

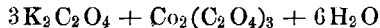
372. F. Kehrmann und N. Pickersgill: Ueber die Ursache des Auftretens der grünen Farbe bei der Elektrolyse oxalsaurer Cobaltsalze.

[Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.]

(Aus dem anorganischen Laborat der Königl. technischen Hochschule in Aachen.)

Es ist bekannt, dass bei der quantitativen Abscheidung des Cobalts durch Elektrolyse der Oxalatlösung nach der Methode von Classen die Flüssigkeit vorübergehend eine intensiv grüne Farbe annimmt. Ueber die Ursache dieser Erscheinung war bisher nichts Sicheres bekannt. Classen ist es zwar gelungen, aus solchen grün gewordenen Lösungen dunkelgrüne Krystalle abzuscheiden, hat indessen den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Der Eine von uns hat nun früher¹⁾ ein oxalsaures Doppelsalz des Cobalts beschrieben, welches durch Auflösen von Cobaltsequihydroxyd $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ in einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumoxalat erhalten worden war, und dessen Eigenschaften darauf hinwiesen, dass es ein dem bekannten Kalium-Ferridoxalat $3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechendes Doppelsalz des Cobaltoxydoxalates mit Kaliumoxalat sei. Die Formel



war damals nur durch eine Oxalsäurebestimmung bewiesen worden. Da die durch Elektrolyse erhaltene grüne Lösung in der Nuance grosse Aehnlichkeit mit der Lösungsfarbe des früher beschriebenen festen Salzes zeigte, so haben wir auf Veranlassung von Herrn Prof. Classen seine Versuche fortgeführt und es ist uns in der That gelungen, aus der durch Elektrolyse erhaltenen Flüssigkeit das von dem Einen von uns früher beschriebene grüne Salz mit allen seinen Eigenschaften und in zur vollständigen Analyse genügender Quantität und Reinheit darzustellen.

Um Lösungen zu erhalten, welche an der Verbindung genügend reich waren, sind verschiedene Versuche angestellt worden. Folgendes Verfahren hat sich als zweckentsprechend erwiesen. 10 g Cobaltoxyduloxalat wurden in der zur Auflösung eben ausreichenden Menge einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat siedend gelöst, die erkaltete Flüssigkeit in einer geräumigen Platinschale mittelst eines Stromes von 5 ccm Knallgas in der Minute elektrolysiert und durch zeitweisen Zusatz von kleinen Mengen Eisessig stets schwach sauer gehalten. Sofort bildeten sich an der positiven Elektrode grüne Streifen, während sich auf der Platinschale metallisches Cobalt abschied. Dieses Ver-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3101.

halten deutet darauf hin, dass der primär an der positiven Elektrode freiwerdende Sauerstoff im Entstehungszustande das Cobaltoxydul höher oxydirt, während der Wasserstoff zur Abscheidung metallischen Cobalts Veranlassung giebt. Nach Verlauf von 2—3 Stunden hat die grüne Farbe das Maximum ihrer Intensität erreicht. Die Lösung wurde nun in ein Becherglas gegossen und vorsichtig mit Alkohol in kleinen Antheilen versetzt. Hierdurch fällt Cobaltoxydulkaliumoxalat und dann Kaliumoxalat aus, welches abfiltrirt wurde. Wenn die Flüssigkeit durch erneuten Zusatz von wenig Alkohol kein Kaliumoxalat mehr abschied, wurde durch einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels ein dichter blaugrüner krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher aus schon ziemlich reinem Doppelsalz bestand und durch Auflösen in wenig kaltem Wasser und Versetzen mit Alkohol leicht in schönen dunkelgrünen Krystallen erhalten werden konnte, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

- I. 1.1753 g gaben 0.1412 Cobalt und 0.6120 Kaliumsulfat.
 II. 1.0508 g gaben 0.1236 Cobalt und 0.5480 Kaliumsulfat.
 III. 0.4440 g gaben 0.1506 Calciumoxyd entsprechend 0.2366 C_2O_4 .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
für $3K_2C_2O_4 + Co_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$				
Co	11.94	12.01	11.76	— pCt.
K	23.59	23.37	23.41	— >
C_2O_4	53.44	—	—	53.29 >
H_2O	10.93	11.40	—	— >

Wie diese Analyse und ein directer Vergleich mit der früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindung ergab, sind beide Salze identisch. 10 g Cobaltoxalat lieferten 3—4 g des Doppelsalzes. Die ganz befriedigende Ausbeute an der auf andere Weise nur schwierig rein zu erhaltenden Verbindung zeigt, dass die Elektrolyse bisweilen da mit Vortheil als Darstellungsmethode Anwendung finden kann, wo andere Methoden kaum zum Ziele führen. Zu den früher angegebenen Eigenschaften ist nachzutragen, dass das Salz in wässriger Lösung stark oxydirende Eigenschaften besitzt. So wird eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz momentan zu Ferricyankalium oxydirt. Um so wunderbarer ist es, dass die wässrige Lösung der Verbindung in der Kälte ziemlich beständig ist. Beim Kochen findet schnell Entfärbung und Ausscheidung von pulvrigem Cobaltoxydulsalz statt.

Es lag nahe zu untersuchen, ob nicht andere dem Cobalt verwandte Metalle unter analogen Bedingungen in Salze höherer Oxydationsstufen übergehen könnten. Die daraufhin mit Nickelkaliumoxalat ausgeführten Versuche haben ein negatives Resultat gehabt; besser fielen die Versuche mit Manganokaliumoxalat aus, dessen Lösung sich

intensiv purpurroth färbt. Die Färbung ist jedoch sehr unbeständig und verschwindet nach Unterbrechung des Stromes innerhalb weniger Minuten. Die Isolirung der rothen Verbindung ist bis jetzt nicht gelungen.

Aachen, 9. Juli 1891.

Anorgan. Laboratorium der technischen Hochschule.

373. F. Kehrman und M. Freinkel: Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren I.

(Mitgetheilt von F. Kehrman.)

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor längerer Zeit hat Einer von uns im Verlaufe einer grösseren Arbeit über die complexirten Verbindungen der Wolframsäure mit der Phosphorsäure und Arsensäure, von welcher Bruchstücke vor bereits vier Jahren mitgetheilt worden sind¹⁾ und welche seinerzeit im Zusammenhang veröffentlicht werden soll, beobachtet, dass es unter gewissen, inzwischen näher erforschten Bedingungen gelingt aus der gewöhnlichen, am längsten bekannten und vielseitig²⁾ untersuchten Phosphorduodeciwolframsäure, $24 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 \text{ H}_2 \text{ O}$, durch theilweise Spaltung des Moleküls eine neue, wohl charakterisirte Reihe von Salzen zu erhalten, deren nähere Untersuchung aus verschiedenen Gründen von Interesse schien. Wir haben die Untersuchung dieser Reihe nun zu einem gewissen Abschlusse gebracht, indem wir die Bedingungen ihrer Bildung erforscht haben, die Zusammensetzung festgestellt und nicht unwesentliche Fortschritte in der Erkenntniss der genetischen Beziehungen dieser Reihe zu einigen anderen Salzreihen gemacht haben.

Darstellung und Eigenschaften der Phosphorduodeciwolframsäure, $24 \text{ WO}_3 \cdot \text{P}_2 \text{ O}_5 \cdot 3 \text{ H}_2 \text{ O} + x \text{ H}_2 \text{ O}$.

Versetzt man eine heiss gesättigte wässrige Lösung von gewöhnlichem Binatriumwolframat mit soviel Natriumphosphat oder wässriger Phosphorsäure, dass auf 12 Moleküle Wolframat mindestens 1 Molekül

¹⁾ Diese Berichte XX, 1805; Ann. Chem. Pharm. 245, 45.

²⁾ Die Arbeiten anderer Forscher auf dem Gebiete der complexen Säuren sollen gelegentlich im Zusammenhange besprochen werden.