

VIII. *Bemerkungen zu der Abhandlung des Dr. v. Sommaruga* ¹⁾ *über die Aequivalente des Nickels und Kobalts; von R. Schneider.*

Vor mehreren Jahren habe ich ²⁾ die Aequivalente des Nickels und Kobalts bestimmt. Dieselben wurden aus dem Verhältniß des Kohlenstoffgehaltes zum Metallgehalte im neutralen oxalsauren Nickel- und Kobaltoxydul abgeleitet. ³⁾ Als Mittel aus 5 Bestimmungen ergab sich das Aequivalent des Nickels zu 29,027, das des Kobalts als Mittel aus 4 Bestimmungen zu 30,015.

Die Richtigkeit dieser Zahlen, die sich Anfangs einer ziemlich allgemeinen Annahme zu erfreuen hatten, ist, da sich dieselben bei späteren Untersuchungen einiger anderer Chemiker nicht bestätigt fanden, in neuerer Zeit mehrfach in Zweifel gezogen worden. Dumas ⁴⁾ fand, indem er im wasserfreien Chlornickel und Chlorkobalt den Chlorgehalt durch Silberlösung (maafsanalytisch) bestimmte, im Mittel aus je 5 Versuchen die Aequivalente der beiden Metalle fast genau gleich groß, nämlich = 29,5. Marignac ⁵⁾ erhielt bei der Analyse des schwefelsauren Kobaltoxyduls im Mittel aus mehreren Versuchen für Co die Zahl 29,39,

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Juni 1866; auch Chem. Centralblatt 1866, S. 1009.

2) Diese Annalen Bd. 101, S. 387 und Bd. 107, S. 605.

3) Um gewissen Einwendungen gegen das dieser Methode zu Grunde liegende Princip zu begegnen, bemerke ich nochmals ausdrücklich, daß es mir *allein auf die Feststellung jenes Verhältnisses* angekommen ist und daß es zur Ermittlung desselben der *Anwendung wasserfreier Oxalate durchaus nicht bedurft* hat. Ich habe absichtlich solche vermieden, weil ich die Schwierigkeiten, die sich der Reindarstellung derselben entgegensetzen, keineswegs unterschätze.

4) *Annal. chim. phys.* [3] *LV*, 129; auch *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 113, S. 20.

5) *Arch. phil. nat.* I. 373.

bei der Analyse des Kobaltchlorürs den Mittelwerth 29,46; für das Nickel-Aequivalent ergab sich ihm bei der Analyse des schwefelsauren Nickeloxyduls als Mittel die Zahl 29,35.

Endlich hat Russell¹⁾ im Jahre 1863 die Aequivalente des Nickels und Kobalts zu bestimmen versucht, indem er die durch heftiges Glühen von Kobalt- und Nickeloxyd bereiteten, angeblich genau nach den Formeln CoO und NiO zusammengesetzten Oxydule durch Wasserstoff zu Metall reducirte. Als Mittel aus einer größeren Zahl von Bestimmungen ergab sich hierbei das Aequivalent des Kobalts zu 29,37, das des Nickels zu 29,396. Danach würden beide Aequivalente gleich hoch, aber beide etwas niedriger liegen, als sie von Dumas gefunden wurden.

Selbstverständlich mußte ich in diesen verschiedenen Angaben, die von den meinigen nicht unerheblich abwichen, eine starke Aufforderung erkennen, auf meine früheren Bestimmungen experimentell zurückzugreifen, um, falls ich einen Fehler darin fand, diesen offen zuzugestehen, oder, falls meine Zahlen die neue Probe bestanden, dieselben aufrecht zu erhalten und zu vertheidigen. Leider bin ich, da mir in den letzten Jahren wegen gehäufter amtlicher Obliegenheiten die Muße zu wissenschaftlichen Privatarbeiten nur äußerst knapp zugemessen war, bis jetzt nicht im Stande gewesen, mich mit jenen mühsamen und zeitraubenden Aequivalent-Bestimmungen von Neuem eingehend zu beschäftigen.

Es hat mir unter diesen Umständen zur besonderen Freude und — ich gestehe es offen — zu einiger Befriedigung gereicht, in dem vorjährigen Junihest der Wiener Academie-Berichte (das mir erst kürzlich zu Händen gekommen ist) der Abhandlung des Dr. v. Sommaruga über die Aequivalente des Nickels und Kobalts zu begegnen und in derselben die von mir früher aufgestellten Zahlen bestätigt zu finden.

Die Arbeit v. Sommaruga's macht den Eindruck einer gediegenen und Vertrauen erweckenden. Die ange-

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 126, S. 322.

wandten Methoden sind, wie ich glaube, glücklich gewählt und auf die Ausführung der einzelnen Versuche scheint ein hoher Grad von Sorgfalt und Accuratesse verwandt worden zu sein. Ein Jeder, der vorurtheilsfrei die Arbeit durchliest, wird zu derselben Ansicht gelangen.

Das bei der Bestimmung des Kobalt-Aequivalentes als Ausgangspunkt benutzte Purpureokobaltchlorid ist zwar eine Verbindung von ziemlich complicirter Zusammensetzung, aber es empfiehlt sich dies Salz für den Zweck der Aequivalent-Bestimmung ebensowohl durch die Sicherheit, mit der es rein und von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, als auch durch die Leichtigkeit, mit der es sich beim vorsichtigen Erhitzen im Wasserstoffstrom zu reinem metallischen Kobalt reduciren läßt. Allerdings ist bei dieser Reduction die Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln geboten, wenn das Resultat nicht von einem empfindlichen Fehler getroffen werden soll.

Mit Recht nämlich hat v. Sommaruga darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn man das Purpureokobaltchlorid ohne Weiteres im Wasserstoffstrome erhitzt, mit den entweichenden Salmiakdämpfen sehr leicht etwas kobalthaltige Substanz fortgerissen wird. Ich kann diese Angabe aus eigener Erfahrung bestätigen, denn als ich behufs der Darstellung von reinem Kobalt Purpureokobaltchlorid in einem mäfsig starken Wasserstoffstrome erhitzte, wurde der vordere kalte Theil der Reductionsröhre von Salmiakdämpfen beschlagen, die beim nachherigen Erhitzen in einem *schwachen* Wasserstoffstrome an den Wänden des Glasrohrs einen grauen Anflug von metallischem Kobalt hinterliessen.

v. Sommaruga hat den von dieser Seite drohenden Fehler dadurch vermieden, daß er das Purpureokobaltchlorid zuerst für sich vorsichtig erhitzte, bis kein Salmiak mehr daraus verflüchtigt wurde; erst nachdem dies geschehen war, wurde der aus Kobaltchlorür bestehende Rückstand der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt.

Das bei diesen Versuchen vorübergehend erhaltene Kobaltchlorür fand v. Sommaruga in hohem Maasse hy-

groscopisch; er fügt mit Rücksicht darauf hinzu, dafs «daher die auf die Analyse dieses Salzes basirten Zahlen mit einiger Reserve zu nehmen sein dürften.» — Das ist dieselbe Ansicht, die ich bei einer früheren Gelegenheit betreffs sämtlicher stark hygroskopischer Chloride ausgesprochen habe. Ich wiederhole es: Die Bestimmung des Chlors unter der Form von Chlorsilber läfst den höchsten Grad von Genauigkeit zu, aber hygroskopische Chloride sind und bleiben, als Basis für Aequivalent-Bestimmungen genommen, ungeeignete Formen.

Aus den 4 am Besten übereinstimmenden Versuchen v. Sommaruga's (bei denen die angewandten Mengen des Kobaltsalzes zwischen 0,6656 und 2,9167 Grm. schwankten), ergiebt sich das Aequivalent des Kobalts zu 29,996. Nimmt man aus dieser und der von mir erhaltenen Zahl das arithmetische Mittel, so erhält man 30,005. Anstatt dessen wird ohne Bedenken die runde Zahl 30 angenommen werden können.

Das Aequivalent des Nickels hat v. Sommaruga auf indirectem Wege aus dem Schwefelsäuregehalte des krystallisirten wasserhaltigen Kalium-Nickelsulphats abgeleitet. Diese Methode, obwohl eine für Aequivalent-Bestimmungen ungewöhnliche, möchte dennoch und zwar besonders deshalb Vertrauen verdienen, weil das angewandte Nickel-doppelsalz mit Sicherheit auf eine ganz constante Zusammensetzung gebracht werden kann, da dasselbe nach den zuverlässigen Beobachtungen von v. Hauer die merkwürdige Eigenschaft besitzt, selbst wenn es anhaltend einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird, von seinem Wassergehalte durchaus Nichts zu verlieren.

Erwägt man daneben den hohen Grad von Schärfe, mit dem die Schwefelsäure bestimmt werden kann, so wird man die von v. Sommaruga gefundenen Zahlen ohne besondere Bedenken aufnehmen können, — umsomehr, als die Ergebnisse der einzelnen Versuche unter sich eine vortreffliche Uebereinstimmung zeigen.

Als Mittel aus sämtlichen 6 Versuchen (bei denen

0,9798 bis 3,2124 Grm. des Nickeldoppelsalzes angewendet wurden) hat sich für das Aequivalent des Nickels die Zahl 29,013 ergeben ¹⁾, was sehr nahe mit der von mir gefundenen Zahl (29,027) übereinstimmt.

Sollte nun wohl — so wird es erlaubt sein zu fragen — die gute Uebereinstimmung der von v. Sommaruga gefundenen und der von mir auf ganz anderen Wegen erhaltenen Zahlen ein bloßes Spiel des Zufalls seyn? Ich überlasse es Anderen, das Maafs von Wahrscheinlichkeit zu beurtheilen, das für einen solchen Zufall spricht; meine Ansicht ist die: dafs jene Zahlen, vor das Forum einer unbefangenen und unparteiischen Kritik gezogen, wohl einiges Vertrauen beanspruchen dürfen.

Ich kann mich unter diesen Umständen auch vorläufig nicht bewogen finden, meine früheren Arbeiten über die Aequivalente des Nickels und Kobalts wieder aufzunehmen; ich würde dies erst dann thun, wenn von kompetenter Seite neue Einwände gegen die von mir aufgestellten, durch v. Sommaruga bestätigten Zahlen erhoben werden sollten.

Zudem vermag ich die früher von verschiedenen Seiten dagegen geäußerten Bedenken und die Versuche, auf die man sich dabei gestützt hat, als zutreffende und beweisende nicht unbedingt anzuerkennen. Auf die Angaben von Dumas und Marignac (l. c.) habe ich Einiges zu erwiedern bereits früher Gelegenheit genommen. ²⁾ Es erübrigt, die Arbeit von Russell in der Kürze kritisch zu beleuchten.

Die Reduction eines Oxydes von bekannter Constitution durch Wasserstoff ist unbestritten die sicherste Methode der Aequivalent-Bestimmung, — sie ist, wie Berzelius sich ausdrückt, diejenige, die öfter als alle übrigen

1) Es muß bemerkt werden, dafs sich hinsichtlich der Formel für die Berechnung des Nickel-Aequivalentes in das chemische Centralblatt (l. c. S. 1016) ein grober Druckfehler eingeschlichen hat. Anstatt $x = \frac{40p - 8p_1}{p}$, muß es, wenn p die Hälfte der gefundenen Schwefelsäure und p_1 die berechnete Menge Nickeloxydul bedeutet, offenbar heißen: $x = \frac{40p_1 - 8p}{p}$.

2) Diese Annalen Bd. 107, S. 605 ff.

übereinstimmende Resultate giebt. Leider hat dieselbe nur in einer beschränkten Zahl von Fällen Anwendung finden können und sie hat überall da ausgeschlossen bleiben müssen, wo es sich um Oxyde handelt, die entweder, wie z. B. das Antimonoxyd, unter der Reductionstemperatur flüchtig sind, oder die nicht mit völliger Sicherheit auf die der Formel genau entsprechende Zusammensetzung gebracht, resp. darauf erhalten werden können. Den Oxyden der letzteren Art wurden bisher auch das Nickeloxydul und namentlich das Kobaltoxydul beigezählt.

Russell hat nun nachzuweisen versucht, daß diese beiden Oxydule durch heftiges Glühen auf die normale Zusammensetzung gebracht und als sichere Ausgangspunkte für die Aequivalent-Bestimmung benutzt werden können.

Die Beobachtung, daß das schwarze Kobaltoxyd nach heftigem Glühen einen Rückstand hinterläßt, der wesentlich aus Kobaltoxydul besteht, ist nicht neu. Schon Proust hat eine dahin lautende Angabe gemacht; ferner hat Rothoff¹⁾ angegeben, daß 100 Theile schwarzes Kobaltoxyd beim Glühen 9,5 bis 9,9 Theile Sauerstoff verlieren, unter Hinterlassung von Kobaltoxydul.²⁾

Doch ist meines Wissens niemals in aller Strenge der experimentelle Beweis geführt worden, daß dieser Glührückstand wirklich genau nach der Formel CoO zusammengesetzt ist; vielmehr kommen alle früheren Beobachtungen darin überein, daß die Zusammensetzung desselben je nach der Höhe der angewandten Temperatur und je nach der Schnelligkeit des Erkaltens gewissen Schwankungen unterworfen ist. Nach Russell wird nun, wenn man das anhaltend und heftig geglühte Oxyd unter Kohlensäure erkalten läßt, ein reines, normal zusammengesetztes Oxydul

1) Schweigg. Journ. 22, 329.

2) Eines solchen Kobaltoxyduls scheint sich Rothoff bei der Bestimmung des Kobalt-Aequivalentes bedient zu haben; er verwandelte eine abgewogene Menge des Oxyduls in Chlorkobalt und bestimmte in diesem mit Silberlösung den Chlorgehalt.

erhalten; mit einem so bereiteten Präparate hat er seine Reductionsversuche angestellt.

Es will mir scheinen, als wenn das bei diesen Versuchen angewandte Verfahren noch einigen Raum liefse für Bedenken gegen die völlige Genauigkeit der erhaltenen Resultate. ¹⁾

Russell erhitzte das Kobaltoxyd, um es in Oxydul zu verwandeln, in einem kleinen Platintiegel, der auf einer Unterlage von Pfeifenthon in einen grösseren Platintiegel eingesetzt war; um während des Erhitzens und besonders während des Erkalten des Apparates den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten, wurde durch eine im Deckel des grösseren Tiegels befindliche Oeffnung ein Strom von trockner Kohlensäure eingeleitet.

Es ist ersichtlich, daß dies Arrangement für den kleineren Tiegel und seinen Inhalt ein verlangsamtes Erkalten

- 1) Ein bereits von v. Sommaruga (l. c.) erhobener Einwand scheint mir nicht ganz zutreffend zu seyn. v. Sommaruga hat nämlich den Beweis, den Russell für die constante Zusammensetzung seines durch Glühen erhaltenen Kobaltoxyduls darin fand, daß er 93,17 bis 93,19 Proc. Oxydul vom angewandten Oxyd erhielt, als nicht stichhaltig bezeichnet, indem 100 Theile Kobaltoxyd nur 90,45 Proc. Kobaltoxydul hätten geben sollen; da nun aber 100 Theile reines Kobaltoxyd (Co_2O_3) 93,65 Theile Kobaltoxydoxydul (Co_6O_7) liefern, so schließt v. Sommaruga aus der nahen Coincidenz dieser Zahl mit den von Russel erhaltenen darauf, daß des letzteren Oxydul oxydhaltig gewesen seyn möge. Russel hat indess an der betreffenden Stelle seiner Abhandlung nicht ausdrücklich angegeben, daß die von ihm angewandte »Sorte« Kobaltoxyd genau nach der Formel Co_2O_3 zusammengesetzt war; er könnte sich ja zu diesen Versuchen eines Oxydes bedient haben, das bereits etwas Oxydoxydul enthielt. In diesem Fall würden die von v. Sommaruga geäußerten Bedenken nicht ganz begründet seyn. Ein Gemenge z. B. aus etwa gleichen Aequivalenten Kobaltoxyd (Co_2O_3) und Kobaltoxydoxydul (Co_6O_7) würde beim heftigen Glühen 93,3 Proc. Kobaltoxydul hinterlassen, was den von Russel gefundenen Zahlen ziemlich nahe kommt. Sollte Russel sich freilich bei den betreffenden Versuchen eines reinen oder auch nur eines an CoO armen Oxydes bedient haben, so würden die daraus beim Glühen erhaltenen Mengen von Oxydul auf einen Gehalt dieses letzteren an Oxyd allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit schließen lassen.

bedingen mußte; je langsamer dieses aber verlief, desto länger befand sich das Kobaltoxydul — weil noch warm — unter den Bedingungen, unter denen es zur Aufnahme von Sauerstoff außerordentlich geneigt ist. Es kann nun zweifelhaft erscheinen, ob das Einleiten der Kohlensäure in den jedenfalls doch nur lose verschlossenen Tiegel wirklich genügte, um während der ganzen Erkaltungsperiode den Sauerstoff der Luft von dem Kobaltoxydul vollständig abzuhalten, besonders während der Zeit unmittelbar nach Entfernung des Gebläses, wo die umgebende Atmosphäre mit Energie in den luftverdünnten Tiegelraum einzudringen strebte. — Es kann ferner zweifelhaft erscheinen, ob nicht durch den Kohlensäurestrom selbst atmosphärische Luft dem erkaltenden Kobaltoxydul zugeführt wurde, denn Russell hat, um die Kohlensäure von etwa beigemengter Luft völlig zu befreien, keine besonderen Vorkehrungen getroffen.

Dem Einwande, dafs auf diesem Wege doch wohl nur eine sehr geringe Menge Sauerstoff zugeführt sein könne, setze ich die Bemerkung entgegen, dafs bei Anwendung von etwa zwei Grammen Substanz — (und so groß war die von Russell in den meisten Fällen angewandte Menge) — für jede $1\frac{1}{2}$ Milligramme Sauerstoff, die das Kobaltoxydul vor der Reduction aufgenommen hatte, sich das Aequivalent des Kobalts um fast 0,1 zu niedrig ergeben mußte.

Ich habe, um mich keines voreiligen und unbegründeten Urtheils schuldig zu machen, einige Versuche angestellt, bei denen in einem Apparate, der absichtlich dem von Russell gebrauchten ganz ähnlich eingerichtet war und unter Anwendung eines Kohlensäurestromes, der ebenso wie bei Russell gereinigt und getrocknet war, 1 bis 2 Grm. reines Kobaltoxyd durch heftiges Glühen in Oxydul verwandelt wurden; es ist mir aber trotz aller angewandten Vorsicht und Aufmerksamkeit in keinem Falle möglich gewesen, ein Präparat zu erzielen, das, wenn die ganze Menge desselben (nach dem völligen Erkalten unter Kohlensäure) mit chlorfreier Salzsäure der Destillation unter-

worfen wurde, aus Jodkaliumlösung nicht etwas Jod freigemacht hätte.

Ich muß es hiernach für mindestens wahrscheinlich halten, daß Russell das Aequivalent des Kobalts zu niedrig gefunden hat und es ist bemerkenswerth, daß er dasselbe niedriger fand als irgend einer der Chemiker, die sich mit der Bestimmung dieser Zahl überhaupt beschäftigt haben.

Während das durch heftiges Glühen der höheren Oxyde des Kobalts dargestellte Kobaltoxydul die Eigenschaft besitzt, bei höherer Temperatur äußerst begierig Sauerstoff aufzunehmen, geht dem auf entsprechende Weise bereiteten Nickeloxydul diese Eigenschaft gänzlich ab; dagegen zeigt dies letztere, wie anderweitig bekannt ist, eine ganz besondere Neigung, unter reducirenden Einflüssen einen Theil seines Sauerstoffs abzugeben. — Es will mir scheinen, als wenn bei der Methode, nach der Russell das Aequivalent des Nickels zu bestimmen suchte und bei der Einrichtung des Apparates, dessen er sich dabei bediente, ¹⁾ diesem Umstande nicht genügend Rechnung getragen worden sey.

Es ist nämlich die vollständige Umwandlung der höheren Oxyde des Nickels in Nickeloxyd durch Glühen nur sehr schwierig (und weit schwieriger als die Umwandlung des Kobaltoxydes in Kobaltoxydul) zu bewirken. Russell selbst hat auf diesen Umstand besonders aufmerksam gemacht, indem er sagt: «Das Glühen muß sehr lange andauern, das Oxyd gelegentlich umgerührt und der Gebläselampe die größtmögliche Intensität von Hitze gegeben werden.»

Es war demnach bei den Versuchen Russells der Tiegel mit dem Nickeloxydul während eines Zeitraums von wahrscheinlich mehr als einer Stunde von den Flammgasen vollständig umgeben; das aber waren Bedingungen, unter denen ein Eindringen dieser Gase in den inneren Tiegelraum trotz des gleichzeitig eingeleiteten Stromes von

1) Der Apparat war im Wesentlichen derselbe, der auch bei der Bestimmung des Kobalt-Aequivalentes gedient hatte.

atmosphärischer Luft oder Kohlensäure meines Erachtens mit völliger Sicherheit nicht vermieden werden konnte.

In Anbetracht dieser Verhältnisse und mit Rücksicht auf die große Geneigtheit des Nickeloxyduls zur Reduction wird man sich der Vermuthung nicht verschließen können, daß dasselbe möglicherweise schon während des Glühens einen geringen Verlust an Sauerstoff erfahren und daß sich in Folge dessen das Aequivalent des Nickels bei diesen Bestimmungen etwas zu hoch ergeben habe.

Allerdings zeigen die von Russell mitgetheilten Versuchszahlen eine sehr gute Uebereinstimmung, was der Methode, nach der sie erhalten wurden, anscheinend zur Empfehlung gereicht. Der Werth dieser Uebereinstimmung darf indess nicht zu hoch angeschlagen werden, da bei sämtlichen Reductionsversuchen nahezu gleich große Mengen Substanz ¹⁾ angewendet wurden. Es ist ein nur zu häufiger Fall, daß analytische Methoden, wenn nahezu gleich große Mengen des Untersuchungsobjectes angewandt und auf gleiche Weise behandelt werden, zwar übereinstimmende, keineswegs aber richtige Resultate liefern; werden in solchen Fällen die Mengen der angewandten Substanz variirt, so schwindet gewöhnlich die Uebereinstimmung der Resultate und der verborgene Fehler tritt hervor, weil derselbe sich nicht proportional der höher oder niedriger gegriffenen Menge der Substanz zu vergrößern, resp. zu verkleinern pflegt.

Daß Russell die Genauigkeit der von ihm gewählten Methode unter dem soeben angedeuteten Gesichtspunkte — (durch Anwendung steigender Mengen Substanz bei den verschiedenen Versuchen) — nicht geprüft hat, gereicht, wie ich glaube, der von ihm für das Aequivalent des Nickels aufgestellten Zahl — ganz abgesehen von den weiter oben dagegen geäußerten Bedenken — nicht zur besonderen Empfehlung.

Berlin, im Februar 1867.

1) Die angewandten Mengen schwankten zwischen 2 und 2,6 Grm., betragen aber in der Mehrzahl der Fälle wenig über 2 Grm.