

# Eine Atomgewichtsbestimmung des Kobalts.

Von

WALTHER HEMPEL und HERMANN THIELE.

Mit 3 Figuren im Text und 4 Tafeln.

(Diese Arbeit wurde als Inauguraldissertation an der Universität Basel benutzt und am 1. Dezember 1894 beendet.)

Die eigentümliche Stellung des Nickels und Kobalts in der periodischen Reihe hat seit langer Zeit Anlaß zu ausführlichen Diskussionen über die Atomgewichte der beiden Körper gegeben. KRÜSS hat sogar den elementaren Charakter derselben in Frage gestellt. Diese Ansicht ist durch die Arbeit von KRÜSS und Schmitt<sup>1</sup> für das Nickel und durch die von REMMLER<sup>2</sup> für das Kobalt gestützt worden.

Letztere Arbeit bildete den Ausgangspunkt für die vorliegende.

REMMLER hatte mit Brom versetztes Kobaltchlorür durch Kalilauge gefällt und das erhaltene Kobaltihydroxyd partiell durch Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration gelöst. Aus den erhaltenen 25 Auszügen hat er reines Kobalt dargestellt und dieses einzeln zu den Atomgewichtsbestimmungen benutzt. Die einzelnen Fraktionen ergaben verschiedene Atomgewichte.

Merkwürdigerweise fällt oder steigt das Atomgewicht nicht stetig, sondern schwankt herauf und herunter.

Diese Thatsache ist von ihm in der Weise interpretiert worden, daß verschiedene Mengen eines unbekannten Elementes in den einzelnen Fraktionen enthalten seien. Es hat dadurch die von KRÜSS ausgesprochene Behauptung der Existenz eines dritten, noch unbekannten Elements eine starke Stütze erhalten. Bestätigt sich REMMLERS Beobachtung, so ist ohne weiteres klar, daß alle frühern Atomgewichtsbestimmungen des Nickels und des Kobalts fehlerhaft sein müssen.

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 2, 234.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 2, 221.

Die von REMMLER benutzte Methode der Fraktionierung hatte einerseits das Mifsliche, dafs nur geringe Mengen Kobalt bei den einzelnen Auszügen mit Ammoniak enthalten wurden, und dafs ferner diese geringen Mengen durch die angewandte grofse Menge des Extraktionsmittels (10 l Ammoniaklösung gegenüber 1—2 g erhaltenen Co) voraussichtlich stark verunreinigt waren.

Wir haben es darum für die theoretische Chemie für bedeutsam gehalten, zu untersuchen, ob die REMMLER'schen Beobachtungen durch neue Versuche bestätigt werden können.

Aus den oben angeführten Gründen wurde in anderer, weiter unten angeführten Weise fraktioniert. Auch die Methode der Reinigung wurde etwas abgeändert.

### Darstellung der Fractionen.

In einem Schwefelsäureballon wurden 3 Kilo Cobaltum chloratum (Gehe) in destilliertem Wasser gelöst und die mechanischen Unreinigkeiten durch Filtrieren entfernt. Alsdann wurde das Kobalt mit einer Lösung von Kal. hydr. pur. des Handels gefällt. Die Fällung geschah in Fractionen. Die Lösung von Kalihydrat war so berechnet, dafs in 30 Fractionen alles gefällt sein mufste. Die Fällung wurde so ausgeführt, dafs man in die durch einen heftigen Luftstrom in lebhafter Bewegung gehaltene Kobaltlösung die Kalilösung tropfenweis einfliefsen liefs, so dafs eine Fällung 2—3 Stunden dauerte. Es war dadurch die Gewifsheit gegeben, dafs nicht durch ungenügende Mischung der Flüssigkeitsmassen eine ungenügende Fraktionierung stattfand. Alsdann wurde der Inhalt des Schwefelsäureballons durch eine Filterpresse gegeben, die so konstruiert war, dafs die Kobaltlösung nur mit Papier, Porzellan und Gummi in Berührung kam. Der Niederschlag wurde noch mit einem Liter destillierten Wassers ausgewaschen und dieses Waschwasser zum Filtrat gegeben. Dann wurden noch ca. 20 l destilliertes Wasser nachgeschickt. Der Niederschlag wurde darauf in hohe Cylinder gethan, diese mit destilliertem Wasser aufgefüllt, der Niederschlag durch einen heftigen Luftstrom etwa eine halbe Stunde aufgerührt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgehebert und diese Operation fünfmal wiederholt. Der durch ein gewöhnlichen Filter abfiltrierte Niederschlag wurde bei ca. 100° getrocknet und so aufgehoben.

Diese umständlichen Operationen wurden für jede Fraction wiederholt. Wegen der unumgänglich notwendigen Zeit für das Ab-

setzen des Niederschlags hat das Fraktionieren allein eine angestrengte Arbeit von mehreren Monaten in Anspruch genommen.

Es ist aber wohl auch unzweifelhaft, daß wenn eine Trennung eines etwa vorhandenen Elementes mit unbekannten Eigenschaften durch Fraktionierung möglich ist, es durch die oben beschriebene Weise gelingen muß, dasselbe abzuscheiden oder in einzelnen Fraktionen anzureichern.

Anstatt der theoretisch verlangten 30 Fraktionen wurden infolge der unvermeidlichen Verluste und der Bildung basischer Salze nur 22 Fraktionen erhalten.

---

Zunächst hat man versucht, die einzelnen Fraktionen nach der von ZIMMERMANN durchgearbeiteten Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die auch von REMMLER benutzt wurde, auf das Verhältnis des Verbindungsgewichtes des Kobalts zu dem des Sauerstoffs, zu untersuchen.

Im Laufe der Untersuchung, die später ausführlich beschrieben werden soll, erkannten wir, daß es uns vollständig unmöglich war, trotz der größten Sorgfalt, derartig übereinstimmende Resultate zu erhalten, wie sie in der REMMLER'schen Arbeit angegeben sind, so daß wir zu der Überzeugung gelangten, daß die Fehlergrenzen der Methode viel größer sind, als die Verschiedenheiten des Atomgewichts der einzelnen REMMLER'schen Bestimmungen.

Es ist das der Grund gewesen, warum wir versucht haben, eine scharfe Methode der Atomgewichtsbestimmung für das Kobalt auszuarbeiten, und nachdem dies gelungen war, schließlicb ganz aufgegeben haben, die einzelnen Fraktionen alle zu untersuchen, weil der Nachweis der möglichen Fehler der REMMLER'schen Bestimmungen, die aus denselben gezogenen Schlusfolgerungen zum mindesten arg erschüttert.

---

## **A. Atomgewichtsbestimmung nach der Oxydulmethode.**

### **I. Gewinnung des reinen Metalls.**

Jede Fraktion wurde:

- 1) mit Schwefelwasserstoff gefällt, zur Befreiung von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe;
- 2) 2 mal mit salpetrigsaurem Kali gefällt, zur vollständigen Trennung von Nickel;

3) mit Ammoniak gefällt zur Entfernung von Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure;

4) 2mal mit Schwefelammon gefällt, und mit Salzsäure ausgewaschen, um vollständige Trennung von den Alkalien zu erreichen und etwaige Spuren von Eisen, Zink (Mangan) zu entfernen;

das durch das Abrösten des Schwefels erhaltene Oxyduloxyd nach dem Reduzieren

5) 3 mal mit Wasser abgekocht, um (durch die Reduktion etwas zugänglich gewordene) Spuren von Alkalien zu entfernen,

nach dem Lösen in Salpetersäure

6) durch Filtration von etwaigen Spuren Kieselsäure getrennt.

a) Detailbeschreibung der Gewinnung des reinen Metalls.

Obleich die Fraktionierung an sich große Quantitäten von Nickel und andern Metallen ausschloß, wurde trotzdem das Material in sorgfältigster Weise den Methoden unterworfen, welche die Abwesenheit fremder Metalle garantieren.

Von einer der erhaltenen Fraktionen wurden 7—10 g abgewogen, dieselben in 10—15 ccm konz. Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, das entstandene Chlor durch Kochen verjagt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe Niederschlag von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, zumeist aus Kupfer bestehend, wurde abfiltriert und in dem Filtrat der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt. Alsdann wurde das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali gefällt. Hierzu wurde zu der Lösung 20 ccm 50 %ige Kaliumacetatlösung, dann 50 ccm konz. Essigsäure und 100 g salpetrigsaures Kali (in wenig Wasser gelöst und filtriert) gegeben.

Alles wurde alsdann mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Beim zweiten Male Füllen wurde der Niederschlag in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst, 80 ccm (50 %ige) Kaliumacetatlösung und 30 ccm konz. Essigsäure hinzugegeben. Die Kaliumnitritmenge blieb natürlich dieselbe.

Die angeführten Verhältnisse wurden gewählt, um sicher alle freie Salzsäure zu binden, und um das Kobalt mit einem genügend großen Überschuß an Nitrit aus stark saurer Lösung zu fällen.

Die Trennung vom Nickel war schon bei der ersten Fällung sehr vollkommen, so daß fast nie eine Spur im Filtrat der zweiten nachzuweisen war.

Nach dem Digerieren wurde abfiltriert, gründlich ausgewaschen (bis das Filtrat durch Schwefelammon nicht mehr gefärbt wurde) und der Niederschlag mit 50 ccm konz. Salzsäure aufgenommen, durch Kochen das Nitrit zerstört, 30 g Chlorammon zugegeben und mit Ammoniak in geringen Überschusse gefällt. Zu der in einer Platinschale filtrierten Lösung setzte man 20 ccm einer sehr konz. Schwefelammonlösung und wusch gut mit geringe Mengen Schwefelammon haltendem Wasser aus, bis ein durchgelaufener Tropfen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr liefs. Der Niederschlag wurde in einer Porzellanschale mittels Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft. Nach abermaligem Lösen im Wasser wurde der abgeschiedene Schwefel abfiltriert und das Kobalt in einer Platinschale nochmals mit Schwefelammon gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in die Platinschale zurückgegeben und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis keine Spur von Eisenreaktion mehr zu bemerken war. Dann wurde der Niederschlag getrocknet und im Hempelschen Ofen der Schwefel abgeröstet. Hierzu waren ca. 10 Stunden nötig. Das gebildete Oxyduloxyd wurde im reinen Wasserstoffstrom reduziert. Nach der Reduktion prüfte man in einem Teile des Metalles, nach dem Lösen in Salpetersäure mit Chlorbaryum, ob der Schwefel vollständig abgeröstet worden sei; dies war immer der Fall. Das metallische Kobalt wurde in einer Platinschale dreimal mit frisch destilliertem Wasser ausgekocht, und nach dem Dekantieren in einer Platinschale in ganz wenig, sehr reiner Salpetersäure gelöst, eingedampft, mit wenig frisch destilliertem Wasser aufgenommen und durch ein Filter mit 0.00007 g Asche mittels eines Platintrichters in eine kleine Platinschale filtriert, die Lösung eingedampft und das Nitrat vorsichtig zersetzt. Während des Eindampfens und Zersetzens war die Platinschale durch ein darüber gelegtes Platinblech vor Staub geschützt. Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde zur Analyse verwandt.

Der Versuch, das Kobalt elektrolytisch abzuscheiden, wurde wieder aufgegeben, da das aus oxalsaurem Kobalt abgeschiedene Metall dem Aussehen nach nicht die genügende Garantie für Reinheit zu bieten schien, und ausserdem das oxalsaure Ammon nur schwierig absolut eisenfrei zu erhalten war. Auch das, aus ammoniakalischer Lösung, aus einem Überschufs von schwefelsaurem Ammon abgeschiedene Metall zeigte oft dunkel gefärbte Schlieren. Der Grund hierfür wurde erst viel später erkannt.

Das bei den Bestimmungen erhaltene Metall wurde wiederholt sorgfältig auf Verunreinigungen geprüft, ohne daß sich irgend welche Verunreinigung darin nachweisen liefs.

### b) Prüfung der Reagentien.

Kaliumnitrit: Dies wurde frei von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und frei von Calcium, Strontium und Baryum gefunden. Die Abwesenheit dieser Körper ist bedeutungsvoll, weil nach KÜNTZEL und O. L. ERDMANN bei Gegenwart derselben salpetrigsaurer Nickeloxydulkalk etc. gefällt wird. Dagegen waren geringe Mengen von Eisen darin nachzuweisen.

Kaliumacetat: Dies verhielt sich wie das Kaliumnitrit.

Chlorammonium: Das Chlorammon wurde aus sublimiertem Salmiak durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisieren gewonnen. Es liefs beim Erhitzen auf dem Platinblech einen sehr geringen Rückstand. Die Reaktion mit Rhodankalium war an der Grenze der Wahrnehmbarkeit.

Schwefelammonium: Dies war trotz aller Sorgfalt nicht ganz rein zu erhalten.

Die Analyse (Eindampfen von 100 ccm) ergab:

Rückstand unlöslich in Salzsäure	0.0009 ‰
Rückstand löslich in Salzsäure .	0.0052 „
Verlust . . . . .	0.0004 „
Gesamtrückstand . . . . .	0.0065 ‰.

Salpetersäure: 60 ccm der reinen käuflichen Salpetersäure gaben einen Rückstand von 0.0013 g entsprechend: 0.0015 ‰. Um diesen zu verringern, wurde die Säure (aus einem Glaskolben mit aufgeschliffenem Glashelm) durch ein Platinrohr destilliert. 140 g dieser gereinigten Salpetersäure liefsen eingedampft 0.00041 g Rückstand, entsprechend: 0.0003 ‰.

Destilliertes Wasser: Es zeigte sich, daß das im Laboratorium vorhandene destillierte Wasser den Anforderungen, die man mit Recht an dasselbe stellen muß, wenn es zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden soll, nicht genügte. Das Wasser der Dresdner Wasserleitung ist, soweit seine Verwendung für häusliche und technische Zwecke in Frage kommt, als ein sehr reines anzusehen, wie folgende Analyse lehrt:

In einem Liter sind enthalten:

Verdampfungsrückstand . .	0.1172 ‰
SO <sub>3</sub> . . . . .	0.0141 „
Cl . . . . .	0.0081 „
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.0069 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	0.0120 „
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.0116 „
CaO . . . . .	0.0273 „
MgO . . . . .	0.0081 „
NH <sub>3</sub> . . . . .	—
Organische Substanz . . .	0.0012 „
CO <sub>2</sub> frei und halb gebunden	20.6 ccm.

Dieses Wasser wurde aus einem großen Glasballon von ca. 50 l Inhalt teils über Natronlauge, teils über Schwefelsäure oder übermangansaurem Kali destilliert. Das Rohr des Kühlers bestand aus bestem böhmischen, schwerschmelzbaren Glase von KAVALLIER in Böhmen. Die Versuche lehrten, daß trotz der größten Sorgfalt, ja auch durch Fraktionieren, es unmöglich war, wirklich chemisch reines Wasser herzustellen, indem entweder äußerst geringe Mengen von Salzsäure oder von Ammoniak mit Silbernitrat bzw. NESSLER'schen Reagenz stets nachgewiesen werden konnten. Ebensowenig kam man zum Ziele mittels eines eigens zu diesem Zwecke hergestellten verzinnnten kupfernen Apparates mit zinnerner Kühltülle. Schließlich lehrte nach vielen vergeblichen Versuchen ein glücklicher Zufall, daß zu Zeiten die im Laboratorium befindliche Einrichtung zur Gewinnung des destillierten Wassers zu Atomgewichtsbestimmungen genügend reines Wasser gab.

Im anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden dient ein großer Dampfkessel von 13 qm Heizfläche zur Verdampfung des Wasserleitungswassers. Der Dampf geht durch lange und weite Eisenröhren in einen kupfernen verzinnnten Hohlkörper von etwa  $\frac{1}{3}$  cbm Inhalt, wodurch er in vollständigster Weise von allen mitgerissenen Wasserteilchen befreit wird, und wird hierauf in einen mit starkem Zinnmantel im Inneren ausgekleideten Bleirohre kondensiert und in einem großen Schwefelsäureballon aus grünem Glase aufgefangen. Der Dampfkessel dient gleichzeitig zur Heizung des Gebäudes. Das in den umfangreichen Heizkörpern des Laboratoriums kondensierte Wasser läuft zurück in ein großes, 2 cbm fassendes, eisernes Reservoir und wird mittels Dampfpumpe oder Injektors zurück in den Dampfkessel getrieben. Es zeigte sich,

daß, obgleich (wie oben erwähnt) das Wasser im allgemeinen beim Verlassen des Destillationsapparates nicht als chemisch rein anzusehen ist, es doch zu Zeiten von so hohem Grade der Reinheit war, daß weder Silbernitrat noch NESSLER'sches Reagenz die geringste Spur von Verunreinigungen andeuteten.

Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung ist darin zu suchen, daß unter Anwendung des Injektors, der das kondensierte Wasser immer wieder in den Kessel zurücktrieb, das Wasser sich in hohem Grade von selbst reinigte, indem es immer in dem Apparate zirkulierte, vorausgesetzt nur, daß man vermied, neue Verunreinigungen in den Kessel hineinzubringen.

Die oben beschriebene Einrichtung vor der Kühlschlange scheidet etwa mitgerissenes Wasser sicher ab, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß der Dampfstrom zum Kondensationsapparat ganz schwach ist. Die Eisenmasse des Kessels und der Röhren bindet etwa frei werdende Salzsäure, die aus den im Leitungswasser vorkommenden Magnesiasalzen abgespalten werden kann.

Nachdem man diese Erkenntnis erlangt hatte, wurde schließlich in einfachster Weise außerordentlich reines Wasser erhalten, indem man nur sorgfältig abwartete, bis die Destillationsvorrichtung reines Wasser gab. Es wurde dann eine Flasche von etwa 10 l Inhalt damit gefüllt und dasselbe nach Bedarf verwendet. Die Flasche war aus grünem Glase und war seit mehr als zehn Jahren im Laboratorium benutzt worden, so daß eine oberflächliche Auslaugung (wie sie nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER<sup>1</sup> stattfindet) in hohem Grade erreicht sein mußte.

Bei den Versuchen, bei denen ein Rückstand des verdampfenden Wassers Fehler hervorrufen konnte, wurde frischdestilliertes Wasser oder wenigstens Wasser, das nur kurze Zeit aufgehoben worden war, verwandt.

## II. Die benutzten Gefäße.

Soweit irgend angängig, wurden für Lösungen nur Gefäße aus Platin benutzt. Wo die Entwicklung von freiem Chlor etc. dies verbot, wurden, insoweit gereinigte Verbindungen in Frage kamen, Porzellanschalen der Meißner Porzellanmanufaktur oder Resistenzgläser von KÄHLER und MARTINI verwendet. Glücklicherweise erlaubten die bei den oben beschriebenen Reinigungsmethoden ange-

---

<sup>1</sup> *Wied. Ann.* 53, 209.



wandten Reagentien die ausschließliche Verwendung von Platin bei den Operationen, die nach der Trennung von Nickel noch auszuführen waren.

Bei dem weiter hinten beschriebenen elektrolytischen Trennungsv erfahren konnte man nach Elektrolyse immer in Platinapparaten arbeiten. Aber auch schon vorher versuchte man die Löslichkeit des Glases durch schwaches Ansäuern zu verringern.

Um zum mindesten eine Kontrolle über die erlangbare Genauigkeit zu haben, wurden die unvermeidlichen Fehler wenigstens annäherungsweise zu bestimmen gesucht.

### III. Die Wage.

Die benutzte Wage war von BEKEL in Hamburg konstruiert und gab bei der Prüfung folgende Resultate:

Konstanz des Nullpunktes		Belastung: 10 g
Nullpunkt	$d$	$d^2 \cdot 100$
10.51	$\pm 0.00$	+0.00
10.50	$-0.01$	+0.01
10.53	+0.02	+0.04
10.55	+0.04	+0.16
10.57	+0.06	+0.36
10.50	$-0.01$	+0.01
10.48	$-0.03$	+0.09
10.49	$-0.02$	+0.04
10.47	$-0.04$	+0.16
10.47	$-0.04$	+0.16

Mittel 10.51  $\{-0.03\}$  0.0103 =  $\Sigma d^2$ .

$d$  = Differenz zwischen Mittelwert und Einzelbeobachtung.

Daraus berechnet sich:

$$\begin{aligned} \text{Mittlerer Fehler der Ruhelage} &= \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{0.0103}{9}} \\ &= \pm 0.034 \end{aligned}$$

Wahrscheinlicher Fehler der Ruhelage =  $\pm 0.023$

$n$  = Anzahl der Beobachtungen.

Empfindlichkeit.

1 mg gab eine Verschiebung des Nullpunktes um 4.55 Teilstiche. (Belastung: 10 g.)

Es beträgt also der

$$\text{mittlere Wägefeler: } \pm \frac{0.034}{4.55} = \pm 0.008 \text{ mg,}$$

$$\text{wahrscheinliche Wägefeler: } \pm \frac{0.023}{4.55} = \pm 0.005 \text{ mg.}$$

Diese Zahlen lehren, daß die benutzte Wage eine außerordentliche Konstanz des Nullpunktes und genügende Empfindlichkeit besitzt und in jeder Beziehung den an sie zu stellenden Anforderungen voll entspricht.

#### IV. Der Gewichtsatz.

Der eigens zu diesem Zwecke bei der Firma VERBECK in Dresden bestellte Gewichtsatz wurde zweimal nach derselben Methode (Verschiebung des Nullpunktes bei Doppelwägung) auf seine Fehler untersucht.

Es zeigte sich, daß der Fehler der Gewichtsstücke von 10 g abwärts (welche ausschließlich benutzt wurden) nur zweimal den Wert 0.02 mg erreichte, also gegenüber den anderen unvermeidlichen Fehlern nicht in Betracht kommt.

Die Kontrolle wurde auf einer Wage von VERBECK in Dresden ausgeführt.

Die Vorzüglichkeit der zur Kontrolle benutzten Wage zeigte sich darin, daß die Abweichungen der beiden (ganz unabhängigen von einander und an verschiedenen Tagen ausgeführten) Bestimmungen von dem Mittelwerte für die Gewichtsstücke von 10 g abwärts nur zweimal  $\pm 0.008$  mg überschritten und nur einmal den Wert  $\pm 0.013$  mg erreichten.<sup>1</sup>

#### V. Konstanz des Tiegelgewichtes.

Es stellte sich vor allem heraus, daß das Gewicht eines Meißner Porzellantieglers (Rosetiegel) beträchtlich beim mehrmaligen Glühen abnahm. Doch zeigte sich, daß die Abnahme bei jedem Glühen geringer wurde, so daß nach etwa siebenstündigem Glühen die Differenz unter 0.1 mg betrug. Deshalb wurden alle Tiegel, ehe sie in Benutzung genommen wurden, 7 Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer gegläht. Da es aber immerhin möglich war, daß beim Glühen im Wasserstoffstrom die Differenzen noch größer seien, bzw. daß der Tiegel beim Glühen im Wasserstoff an Gewicht verliere, wurden folgende Versuche vorgenommen.

Gewicht des Tiegels:

(7 <sup>h</sup> in Luft gegläht)	10.61479 g,
(2 <sup>h</sup> im H <sub>2</sub> -Strom „ )	10.61484 g (nach 45 <sup>h</sup> gewogen),
(2 <sup>h</sup> „ „ „ „ )	10.61428 g (nach 35 <sup>m</sup> gewogen),
	10.61471 g (nach 24 <sup>h</sup> gewogen).

---

<sup>1</sup> Details siehe: THIELE, *Die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts*. Inaug.-Diss. Basel 1895.



freit und dann durch Chlorkalium und Phosphorsäureanhydrid<sup>1</sup> vollständig getrocknet.

### Vib. Darstellung des Wasserstoffes.

Der Wasserstoff wurde aus reinstem Zink des Handels (Zinc gran. puriss. Gehe)<sup>2</sup> und chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelt, mit Kalilauge, Silbernitrat, Schwefelsäure gewaschen, in einem glühenden Rohr mit Kupfer von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann mit Ätzkali, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid<sup>2</sup> getrocknet.

Da das Zink wegen seiner Reinheit nur langsam Wasserstoff entwickelte, wurde es entweder vorher verplatinert, oder der Schwefelsäure eine geringe Menge salpetersäurefreies Platinchlorid zugesetzt.

Die Apparate waren unter möglichster Vermeidung von Verbindungsstellen zusammengesetzt. Wo solche nötig und Schiffe unpraktisch erschienen, wurden sie mit der Vorsicht des möglichst dichten Aneinanderstossens von Glas an Glas, durch starkwandigen Kautschukschlauch ausgeführt und zum Überflus durch Drahtligaturen gesichert.

### VII. Ausführung der Methode.

Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde in einen (7 Stunden lang über dem Gebläse geglühten und nach frühestens 24 Stunden gewogenen) Tiegel geschüttet und über dem Gebläse erst im langsamen und dann im heftigen Kohlensäurestrom geglüht und erkalten gelassen. Nach einer Stunde wurde es gewogen und das Verfahren wiederholt. Es ergaben sich hierbei oft beträchtliche Differenzen, die sich schon bei genauer Betrachtung des Kobaltoxyduls dem Auge verrieten. Besonders die Teile unterhalb des Einleitungsrohres des Rosetiegels zeigten leicht eine dunklere Färbung, mit der auch immer eine Erhöhung des Gewichtes Hand in Hand ging. Nur wenn eine Färbung nicht zu bemerken war, und, nach erlangtem

---

<sup>1</sup> Es zeigte sich, daß das gewöhnliche handels erhältliche Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel für genaue Untersuchungen unbrauchbar ist, indem es stets merkliche Mengen eines flüchtigen Bestandteiles abgibt. Der Übelstand wurde beseitigt durch Erhitzen auf 100° während 8 Stunden und Darüberleiten trockener Luft.

<sup>2</sup> Das Zink gab bei der Prüfung auf Arsen im MARSH'schen Apparat auch nach einer Stunde nicht den geringsten Anflug von Arsen.

konstantem Gewicht, die Differenz zwischen zwei Glühungen weniger als 0.1 mg betrug, wurde der Tiegel 24 Stunden stehen gelassen und auf 0.01 mg (durch geradlinige Interpolation zwischen den naheliegenden Zehntelmilligrammen) gewogen.

Im allgemeinen liefs sich die Konstanz bei kleinen Mengen leichter erzielen, als bei grofsen. Leider verlangt aber die Methode die Anwendung möglichst grofser Mengen, da infolge der grofsen Verschiedenheit der Atomgewichte eine geringe Differenz in dem gefundenen Sauerstoff eine grofse Differenz, in dem erhaltenen Atomgewicht bewirkt.

Bei der Reduktion des Kobaltoxyduls wurde ganz entsprechend verfahren. Um ein Springen des Tiegeldeckels zu vermeiden, wurde der Tiegel erst im Kohlensäurestrom erhitzt und bei Rotglut Wasserstoff eingeleitet, was sich durch Anwendung eines T-Rohres mit zwei Hähnen leicht erreichen liefs. Ebenso wurde beim Abkühlen die Wasserstoffflamme durch einen Stofs Kohlensäure ausgelöscht.

Es ist wohl unnötig, zu erwähnen, dafs die Apparate vor den Versuchen durch stundenlanges Durchleiten mit den reinen Gasen gefüllt wurden. Der Absperr- und Regulierhahn befand sich am Ende des ganzen Apparates, schon um einen von (durch die Waschflaschen hervorgerufenen) Druckschwankungen möglichst freien Gasstrom zu erzielen, so dafs der ganze Apparat stets unter dem Druck der Schwefelsäure (bezw. Salzsäure) im Kipp stand, wodurch jede Undichtigkeit im Apparat sofort bemerkt werden mufste.

Die Reduktion zu Metall ging bei weitem leichter von statten, als das Glühen des Kobaltoxyduls auf konstantes Gewicht. Dennoch ergab sich, dafs sich manchmal ein Teil des Metalles wieder oxidiert hatte. Es wurde angenommen, dafs dies durch die Kohlensäure geschehen sei. Deshalb wurde Stickstoff für die Kohlensäure angewandt. (Der Stickstoff wurde erhalten aus Luft, die, nach dem Waschen mit Kalilauge und Schwefelsäure, in einem langen, dicht mit feinkörnigem Kupfer gefüllten und zum Glühen erhitzten Rohre von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann wie der Wasserstoff getrocknet worden war.) Der Erfolg war aber auch hier nicht deutlich sichtbar. Auch der Versuch, die Flamme durch eine den Tiegel umspülende Kohlensäureatmosphäre zu töten, gab keine befriedigenden Resultate. Später werden wir bei der Besprechung der Darstellung des reinen Kobalts zu den Chlormethoden auf diesen Punkt zurückkommen.

Folgende drei Bestimmungen der dritten Fraktion wurden er-

halten. (Um die Methode näher zu skizzieren, sollen bei der ersten Untersuchung alle Wägungen angegeben werden.)

Rosetiegel leer	10.61450
mit $\text{Co}_3\text{O}_4$	11.8845
2 <sup>h</sup> im $\text{CO}_2$ -Strom	11.7606
1 <sup>h</sup> „ „ „	11.7602
1 <sup>h</sup> „ „ „	11.7609
1 <sup>h</sup> „ „ „	11.75948
20 <sup>m</sup> „ „ „	11.75947
30 <sup>m</sup> „ $\text{H}_2$ - „	11.5187
15 <sup>m</sup> „ „ „	11.51520
15 <sup>m</sup> „ „ „	11.51518

Die Resultate waren:

I.	0.90068 g Co entsprachen	0.24429 g O	Co = 58.843
II.	0.79159 g „ „	0.21445 g O	Co = 58.912
III.	1.31558 g „ „	0.35716 g O	Co = 58.788
			Co = 58.848

Da die Veränderungen des Tiegelgewichtes beim Stehen im Exsiccator möglicherweise zum Teil ihren Grund darin haben konnten, daß sich während der Zeit zwischen zwei Wägungen Temperatur, Druck oder Wassergehalt der Luft geändert hatten, so wurde die letzte Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß man den Tiegel durch einen möglichst gleichen tarierte, welcher unter annähernd denselben Bedingungen gehalten wurde, wie der Tiegel mit der Substanz; die einfachere Methode der Korrektion auf den luftleeren Raum wurde deswegen nicht ausgeführt, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die Fehler durch Kondensation eines dünnen Wasserhäutchens auf der porösen Fläche des Tiegels hervorgebracht wurden. Aber auch dieser Versuch hatte nicht den erwarteten Erfolg. Das Gewicht des Tiegels änderte sich fast so stark wie früher beim Stehen im Exsiccator.

Nach diesen Untersuchungen hielten wir es für unmöglich, mit der Oxydulmethode bei Anwendung so kleiner Substanzmengen genauere Resultate zu erzielen.

Speziell dürften sich die Differenzen, die REMMLER gefunden hat, als Fehler der Methode (bei Anwendung oft noch viel geringerer Mengen) erklären lassen; insbesondere, da von der Anwendung besonderer Cautelen in der Abhandlung nichts erwähnt ist.

Die überraschend gute Übereinstimmung der drei REMMLER'schen Kontrollanalysen:

Ia.	Fraktion III	Co = 58.793 angewandt 0.12 g Co
Ib.		Co = 58.775
IIa.	Fraktion VI	Co = 58.924 angewandt 0.17 g Co
IIb.		Co = 58.951
IIIa.	Fraktion V	Co = 58.784 angewandt 0.30 g Co
IIIb.		Co = 58.788

dürfte auf eine außergewöhnliche Konstanz der Fehler oder auf eine ebenso merkwürdige Kompensation entgegengesetzter Fehler zurückzuführen sein.

Aus den oben angeführten Gründen erschien es nötig, nach einer korrekteren Methode für Atomgewichtsbestimmungen zu suchen.

Es lag der Gedanke nahe, die Jodverbindungen zu wählen, da unter den Halogenen das Jod das höchste Atomgewicht hat. Zu diesem Zwecke wurde versucht, durch Erhitzen von Kobalt im Joddampfe eine konstante Jodverbindung zu erhalten. Leider zeigte sich hierbei, daß die Reaktion bei weitem nicht vollständig war und sich nur ein Teil des Kobalts mit dem Jod verband.

Ebenso erfolglos war das Erhitzen des Kobalts im trockenen Chlorstrom. Auch die Destillation des gebildeten Chlorkobalts war, sowohl bei Atmosphärendruck, als auch im Vakuum, eine wegen technischen Schwierigkeiten nicht ausführbare Operation.

Die Anwendung wässriger Lösungen der Salze der Halogene oder der Schwefelsäure liefs aber die Bildung basischer Salze befürchten.

Während die Verfasser mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien die Arbeit von CL. WINKLER vom 28. März 1893<sup>1</sup> über die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Nach dieser WINKLER'schen Bestimmung war das Atomgewicht des Co = 59.67, das des Ni = 58.91. Es standen diese Zahlen im vollen Widerspruche mit den früher (von RUSSEL, LEE und ZIMMERMANN) gefundenen Werten. Die Differenzen bewegten sich nicht mehr in den Zehnteln oder Hunderteln, sondern erreichten beinahe eine Einheit, so daß keine Frage war, daß sie außerhalb der Fehler der Oxydulmethode lagen. Durch diese Arbeit erschien die Aufgabe, die sich die Verfasser gestellt hatten, vollständig verschoben.

Es handelte sich nicht mehr darum, den Schwankungen, die REMMLER gefunden hatte, nachzuforschen, sondern vielmehr zu entscheiden, ob das früher für richtig gehaltene Atomgewicht oder der von WINKLER gefundene Wert der richtige sei.

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 10.

WINKLER hatte reines Kobalt (die Art der Reinigung ist leider nicht angegeben) elektrolytisch gefällt, das Metall, wie es bei der Elektrolyse erhalten wird, in der Platinschale direkt gewogen, hierauf mit Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, bei 150° getrocknet, und in dem so hergestellten Chlorid das Chlor durch Fällern mit Silbernitrat und durch Titration bestimmt. WINKLER schrieb später selbst, daß sein Chlorid etwas basisches Salz enthalten habe, so daß es sich infolgedessen nicht klar im Wasser löste. Er hat versucht, den dadurch notwendigerweise entstandenen Fehler zu korrigieren, indem er die Trübung abfiltrierte, das darin enthaltene Kobalt bestimmte und von der Gesamtmenge des angewandten Kobalts in Abzug brachte. Die Voraussetzung WINKLER's, die Lösung habe nur  $\text{CoCl}_2$  und nicht basisches Salz enthalten, ist aber unerwiesen, da kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, daß basisches Kobaltchlorür nicht eine gewisse Löslichkeit in Kobaltchlorürlösung habe (wie dies WINKLER ja selbst auch später erkannt hat).<sup>1</sup> Dies würde im Einklang mit der Thatsache stehen, daß WINKLER das Atomgewicht höher findet, als alle früheren Forscher, denn geringe Mengen basischer Salze in dem Chlorür müssen das Atomgewicht erhöhen.

Vielfache Arbeiten, dahin zielend, das Kobalt elektrolytisch niederzuschlagen, haben ferner den Verfassern gezeigt, daß unter Einhaltung der in der Litteratur angegebenen Vorschriften leicht nicht völlig metallische Niederschläge erhalten werden, so daß die Verfasser nie die feste Überzeugung erlangen konnten, daß das in der Platinschale elektrolytisch niedergeschlagene Metall frei von jeder Spur eines Oxyds sei. Hierbei muß hervorgehoben werden, daß die für die gewöhnlichen analytischen Zwecke ausgearbeiteten Methoden nicht ohne weiteres für die bei Atomgewichtsbestimmungen geforderte Genauigkeit Garantie zu bieten brauchen.

Es sind dies die Gründe, warum die Verfasser die im nachfolgenden ausführlich beschriebene Methode zur Anwendung gebracht haben, und warum sie den ursprünglichen Gedanken der Untersuchung aller Fraktionen aufgegeben und sich auf die Untersuchung der dritten und neunten Fraktion beschränkt haben.

## B. Atomgewichtsbestimmung nach der Chlormethode.

Da der Haupteinwand, welcher gegen die WINKLER'sche Untersuchung vom 28. März 1893 erhoben werden konnte, die Möglichkeit

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 462; 8, 11.



der nicht völligen Unlöslichkeit basischer Salze war, so wurde versucht, die Bildung basischer Salze überhaupt zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurde nicht in freier Luft, sondern in einem Strome von reiner und trockener Salzsäure, das durch Lösen von Kobalt in Salzsäure erhaltene Produkt, nach dem Eindampfen im Wasserbade, von seinem Krystallwasser befreit. Da keinerlei Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, daß beim Erhitzen im Salzsäurestrom basisches Salz gebildet wird, so erschien die erhaltene Verbindung geeignet zur Bestimmung des Atomgewichtes.

### I. Elektrolytische Fällung des Kobalts.

Gleichzeitig wurde versucht, die elektrolytische Fällung des Kobalts wieder aufzunehmen, da diese gewisse Vorteile vor der Fällung mit Schwefelammon zu bieten schien; besonders, da es nicht gelingen wollte, das Schwefelammon völlig rein zu erhalten.

Mühevoller Versuche zeigten den Verfassern, daß es ihnen nicht möglich war, nach den sich in der Litteratur findenden Angaben, sicher einen tadellosen Metallspiegel zu erhalten. Es wurde daher die, auch von WINKLER angewandte, Elektrolyse des Kobaltsulfats im Überschuß einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Ammon einem eingehenden Studium unterzogen, um die Verhältnisse ausfindig zu machen, unter denen der Niederschlag ein möglichst metallisches Aussehen hatte.

In sehr vielen Kombinationen wurde das Verhältnis von Kobalt, schwefelsaurem Ammon, Ammoniak und Wasser, sowie die Stromdichte verändert. Es ergab sich, daß alle Faktoren innerhalb ziemlich weiter Grenzen verändert werden können, nur durfte die Kobaltmenge im Verhältnis zur Kathodenfläche eine gewisse Größe nicht übersteigen.

Zuletzt wurden für eine Platinschale von 500 ccm Inhalt und einer benetzten Fläche von 220 qcm folgende Verhältnisse für günstig befunden:

0.3 g Kobalt (Max.),  
 100 ccm 30%ige Ammonsulfatlösung = 30 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 100 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.96),  
 300 ccm Wasser,  
 bei 1.2 Amp. Stromstärke. (Stromdichte pro 100 qcm. Kathodenfläche 0.6 Amp.)

Als Anode wurde ein kreisförmig gebogener Platindraht benutzt, welcher mit dem 5 cm im Durchmesser haltenden Kreis gerade in

die Flüssigkeitsschicht eintauchte. Unter Benutzung des angegebenen Apparates ergab sich die Spannung zu 3.7 Volt im Durchschnitt.

Der Strom wurde durch eine Akkumulatorenbatterie von 30 Elementen und 48 Ampèrestunden Kapazität geliefert, von der je drei Elemente eingeschaltet wurden, die so bequem 24 Stunden lang den Strom lieferten.

Die Ausführung der Methode der Reinigung gestaltete sich im ganzen wie folgt:

## II. Gewinnung des reinen Metalles.

10—20 g des fraktionierten Kobaltmaterialies wurden von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe befreit und in der bei der Oxydulmethode beschriebenen Art und Weise zweimal als salpetrigsaures Kobaltoxydkali gefällt.

Das gut ausgewaschene Kobaltoxydkali wurde in reiner Schwefelsäure (von MERK in Darmstadt) gelöst, die Nitrite vollständig zersetzt, durch Ammoniak von Eisenoxyd und Thonerde unter Beachtung aller Kautelen befreit und dann der Elektrolyse unterworfen. Das jedesmal erhaltene Metall wurde nach dem gründlichsten Auswaschen mit destilliertem Wasser in reiner Salpetersäure gelöst und in einer wohlverwahrten Platinschale gesammelt. Wenn so sämtliches Material aufgearbeitet worden war, wurden die Nitrite abermals durch reinste Schwefelsäure zersetzt und genau wie vorher verfahren.

Da man nach den mit der Elektrolyse im Anfang gemachten (wie oben beschrieben) schlechten Erfahrungen annehmen mußte, daß das Kobalt, auch wenn es als glänzender Spiegel fiel, nicht gänzlich frei von Oxyd sei, wurde das Kobalt nochmals in Salpetersäure gelöst, in einem möglichst staubfreien Wasserbade (zu dem nur filtrierte Luft Zutritt hatte) eingedampft, und durch ein kleines mit Flußsäure und Salzsäure ausgewaschenes Filter mit verschwindendem Aschengehalte filtriert. Alsdann wurde nochmals zur Trockne gedampft, und das Nitrat durch Glühen zersetzt.

Das poröse Kobaltoxyduloxyd wurde vorsichtig mit einem Platinspatel herausgelöst, in einem dafür reservierten neuen Achatmörser fein zerrieben und im reinsten Wasserstoff reduziert.

Das benutzte salpetrigsaure Kali und Kaliumacetat zeigte sich bei der Prüfung völlig frei von den Metallen der Schwefelwasserstoff- und Erdalkaliengruppe. Da aber bei der angewandten großen Menge des Fällungsmittels der Verdacht vorlag, daß sich die nicht

nachweisbaren Mengen von vermutetem Blei möglicherweise in dem Niederschlage von salpetrigsauren Kobaltoxydkali konzentriert hätten, so wurde einmal das mit Schwefelsäure zersetzte Salz nochmals mit Schwefelwasserstoff geprüft. Der Befund war negativ.

Sehr unangenehm war anfänglich der, wenn auch sehr geringe Gehalt des schwefelsauren Ammons an Eisen und zwar als Oxydul. Man verwendete daher bei den Versuchen teils selbst hergestelltes Ammonsulfat, teils versuchte man das Eisen durch Elektrolyse zu entfernen. Glücklicherweise konnten wir jedoch bald von MRRK ein Ammonsulfat erhalten, das beim Fällern mit Ammoniak ein eisenfreies Filtrat gab. Ein später geliefertes Produkt gab auch gleich nach dem Abfiltrieren der mechanischen Verunreinigungen ein Filtrat, das nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Spur der Rhodanreaktion gab. Dies konnte, nachdem man mit Ammoniak geringe Spuren von Thonerde gefällt hatte, direkt zur Elektrolyse verwandt werden.

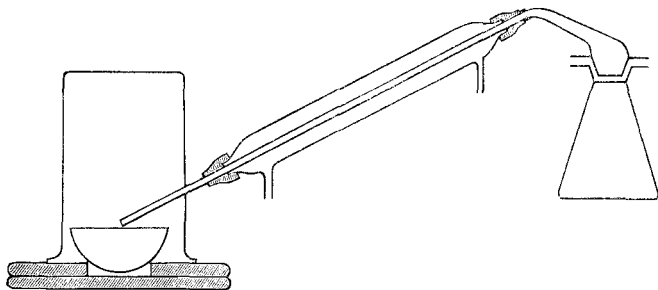
Das so erhaltene Kobalt gab beim Auflösen in Salzsäure immer einen beträchtlichen Rückstand von ca. 0.1%. Da seit der Elektrolyse nur noch Platinapparate verwendet wurden, lag es nahe, die Salpetersäure hierfür verantwortlich zu machen.

Die Salpetersäure war nach der Destillation in einer Flasche aufbewahrt worden, welche allerdings schon lange zur Aufbewahrung dieser Säure diente. Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich aus dem Glase Spuren gelöst und die Salpetersäure verunreinigt hatten.

Ferner erschien das Platinrohr verdächtig, das schon früher zu anderen Versuchen gedient hatte. Eine erneute chemische und mechanische Reinigung hatte nur geringen Erfolg.

Wenn auch der Rückstand zum größten Teile, wie eine Untersuchung zu lehren schien, aus Kobalt bestand, so war es doch unbedingt nötig, dem Übelstande definitiv abzuhelpen.

Chlorfreie, handelserhältliche, reinste Salpetersäure wurde darum in einem neuen vollständigen Platinapparat mit der Vorsicht destilliert, daß man nur die mittelsten zwei Viertel in einer Platinschale, die sorgfältigst vor Staub geschützt war, auffing. Die nachstehende Skizze soll den Apparat erläutern. Die erhaltene Säure wurde in einer Platinflasche aufbewahrt, welche in einem Exsiccator ähnlichen Glasgefäße stand, und so vollständig vor Staub geschützt war.



Da bekanntlich die von den Platinfabriken gelieferten Apparate immer etwas Eisen und andere Unreinigkeiten enthalten, so wurden die Gefäße erst durch wenigstens viermaliges Auskochen mit Salpeter-, sowie mit Salzsäure, dann durch Ausschmelzen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Borax, Natriumsuperoxyd und Soda und nachfolgendem abermaligem Auskochen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure von allem Löslichen befreit. Das Auskochen mit den Säuren wurde abwechselnd vorgenommen, da hierdurch die Reinigung beschleunigt zu werden schien. Zum Schlusse wurde die zur Salpetersäureaufbewahrung dienende Flasche wiederholt stundenlang mit frischer Salpetersäure ausgekocht, und durch den Platinapparat wiederholt (nicht zu den Untersuchungen verwendete) Salpetersäure destilliert. Mit dieser chemischen Reinigung ging eine wiederholte mechanische (durch Ausscheuern mit Seesand) Hand in Hand.

Dies geschilderte Verfahren der Reinigung der Salpetersäure war dergestalt von Erfolg gekrönt, daß jede Spur unlöslichen Rückstandes im metallischen Kobalt verschwand.

Die Reduktion zu metallischem Kobalt wurde im Anfang im Rosetiegel ausgeführt. Es traten hierbei die schon im Vorstehenden erwähnten Schwierigkeiten wieder auf. Niemals konnten wir die volle Überzeugung haben, daß sich nicht beim Abkühlen eine Spur Kobalt, trotz des angewandten Wasserstoffstromes, wieder oxydiert habe. Man nahm darum schließlicb zur Reduktion im Porzellanrohr seine Zuflucht. Eine Hauptschwierigkeit lag in der Notwendigkeit, die Porzellanröhre an ihren Enden gasdicht abzuschließen. Korke oder gewöhnliche Gummistopfen hätten die Möglichkeit der Abgabe von Wasser, Kohlensäure oder anderen durch die Hitze flüchtigen Bestandteilen zugelassen. Es wurde schließlicb nach einer Anzahl vergeblicher Versuche ein Verschluss gefunden, der einerseits jede Verunreinigung ausschloß und der mit Leichtigkeit eine völlige

Dichtung der Rohrenden gestattete. Derselbe ist in der Figur 1 A in zwei Ansichten und im Schnitte wiedergegeben.

Es machte sich nötig, unglasierte Porzellanschiffchen zu benutzen, da an den glasierten das hergestellte Kobalt anschmolz. Eins oder mehrere derartige Schiffchen wurden in ein gleichfalls unglasiertes Porzellanrohr gesteckt, und dieses, mit drei Platinschleifen versehen, (um ein Anbacken an dem glasierten Rohre zu vermeiden) in ein glasiertes mit Lehm gut beschlagenes Porzellanrohr gesteckt. (Siehe Fig. 1 C.)

Nach dem Verschließen mit den kühlbaren Stopfen und dem Verdrängen der Luft durch (wie früher beschrieben) gereinigten Wasserstoff wurde das Rohr in einem Chamotteofen einem heftigen Holzkohlenfeuer ausgesetzt.

Das Kobalt sinterte bei der Reduktion beträchtlich zusammen und konnte nach dem Erkalten als wohl zusammenhängendes dichtes Stück, das keinerlei Neigung mehr zur Oxydation zeigte, leicht aus dem Schiffchen entfernt werden.

Das erhaltene reine Metall wurde in einem bedeckten Porzellantiegel im Exsiccator zu den Bestimmungen aufgehoben.

#### **Prüfung auf eingeschlossenen Wasserstoff.**

Da es nicht unmöglich war, daß das so hergestellte Kobalt bei dem Abkühlen im Wasserstoffstrome eine kleine Menge Wasserstoff aufgenommen hätte, wurde etwa ein halbes Gramm Kobalt im Luftstrome in der Weise erhitzt, wie man bei der Verbrennung organischer Körper im offenen Rohr verfährt.

Das Kobalt wurde in einem Schiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeschoben, und dann das Rohr in einem sorgfältig getrockneten Luftstrome ausgeglüht. Das Ausglühen geschah stückweise in der Richtung des Gasstromes und wurde das Schiffchen nach dem Ausglühen und Wiedererkalten der ersten Hälfte in diese geschoben und dann auch der vordere Teil ausgeglüht. Der Teil, wo das Schiffchen lag, wurde stets kühl gehalten. Nachdem man so sicher sein konnte, daß alle Feuchtigkeit aus dem Rohre entfernt war, wurde das Rohr mit einem kleinen, an den Enden mit angeschmolzenen Kapillaren versehenen, und genau gewogenen Chlorcalciumrohre verbunden, und dann erst der Teil der Verbrennungsröhre vor dem Schiffchen und dann das Schiffchen mit dem Kobalt selbst stark erhitzt. Die nochmalige Wägung des Chlorcalciumrohres ergab keine Gewichtszunahme. Hierdurch ist

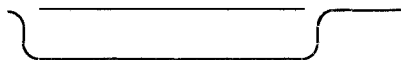
also bewiesen, daß das so hergestellte Kobalt Wasserstoff in wägbarer Menge nicht eingeschlossen hat.

### I. Versuchsreihe.

(Noch nicht frei von einer Reihe von Versuchsfehlern, deren Ermittlung im Laufe der Untersuchung gelang)

Das zu dieser Versuchsreihe benutzte Kobalt wurde nicht aus den Fraktionen, sondern aus käuflichem Kobaltchlorür dargestellt, aber ganz wie das fraktionierte Material gereinigt. Nur war das zu den Versuchen I benutzte Material nur einmal elektrolysiert worden, dagegen das zu dem Versuche II zweimal aus schwach schwefelsaurer Lösung gefällt worden.

Zu den Bestimmungen wurde etwa ein halbes Gramm in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel abgewogen. Dann wurde der Deckel durch einen anderen sehr tiefen von folgender Form ersetzt:



und unter kurzem Lüften des Deckels vorsichtig, aber rasch, reine Salzsäure zugeben.

Die verwendete Salzsäure wurde durch Einleiten von (aus Chlorammon und reiner Schwefelsäure des Handels gewonnenen, gewaschenen und filtrierten) Chlorwasserstoff in (in einer Platinflasche befindliches) destilliertes Wasser erhalten.

Die Platinflasche war ganz in derselben Weise durch abwechselndes Auskochen mit Säuren und Aussmelzen behandelt worden, wie die zur Aufbewahrung der Salpetersäure dienende, nur mit dem Unterschied, daß sie zuletzt wiederholt stundenlang mit reiner Salzsäure des Handels ausgekocht wurde.

Als eine solche Flasche einmal über ein halbes Jahr unbenutzt gestanden hatte, zeigte die darin aufbewahrte Säure einen schwachen aber deutlichen Stich ins Gelbe. Beim Eindampfen in einer Platinschale wurden wägbare Mengen von Platinchlorid gefunden. Eine Prüfung der Reagentien ergab, daß die benutzte Schwefelsäure mit Diphenylamin Spuren von Salpetersäure nachweisen liefs. Deshalb wurde in Zukunft völlig salpetersäurefreie Schwefelsäure (von MERK) benutzt, und außerdem die Salzsäure noch vorher durch einen großen Thurm von Eisenvitriolstücken geleitet. Außerdem wurde die Salzsäure von Zeit zu Zeit mit Schwefelwasserstoff auf Platin geprüft, da es ja nicht unmöglich erschien, daß durch Anwesenheit des Platins (entsprechend dem Deaconprozels) eine Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Salzsäure stattgefunden hatte und so eine Spur Chlor entstanden war.<sup>1</sup>

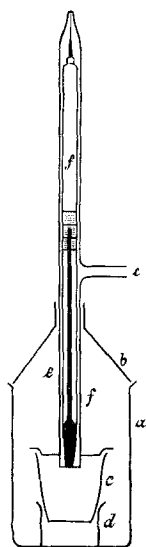
---

<sup>1</sup> Diese Befürchtung erwies sich als unbegründet, da die fast ein Jahr in der Flasche aufbewahrte reine Salzsäure, bei einer späteren Prüfung mit Schwefelwasserstoff, kein Platin nachweisen liefs.

Der so beschickte Tiegel wurde, nachdem man annehmen durfte, daß die erste Reaktion vorüber sei, auf einem Wasserbade stundenlang auf circa  $100^{\circ}$  erhitzt. Hierbei wurde der tiefe Deckel stets mit Wasser gefüllt gehalten, damit die destillierende Salzsäure das an den Deckel gespritzte Chlorür immer selbstthätig wieder abspüle. Diese Vorrichtung bewährte sich vortrefflich. Der Tiegeldeckel zeigte beim Abnehmen und Trocknen nicht die Spur von Chlorid. Zur Vorsicht wurde aber der Tiegeldeckel nach Beendigung der Lösung mit reinster Salzsäure in den Tiegel abgespült.

Große Schwierigkeiten aber bereitete im Anfang das Eindampfen des Chlorürs. Einmal war der Staub ein Feind der Genauigkeit und dann waren manchmal Spuren von verspritztem Chlorür auf der darüber befindlichen Glasplatte wahrzunehmen. Es wurden zwar nur solche Versuche benutzt, bei denen dies nicht stattfand und bei denen auch das Aussehen des Tiegels am Rande keinen Verdacht erregte, aber es erscheint doch nicht unmöglich, daß ein Verspritzen, das dem Auge sich nicht verriet, diese Bestimmungen fehlerhaft gemacht hat.

Der Tiegel mit dem Chlorid wurde dann mit dem durchbohrten Deckel versehen und im trocknen Chlorwasserstoffstrom auf  $165^{\circ}$  erhitzt, bis man glaubte, sicher annehmen zu dürfen, daß alles Wasser entfernt sei. Den hierbei benutzten Apparat soll folgende Skizze chematisch darstellen:



- a) Becherglas;
- b) darauf passender Trichter mit abgesprengtem Rohr;
- c) Tiegel mit durchbohrtem Deckel;
- d) abgesprengtes Becherglas zur Stütze des Tiegels;
- e) Zuleitungsrohr für die Salzsäure mit darin mittels Platindraht aufgehängtem;
- f) Thermometer.

Noch ca. 110° warm wurde der Tiegel rasch in einen Exsiccator gebracht, der gebrannten Kalk und ausserdem noch Schwefelsäure enthielt, und dieser sofort, unter Vorschaltung eines Trockenmittels, mittels Wasserluftpumpe evakuiert. Nach etwa 12 Stunden liess man Luft eintreten, löste das Kobaltchlorür in Wasser und bestimmte in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat das Chlor. Bei dem Auswaschen des Chlorsilbers mit heissem Wasser zeigte das Filtrat bei längerem Stehen stets eine Trübung. Auch wurde zum vollständigen Auswaschen wegen des oft beträchtlichen Überschusses an Silbernitrat eine grosse Wassermenge gebraucht. Vielleicht wurde auch deswegen übermässig lange ausgewaschen, weil man eine beim Stehen nach Zusatz von Salzsäure entstehende Trübung für Reste von Silbernitrat ansah, während es nur ausgefälltes, gelöst gewesenes Chlorsilber gewesen war.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- I. Einmal aus ammoniakalischer Lösung gefälltes Co.
  1. a) 1.3433 g Co gaben 6.5131 g AgCl Co = 58.999.
  2. b) 0.4628 g „ „ 2.2457 g „ Co = 58.952.
- II. Zweimal aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch gefälltes Co.
  3. 1.0059 g Co gaben 4.8475 g AgCl Co = 59.360.
- III. Zweimal aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch gefälltes Co.
  4. a) 0.8536 g Co gaben 4.1131 g AgCl Co = 59.368.
  5. b) 0.9841 g „ „ 4.7551 g „ Co = 59.203.
  6. c) 0.8673 g „ „ 4.1959 g „ Co = 59.129.

Das unter II angeführte Kobalt war dadurch gewonnen worden, dass man die schwachsaure Lösung von Kobaltsulfat unter Benutzung von zwei Platinblechen als Anode, zwischen denen ein drittes Blech als Kathode hing, elektrolysierte. Als sich auf diese eine genügende Menge Kobalt niedergeschlagen, wurde dieselbe herausgenommen, mit einem Stück besten Filtrierpapiers umhüllt (dieses mit einem Platindraht festgebunden), und nun als Anode in eine Platinschale gehängt, die eine sehr reine schwach schwefelsaure Lösung von Kobaltsulfat enthielt. Das sich bei der Elektrolyse auf der Schale ausscheidende Kobalt wurde in Salpetersäure gelöst und, wie oben beschrieben, behandelt. Als Leitungssalz diente schwefelsaures Ammon. Diese Methode hatte aber so viel Mifsliches, dass sie endgültig aufgegeben wurde.

Die oben erhaltenen Resultate waren natürlich völlig ungenügend, obwohl sie merkwürdigerweise paarweis ausserordentlich übereinstimmen, ohne dass hierfür ein zureichender Grund ersichtlich wäre.

Den beobachteten Differenzen konnten anscheinend vier verschiedene Ursachen zu Grunde liegen. Entweder war Kobalt beim Eindampfen verloren gegangen, oder es hatten sich beim Heraus-



nehmen des Tiegels aus der Salzsäure durch die Einwirkung der Luft basische Salze gebildet, oder es hatten sich drittens wechselnde Mengen von Chlorsilber in dem Waschwasser gelöst, oder aber das Kobaltchlorür war beim Eindampfen (das wegen der Gefahr des Verspritzens nur sehr langsam ausgeführt werden durfte), durch Staub verunreinigt worden.

Wie diese Fehler bei der nächsten Versuchsreihe vermieden wurden, soll in dem folgenden auseinander gesetzt werden.

## II. Versuchsreihe.

Obwohl bei allen früheren Arbeiten Eindampfungen unter möglicher Abhaltung des Staubes (durch darübergestellte Glasplatten) im Wasserbade vorgenommen worden waren, hatte sich trotzdem gezeigt, daß die gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen den nötigen Anforderungen nur in höchst mangelhafter Weise entsprechen. Es war nie ein vollständiger Ausschluss von Staub zu erreichen, was um so schlimmer war, als der Begriff Staub ein ganz unbestimmter ist, und weil deshalb in sorgfältigster Weise gereinigte Körper den Anspruch auf die Bezeichnung „rein“ in kurzer Zeit verlieren müssen, wenn man nicht Mittel findet, die Verunreinigungen durch Staub auszuschließen.

Es wurde schließlich von den herkömmlichen Eindampfungsmethoden überhaupt abgesehen, da sich herausgestellt hatte, daß bei Anwendung einer Gasflamme unter einer Schale oder einem Wasserbade, so daß die Flammengase die Schale teilweise überstreichen, nicht verhindert werden kann, daß geringe Mengen schweflige Säure (aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammend) in die Untersuchungsobjekte gelangen.

Der in Fig. 2 wiedergegebene Apparat giebt die Gewißheit, daß jede Spur von Verunreinigung von dem einzudampfenden Körper abgehalten wurde.

Das Prinzip desselben war folgendes: die Luft wurde nicht wie bei den gebräuchlichen Vorrichtungen über die abzudampfende Flüssigkeit hinweg gesaugt, sondern es wurde ein wohl gereinigter, trockener Luftstrom in den das Kobaltchlorür enthaltenden Tiegel eingeblasen. Letzterer stand in einem durch eine Glasplatte wohlbedeckten kleinen Holzkasten, der eine Öffnung (welche zur Abhaltung von Staub mit einer mehrfachen Schicht feinsten Müllergaze verschlossen war) zum Entweichen der mit Salzsäure und Wasserdampf beladenen Luft hatte. Die Heizung geschah nicht direkt

durch eine untergestellte Flamme, sondern mittels eines Kupferbarrens, der durch die Wand des Kastens geführt war und einerseits in einer mit Platin ausgekleideten Bohrung den Tiegel trug und am anderen Ende durch ein kleines, aufer dem Kasten stehendes Flämmchen erhitzt wurde.

Die beiden aus der Figur ersichtlichen Glasplatten mußten die eventuell verspritzten kleinen Mengen von Kobaltchlorür aufnehmen, und konnte man sich nach dem Eindampfen durch Absuchen der Glasplatten mit der Lupe überzeugen, daß, dank der Erhitzung von der Seite und der Verdampfung von oben, nie auch nur eine Spur verloren gegangen war.

Das so hergestellte Kobaltchlorür wurde zum Zwecke der Entfernung des Krystallwassers im Salzsäurestrom bei 195° getrocknet. Nachdem man voraussehen konnte, daß die letzte Spur Wasser verschwunden war, wurde noch in der Hitze die Salzsäure durch Kohlensäure verdrängt; nachdem dies geschehen, wurde der Erhitzungsapparat, noch heiß, in den Rezipienten einer stark wirkenden zweistiefligen Luftpumpe gebracht und der Luftleere ausgesetzt, so daß das hergestellte Kobaltchlorür völlig frei von Salzsäure und Kohlensäure sein mußte.

Der zum Entwässern des Kobaltchlorürs benutzte Apparat ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Die Salzsäure wurde aus sublimiertem Chlorammon und konz. reiner Schwefelsäure dargestellt und dreimal mit selbst konz. Schwefelsäure getrocknet.

Die Kohlensäure wurde ganz wie die zur Oxydulmethode verwendete gewonnen.

Der Rezipient war einmal mit einem Teller mit kleingeschlagenem Kalihydrat beschickt, welches die letzte Spur von Kohlensäure aufnehmen sollte und außerdem stand er mit den Stiefeln durch ein Trockenröhrchen in Verbindung, das ein Zurückdiffundieren von Wasserdampf vermeiden sollte.

Zu den Atomgewichtsbestimmungen würde es an sich genügt haben, das so erhaltene Kobaltchlorür in Wasser zu lösen, und nach einer der bekannten Methoden das Chlor darin zu bestimmen. Da aber offenbar eine ausgezeichnete Kontrolle für die erlangte Reinheit des Kobaltchlorürs dadurch gegeben ist, wenn es gelänge, das Kobaltchlorür selbst zu wiegen, und so den Beweis zu führen, daß die Gewichtszunahme, die bei der Überführung des Metalles in das Chlorür entsteht, entsprechend ist der Menge Chlor, welche die

Bestimmung der wässerigen Lösung giebt, so wurde versucht, das trockene Kobaltchlorür zu wägen.

Da das wasserfreie Kobaltchlorür in hohem Maße hygroskopisch ist, so ist eine Wägung in den gewöhnlichen Wagen unmöglich, da ein das Chlorür enthaltender Tiegel zusehends durch Anziehung von Wasser aus der Luft zunimmt. Es zeigte sich, daß eine Trocknung des Luftinhaltes der gebräuchlichen chemischen Wagen mittels Calciumchlorids, Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid selbst unter Anwendung doppelter Gehäuse unmöglich war. Es wurde darum für diesen Zweck eine besondere Wage konstruiert. Bei dieser Wage stehen Balken, Schalen und Arretierung unter einer absolut dichten Glasglocke, welche durch viele Schalen mit Phosphorsäureanhydrid vollkommen trocken gehalten wird. Die Bedienung der Wage wird dadurch möglich, daß man durch einen in die Wage geblasenen völlig trockenen Luftstrom verhindert, daß durch die zur Bedienung angebrachte möglichst kleine Öffnung feuchte Luft von außen eindringe, indem der trockene Luftstrom durch sein Ausfließen die äußere feuchte Luft verdrängt.

Die benützte Wage ist in Fig. 3 abgebildet und in der Erklärung ausführlich beschrieben.

Die Wägung wurde so ausgeführt, daß der bedeckte Tiegel mit einer geeigneten Zange rasch in eine, in dem rechten angienieteten Gefäß befindliche Zange gesetzt wurde, worauf die Glocke mit Phosphorsäureanhydrid rasch wieder aufgesetzt wurde. Natürlich wurde während dieser Operationen ein Luftstrom durch den Apparat geblasen.

Um zu untersuchen, wie gut die Austrocknung der Wage gelungen sei, wurde ein mit wasserfreiem Kobaltchlorür beschickter Tiegel, genau tariert, zwei Tage unter der Glasglocke der Wage stehen gelassen. Er nahm während dieser Zeit um 0.5 mg an Gewicht zu.

Auch bei den Operationen des Hineinsetzens des Tiegels in die Wage wurde eine geringe Wasseraufnahme nicht ganz vermieden. Ein Herausnehmen des Tiegels aus der Wage und wieder Hineinsetzen verursachte eine Gewichtszunahme von 0.3 mg.

Man sieht, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln die völlig exakte Wägung des Kobaltchlorürs nicht gelang. Die geringe Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes erklärt zur Genüge das bei der Wägungsmethode gefundene etwas niedrigere Atomgewicht des Kobalts.

Da man genötigt war, den eisernen Ring der trockenen Wage mit Quecksilber zu dichten, so konnten die vergoldeten Gewichte des bei Gelegenheit der Oxydulmethode geprüften Gewichtssatzes nicht benutzt werden. Der hierbei benutzte Satz aus Argentan und Aluminium ergab keine so günstige Korrektionsstabelle, wie die des vergoldeten Gewichtssatzes. Dennoch waren die darin vorkommenden Fehler so gering, daß sie gegenüber den Versuchsfehlern völlig verschwinden.

Das gewogene Kobaltchlorür wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit einem geringen Überschuß von Silbernitrat gefällt. Bei dem Auswaschen wurde jedesmal gut umgerührt und möglichst vollständig dekantiert, um mit einer möglichst geringen Menge Waschwasser ein vollständiges Auswaschen zu erreichen.

Da die unterdessen veröffentlichte Arbeit von F. KOHLRAUSCH und ROSE<sup>1</sup> ein bedeutendes Anwachsen der Löslichkeit des Chlorsilbers mit der Temperatur ergab, wurden die Waschwässer gesammelt und nach dem Absitzen noch einmal durch ein kleines Filter kalt filtriert. Das hierbei noch erhaltene Chlorsilber wurde nach dem Verbrennen des Filters als Silber gewogen und dem früher erhaltenen Chlorsilber hinzugerechnet.

Das dabei erhaltene Filtrat war nie absolut blank, so daß darin gewiß noch sehr geringe Mengen von Chlorsilber suspendiert waren.

Für das Filtrat wurde noch (nach KOHLRAUSCH und ROSE) das gelöste Chlorsilber berechnet, und die hierfür erhaltene Zahl hinter der ersten auf nächster Seite vermerkt.

Bei der letzten Bestimmung wurde das Verfahren etwas modifiziert. Man fällte wie gewöhnlich das Chlorsilber kalt, erhitzte es dann stundenlang auf dem Wasserbade, bis es das charakteristische pulverige Aussehen gewonnen hatte, ließ es aber dann vor dem Filtrieren vollständig abkühlen. Außerdem wurde bei dieser Bestimmung das Silbernitrat höchst verdünnt zugegeben, um ein Einschließen von Silbernitrat vollständig zu vermeiden. Bei dem Zusammengießen der klaren Filtrate trübte sich die Lösung wieder ganz schwach. Es wurde darum die Summe der Waschwässer in einem staubfreien Raume in einer Porzellanschale auf etwa 30 ccm eingengt und durch ein sehr kleines Filter nach dem Erkalten nochmals filtriert.

---

<sup>1</sup> *Wied. Ann.* 50, 127.

Man erhielt hierbei 0.3 mg Silber, entsprechend 0.4 mg Chlorsilber; dies war genau die Menge, die man für die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesem Teile des Filtrates in Anrechnung gebracht hatte. Es scheint hieraus hervorzugehen, daß die für das gelöste Chlorsilber angebrachte Korrektion wegen der in dem Filtrat vorhandenen geringen Mengen von Silbernitrat etwas zu hoch ist und den durch die Trübung hervorgebrachten Fehler schon mit einschließt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

No.	Fraktion	Angewandtes Co	Aufgenommenes Cl	Atomgewicht aus der $\text{CoCl}_2$ -Wägung	Erhaltenes AgCl	Atomgewicht aus AgCl (ohne Korr.)	Atomgewicht aus AgCl (mit Korr.)
1	0 a)	0.7010	0.8453	58.66	—	—	—
2	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

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit einander, so zeigt sich, daß die Bestimmungen durch Wägung des Chlorürs ein beträchtlich niedrigeres Atomgewicht geben, als das nach der Methode der Silberchloridwägung erhaltene ist.

Man wird nicht zaudern, als Grund dieser Verschiedenheit die geringe Wassermenge anzusprechen, welche das wasserfreie Chlorid bei den verschiedenen Operationen aufgenommen hat.

Um sich zu vergewissern, daß der Fehler nicht darin liege, daß das Kobalt bei der Temperatur von  $195^{\circ}$  noch kleine Wassermengen halte, die sich möglicherweise bei höherer Temperatur beseitigen ließen, so wurde bei dem letzten Versuche das Kobalt bis auf  $250^{\circ}$  im Salzsäurestrom nochmals erhitzt, ohne daß die Gewichtsabnahme mehr als 0.1 mg betragen hätte.

Ad 2) Der eingeklammerte Wert ist bei Berechnung des Mittelwertes vernachlässigt worden, weil beim Eindampfen im Salzsäurestrom eine sichtbare Verunreinigung des Tiegeldeckels stattgefunden hatte.

Am Schlusse dieser Arbeit wurde der benutzte Gewichtssatz, dessen Prüfung am Anfange dieser Arbeit schon erwähnt wurde, und welcher von Zeit zu Zeit durch Vergleichung der häufiger gebrauchten Stücke kontrolliert worden war, einer neuen Prüfung

unterzogen. Es stellte sich hierbei heraus, daß sich die größeren Gewichte um beträchtliches<sup>1</sup> verändert hatten, während die kleineren von 2 g abwärts bis auf einige Hundertstelmilligramme konstant geblieben waren. Die Änderung der größeren Stücke ist ohne Belang, da sie ausschließlich als Tara benutzt worden waren, während die der kleineren zu gering ist, um die Resultate irgendwie zu ändern.

Dieses Ergebnis zeigt nur, wie wenig man sich auf anfänglich äußerst genaue Gewichtssätze verlassen darf, wenn man sie (auch bei noch so schonendem Gebrauch) längere Zeit benutzt hat.

### Zusammenstellung der Resultate.

#### I. Methode der Wägung von Oxydul und Metall:

1.	Co = 58.843
2.	Co = 58.912
3.	Co = 58.788
<hr/>	
Mittel	58.848

#### II. Methode der Wägung des Kobaltchlorürs und Metalles:

1.	Co = 58.66
2.	Co = 58.57
3.	Co = 58.66
4.	Co = 58.58
5.	Co = 58.68
6.	Co = 58.69
<hr/>	
Mittel	58.64

#### III. Methode der Wägung des Metalles und Silberchlorids:

Ohne Korrektion:	1.	Co = 58.828	Mit Korrektion des im Waschwasser ge- lösten AgCl:	1.	Co = 58.770
	2.	Co = 58.825		2.	Co = 58.799
	3.	Co = 58.803		3.	Co = 58.780
	4.	Co = 58.750		4.	Co = 58.731
		<hr/>			<hr/>
		Mittel 58.801			Mittel 58.770

Sämtliche Resultate sind auf die Atomgewichte:

O	= 15.96
Cl	= 35.37
Ag	= 107.66

berechnet.

Sämtliche Wägungen wurden im luftgefüllten Raume ausgeführt.

---

<sup>1</sup> Bei einem Gewicht erreichte die Differenz sogar den Wert von 0.5 mg.

Die Korrektion, berechnet für eine mittlere Dichte der Luft = 0.00120, würde betragen:

- a) für die Sauerstoffmethode  $-0.00037$ ,  
 dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.022;  
 b) für die Chlorürwägungsmethode  $-0.00052$ ,  
 dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.031;  
 c) für die Chlorsilbermethode  $-0.00009$ ,  
 dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.005.

Von dem obigen Mittelwerte 0.0012 weicht die Luftdichte um nicht mehr als 5% nach beiden Seiten ab für: die Temperaturen 12—25°, die Barometerstände 740—770 mm Hg, die relat. Feuchtigkeit von 50—100%.

Diese Dichteänderungen der Luft würden (infolge des verschiedenen großen Auftriebes von Substanz und Gewichten) im ungünstigsten Falle die Resultate der Oxydulmethode um  $\pm 0.00014$  ihres Wertes<sup>1</sup> und das daraus erhaltene Atomgewicht um  $\pm 0.008$ ,<sup>1</sup> die Resultate der Chlorürwägungsmethode um  $\pm 0.00005$  bzw. das Atomgewicht um  $\pm 0.003$  fehlerhaft machen können.

Für die Chlorsilbermethode hingegen ist der Fehler ganz unmerklich.

Die durch den verschiedenen großen Auftrieb des Tiegels hervorgerufenen Fehler könnten die beiden ersten Resultate der Oxydulmethode um einige Einheiten der zweiten Dezimale fehlerhaft machen. Bei der dritten Bestimmung wurden sie durch Anbringung einer Tara vermieden (vergl. S. 86). Bei der Chlorürwägungsmethode verschwinden sie gegenüber den anderen Fehlern vollständig. Auch bei der Chlorsilbermethode wirkt der durch den veränderlichen Tiegelauftrieb hervorgerufene Fehler nicht auf die zweite Dezimale.

Die Mittelwerte werden unter der Anwendung der Korrektion auf den luftleeren Raum folgende:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Methode der Wägung von Oxydul und Metall    | Co = 58.826, |
| 2. „ „ „ des Metalls und Chlorürs              | Co = 58.61,  |
| 3. „ „ „ „ „ „ „ Silberchlorids                |              |
| a) ohne Korrektion für das gelöste Chlorsilber | Co = 58.796, |
| b) mit dieser Korrektion                       | Co = 58.765. |

Wir würden

$$\text{Co} = 58.765$$

für den wahrscheinlichsten Wert halten.

<sup>1</sup> In der am Kopfe erwähnten Dissertation hatte sich hier ein Rechenfehler eingeschlichen, den ich hierdurch berichtigen möchte. THELE.

Nach Abschluß der obigen Arbeit hat WINKLER am 30. Oktober 1894 eine weitere Untersuchung über das Atomgewicht des Kobalts und Nickels veröffentlicht und das Atomgewicht des Kobalts = 59.57 bestimmt.

Vergleicht man mit unseren Resultaten die bisher gefundenen sicheren Zahlen für das Atomgewicht des Kobalts:

1863.	RUSSEL	58.59,	
1871.	LEE	58.97	(„OSTWALD“ für O = 16, Co = 59.12),
1886.	ZIMMERMANN	58.74,	
1867.	WINKLER	59.20, <sup>1</sup>	für Au = 196.00, $\frac{Co}{2} = 29.496,$
28. März 1893.	WINKLER	59.67, <sup>2</sup>	
30. Okt. 1894.	WINKLER	59.37, <sup>3</sup>	

so fällt vor allem die große Übereinstimmung mit dem von ZIMMERMANN gefundenen Werte auf, während die Zahlen von RUSSEL und LEE annähernd gleichviel nach verschiedenen Seiten abweichen. Die WINKLER'schen Werte sind wesentlich höher.

Die Differenz zwischen unseren und den WINKLER'schen Resultaten ist so bedeutend, daß unbedingt bei uns oder bei CL. WINKLER irgendwo Versuchsfehler vorhanden sein müssen.

Es ist unzweifelhaft, daß sowohl von CL. WINKLER wie von uns versucht worden ist, mit möglichster Genauigkeit zu arbeiten.

Nach den Atomgewichtsbestimmungen des Eisens, die WINKLER mit der Jodmethode ausführte, um die Richtigkeit der zuletzt von ihm gefundenen Werte zu beweisen, scheint es fast am wahrscheinlichsten, daß die Verschiedenheiten in den Reindarstellungsweisen des Kobalts ihren Grund haben. Leider hat CL. WINKLER nicht alle Einzelheiten der Darstellung des Kobalts mitgeteilt, so daß sich hierüber keine bestimmte Ansicht aussprechen läßt. Auch muß hervorgehoben werden, daß die Kontrollbestimmung des Atomgewichtes des Eisens, mit Eisendraht, nicht mit chemisch reinem Metall vorgenommen wurde, so daß der Einfluß der mannigfachen Unreinigkeiten, die das technisch gewonnene reinste Metall hat, nicht außer acht gelassen werden konnte.

Bedenkt man, daß das Kobalt in seinem chemischen Verhalten unzweifelhaft im periodischen System zwischen Eisen und Nickel zu

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 6, 18.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* 4, 10.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* 8, 11 u. 291.



stellen ist, wie eine Vergleichung der Oxyde und der Cyanverbindungen lehrt, und worauf auch die verschiedene Neigung der drei Metalle zur Bildung basischer Salze hinzudeuten scheint, so gewinnt der von uns gefundene Wert, als der niedrigere, eine weitere theoretische Stütze. Der WINKLER'sche Wert von 1893  $\text{Ni} = 58.90$ , gegen welchen sich die Einwendungen wegen der Basizität des Kobaltchlorürs und wegen der Oxydhaltigkeit des elektrolytisch gefällten Metalles nach den WINKLER'schen Untersuchungen nicht machen lassen, würde gut damit übereinstimmen. Der neuere WINKLER'sche Wert aber,  $\text{Ni} = 58.72$ , ist zu wenig von unserem Werte für das Kobalt ( $\text{Co} = 58.76$ ) verschieden, um daraus weitergehende Schlusfolgerungen ableiten zu können.

*Anorgan. chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Dresden.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1895.

---