

In jenen Fällen, wo die Aenderung des Rotationsvermögens der Weinsäure bis zu einem Maximum fortschreitet, um von da ab wieder eine Umkehrung zu erfahren (wie bei Gegenwart von Pyridin und von Natronlauge) könnte man annehmen, dass bis zu dieser Grenze noch Salzbildung erfolgt ist, dann aber die Wirkung der freien inactiven Moleküle auf das gebildete Salz in dem früher angedeuteten Sinne zur Geltung kommt.

Czernowitz, im November 1888.

2. Gerhard Krüss und F. W. Schmidt: Untersuchung über das Kobalt und Nickel.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Clemens Zimmermann's eingehenden Untersuchungen über Kobalt und Nickel¹⁾ kommen diesen Elementen verschieden grosse Atomgewichte, die Werthe $\text{Co} = 58.74$ und $\text{Ni} = 58.56$, zu; es steht dieses in vollkommener Uebereinstimmung mit dem in der Classification der Elemente von D. Mendelejew und Lothar Meyer entwickelten Grundgedanken, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Functionen ihrer Atomgewichte sind.

Gegen dieses Prinzip sprachen bis dahin die Resultate der von W. J. Rusell²⁾ und Clemens Winkler³⁾ ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen von Kobalt und Nickel, welche für beide Elemente gleiche Werthe ergeben und wegen der grossen und guten Uebereinstimmung der einzelnen Versuche bis auf Zimmermann's Untersuchungen Zutrauen gefunden hatten⁴⁾.

Die Winkler'sche Methode besteht darin, dass man Goldchlorid- oder besser Natriumgoldchloridlösung durch gewogene Mengen von Kobalt, beziehungsweise Nickel, in Gold und die Halogenverbindungen dieser beiden Elemente umsetzt und so die Atomgewichte derselben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 324.

²⁾ Journ. of the Chemical Society [2] 1, 51 und 61; [2] 7, 494; Chem. News 20, 20; Ann. Chem. Pharm. 126, 330—335.

³⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 6, 22.

⁴⁾ Siehe die Lehrbücher von Roscoë und Schorlemmer, Gmelin-Kraut, V. v. Richter, Ausgaben vor 1886.

auf das des Goldes bezieht. Diese Beziehung versprach jetzt bessere Werthe zu liefern, nachdem das Atomgewicht des Goldes vor einiger Zeit durch Untersuchungen von G. Krüss ¹⁾ genauer bestimmt worden war. Wir stellten es uns deshalb zur Aufgabe, unter Benutzung des von Cl. Zimmermann bei seinen Untersuchungen über Kobalt und Nickel verwandten reinsten Atomgewichtsmateriales²⁾, sowie des Goldes, welches von dem Einen von uns zur Ermittlung des Goldatomgewichtes nach früher mitgetheilten Methoden³⁾ gereinigt war, die fast gleichen Atomgewichte von Kobalt und Nickel nach Cl. Winkler's Methode neu zu bestimmen. Erhielt man auch auf diesem Wege die Zimmermann'schen Werthe, so war dieses ein Beleg für die Zuverlässigkeit derselben, sowie zugleich für diejenige des Goldatomgewichtes 196.64 ⁴⁾.

Trotz zahlreicher Versuche gelang es uns nun, weder die Werthe 58.74 für Kobalt und 58.56 für Nickel, noch Winkler's für beide Elemente fast gleichen Atomgewichte zu bestätigen; wir wurden durch diese Versuche jedoch zu folgenden eigenthümlichen Beobachtungen geführt.

Zunächst zeigte sich, dass es nicht möglich ist, aus einer neutralen Goldchloridlösung⁵⁾ durch Kobalt- oder Nickelmetall eine äquivalente Menge absolut reinen Goldes quantitativ auszufällen, da durch Polarisationerscheinung umgekehrt aus der entstandenen Kobalt- bzw. Nickelchlorürlösung minimale Mengen von Kobalt bzw. Nickel gefällt und so dem Golde beigemischt bleiben. Um die in Reaction getretenen Metallmengen zu bestimmen, wurde das niedergeschlagene Gold nach dem vollständigem Waschen, Trocknen und Glühen gewogen, hierauf in Königswasser wieder gelöst und nach Verdampfung der überschüssigen Säure das in Lösung befindliche Gold mit schwefliger Säure gefällt. Das jetzt erhaltene Gewicht des Goldes war merklich geringer als das erste und es wurde die Differenz beider Werthe vom Gewicht des ursprünglich angewandten Kobalt- bzw. Nickelmetalles in Abzug gebracht.

Trotz Einhaltung dieser Vor-ichtsmaassregeln wurden zu schwankende Resultate erhalten, als dass die Differenzen derselben von gewöhnlichen analytischen Fehlern hätten herrühren können. Es galt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 241.

²⁾ Dasselbe war uns freundlichst aus den nachgelassenen Präparaten des leider so früh Verstorbenen überlassen worden.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 42.

⁴⁾ Nach G. Krüss, Ann. Chem. Pharm. 238, 273.

⁵⁾ Die Lösung enthielt mehr Gold, als der angewandten Menge von Kobalt oder Nickel entsprach; Cl. Winkler verwandte zu seinen Versuchen eine Lösung von Natriumaurichlorid.

deshalb die Lösungen bezw. Waschwässer der Goldniederschläge genau zu untersuchen, ob sich etwa geringe Mengen des zu bestimmenden Goldes, Kobalts oder Nickels der Wägung entzogen hätten.

Da trat beim Auswaschen des Goldes, nachdem aus einer Lösung des durch Kobalt gefällten Metalles das Gold mittelst schwefliger Säure abgeschieden war, folgende Erscheinung auf: Die rothe Farbe des ablaufenden Filtrates, welche von Kobaltchlorür herrührte, verblasste allmählich, schlug dann in eine schwach grünliche Nüance um, welche übrigens kaum bemerkbar war. Dieser Theil des Waschwassers wurde wegen seiner eigenthümlichen Färbung für sich gesammelt, in einer Platinschaale verdampft und hinterliess nach dem Glühen einen geringen Rückstand, welcher sich in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen mit schön grüner Farbe löste; nach dem Erkalten war die Flüssigkeit wieder fast vollständig farblos geworden.

Bei Atomgewichtsbestimmungen des Nickels stellte sich beim Auswaschen des mit schwefliger Säure gefällten Goldes die analoge Erscheinung ein; auch hier wurde nach dem Eindampfen der letzten Waschwässer und Aufnehmen mit Salzsäure eine Chloridlösung erhalten, in welcher nicht sofort Nickelchlorid oder sonst eine bekannte Verbindung nachgewiesen werden konnte. Leider war die Menge des auf diesem Wege erhaltenen Chlorides ausserordentlich gering, das Verhalten der Lösung jedoch in analytischer Beziehung so eigenartig, dass wir die verschiedensten Versuche anstellten, um zu etwas beträchtlicheren Mengen des entsprechenden Oxydes zu gelangen.

Zunächst behandelten wir Nickelsulfid, welches aus gewöhnlichem Nickelsulfat dargestellt war, mit Schwefelammonium und erhielt jene bekannte braun gefärbte Lösung, welche einen Theil des Sulfides gelöst enthielt. Es wurde decantirt, der ungelöst gebliebene Theil des Niederschlages mit gelbem Schwefelammonium behandelt, abermals decantirt und die Behandlung mit Schwefelammon so lange wiederholt, bis nach wochenlangem Stehen von der geringen Menge des übriggebliebenen Niederschlages nichts mehr mit brauner Farbe in Lösung ging und diese hellgelb blieb. In diesem Rückstande zeigte sich die Menge des fraglichen Oxydes weit beträchtlicher, als im ursprünglichen Nickelsalz.

Ebenso konnte das betreffende Chlorid in Mutterlaugen angereichert werden, als wir durch Krystallisation der Lösungen von äquivalenten Mengen Sublimat und Kobalt-, bezw. Nickel-Chlorür versuchten die Metalldoppelsalze Quecksilberkobalt- und Quecksilbernichel-Chlorid zu erhalten. Nach verschiedenen anderen Methoden gelangten wir zu ähnlichen Resultaten und schliesslich durch die Beobachtung, dass das gesuchte Oxyd in schmelzendem Alkali löslich, Kobalt- und Nickel-Oxyde hierin unlöslich sind, zu reinem Oxyd.

Ueber diese Versuche soll in Bälde ausführlich berichtet werden, zunächst möchten wir über die Eigenschaften des aus gewöhnlichen Kobalt- wie Nickelsalzen gewonnenen Oxydes ¹⁾ Folgendes mittheilen.

Die saure Chloridlösung ist durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar, wohl aber die neutrale Lösung durch Schwefelammonium; das ausfallende Sulfid ist schwärzlich gefärbt. Durch Ammoniak wird die neutrale Chloridlösung in höchst voluminösen, weissen Flocken gefällt, welche dem Zink-, oder Aluminiumhydroxyd gleichen. Ein Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag nicht wieder auf.

Kalilauge ($\frac{1}{2}$ Normallösung) fällt ebenfalls schneeweisses Hydroxyd, welches auch durch grossen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte. Es unterscheidet sich hierdurch von der Thonerde, von welcher nicht die geringsten Mengen im vorliegenden Oxyd nachweisbar waren. Dasselbe lieferte nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution und Glühen nicht Thénard's Blau, sondern färbte sich nur schwach hellbraun. Ferner ist zu bemerken, dass das lange Zeit über dem Gebläse stark geglühte Oxyd ein weisses feines Pulver bildet, welches sich in der Kälte in 27 procentiger Salzsäure vollständig und leicht auflöst. Die stark saure Chloridlösung besass wiederum jene eigenartig grüngelbliche Färbung, durch welche wir auf das Chlorid überhaupt aufmerksam geworden waren. In vollständig trockenem und säurefreiem Zustande ist das Chlorid weiss und liefert mit Wasser eine farblose Lösung. Bläst man Salzsäuredampf auf das weisse Chlorid, so färbt es sich grünlich und man erhält wieder eine gefärbte Lösung beim Aufnehmen mit Wasser.

Das Oxyd verhält sich im Wasserstoffstrome anders als Kobalt- und Nickeloxycle, indem es selbst bei heftigstem Glühen einer Wasserstoffatmosphäre sein Gewicht nicht verändert. Wir konnten jedoch auf elektrolytischem Wege aus wässriger Chloridlösung das dem weissen Oxyd entsprechende Metall abscheiden. Ebenso wurde dasselbe durch Reduction von Chlorid, welches zuvor im Kohlensäurestrom getrocknet war, mittelst Wasserstoff bei Rothglühhitze erhalten. Das Metall ist schwarz, in dünner Schicht braunschwarz, löst sich leicht in Säuren, falls es in der Kälte durch Elektrolyse abgeschieden ist, bedeutend schwieriger, wenn es im Wasserstoffstrom bis zur Roth-, oder Weissgluth erhitzt worden war.

Mit dem weiteren Studium dieser Körper, sowie der Kobalt- und Nickelverbindungen sind wir beschäftigt und werden in Kürze weitere Mittheilungen hierüber machen. Zur Zeit enthalten wir uns mit

¹⁾ Aus 50 g Nickeloxycle konnten ungefähr 1 g weisses Oxyd gewonnen werden.

Absicht jeder Speculation über eventuelles Aequivalent- und Atomgewicht des Kobalt und Nickels, sowie des dem weissen Oxyd entsprechenden Metalles, bitten jedoch uns dieses Arbeitsgebiet auf kurze Zeit überlassen zu wollen.

3. W. Palmaer: Ueber die Iridiumammoniakverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn kochendes, kaustisches Ammon auf Iridiumtrichlorid ¹⁾, Iridiumtetrachlorid oder auf die Doppelsalze der genannten Chloride mit Chlorkalium einwirkt, so entstehen gleichzeitig drei ammoniakhaltige Chloride, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden. Diese enthalten alle dreierwerthiges Iridium; die Salze von vierwerthigem Iridium scheinen überhaupt nicht mit Ammon verbunden werden zu können. Wirkt Ammon z. B. auf Iridiumtetrachlorid ein, so tritt sogleich — wie schon Claus ²⁾ bemerkt hat — ein Farbenwechsel ein, indem die tief rothbraune Flüssigkeit olivengrün wird; dies beruht darauf, dass das Tetrachlorid zu Trichlorid, und zwar unter Bildung von Ammoniumhypochlorit, reducirt wird.

Bei den Analysen wurde der Iridiumgehalt dadurch bestimmt, dass die Verbindung in Wasserstoff geglüht wurde, wonach der Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und das zurückbleibende Metall gewogen wurde. Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas' Methode. Durch Glühen des Salzes mit Soda u. s. w. wurde das Chlor bestimmt; beim Schmelzen mit Soda bildet sich blaues Iridiumoxyd (Ir_2O_3), welches oft reducirt und dann gewogen wurde. Der Schwefel in den Sulfaten wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Das schwerlöslichste Chlorid bildet mikroskopische, quadratische Tafeln von Orangenfarbe, die in Wasser wenig löslich sind. Beim Glühen entweichen Salmiak, Chlorwasserstoff und Iridium bleibt zurück. Das zwischen Fliesspapier ausgepresste Salz verlor beim Erhitzen bei 100° im Mittel 0.89 pCt. und die Anlysen ergaben:

	Mittel			
Ir	54.33	54.65	54.65	54.54 pCt.
N	11.91	12.19	—	12.05 »
Cl	29.98	29.94	—	29.96 »

¹⁾ Unter Iridiumtrichlorid, IrCl_3 , verstehe ich das gewöhnlich so genannte Iridiumsesquichlorid, Ir_2Cl_6 .

²⁾ Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.