

Untersuchung über Kobalt.

Von

HUGO REMMLER.

Bei einer genaueren Sichtung der in der Litteratur vorhandenen Mitteilungen über die Eigenschaften bekannter Kobaltverbindungen war es aufgefallen, daß dem Kobaltihydroxyd eine vollkommene Unlöslichkeit in wässrigem Ammoniak zugeschrieben wird;¹ nähere Prüfung zeigte jedoch, daß dieses nicht zutreffend ist. Allerdings scheint es, als ob beim Stehenlassen von frisch gefälltem und ausgewaschenem Kobaltihydroxyd anfänglich nichts in Lösung geht; aber nach Verlauf von ungefähr zwei Tagen zeigt die rote Farbe der Flüssigkeit die beginnende Auflösung des Kobaltihydroxydes an. Die etwas lange Zeitdauer bis zum Sichtbarwerden der geringen Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Kobaltihydroxyd war Ursache, daß diese Einwirkung bisher übersehen worden ist. Verfasser kam nun einer Aufforderung der Herren G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT nach, sorgfältigst gereinigtes Kobaltmaterial durch langsame Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltihydroxyd fraktioniert in Lösung zu bringen und die Atomgewichte der Metalle zu bestimmen, welche in den aufeinanderfolgend erhaltenen Lösungen vorhanden waren.

Das Atomgewicht des Kobalts ist allerdings schon häufig bestimmt worden, jedoch mit wechselnden Resultaten;² vor allem ist bis jetzt noch nicht durch eine zusammenhängende, gröfsere Reihe von Versuchen gezeigt worden, daß das zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendete Material in seinen einzelnen Teilen absolut homogen war. Man hat bei Untersuchungen über das Verbindungsgewicht einer gröfseren Anzahl von Elementen das für die Versuche erforderliche Material sicherlich nach bestem Wissen und mit möglichster Sorgfalt gereinigt, in vielen Fällen jedoch lediglich wechselnde Gewichtsmengen dieses Materiales zu den einzelnen Analysen verwendet.

¹ GMELIN-KRAUT 3, 442.

² Näheres siehe CL. ZIMMERMANN: Über die Atomgewichte des Kobalts und NICKELS: *Lieb. Ann.* 232, 325.

Anders ist man beispielsweise bei Äquivalentbestimmungen des Lanthans,¹ Thoriums,² Berylliums³ und anderer seltener Elemente verfahren; dort hat man das vorliegende Material durch fraktionierte Krystallisation von Verbindungen oder durch fraktionierte Ausfällung, Auflösung oder Zersetzung von Salzen oder Hydroxyden in einzelne Anteile zerlegt und untersucht, ob alle Fraktionen des Materiales, oder eine grössere Zahl aufeinanderfolgender Fraktionen, das gleiche Verbindungsgewicht für das zu bestimmende Element ergaben. Streng genommen ist bei jeder Äquivalentbestimmung:

erstens ein derartiger Beweis für die Homogenität wenigstens eines Teiles des Ausgangsmateriales beizubringen und

zweitens durch sorgfältige Analyse dieses Teiles nach verschiedenen Methoden dann das Verbindungsgewicht des Elementes genau zu ermitteln.

Von dieser Aufgabe versuchte Verfasser beim Kobalt zunächst den ersten Teil zu lösen, und es sei im folgenden über die Resultate dieser Untersuchung berichtet.

Zur Darstellung des Ausgangsmateriales wurden 1200 Gramm Kobaltchlorür in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst, die filtrierte und erwärmte Lösung in einer grossen Porzellanschale mit drei Liter gesättigtem Bromwasser und dann mit Kalilauge unter fortwährendem Umrühren versetzt, bis deutlich alkalische Reaktion eintrat. Nach etwa zweistündigem Erwärmen wurde das gefällte Kobaltihydroxyd, welches nach Winkelblech der Formel $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ ⁴ entspricht, in einen grossen Glascylinder gebracht und durch fünfzehnmalige Dekantation mit je sechs Liter Wasser möglichst von Chlorkalium befreit. Nach dem Filtriren wurde der Niederschlag mit noch weiteren Mengen kalten Wassers gewaschen, bis mittelst Silbernitratlösung nicht die geringste Spur Chlor mehr nachweisbar war. Darauf füllte man das erhaltene Kobaltihydroxyd in zwei grosse Glaskolben von je fünf Liter Inhalt ein und behandelte die ganze Masse mit 10 Liter Ammoniak, wobei der Kolbeninhalt häufig umgeschüttet wurde. In dieser Weise wurde eine Reihe von Auszügen gewonnen, und zwar wurde in den einzelnen Fällen

¹ B. BRAUNER: *Ber. d. K. Akad. d. Wiss.*, Wien (1885), 829—833.

² G. KRÜSS und L. F. NILSON: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **20**, 1670.

³ G. KRÜSS und H. MORÄHT: *Lieb. Ann.* **262**, 58.

⁴ GRAHAM-OTTO **4** [1], 923.

Ammoniak von verschiedener Konzentration angewandt. Die einzelnen, stets filtrierten Lösungen verdampfte man zur Trockene und reinigte die resultierenden Rückstände vor der Analyse mit der größten Vorsicht und Sorgfalt und zwar alle in ganz genau der gleichen Weise. Im ganzen habe ich 25 derartige ammoniakalische Auszüge vorgenommen, wobei ich das Kobaltihydroxyd ungefähr drei Viertel Jahr lang mit Ammoniak digerierte. Die Reinigung der Auszüge nahm man wie folgt vor:

Der Verdampfungsrückstand der ammoniakalischen Lösungen wurde mit reiner konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch sich eine reichliche Chlorentwicklung bemerkbar machte, die Säure verdampft und das salzsaure Salz in Wasser gelöst. Die filtrierte, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung gab beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff nur einen geringen, aus Schwefelkupfer bestehenden Niederschlag, den man abfiltrierte. Die klare Flüssigkeit wurde vor dem Füllen mit Schwefelammonium jedesmal auf dem Wasserbad erwärmt und nach Abscheidung von Schwefel und anfangs eventuell nicht ganz ausgefallener Sulfide nochmals filtriert. Hierauf versetzte man das Filtrat mit viel Chlorammonium, neutralisierte mit Ammoniak, um schließlich überschüssiges, gelbes Schwefelammonium hinzuzufügen. Das gefällte und auf ein Filter gebrachte Kobaltsulfid wurde mit Schwefelammonium, dann mit kaltem Wasser gut gewaschen, bis die alkalische Reaktion vollständig verschwand. Zur Entfernung der Verunreinigungen durch andere Metalle der Schwefelammoniumgruppe, namentlich Eisen, extrahierte man das Sulfid zunächst mit vierprozentiger, später mit siebenprozentiger Salzsäure, und zwar so lange, bis das Filtrat nach der Oxydation mit Salpetersäure, Abrauchen der überschüssigen Säure, Versetzen der Lösung mit Rhodankalium und Ausschütteln mit Äther nicht mehr die so charakteristische Eisenreaktion gab, d. h. bis der Äther sich nicht mehr rot färbte. Nachdem die Salzsäure durch Wasser vollständig verdrängt war, wurde der Niederschlag getrocknet, vom Filter abgelöst und mit Königswasser oxydiert. Den beim Verdampfen der Säure bleibenden Rückstand nahm man mit Wasser auf, filtrierte und neutralisierte die Flüssigkeit mit etwas reiner Kalilauge, worauf, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, das Gemisch von Chlorkalium und Natriumnitrit zur Trennung des Kobalts vom Nickel hinzugefügt wurde. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen prüfte man mit dem Salzgemisch, ob die Fällung des Kobalts eine vollständige war. In diesem Falle wurde das Kobaltikaliumnitrit auf ein Filter gebracht, mit

einer zehnprozentigen Kaliumacetatlösung vollständig gewaschen, bei 110° getrocknet, vom Filter losgelöst und dann mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Verdampfen der freien Säure löste man den Rückstand in Wasser auf, behandelte die Lösung von neuem mit Schwefelwasserstoff,¹ ferner mit Chlorammonium und Schwefelammonium, wie oben. Das gefällte Kobaltsulfid wurde dann wieder mit Schwefelammonium, Wasser, vier- und siebenprozentiger Salzsäure, darauf wieder mit Wasser gewaschen und schließlich das getrocknete Sulfid mit Königswasser oxydiert. Der Rückstand der eingedampften sauren Flüssigkeit wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung, nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels, mit überschüssigem Ammoniak zur Trockene verdampft, um die vorhandene Schwefelsäure in Ammonsalze überzuführen. Das beim Glühen des Trockenrückstandes — es wurde zunächst auf der Asbestplatte, dann auf dem Gebläse circa eine halbe Stunde erhitzt — entstehende Kobaltoxyduloxyd wurde in Säure gelöst, die Lösung eingedampft, überschüssiges Ammoniak hinzugefügt, abermals getrocknet und verglüht und diese Operation dreimal wiederholt. Das schließlich erhaltene Kobaltoxyduloxyd reduzierte man im Wasserstoffstrom und löste hierauf das so gewonnene Metall nochmals in reiner Salzsäure. Dabei zeigte sich bei einigen Präparaten eine Schwefelwasserstoffentwicklung, jedoch nur in sehr geringem Maße, so daß die vorhergehende Behandlung mit Ammoniak in den meisten Fällen genügt hatte, die Präparate völlig von Schwefel zu befreien. Durch Auflösen dieser Metalle in Salzsäure, Eindampfen und Reduktion des Chlorides, sowie durch eventuelle Wiederholung der Behandlung des Metalles mit Salzsäure, konnten die letzten noch vorhandenen Spuren von Schwefel entfernt werden. Die salzsaure Lösung der Metalle wurde dann abermals zur Trockene abgedampft, hierdurch eventuell geringe Mengen von Kieselsäure abgeschieden, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, diese Lösung durch chemisch reines Filtrierpapier filtriert und zur Trockene verdampft. Durch mehrmaliges Eindampfen des resultierenden Kobaltchlorürs mit reiner, selbstdestillierter Salpetersäure, die frei von Schwefelsäure war, führte man dasselbe in Kobaltnitrat über, welches man verglühte. Nach

¹ Auch das reinste im Handel vorkommende Nitrit enthält Schwefelwasserstoffmetalle, wodurch ein erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich wurde.

dem Zerreiben des Glührückstandes wurde derselbe dann heftig über dem Gebläse bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Das so erhaltene Kobaltoxyduloxyd lieferte beim Glühen im Kohlen-säurestrom über dem Gebläse das zur Analyse benutzte Kobaltooxyd. So wurden die durch obige Behandlung mit Ammoniak erhaltenen fünfundzwanzig Kobaltfraktionen unter ganz den gleichen Versuchsbedingungen jede für sich gereinigt und hierbei die möglichst größte Sorgfalt im Arbeiten aufgewendet.

Die Methode, deren ich mich zur Atomgewichtsbestimmung des Kobalts bediente, ist im wesentlichen dieselbe, welche schon früher RUSSELL,¹ und dann später ZIMMERMANN² in Anwendung gebracht haben. Sie besteht darin, daß die Oxyde des Kobalts, welche beim Glühen verschiedener Kobaltverbindungen an der Luft entstehen, zuerst durch Erhitzen in indifferenten Gasen in Kobaltooxyd CoO übergeführt werden und letzteres dann durch Wasserstoff zu Metall reduziert wird; aus der Gewichtsabnahme der angewandten Substanz bei der Reduktion des Kobaltooxydes zu metallischem Kobalt ergibt sich dann das Atomgewicht des Metalles, bezogen auf Sauerstoff. Die bei den Versuchen angewandten Reagentien waren lediglich Kohlensäure und Wasserstoff.

Zur Darstellung des Kohlendioxydes kamen möglichst reiner Marmor und reine verdünnte Salzsäure zur Verwendung. Das entwickelte Gas wurde behufs Reinigung durch eine Lösung von Natriumkarbonat und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet; hierauf gelangte dasselbe, um jede Spur von Sauerstoff zu entfernen, in eine lange Glasröhre, welche mit Kupferspiralen beschickt und in einem Verbrennungssofen zur Rotglut erhitzt ward. Endlich wurde das Gas durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Was den Wasserstoff betrifft, so wurde derselbe aus dem reinsten Zink des Handels und aus reiner verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch ein System von Waschflaschen geleitet, welche der Reihe nach Natronlauge, Silbernitrat, konzentrierte Permanganatlösung und konzentrierte Schwefelsäure enthielten. Hierauf passierte der Gasstrom eine 50 cm lange Schicht geglühten Kupfers. Letzteres hatte den Zweck, einerseits allen Sauerstoff, andererseits geringe, noch

¹ *Journ. chem. soc.* [2] **1**, 51; *Lieb. Ann.* **126**, 330.

² *Lieb. Ann.* **232**, 394.

vorhandene Mengen von Arsenwasserstoff, ferner Kohlenwasserstoffe, sowie mitgerissene Spuren von Säure zurückzuhalten. Schließlich gelangte der Wasserstoff noch durch Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie durch ein langes Phosphorsäureanhydridrohr, um vollständig trocken zur Verwendung zu kommen.

Dafs die Verschlüsse und Verbindungen der verschiedenen Gefäße u. s. w., welche die Gase zu durchstreichen hatten, mit möglichster Sorgfalt hergestellt und auf ihre Dichte geprüft worden waren, brauche ich nicht besonders zu erwähnen, ebensowenig, dafs die verschiedenen Gase entsprechend lange Zeit durch das System von Waschflaschen geleitet wurden, bevor man mit dem eigentlichen Versuch begann. Die Wägungen wurden durchgehends erst ausgeführt, nachdem der geglühte Tiegel eine Stunde im Wägezimmer gestanden hatte, und zwar nach dem Verfahren der Schwingungsbeobachtung und Interpolation.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen wurde zunächst eine beliebige Menge des auf oben beschriebene Weise erhaltenen Kobaltoxyduloxides in einem, bis zur Gewichtskonstanz ausgeglühten und gewogenen ROSESchen Tiegel im Kohlensäurestrom über dem Gebläse heftig geglüht und im Kohlensäurestrom erkalten gelassen. Die Überführung des Kobaltoxyduloxides in Kobaltoxyd geht ziemlich schwierig vor sich, so dafs bisweilen ein fünf- bis sechsmaliges Glühen von je einer halben Stunde notwendig war, um Gewichtskonstanz zu erreichen.

Nachdem das Gewicht des Kobaltoxydes auf das Genaueste bestimmt war, wurde das Letztere im Wasserstoffstrom zunächst über einen einfachen BUNSENSchen Brenner, später über dem Gebläse erhitzt. Gewichtskonstanz trat in der Regel schon bei zweimaligem Glühen ein, nur selten war es nötig, das metallische Kobalt noch ein drittes Mal im Wasserstoffstrom eine halbe Stunde lang zu glühen.

1. Fraktion.

Der erste ammoniakalische Auszug wurde in der Weise erhalten, dafs man Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 mit Wasser zu gleichen Teilen drei Tage unter häufigem Umschütteln auf das Kobalthydroxyd einwirken liefs. Die mit dem Heber abgezogene und dann filtrierte Flüssigkeit war schwach rosa gefärbt und nahm beim Eindampfen eine etwas dunklere Nüance an. Beim weiteren Eindampfen

wurde sie milchfarben, und es bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine in den verschiedensten Farben schillernde Haut. Der Rückstand selbst war olivengrün-braun und wurde bei fortgesetztem Erhitzen schwarz; beim Auflösen in Salzsäure machte sich deutlich eine Chlorentwicklung bemerkbar. Der erste Auszug lieferte bei der Reinigung nach obigem Verfahren nur geringe Mengen reines Kobaltoxyduloxyd, so daß von einer Atomgewichtsbestimmung dieser Fraktion abgesehen wurde. Jedoch wurde annähernd die Zusammensetzung des Abdampfrückstandes eines solchen ersten ammoniakalischen Auszuges von Kobaltihydroxyd bestimmt.

In 100 Teilen wurden gefunden:

Co	55.93	59.28	—	56.80
O	23.11	24.19	—	—
NH ₃	2.15	2.14	2.31	2.2
H ₂ O	18.61	18.14	—	—

Aus diesen Resultaten läßt sich keine Kobaltoxydammoniakverbindung einfacher Zusammensetzung ermitteln; auch ist es ja denkbar, daß beim Eindampfen, oder beim Erhitzen des Rückstandes, Zersetzung eingetreten ist. Jedenfalls ist bemerkenswerth, daß der auf dem Wasserbad erhitze Verdampfungsrückstand der ammoniakalischen Kobaltlösung noch Ammoniak enthält, sowie daß Kobalt als Oxyd vorhanden ist.

2. Fraktion.

Den zweiten Auszug stellte ich in der nämlichen Weise her wie den ersten, nur daß ich das verdünnte Ammoniak längere Zeit einwirken ließ. In dem Aussehen unterschied sich die jetzt erhaltene Lösung vom ersten Auszug durch eine etwas dunklere Farbe; die Erscheinungen beim Eindampfen und das Aussehen des Rückstandes waren die gleichen. Das Kobaltooxyd besaß eine bräunlich-graue Farbe, das Metall selbst war weißlich-grau glänzend.

0.09938 g CoO	lieferten	0.07837 g Co
CoO : Co	=	0.09938 g : 0.07837 g
" : "	=	1.2680 : 1
Co : O	=	3.7303 : 1
Co : H	=	59.53 : 1

3. Fraktion.

Zum dritten Auszug wandte ich eine Mischung aus zwei Teilen Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 und einem Teil Wasser an, welche ich vier Tage einwirken ließ. Die Lösung war rosa gefärbt

und dunkler, als die beiden ersten Auszüge. In qualitativer Hinsicht bot dieser Auszug nichts bemerkenswertes; das Kobaltooxyd war ebenfalls bräunlich-grau, das Metall weißlich-grau glänzend.

0.15021 g CoO ergaben 0.11814 g Co
 CoO : Co = 0.15021 g : 0.11814 g
 „ : „ = 1.2714 : 1
 Co : O = 3.6838 : 1
 Co : H = 58.79 : 1

4. Fraktion.

Der vierte Auszug, bei welchem Ammoniak in denselben Mischungsverhältnissen und unter denselben Bedingungen zur Anwendung kam, wie bei dem vorhergehenden, unterschied sich dem Aussehen nach von letzterem in keiner Weise. Das Oxydul war ebenfalls bräunlich-grau, das Metall weißlich-grau glänzend.

Aus 0.22062 g CoO erhielt ich 0.17360 g Co
 CoO : Co = 0.22062 g : 0.17360 g
 „ : „ = 1.2708 : 1
 Co : O = 3.6920 : 1
 Co : H = 58.92 : 1

5. Fraktion.

Um den fünften Auszug zu gewinnen, liefs ich Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 unverdünnt mehrere Tage unter bisweiligem Umschütteln auf das Kobaltihydroxyd einwirken und erhielt so eine Lösung, welche dunkler rosa gefärbt war, als die vorhergehenden.

Aus 0.39011 g CoO bekam ich 0.30681 g Co
 CoO : Co = 0.39011 g : 0.30681 g
 „ : „ = 1.2711 : 1
 Co : O = 3.6831 : 1
 Co : H = 58.78 : 1

6. Fraktion.

Der sechste Auszug wurde wie die fünfte Fraktion hergestellt.

0.28820 g CoO lieferten 0.22661 g Co
 CoO : Co = 0.28820 g : 0.22661 g
 „ : „ = 1.2718 : 1
 Co : O = 3.6793 : 1
 Co : H = 58.72 : 1

7. Fraktion.

Der siebente Auszug schien ein wenig dunkler, als der vorhergehende zu sein, in qualitativer Hinsicht verhielt er sich wie No. 6.

0.34304 g CoO ergaben 0.26968 g Co

CoO : Co = 0.34304 : 0.26968

„ : „ = 1.2720 : 1

Co : O = 3.6761 : 1

Co : H = 58.67 : 1

Die Auszüge 8—25 wurden ebenfalls durch Behandlung des Rückstandes mit Ammoniak vom spez. Gewicht 0.960 hergestellt, und zwar wurde die Digestion beim 8., 9., 10. Auszug je acht Tage, bei den späteren Auszügen je zehn Tage vorgenommen.

Die Bestimmungen der so erhaltenen Fraktionen lieferten für das Atomgewicht des Kobalts folgende Werte.

8. Fraktion.

CoO : Co = 0.43703 g : 0.34321 g

„ : „ = 1.2733 : 1

Co : O = 3.6581 : 1

Co : H = 58.38 : 1

9. Fraktion.

CoO : Co = 0.91477 g : 0.71864 g

„ : „ = 1.2727 : 1

Co : O = 3.6641 : 1

Co : H = 58.48 : 1

10. Fraktion.

CoO : Co = 0.63256 g : 0.49661 g

„ : „ = 1.2737 : 1

Co : O = 3.6528 : 1

Co : H = 58.30 : 1

11. Fraktion.

CoO : Co = 0.32728 g : 0.25701 g

„ : „ = 1.2734 : 1

Co : O = 3.6574 : 1

Co : H = 58.37 : 1

12. Fraktion.

CoO : Co = 0.38042 g : 0.29899 g

„ : „ = 1.2723 : 1

Co : O = 3.6717 : 1

Co : H = 58.60 : 1

13. Fraktion.

CoO : Co = 0.16580 g : 0.13027 g
" : " = 1.2727 : 1
Co : O = 3.6664 : 1
Co : H = **58.51** : 1

14. Fraktion.

CoO : Co = 1.01607 g : 0.79873 g
" : " = 1.2721 : 1
Co : O = 3.6750 : 1
Co : H = **58.65** : 1

15. Fraktion.

CoO : Co = 1.31635 g : 1.03545 g
" : " = 1.2712 : 1
Co : O = 3.6861 : 1
Co : H = **58.83** : 1

16. Fraktion.

CoO : Co = 0.91945 g : 0.72315 g
" : " = 1.2714 : 1
Co : O = 3.6839 : 1
Co : H = **58.79** : 1

17. Fraktion.

CoO : Co = 0.53100 g : 0.41773 g
" : " = 1.2711 : 1
Co : O = 3.6839 : 1
Co : H = **58.86** : 1

18. Fraktion.

CoO : Co = 0.82381 g : 0.64728 g
" : " = 1.2727 : 1
Co : O = 3.6666 : 1
Co : H = **58.52** : 1

19. Fraktion.

CoO : Co = 0.81139 g : 0.63754 g
" : " = 1.2728 : 1
Co : O = 3.6671 : 1
Co : H = **58.53** : 1

20. Fraktion.

CoO : Co = 0.76698 g : 0.60292 g
" : " = 1.2721 : 1
Co : O = 3.6749 : 1
Co : H = **58.65** : 1

21. Fraktion.

CoO : Co = 1.13693 g : 0.89412 g
 „ : „ = 1.2715 : 1
 Co : O = 3.6823 : 1
 Co : H = 58.77 : 1

22. Fraktion.

CoO : Co = 2.00259 g : 1.57495 g
 „ : „ = 1.2715 : 1
 Co : O = 3.6828 : 1
 Co : H = 58.78 : 1

23. Fraktion.

CoO : Co = 1.04629 g : 0.82185 g
 „ : „ = 1.2721 : 1
 Co : O = 3.6618 : 1
 Co : H = 58.44 : 1

24. Fraktion.

CoO : Co = 0.48954 g : 0.38466 g
 „ : „ = 1.2726 : 1
 Co : O = 3.6676 : 1
 Co : H = 58.53 : 1

25. Fraktion.

CoO : Co = 0.69152 g : 0.54326 g
 „ : „ = 1.2729 : 1
 Co : O = 3.6642 : 1
 Co : H = 58.48 : 1

Um annähernd zu bestimmen, mit welcher Genauigkeit die Atomgewichte der vorliegenden 24 Kobaltpräparate ermittelt waren, wurde von drei beliebigen Fraktionen das Atomgewicht der Metalle doppelt bestimmt und hierbei folgende Resultate erhalten:

	3. Frakt.	4. Frakt.	5. Frakt.
Bei der ersten Bestimmung für Co gef. Atomgewicht	}	58.793.	58.924.
Bei der zweiten Bestimmung für Co gef. Atomgewicht			
	}	58.775.	58.951.
	}		58.788.

Hieraus ist ersichtlich, daß die angewandte Methode mir stets gut übereinstimmende Resultate lieferte, die untereinander höchstens Differenzen in der zweiten Stelle hinter dem Punkt aufweisen, während die erste Decimale nicht durch Versuchsfehler beeinflusst

ist. Es besitzen also die in den verschiedenen Fraktionen befindlichen Kobaltmetalle in der That Atomgewichte, welche zwischen 59.5 und 58.3 schwanken, oder, wenn man die 2. Fraktion wegen der etwas geringeren Menge der zur Analyse angewandten Substanz vernachlässigt, Werte, welche zwischen 58.9 und 58.3 liegen. Es sind dieses Differenzen von 2.09%, beziehungsweise 1.02% des Kobaltatomgewichtes, welche nach obigen Versuchen nicht durch Analysenfehler hervorgerufen sind.

Auffällig erscheint es allerdings, dafs, wie aus folgender Tabelle:

Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht	Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht	Nummer der Fraktion	Gefundenes Atomgewicht
2	59.53	10	58.30	18	58.52
3	58.79	11	58.37	19	58.53
4	58.92	12	58.60	20	58.65
5	58.78	13	58.51	21	58.77
6	58.72	14	58.65	22	58.78
7	58.67	15	58.83	23	58.44
8	58.38	16	58.79	24	58.53
9	58.48	17	58.86	25	58.48

hervorgeht, die Werte von der zweiten bis zur zehnten Fraktion abnehmen und dann zuerst von Fraktion 10—15—18 oder 19, und ferner von 18 oder 19—22—25 ziemlich regelmässig anwachsen und dann wieder kleiner werden. Für die Entstehung einer derartigen Erscheinung können verschiedene Gründe vorliegen.

Ist ein Material, wie dieses für den vorliegenden Fall aus obiger Untersuchung hervorgeht, nicht homogen, so kann das Hydroxyd durch Ammoniak je nach Temperaturdifferenzen, wie sie während eines Jahres vorkommen, in verschiedenem Mafse angegriffen werden. Oder es kann eine solche Erscheinung auch in der Weise zu stande kommen, dafs von einem Gemisch zweier Hydroxyde der eine Bestandteil im angewandten Lösungsmittel eine andere Löslichkeit besitzt, als in einer Auflösung des zweiten Bestandtheiles im gleichen Lösungsmittel; es ist nicht absolut erforderlich, dafs von zwei verschieden löslichen Körpern zunächst unausgesetzt das Leichterlösliche neben wachsenden Mengen des Schwererlöslichen in Lösung geht. Ebenso wenig krystallisiert in allen Fällen von zwei verschieden löslichen Substanzen zunächst der schwerer lösliche

Körper fortwährend aus, wobei sich demselben anwachsend größere Mengen des leichterlöslichen Körpers beimengen. Allerdings ist dieses der gewöhnliche Verlauf. Wir besitzen jedoch auch Ausnahmen, so beispielsweise bei der Trennung von Tantal, Niob und Titan nach MARIGNAC durch fraktionierte Krystallisation der Kaliumdoppelfluoride, bezw. Kaliumoxyfluoride dieser Elemente. Kaliumtantalfluorid — K_2TaF_7 — ist in 180 Teilen Wasser löslich; Kaliumtitanfluorid — K_2TiF_6 — löst sich in 80 Teilen Wasser, während das Kaliumnioboxyfluorid — K_2NbOF_5 — zu seiner Lösung nur 18 Teile Wasser bedarf. Das sind beträchtliche Löslichkeitsunterschiede. Läßt man ein Gemisch dieser drei Körper fraktioniert krystallisieren und bestimmt in den verschiedenen Fraktionen das Atomgewicht des säurebildenden Elementes (Ta, Ti, Nb), so findet man nach G. KRÜSS und L. F. NILSON zunächst in den ersten Krystallisationen Werte von 180, was ungefähr dem Atomgewichte des Tantals entspricht. In den folgenden Fraktionen fallen die Werte bis weit unter das Atomgewicht des Niobs, indem jetzt zumeist Titandoppelsalz auskrystallisiert ist. In weiteren Fraktionen steigt das Atomgewicht des säurebildenden Elementes durch Anreicherung von Niob in diesen Portionen, um dann in den letzten Fraktionen, welche beim Krystallisieren erhalten wurden, wiederum beträchtlich zu fallen. Es wurde nachgewiesen, daß dieses abermalige Sinken des Atomgewichtes darauf beruht, daß nach dem leichter löslichen Kaliumnioboxyfluorid noch beträchtliche Mengen des so sehr viel schwerer löslichen Titankaliumfluorides zur Ausscheidung kommen. Trotzdem das Titandoppelfluorid siebenmal so viel Wasser von 18° als das Nioboxyfluorid zur Auflösung bedarf, krystallisiert es aus einem Gemisch beider zum Teil zuerst, teilweise ganz zuletzt aus und verunreinigt die mittleren Krystallisationen nur wenig. Es beruht dieses darauf, daß Titanfluorkalium nach KRÜSS und NILSON in einer konzentrierten Lösung von Kaliumnioboxyfluorid weit löslicher als in reinem Wasser ist; auch MARIGNAC hatte Gelegenheit, ähnliche Beobachtungen zu machen. Vielleicht ist eine den angeführten Vorgängen ähnliche Erscheinung Grund für das wiederholte Fallen und Steigen des Kobaltatomgewichtes in den einzelnen Fraktionen.

Trotzdem jedes Material genau wie oben angeführt mit größter Sorgfalt dargestellt war und in demselben nach qualitativer Untersuchung weder Eisen noch Mangan, Nickel oder anderes nach den

üblichen Reaktionen nachgewiesen werden konnten, gelang es nicht, eine gröfsere, aufeinanderfolgende Reihe von Kobaltfraktionen mit solchen Atomgewichten zu erhalten, dafs die Werte derselben innerhalb der Versuchsfehler gleich waren. Es deckt sich dieses Resultat mit dem Ergebnis einiger qualitativer Versuche, aus welchen G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT¹ vor einiger Zeit folgerten, dafs nach bekannten Methoden sorgfältig gereinigtes Kobalt oder Nickel nicht einheitlich sind; in einer folgenden Abhandlung ist dieser Gegenstand eingehender erörtert.

Chemisches Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 11.
