1212	"	KO, SO ₃
	0,3334	"	"	"	0,026184	Grm.	O
	0,2577	"	"	"	0,020348	"	O
	1,1590	"	"	"	0,0330	Grm.	HO.
3.	0,7894	"	"	"	1,2426	"	CoO, SO ₃
	1,5060	"	"	"	2,3716	"	" "
	1,5060	"	"	"	0,0150	"	AgCl
	1,5060	"	"	"	0,3588	"	KO, SO ₃
	0,4250	"	"	"	0,038037	Grm.	O
	0,2980	"	"	"	0,026433	"	O
	0,3644	"	"	"	0,031696	"	O
	0,9100	"	"	"	0,0200	Grm.	HO.
4.	1,0380	"	"	"	1,8424	"	CoO, SO ₃
	1,6010	"	"	"	2,8221	"	" "
	1,6010	"	"	"	0,0592	"	KO, SO ₃
	1,0380	"	"	"	0,0390	"	" "
	0,4169	"	"	"	0,032376	Grm.	O
	0,3242	"	"	"	0,025056	"	O
	1,6010	"	"	"	0,0642	Grm.	HO.
5.	0,9019	"	"	"	1,6084	"	CoO, SO ₃
	0,9019	"	"	"	0,1332	"	KO, SO ₃
	0,3066	"	"	"	0,019168	Grm.	O
	0,2887	"	"	"	0,018765	"	O.
6.	0,9058	"	"	"	1,3830	Grm.	CoO, SO ₃
	0,4148	"	"	"	0,6314	"	" "
	1,3206	"	"	"	0,2520	"	KO, SO ₃
	0,7432	"	"	"	0,1455	"	KO, SO ₃
	0,4148	"	"	"	0,039762	Grm.	O
	1,2540	"	"	"	0,0765	Grm.	HO.

7.	1,5202	Grm. Substanz	gaben	2,2860	Grm. CoO, SO ₃
	1,3776	"	"	0,2346	" KO, SO ₃
	0,3397	"	"	0,034028	" O
	0,3491	"	"	0,031323	" O
	1,1140	"	"	0,0736	" HO.
8.	1,3072	"	"	2,0398	" CoO, SO ₃
	0,7138	"	"	1,1305	" " "
	0,8800	"	"	1,3888	" " "
	0,8800	"	"	0,1260	" KO, SO ₃
	1,3072	"	"	0,1867	" " "
	1,3072	"	"	0,0170	" AgCl
	0,3312	"	"	0,032088	" O
	0,9020	"	"	0,0530	" HO.
9.	0,9421	"	"	1,5398	" CoO, SO ₃
	0,9421	"	"	0,0810	" KO, SO ₃
	0,4985	"	"	0,048432	" O
	0,2822	"	"	0,027064	" O
	0,1390	"	"	0,0080	" HO.
10.	1,2140	"	"	1,9315	" CoO, SO ₃
	1,2140	"	"	0,1135	" KO, SO ₃
	1,2140	"	"	0,0160	" AgCl
	0,3792	"	"	0,035848	" O
	0,8348	"	"	0,078600	" O
11.	0,9590	"	"	0,6265	" Co
	0,9590	"	"	0,1600	" KO, NO ₅
	0,4879	"	"	0,042256	" O
	0,5020	"	"	0,043482	" O.
12.	0,9460	"	"	1,5350	" CoO, SO ₃
	0,9460	"	"	0,1430	" KO, SO ₃
	0,3004	"	"	0,030352	" O
	0,6456	"	"	0,0186	" HO.
13.	0,7597	"	"	1,2800	" CoO, SO ₃
	0,7597	"	"	0,0906	" KO, SO ₃

	0,8845	Grm. Substanz gaben	0,0160	Grm. AgCl	
	0,4343	"	"	0,037952	" O
	0,3362	"	"	0,029224	" O.
14.	0,7205	"	"	1,2824	" CoO, SO ₃
	0,7205	"	"	0,0396	" KO, SO ₃
	0,2427	"	"	0,019720	" O
	1,3260	"	"	0,0244	" AgCl.
15.	0,6816	"	"	1,0980	" CoO, SO ₃
	0,6816	"	"	0,0415	" KO, SO ₃
	0,3663	"	"	0,030968	" O
	0,3153	"	"	0,025576	" O
	1,0050	"	"	0,0990	" HO.

Procentische Zusammensetzung.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Co	58,36	61,00	59,94	67,33	67,89	58,04
O	15,82	16,53	16,24	18,26	18,40	15,74
O	10,48	7,87	8,84	7,75	6,35	9,58
KO	10,92	7,73	12,13	2,02	6,77	10,50
HO	4,71	2,85	2,19	4,01	—	6,10
Ag	—	3,19	0,75	0,80	—	—
O	—	0,24	0,05	0,06	—	—
	100,29	99,41	100,14	100,23	99,41	99,96
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Co	57,24	60,32	62,22	60,56	65,33	61,76
O	15,32	16,36	16,87	16,43	17,71	16,75
O	10,06	9,69	9,66	9,43	8,66	10,10
KO	9,22	7,74	4,65	5,06	7,78	8,18
HO	6,60	5,87	5,75	—*)	—	2,82
Ag	—	0,98	1,02	1,07	—	—
O	—	0,07	0,07	0,08	—	—
	98,44	101,03	100,24	92,63	99,48	99,61

*) Das Wasser wurde aus Mangel an Substanz nicht bestimmt.

	13.	14.	15.
Co	64,14	68,99	61,30
O	17,39	18,52	16,59
O	8,71	8,00	8,29
KO	6,46	2,97	3,30
HO	—	—	9,85
Ag	1,36	1,37	—
O	0,10	0,10	—
	98,16	99,95	99,33.

Ph. Schwarzenberg und L. v. Pebal*) fanden die procentische Zusammensetzung des in Rede stehenden Kobaltoxydes, bereitet durch Schmelzen mit Aetzkali, wie folgt :

	Schwarzenberg				Pebal		
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.
	130°	100°	100°	100°	100°	100°	100°
Co	57,23	57,48	55,55	56,39	56,47	57,85	58,27
O	15,52	15,59	15,06	15,29	15,32	15,68	15,79
O	10,90	10,46	10,56	10,87	10,52	10,69	9,66 **)
KO	12,71	10,62	13,96	11,55	14,71	—	11,19
HO	3,46	5,80	4,34	6,11	—	—	2,52
Ag	—***)	—	—	—	2,34	—	1,71
O	—	—	—	—	0,17	—	0,12
	99,82	99,95	99,47	99,87	99,53		99,26.

Nach allen diesen Versuchen kann die Existenz einer Oxydationsstufe Co_3O_5 nicht mehr bezweifelt werden. Dieselbe

*) Herr Prof. v. Pebal hat sich sogleich nach dem Erscheinen der Schwarzenberg'schen Arbeit in den Annalen im Frühjahr dieses Jahres im Laboratorium zu Heidelberg mit der Wiederholung der Versuche beschäftigt und seine Resultate in den Sitzungsberichten der Academie der Wissenschaften zu Wien, math.-naturw. Klasse XXI, 169 (auch in diesen Annalen C, 257) veröffentlicht. Er theilte mir zu Ostern bereits mündlich mit, dafs er das Verhältnifs des Kobalts zum Sauerstoff wie 3 : 5 gefunden habe.

**) Wegen undichten Verschlusses des Apparates etwas zu niedrig.

***) Das gefundene Silber ist in Abzug gebracht.

bildet sich beim Schmelzen mit Aetzkalkalien an der Luft, mit Aetzkalkalien und chlorsaurem Kali oder Salpeter. Steigt bei diesen Operationen die Temperatur über einen gewissen Punkt oder wird die Schmelzung sehr lange fortgesetzt, so erhält man Co_2O_3 (Nr. 2 u. 11) oder Mischungen desselben mit Co_3O_5 (Nr. 3, 6, 8 u. 12). Einmal wurde auch die Oxydationsstufe Co_3O_4 (Nr. 5) erhalten. Beim Schmelzen mit Salpeter allein in hoher Temperatur bildet sich Co_2O_3 , eben so beim Einleiten von Cl in frisch gefälltes Kobaltoxydulhydrat bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge. Wenn die Temperatur bei der Schmelzung zu hoch steigt, so scheint Co_3O_5 zurückgeführt zu werden in Co_2O_3 . — Das gebildete Kobaltoxyd, Co_3O_5 , ist zu keiner Zeit in dem schmelzenden Aetzkali aufgelöst, wie Schwarzenberg glaubt, und seine Ausscheidung findet nicht in dem Masse statt, wie sich Kaliumhyperoxyd bildet. Wenn man Kobaltoxyduloxyd oder kohlen-saures Kobaltoxydul mit Aetzkali schmilzt, was nicht mehr als ein Aequivalent Wasser enthält, so erscheint die geschmolzene Masse von Anfang an niemals klar und durchsichtig. Es ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis sich die neue Oxydationsstufe des Kobalts gebildet hat und eine weitere, bis sie sich in wahrnehmbaren Krystallen ausscheidet. Die Ausscheidung einzelner Krystallblättchen beginnt wenig Augenblicke nachdem man das Kobaltoxyd in schmelzendes Aetzkali eingetragen hat. Sie erscheinen flimmernd an der Oberfläche der geschmolzenen Masse, die in stetiger, ruhiger Bewegung ist. Ihre Menge nimmt rasch zu und die großen setzen sich auf dem Boden des Tiegels ab. Während des Erhaltens findet keine Bildung und Ausscheidung von Krystallen statt. Unterbricht man zur Zeit, wo die ersten Krystallblättchen erscheinen, die Schmelzung, so löst sich die Masse mit höchst geringer Sauerstoffentwicklung auf; der größte Theil des Kaliums ist noch als Kali vorhanden und die Bil-

dung der kleinen Menge von Kaliumhyperoxyd kann unmöglich der Grund von der Ausscheidung der Krystalle sein.

Die Form, so wie die übrigen Eigenschaften der Krystalle fand ich ganz so, wie sie Schwarzenberg angegeben hat.

Durch lange fortgesetztes Waschen, rascher durch Auskochen mit Wasser, kann man der sogenannten Kobaltsäure den größeren Theil des Kali's entziehen, vollständig aber ist es nicht möglich. Das Verhältniß des Kobalts zum Sauerstoff wird durch Kochen mit Wasser nicht geändert.

Wenn man wohl ausgebildete Krystalle eine Zeit lang mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, so tritt ein Punkt ein, wo das Waschwasser kein Alkali mehr enthält und wo die feuchten Krystalle, auf Curcumapapier gelegt, dieses nicht mehr bräunen. Läßt man aber die Krystalle über Nacht mit etwas Wasser in Berührung, so enthält dasselbe am folgenden Morgen Alkali und Curcumapapier wird nun gebräunt. Wenn man die kalt ausgewaschenen Krystalle mit Wasser kocht, so tritt ebenfalls wieder alkalische Reaction ein. Diese wird, je öfter man das Wasser erneuert, immer schwächer und schwächer, aber um sie ganz verschwinden zu machen muß man sehr oft frisches Wasser aufgießen.

Durch verdünnte Säure wird das Kali ebenfalls entzogen; aber es wirkt dieselbe auch auf die sogenannte Kobaltsäure. Wenn man diese längere Zeit mit Salpetersäure von verschiedener Concentration, zum Theil sehr stark verdünnt, auswascht, digerirt oder kocht, so geht Kobaltoxydulsalz in Lösung und man beobachtet Sauerstoffgasentwicklung. Co_3O_5 und Co_2O_5 scheinen sich dabei nicht direct in CoO zu verwandeln, sondern zuerst in die Oxydationsstufe Co_3O_4 , denn der Theil der beiden obigen Oxyde, welcher sich nicht gelöst hat, enthält weniger Sauerstoff als die ursprüngliche Verbindung. Selbst wenn man wiederholt und so oft mit

Salpetersäure gekocht hat, daß der größte Theil des Kobaltoxydes sich gelöst hat, so enthält der Rückstand noch immer Alkali. Diefes ist ein Beweis, mit welch' außerordentlicher Affinität die letzten Procente des Alkali's zurückgehalten werden. Und doch wird es auf der andern Seite kaum möglich sein, eine Verbindung von Co_3O_5 mit Alkalien in nicht wechselnden Mengenverhältnissen herzustellen, weil dieselbe durch Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleidet.

Freymy*) hat gefunden, daß das durch überschüssiges fixes Alkali gefällte rosenfarbige Kobaltoxydulhydrat stets eine beträchtliche Menge von dem zur Fällung benutzten Alkali enthält, und Fresenius**), die Angabe Freymy's bestätigend, daß selbst dem Kobaltmetall, welches aus einem solchen Niederschlage durch Wasserstoffgas reducirt wurde, außerordentlich schwierig das Alkali entzogen werden kann. Der geglühten Verbindung, welche der Formel Co_3O_4 entspricht, kann, wie ich bereits früher hervorgehoben, das Alkali nicht vollständig entzogen werden.

Jeder Chemiker weiß, daß es beinahe unmöglich ist, Eisenoxyd, welches durch einen Ueberschuß von fixem Alkali gefällt worden ist, vollkommen von dem Fällungsmittel durch Waschen zu befreien.

Eisenoxyd treibt, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, Kohlensäure aus; es geht eine Verbindung mit dem Natron ein, die aber beim Lösen der Schmelze in Wasser wieder zersetzt wird. Bleihyperoxyd bildet mit Kali eine krystallinische Verbindung, die von Kalilauge nicht verändert wird, der aber Wasser das Alkali entzieht.

Die Verbindungen der Mangansäure und Eisensäure mit Alkalien sind in Wasser löslich.

*) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1852, 402.

**) Quantitative Analyse, 3. Aufl., 162.

Wenn man diese und ähnliche Verhältnisse ins Auge faßt, so glaube ich nicht, daß man die Schwarzenberg'sche Verbindung kobaltsaures Kali nennen darf. Es scheint mir richtiger zu sein, sie als ein Hyperoxyd zu betrachten, dem die Eigenschaft zukommt, sich mit Basen zu verbinden, welche Verbindungen aber, wie man viele Fälle kennt, durch Wasser eine fortschreitende Zersetzung erleiden. In Betreff des Wassergehaltes finden zwischen den Resultaten von Pebal einerseits und denen von Schwarzenberg und mir andererseits Verschiedenheiten statt. Während Pebal in einer bei 100° getrockneten Verbindung, welche 14,7 pC. KO enthielt, gar kein Wasser fand, ergab ihm die Analyse desselben Körpers von anderer Darstellung 11,2 pC. KO und 2,5 pC. Wasser. Schwarzenberg und ich dagegen fanden in der bei 100° getrockneten Substanz von 4,3 bis 6,6 pC. Wasser. Dieser Wassergehalt ist nicht zufällig, veranlaßt durch unvollständiges Austrocknen; er gehört offenbar zur Constitution der Verbindung. Vergleicht man die Schwarzenberg'schen Analysen 2, 3 und 4 und die meinigen 1, 6 und 7, alle angestellt mit bei 100° getrockneter Substanz, so wird man wahrnehmen, daß sie nicht viel von der Formel $3\text{Co}_3\text{O}_5, \text{KO}, 3\text{HO}$ abweichen, welche verlangt:

Co	57,75
O	15,67
O	10,44
KO	10,27
HO	5,87.

Es scheint, wie Schwarzenberg bereits hervorgehoben, mit zunehmendem Kaligehalt eine Abnahme des Wassergehaltes und umgekehrt stattzufinden. Wenn unsere Resultate in dieser Beziehung von denen Pebal's abweichen, so ist der Grund theilweise wohl die leichte Zerlegbarkeit der Kaliverbindung durch Wasser und theilweise die Entstehung verschiedener Verbindungen je nach modificirten Umständen bei der Bildung.