

Die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen reichen hin zu zeigen oder vielmehr zu bestätigen, daß es zwei besondere Klassen von ätherischen Oelen giebt, bloß aus Kohle und Wasserstoff bestehende, und solche, die außerdem noch Sauerstoff enthalten.

IV. Ueber das Kobalthyperoxyd ($\text{Co} + \ddot{\text{Co}}$); von H. Hefs.

(Auszug einer in der Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg am 4. October 1832 gelesenen Abhandlung.)

Unter den verschiedenen Methoden, welche man besitzt, um Kobalt oder Kobaltoxyd frei von Einmischung anderer Metalle aus seinem Erze (gewöhnlich Kobaltglanz oder auch Speißkobalt) zu erhalten, sind vorzüglich die zwei folgenden zu beachten: Wöhler's bekannte Methode, das Kobalt durch Glühen mit Alkali und Schwefel von Arsenik zu befreien, und die, welche Quesneville (*Annal. de chim. et de phys.* T. XLI p. 426, und Berzelius, Jahresbericht X, S. 119) vorschlug, um reines Kobaltoxyd zu erhalten. Letztere besteht in Folgendem. Das ungeröstete Erz wird in Salpetersäure aufgelöst, zur Trockne verdunstet, aufgelöst und mit kohlen-saurem Kali versetzt, so lange als noch arseniksaures Eisenoxyd niederfällt. Die filtrirte Auflösung wird nun mit einer warmen Lösung von saurem oxalsauren Kali versetzt, wodurch oxalsaures Kobaltoxyd niedergeschlagen wird, welches frei von Arsenik ist und, nach Quesneville's Angabe, auch von anderen Metallen, außer einer Spur von Nickel, das sich mit Ammoniak ausziehen läßt.

Wenn man größere Quantitäten zu behandeln hat, so verdient Wöhler's Methode, das Arsenik auszuziehen, unbedingt den Vorzug. Die zweite führt aber weit

schneller zum Ziele, wenn man nur kleine Quantitäten Kobaltoxydes darzustellen beabsichtigt. — Es ist dabei zu bemerken, daß die Auflösung des sauren klee-sauren Kalis in der Siedhitze gesättigt seyn muß, und daß, nachdem man beide Auflösungen gemischt hat, nun wieder kochen muß, wodurch das klee-saure Kobaltoxyd sich schneller absetzt. Der wohl ausgewaschene Niederschlag enthält kein Arsenik; er ist aber jedesmal durch Kupfer verunreinigt, wenn dieses Metall im Erze vorhanden war. Durch Glühen des klee-sauren Kobaltoxyds in einem bedeckten Tiegel erhält man Kobalt, der sich in Salzsäure vollständig mit Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst. Aus der sauren Auflösung schlägt ein Strom von Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer nieder, welches keine Spur Arsenik enthält. — Einer so gereinigten Auflösung bediente ich mich zu den nachfolgenden Versuchen, nachdem ich mich durch die bekannte Methode überzeugt hatte, daß sie keine Spur von Nickel enthielt.

Aus einer reinen Auflösung von Chlorkobalt schlug ich abermals klee-saures Kobaltoxyd nieder.

Es wird angegeben, daß man durch gelindes Glühen des klee-sauren Salzes, so auch des salpetersauren Salzes und des Kobaltoxydhydrats Kobalthyperoxyd \ddot{O} erhalte. — Ich reducirte so bereitetes Hyperoxyd durch Wasserstoff und fand folgenden Sauerstoffgehalt, in 100 Theilen:

Versuch.

I.	25,534
II.	25,447
III.	25,929
IV.	25,670.

Es wird angegeben, daß das Hyperoxyd bei der Rothglühhitze Sauerstoff abgibt. Diesen Umstand schrieb ich dem geringen Sauerstoffgehalt zu, der nach Versuch I

erhalten worden war, da das Hyperoxyd 28,902 Sauerstoff in 100 Th. enthält. Daher wurde das zum II. Versuch verwandte Hyperoxyd in der Muffel eines Windofens in einem Porcellantiegel heftig geglüht. Man sieht also, daß das Glühen von keinem wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung war. Die Versuche gaben offenbar zu wenig Sauerstoff; ich schrieb es nun der Leichtigkeit zu, mit der das reducirte Kobalt sich wieder oxydire, und in der That durch abermaliges Glühen der Portion Kobalt, welche zu Versuch IV gedient hatte, in einem Strom von Wasserstoffgas, erhielt ich, statt 25,63, nun 26,451.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, änderte ich den Versuch so ab, daß, nachdem das Hyperoxyd in die Glaskugel (welche von sehr hartem Glase war) gebracht worden war, und die beiden Röhren rein gemacht worden, ich die Röhre an jeder Seite ungefähr vier Zoll weit von der Kugel etwas auszog, so daß sie bedeutend an der Stelle verengt wurde, und nach vollendeter Reduction leicht abgeschmolzen werden konnte. Die Glasröhre wurde übrigens erst dann an der verdünnten Stelle zugeschmolzen, als das reducirte Metall vollkommen in Wasserstoffgas erkaltet war. — Die Capacität des Apparates wurde hernach durch Wasser bestimmt, und das Resultat für die Quantität corrigirt, um welche das Wasserstoffgas im Apparate leichter als atmosphärische Luft war. Das angewandte Hyperoxyd wurde zu jedem Versuch neu bereitet; — die Bereitung geschah durch Zersetzen des kleesauren Kobaltoxyds, durch Zersetzen des salpetersauren Kobaltoxyds, durch Glühen des Oxydhydrates. Die Menge der angewandten Substanz variierte zwischen 1 und $1\frac{1}{2}$ Grm. Ich erhielt folgende Sauerstoffgehalte in 100 Theilen:

Versuch.		Versuch.	
V.	26,367	VIII.	26,510
VI.	26,451	IX.	26,641
VII.	26,270	X.	26,338.

Als Mittel aus diesen sechs Versuchen: 26,43.

Demnach waren 100 Th. Metall verbunden mit 35,98 Sauerstoff. Im Kobaltoxyd sind 100 Th. Metall verbunden mit 27,097 Sauerstoff, nun ist aber:

$$3 : 4 = 27,097 : 36,12.$$

Es ist aber daraus klar, daß das Verhältniß des Sauerstoffs in dem untersuchten Oxyd zum Sauerstoff im Oxyde Co das von 4 : 3 ist. Es folgt daraus, daß man durch Glühen von kleesaurem Kobaltoxyd, von Kobaltoxydhydrat und von salpetersaurem Kobaltoxyd, niemals Kobaltoxyd Co erhält, sondern stets eine Verbindung von Oxyd mit Hyperoxyd zusammengesetzt nach der Formel $\text{Co} + \text{Co}$. Nach dieser Formel berechnet, enthält diese Verbindung in 100:

Kobalt	73,46
Sauerstoff	26,54
	<hr/> 100,0.

Die Abweichung der Versuche von dem berechneten Resultate mag zum Theil in der Schwierigkeit liegen, die Verbindung frei von eingemengtem Oxyd zu erhalten. Um dieses zu erreichen, war das bereitete Hyperoxyd jedesmal mit einer Säure, gewöhnlich Salpetersäure oder Salzsäure, digerirt worden, bis ein Theil der Verbindung zersetzt und aufgelöst war. Der noch übrige Theil wurde nun ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Vor der Reduction habe ich mehrere Male das in dem Apparat schon befindliche Hyperoxyd in einem Strom Sauerstoffgas (aus KCl entwickelt) geglüht und darin erkalten lassen, und alsdann gewogen und reducirt; aber auch die-

ses Verfahren hatte auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss gehabt.

In der Absicht, den berechneten Zahlen näher zu kommen, stellte ich noch drei Versuche an; sie gaben:

26,719

26,567

26,415.

Das zu dem ersten Versuch verwandte Oxydhyperoxyd war durch Niederschlagen von Kobaltchlorür, durch chlorigsauren Kalk und gelindes Glühen des Hyperoxyds erhalten worden. Ich vermute indess, dass es eine Spur Feuchtigkeit zurückgehalten habe, wodurch der Sauerstoffgehalt zu groß ausgefallen ist. — Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 26,56.

Ich glaubte reines Hyperoxyd zu erhalten, wenn ich eine Auflösung des Chlorürs durch chlorigsauren Kalk niederschläge und den aus der gesäuerten Flüssigkeit abgeschiedenen Niederschlag ohne Anwendung der Wärme über Schwefelsäure trocknete. Als die Verbindung vollkommen trocken erschien, wurde sie gepulvert und noch acht Tage über Schwefelsäure getrocknet. Als ich dieses Hyperoxyd reduciren wollte, entband sich bei dem ersten Einwirken der Wärme eine große Menge Wasser, welches durch Trocknen über Schwefelsäure nicht hatte entzogen werden können. Es war also ein Hydrat von Hyperoxyd. Da der angefangene Versuch durch einen zufälligen Umstand misslungen war, so bereitete ich das Hydrat von Neuem, trocknete es aber in einer Temperatur, die nicht $+80^{\circ}$ erreichte. 3,94 Grm. gaben durch Glühen 3,115 Grm. Oxydhyperoxyd, entsprechend 3,2189 Hyperoxyd; demnach bestand die Verbindung aus:

		Sauerstoff.	Multipla.
Kobalthyperoxyd	81,7	23,61	3
Wasser	18,3	16,27	2
	<hr/> 100,0.		

Nach der Formel $\text{H}^2 + \ddot{\text{C}}$ berechnet, ist die Zusammensetzung:

Kobalthyperoxyd	82,16
Wasser	17,84
	<hr/> 100,0.

Ob dieß Hydrat beständig dieselbe Zusammensetzung habe, oder ob durch Trocknen über Schwefelsäure vielleicht $\text{H} + \ddot{\text{C}}$ erhalten werde, muß noch durch Versuche ausgemittelt werden.

Zersetzt man Kobaltchlorür durch kohlensaures Natron auf trockenem Wege, so erhält man nach Auswaschen des Salzes ein braunes Pulver, welches ganz die Farbe des Erdkobalts hat, und durch Reiben mit einem harten Körper auch dessen fettglänzenden Strich giebt. Es ist ebenfalls Kobaltoxydhyperoxyd.

Die Neigung des Kobalthyperoxyds, Verbindungen einzugehen, berechtigt vielleicht zu einigem Zweifel über die Existenz einer Kobaltsäure. — Die braune ammoniakalische Auflösung, von der man vermuthet, daß sie Kobaltsäure enthalte, kann ohne Zersetzung gekocht werden, sie sey concentrirt oder mit Wasser verdünnt. Eine Auflösung von ätzendem Kali bewirkt in der Kälte keinen Niederschlag; bei Erhitzen aber, oder wenn man gleich eine kochende Auflösung zugielt, schlägt sich ein schmutzig grünes Oxyd nieder. Es entwickelt sich dabei kein Gas, so daß wenn die Säure existirt, man sie in diesem Niederschlage finden muß. Meine Versuche damit waren aber nicht hinreichend, um über dessen Zusammensetzung abzusprechen. Geschmolzenes ätzendes Kali löst Kobalthyperoxyd mit intensiv brauner Farbe auf. — In nicht zu dicken Lagen ist die Auflösung im geschmolzenen Zustande vollkommen durchsichtig. Silbertiegel scheinen durch diesen Versuch stark angegriffen zu werden.