

K. Dieterich¹⁾ hat von fünf Sorten Gutti die Verseifungszahlen auf kaltem Wege²⁾ bestimmt, die dabei erhaltenen Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle.

	Harzzahl	Verseifungszahl
Gutti naturale . .	109,20—110,60	127,40—131,60
Gutti pulvis . . .	110,60—112,00	124,60—133,00
Gutti naturale . .	105,00—107,80	121,80—124,60
desgleichen	110,60	128,80
Gutti electum . .	114,80—116,20	137,20—138,60

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Kobalts. Analog der Atomgewichtsbestimmung des Nickels³⁾ hat Theodore William Richards in Gemeinschaft mit Gregory Paul Baxter⁴⁾ eine Neubestimmung des Atomgewichts des Kobalts ausgeführt.

Das zu den Untersuchungen dienende Kobaltbromid wurde durch Ueberleiten von Bromdampf über erhitztes schwammförmiges Kobaltmetall dargestellt, und das gebildete Bromid in dem gleichen Apparat, welcher zur Sublimation des Nickelbromids diente, in einem Gasgemisch von Bromdampf, Bromwasserstoffsäure und Stickstoff sublimirt.

Der Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit war hierbei nicht so absolut nothwendig, da die hellgrünen, wasserfreien Kobaltbromidkrystalle viel schwerer zersetzt werden als das Nickelbromid, obwohl das Kobaltsalz viel hygroskopischer und in Wasser leichter löslich ist als das Nickelsalz. Das zur Aufnahme des sublimirten Kobaltbromids dienende Porzellanrohr hatte sich nach den anfänglichen Sublimationen

1) Helfenberger Annalen 1896, S. 72.

2) Vergl. diese Zeitschrift 37, 461.

3) Vergl. diese Zeitschrift 37, 726.

4) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 33, 115; von den Verfassern eingesandt.

mit einer glänzenden Kobaltglasur überzogen, wodurch das Sublimat vor der Verunreinigung durch Zersetzungsproducte des Porzellans geschützt wurde, ausserdem wurde für die Bestimmungen stets nur der innere Theil des Sublimats verwandt. Mit Ausnahme des für den ersten Versuch angewandten Kobaltbromides löste sich das Präparat stets vollkommen klar in kaltem Wasser.

Das specifische Gewicht des Kobaltbromids wurde, bei 25° C. in Petroleum bestimmt, zu 4,909 gefunden.

Reindarstellung des Kobaltbromids.

Zwei Proben des zur Darstellung von Kobaltbromid dienenden Metalles wurden auf ganz von einander verschiedenen Wegen gereinigt, eine dritte Probe wurde durch Combination dieser beiden Reinigungsverfahren erhalten.

1. Ungefähr 300 g käufliches Kobaltchlorid wurden in 1 l Wasser gelöst, aus der Lösung wurde, ohne vorheriges Ansäuern, ein Theil des Kobalts durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag wurde nach längerem Stehen abfiltrirt und, da er sich als kupferhaltig erwies, aus dem Filtrat nochmals ein Theil des Kobalts mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Filtrat dieses Niederschlages, welcher vollkommen frei von Kupfer war, wurde mit viel Salzsäure und hierauf mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und nun das Kobalt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollkommen gefällt. Der Niederschlag wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und hierauf mit kalter verdünnter Salzsäure digerirt. Nach dem Auswaschen durch Decantation mit Wasser wurde das Schwefelkobalt in Königswasser gelöst, die Lösung wurde verdünnt, filtrirt und durch Eindampfen vom Säureüberschuss befreit. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit viel Wasser wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge in geringem Ueberschuss versetzt, stark essigsauer gemacht und nun das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali gefällt. Da die durch dieses Verfahren beabsichtigte Trennung des Kobalts vom Nickel bekanntlich nur bei Abwesenheit von Kalk vollkommen gelingt, wurden alle zur Trennung verwandten Reagentien besonders auf Kalk geprüft.

Das Kaliumkobaltnitrit wurde nach mehrmaligem Decantiren wieder in Salzsäure gelöst und die Fällung mit Kaliumnitrit wiederholt. Der erhaltene Niederschlag wurde hierauf wieder in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Kobalt abermals durch Schwefelwasserstoff als

Sulfid gefällt. Aus diesem wurde durch Auflösen in Salpetersäure und wiederholtes Eindampfen der Lösung chlorfreies Kobaltnitrat dargestellt und das Nitrat zur Entfernung von Alkalien in ammoniakalischer Lösung der Elektrolyse unterworfen.

Da die elektrolytische Abscheidung des Kobalts aus der Nitratlösung aber nicht den erwarteten Erfolg hatte, wurde die Elektrolyse in der ammoniakalischen Lösung des Sulfats vorgenommen, aus welcher das Metall in Form eines ziemlich glänzenden Ueberzuges in einer Platinschale durch einen über 1 Amp. starken Strom abgeschieden wurde.

Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Kobalt in Salpetersäure gelöst, der Säureüberschuss wurde durch Abdampfen entfernt und Ammoniak in geringem Ueberschuss zugefügt. Der erhaltene grüne Niederschlag wurde, nach mehrmaliger Decantation mit Wasser, filtrirt, getrocknet, vom Filter getrennt und durch Erhitzen über einer Spirituslampe in schwarzes Kobaltoxyd verwandelt. Dieses wurde, wie beim Nickel angegeben, durch Glühen im Ammoniakgasstrom zu schwammförmigem Metall reducirt und wie beschrieben in das Bromid übergeführt.

Das so erhaltene Präparat lieferte das Material für die in den Tabellen mit I bezeichneten Bestimmungen.

2. Die zweite Methode der Darstellung von reinem Kobaltbromid gründete sich auf die Fällung des Kobalts als Purpureokobaltchlorid. Durch die Mischung einer Lösung von Kobaltchlorid, Chlorammonium und Ammoniak wurde längere Zeit ein Luftstrom geleitet, wodurch eine bedeutende Menge von Purpureokobaltchlorid ausgeschieden wurde. Durch Ansäuern der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit mit Salzsäure und Abkühlen wurde eine weitere Menge der Aminverbindung gewonnen.

Eine bessere Ausbeute lieferte folgendes Verfahren. In die stark ammoniakalische Kobaltchloridlösung wurde langsam Brom eintropfen gelassen, wobei sich ein schwerer Niederschlag abschied; die davon getrennte Lösung lieferte nach dem Ansäuern und Abkühlen den grössten Theil des in ihr enthaltenen Kobalts.

Mehrere Partien des nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Präparates wurden gemischt und in heissem Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde filtrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure abgekühlt, wobei sich fast alles Kobaltsalz wieder abschied. Der Nieder-

schlag wurde nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nochmals umkrystallisirt, dann auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde er vom Filter getrennt, mit Schwefelsäure auf einem Sandbad erhitzt, bis kein Chlor und keine Salzsäure mehr entwich, und so in Kobaltammoniumsulfat verwandelt.

Aus der chlorfreien Lösung dieses Salzes wurde das Kobalt wie oben durch Elektrolyse abgeschieden und dieses wie beschrieben in Kobaltbromid übergeführt, mit welchem die in den Tabellen mit II bezeichneten Bestimmungen vorgenommen wurden.

3. Bei der dritten Reinigungsmethode wurde das nach 1. rein dargestellte Kobaltnitrat als Aminverbindung abgeschieden und diese 6 mal durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure umkrystallisirt. Die zuletzt erhaltene Ausscheidung wurde wie in 2. behandelt und von dem schliesslich erhaltenen Kobaltbromid ein Theil nochmals umsublimirt. Die mit dem nicht umsublimirten Bromid ausgeführte Bestimmung ist in den Tabellen mit III, die mit dem umsublimirten ausgeführte mit IV bezeichnet.

Auf die von den Verfassern ausgeführten Reinigungen der Reagentien kann hier nur verwiesen werden.

Methode der Analyse des Kobaltbromids.

Um das sehr hygroskopische Kobaltbromid im vollkommen wasserfreien Zustande zur Wägung zu bringen, wurde das gleiche Verfahren eingeschlagen, welches zum Trocknen des Nickelbromids angewandt wurde. Das Kobaltbromid wurde in einer Atmosphäre von Brom, Bromwasserstoff und Stickstoff erhitzt, im trocknen Stickstoffstrom erkalten gelassen und in trockner Luft automatisch in ein Wäagegläschen übergeführt. Der hierzu dienende Apparat ist im Original abgebildet und ausführlich beschrieben.

Bei den in der Tabelle I aufgeführten vorläufigen Bestimmungen wurde die aus einer abgewogenen Portion Kobaltbromid erhaltene Menge Bromsilber gewogen und das Atomgewicht des Kobalts aus dem Verhältniss $2 \text{ Ag Br} : \text{Co Br}_2$ ermittelt.

Alle Wägungen sind auf das Vacuum reducirt, das Atomgewicht des Sauerstoffs wurde zu 16, das des Silbers zu 107,93 angenommen.

Tabelle I.

Nr.	Probe des Kobalt- bromids	Gewicht des angewandten Kobaltbromids <i>g</i>	Gewicht des erhaltenen Bromsilbers <i>g</i>	Atomgewicht des Kobalts
1	I	2,25295	3,86818	58,950
2	I	2,88763	4,95732	58,975
3	I	1,88806	3,24056	59,026
				Mittel: 58,984

Aus dem bei den Vorversuchen erhaltenen Atomgewicht des Kobalts wurde die zur Fällung des Broms in einer abgewogenen Menge Kobaltbromid nöthige Menge Silber berechnet und bei den folgenden Bestimmungen für jeden Fall abgewogen und in Salpetersäure gelöst. Die verdünnte Silberlösung wurde mit der verdünnten Kobaltbromidlösung in einem mit Glasverschluss versehenen Erlenmeyer'schen Kolben vermischt und stark geschüttelt. Nach längerem Stehen wurde bei den Bestimmungen Nr. 4, 6 und 7 der Endpunkt der vollständigen Fällung durch Hin- und Zurücktitriren mit $\frac{1}{100}$ normal-Silberlösung und $\frac{1}{100}$ normal-Bromwasserstofflösung, bei den Bestimmungen Nr. 8, 9, 11, 12 und 13 mit Hülfe des Nephelometers¹⁾ ermittelt.

Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt, die in Tabelle II aus dem Verhältniss $2 \text{ Ag Br} : \text{Co Br}_2$ abgeleiteten Bestimmungen sind in analoger Weise wie bei der Bestimmung des Atomgewichts des Nickels ausgeführt worden, indem das aus den austitrierten Flüssigkeiten erhaltene Bromsilber abfiltrirt und gewogen wurde.

Selbstverständlich wurde hier, wie auch beim Nickel, die Menge Bromsilber, welche der beim Austitriren zugesetzten Bromwasserstoffsäure entsprach, in Abzug gebracht. Die beim Auswaschen des Bromsilbers, in einem Gooch'schen Tiegel über Asbest, von dem Waschwasser mitgerissenen Asbestfasern wurden besonders bestimmt.

¹⁾ Proceedings of the Americ. Acad. of Arts and Sciences **30**, 385; diese Zeitschrift **34**, 496 (1895).

Tabelle II.
2 Ag Br : Co Br₂.

Nr.	Probe des Kobalt- bromids	Gewicht des angewandten Kobaltbromids <i>g</i>	Gewicht des erhaltenen Bromsilbers <i>g</i>	Atomgewicht des Kobalts
4	I	1,33564	2,29296	58,975
6	I	2,58129	4,43095	58,998
7	I	2,84382	4,88135	59,009
8	I	1,83722	3,15368	59,000
9	I	2,68584	4,61046	58,996
10	II	3,18990	5,47607	58,982
11	II	2,88914	4,95943	58,997
12	III	2,32840	3,99706	58,987
13	IV	1,91703	3,29053	59,010
				Mittel: 58,995

Tabelle III.
2 Ag : Co Br₂.

Nr.	Probe des Kobalt- bromids	Gewicht des angewandten Kobaltbromids <i>g</i>	Gewicht des erhaltenen Bromsilbers <i>g</i>	Atomgewicht des Kobalts
4	I	1,33564	1,31702	59,002
6	I	2,58129	2,54585	58,955
7	I	2,84382	2,80449	58,977
8	I	1,83722	1,81170	58,991
9	I	2,68584	2,64879	58,969
11	II	2,88914	2,84891	58,998
12	III	2,32840	2,29593	59,003
13	IV	1,91703	1,89033	58,999
				Mittel: 58,987

Mittel aus Tabelle II und III: 58,991.

Den Verfassern lieferte auch hier der Vergleich der Summe des zu den Versuchen angewandten Silbers mit dem erhaltenen Bromsilber einen Beweis der Genauigkeit der Resultate. Die angewandten 18,16302 *g* Silber ergaben 31,61642 *g* Bromsilber. Von Stas wurde der Gehalt des Bromsilbers an Silber zu 57,445% gefunden, aus den obigen Zahlen berechnet sich ein solcher von 57,446%.

Von noch grösserer Wichtigkeit ist den Verfassern die Identität der Resultate, welche mit den auf verschiedene Weise hergestellten Präparaten erhalten wurde.

Als Mittelwerth aus den vier verschiedenen Proben ergibt sich bei

Probe I 58,987

Probe II 58,992

Probe III 58,995

Probe IV 59,004.

Als Resultat der vorliegenden Arbeit, welche das erste Glied einer Reihe von noch auszuführenden Versuchen über den gleichen Gegenstand darstellt, ergibt sich für das Atomgewicht des Kobalts die Zahl **58,99** wenn Sauerstoff = 16 und **58,55** wenn Sauerstoff = 15,88 gesetzt wird.

Die Verfasser schliessen aus ihren Untersuchungen über Kobalt und Nickel, dass wenn das von G. Krüss und F. W. Schmidt seinerzeit vermuthete neue Element »Gnomium« wirklich existire, sein Atomgewicht nicht viel von dem des Kobalts und des Nickels verschieden sein könne.

B e r i c h t i g u n g e n .

Im Jahrgang **35** dieser Zeitschrift Seite 338, Anmerkung 3 lies: „Diese Zeitschrift **32**, 529“ statt „diese Zeitschrift **33**, 529“.

Im Jahrgang **36** dieser Zeitschrift Seite 446 und 447 lies: „Nachtrag zu Seite 440 bis 447“ statt „Nachtrag zu Seite 028 bis 035“.

Im Jahrgang **37** dieser Zeitschrift Seite 22, Zeile 2 und 3 von oben lies: „sowie auch anderer Fehling'sche Lösung reducirender Körper“ statt „sowie auch anderer durch Fehling'sche Lösung reducirbarer Körper“.
