

688. Carl Friedheim und F. Keller: Ueber Kobaltimolybdate.

(Eingegangen am 22. November 1906).

Die hier zu beschreibenden »Kobaltimolybdate« unterscheiden sich von den längst bekannten Kobaltomolybdaten dadurch, dass sie, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, Chlor entwickeln, also disponiblen Sauerstoff enthalten. Sie zeichnen sich durch eine prachtvoll grüne bis schwarzgrüne Färbung aus und bilden sich, wenn man entweder Gemenge von Kobaltoacetat und Ammonium- oder Kalium-Paramolybdat ( $3 R_2O, 7 MoO_3$ ) mit Persulfat oder Wasserstoffperoxyd behandelt, oder wenn man auf Kobaltoacetat Ammoniumpermolybdat [ $3 (NH_4)_2O, 5 MoO_3, 2 MoO_4, 6 H_2O$ ] einwirken lässt.

Dabei arbeitet man im allgemeinen so, dass man die betreffenden Lösungen in der Kälte zusammenbringt und sodann mehr oder weniger stark erwärmt. Hierbei schlägt die Farbe von rosa in grün um, entwickelt sich Sauerstoff, auch scheidet sich unter Umständen unlösliches Kobaltomolybdat aus. Aus den grün gefärbten Lösungen können dann die Kobaltimolybdate durch Krystallisation gewonnen werden. Auf Einzelheiten der Darstellung wird weiter unten eingegangen werden.

A. Ammoniumverbindungen.

1)  $3 (NH_4)_2O, CoO, CoO_2, 12 MoO_3, 20 H_2O$ .

Darstellung. — 162.2 ccm einer 3.88-procentigen wässrigen Lösung von Kobaltoacetat werden mit 125 ccm einer 25-procentigen wässrigen Lösung von Ammoniumparamolybdat gemengt, sodann 130 ccm 30-procentiges Ammoniumpersulfat hinzugegeben und das Ganze nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure in einer Porzellanschale auf freier Flamme langsam erhitzt. Sobald die Sauerstoffentwicklung eintritt, färbt sich die ursprünglich hellrothe Lösung dunkler roth, sodann violett, schliesslich grün. Sie wird nun auf ca.  $\frac{1}{3}$  des Volumens eingedampft, siedend heiss filtrirt und zur Krystallisation gestellt. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein schön grüner mikrokrystallinischer Körper aus, dessen Farbe je nach der Grösse der Krystalle mehr oder weniger intensiv ist. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge wird zwei bis drei Mal mit eiskaltem Wasser schnell gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet.

Analysenergebnisse <sup>1)</sup>. — Disp. O in 6 Versuchen: Max. 0.73 pCt., Min. 0.72 pCt., Mittel 0.725 pCt. — Co in 5 Versuchen: Max. 5.54 pCt., Min.

<sup>1)</sup> Methode der Analyse: Die Bestimmung des disp. Sauerstoffs erfolgte durch Destillation mit Salzsäure und Kaliumbromid, Enleiten des Brom-Jod-Gemenges in Kaliumjodid und Titration des Jods mit Natriumthiosulfat, diejenige des Ammoniaks durch Destillation mit 33-procentiger Natronlauge,

5.26 pCt., Mittel 5.30 pCt. — Hieraus ergibt sich das Atomverhältniss Co: Disp. O = 0.0898:0.045 = 2:1, d. h. auf 1 Mol. CoO ist 1 Mol. CoO<sub>2</sub> vorhanden, oder die Hälfte des gefundenen Co ist als CoO, die andere als CoO<sub>2</sub> in Rechnung zu stellen.

Gef. MoO<sub>3</sub> in 5 Versuchen: Max. 71.89 pCt., Min. 71.66 pCt., Mittel 71.78 pCt.  
» (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O » 7 » » 6.43 » » 6.41 » » 6.37 »

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung:

	3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O,	CoO,	CoO <sub>2</sub> ,	12 MoO <sub>3</sub> ,	22 H <sub>2</sub> O
Ber.	6.47	3.11	3.76	71.70	14.94
Gef. Mittel	6.37	3.37	4.09	71.78	14.39 (Diff.) <sup>1)</sup>

Der Körper bildet grüne, rhombische, meist tafelförmig ausgebildete, sehr stark lichtbrechende Krystalle von etwa  $\frac{1}{3}$  mm Seitenlänge. Er löst sich in Wasser mit grüner Farbe. In 100 ccm einer kaltgesättigten Lösung sind 3 g desselben gelöst; spec. Gewicht derselben = 1.0234. In sehr dicken Schichten lässt die Lösung das Licht mit rothvioletter Farbe hindurchgehen; sie ist jahrelang ohne Zersetzung haltbar.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure (D. 1.19) löst unter Chlor-Entwicklung mit tiefblauer Färbung (der wasserfreien Kobaltsalze), welche beim Verdünnen mit Wasser hellrosa wird; verdünnte Chlorwasserstoffsäure ist auf die kaltgesättigte wässrige Lösung ohne Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure giebt, in der Kälte mit der Substanz zusammengebracht, zuerst eine schwarzbraune Emulsion, sodann unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoff eine rothviolette Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser gleichfalls die Farbe der

Auffangen des Ammoniaks in  $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure und Rücktitration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak. — Zur Bestimmung des Kobalts wurde die wässrige Lösung mit Natronlauge gekocht, mit Bromwasser versetzt, der schwarze Niederschlag abfiltrirt, mit schweflige Säure und Schwefelsäure in Lösung gebracht und nach Eindampfen das Kobalt aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch gefällt. — Das Filtrat von der Fällung des Kobalts mit Natronlauge und Brom wurde mit Salzsäure angesäuert, dann wieder ammoniakalisch gemacht und mit Ammoniumpolysulfid erwärmt, worauf durch verdünnte Schwefelsäure das Molybdän als Sulfid abgeschieden und als MoO<sub>3</sub> zur Wägung gebracht wurde.

<sup>1)</sup> Für 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 11 MoO<sub>3</sub>, 18 H<sub>2</sub>O berechnen sich: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O: 6.99 pCt.; CoO: 3.36 pCt.; CoO<sub>2</sub>: 4.08 pCt.; MoO<sub>3</sub>: 71.03 pCt.; H<sub>2</sub>O: 14.53 pCt. — Es würden also zwar die für CoO und CoO<sub>2</sub> gefundenen Werthe besser auf diese Formel stimmen, jedoch die Differenzen für MoO<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O (+ 0.70 pCt. bzw. — 0.60 pCt.) viel zu gross sein, da diese Bestandtheile, als in grösster Menge vorhanden, am genauesten zu ermitteln sind und ferner die Art der benutzten Bestimmungsmethoden Fehler von dieser Grösse unbedingt ausschliesst. — Deswegen muss der obigen Formel der Vorzug gegeben werden, für welche auch noch andere Gründe (s. am Schlusse der Arbeit) sprechen.

Kobaltosalze **annimmt**. — Kalium- und Natrium-Hydroxyd geben **zunächst** eine dunkle Lösung, dann unter Entweichen von Ammoniak einen schwarzen Niederschlag von hydratischem höheren Oxyd. Ammoniak giebt in verdünnten Lösungen keine Fällung, in concentrirten einen missfarbenen Niederschlag, der sich alsbald löst; in beiden Fällen färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll tiefrosa in Folge der Bildung einer Amminverbindung, die alsbald in perlmutterglänzenden, rosa gefärbten Krystallblättchen auskrystallisirt.

Wässriges Schwefeldioxyd reducirt die wässrige Lösung in der Kälte sehr langsam, in der Siedehitze etwas schneller; die angesäuerte Lösung wird sofort zu Kobaltosalz reducirt. — Die wässrige Lösung färbt sich mit Schwefelwasserstoff zunächst tiefbraunschwarz und wird nur spurenweise gefällt. Auf Zusatz von Säuren oder Salzen scheiden sich dann sofort die Sulfide aus. Die angesäuerte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff sofort unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel und Molybdänsulfid zu Kobaltosalz reducirt.

Wasserstoffperoxyd färbt die wässrige Lösung grüngelb, die saure intensiv gelb; in beiden Fällen entweicht Sauerstoff und bilden sich Permolybdate<sup>1)</sup>.

Versetzt man die wässrige Lösung der Verbindung mit einer solchen von Ammonium-Phosphat oder -Arsenat, so fällt sofort schwarzes, hydratisches, höheres Oxyd aus, während bei Anwendung der Lösung des Ammoniummetavanadates keine Fällung entsteht<sup>2)</sup>.

Weitere Darstellungsmethoden der Verbindung sind die folgenden: 1. 200 ccm einer 15-proc. wässrigen Lösung des nach den Angaben von Muthmann und Nagel aus 20-proc. Wasserstoffperoxyd und Ammoniumparamolybdat leicht erhältlichen gelben Körpers  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $5\text{MoO}_3$ ,  $2\text{MoO}_4$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  wurden mit 100 ccm einer 3.88 proc., wässrigen Lösung von Kobaltoacetat versetzt. Im übrigen wird wie oben angegeben verfahren. — 2. Man vermischt gleiche Volumina einer 3.88-proc. wässrigen Kobaltoacetatlösung und von 3.6-proc. Wasserstoffperoxyd mit einander, erhitzt zum Kochen und stellt die gebildete, tiefgrün gefärbte Lösung zur Krystallisation. Neben den Krystallen des beschriebenen Körpers entsteht hier jedoch eine geringe Menge viel dunkler gefärbter, schwarzgrüner Krystalle; beide Arten können nur mechanisch von einander getrennt werden. Die letzteren haben die Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Vergl. Muthmann u. Nagel, Zeitschr. für anorg. Chem. 24, 65 [1900].

<sup>2)</sup> Aus der Lösung krystallisirt ein Körper aus, welcher ausser  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  auch  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthält. Ueber denselben wird später berichtet werden.

2.  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $10\text{MoO}_3$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ .

Um grössere Mengen dieser Verbindung zu erhalten, arbeitet man wie folgt: 400 ccm einer wässrigen, 3.88-proc. Kobaltoacetatlösung, 300 ccm einer 25-proc. Lösung von Ammoniumparamolybdat und 100 ccm von 18-proc. Wasserstoffperoxyd wurden in der Kälte mit einander gemischt. Erwärmt man, so tritt lebhafte Entwicklung von Sauerstoff ein. Ist dieselbe beendet, so ist die Lösung tief dunkelgrün, bei grossen Mengen fast schwarz gefärbt. Nach dem Abkühlen bilden sich auch hier, allerdings nur in sehr geringer Menge, die grünen Krystalle der Ammoniumverbindung 1), daneben in der Hauptsache der schwarzgrün gefärbte Körper. Man kann beide Arten gut durch Auslesen von einander trennen und die dunkel gefärbte Verbindung noch durch Umkrystallisiren aus Wasser von  $70^\circ$  reinigen.

Analysenergebnisse. — Disp. O:  $0.78^{*1)$ ,  $0.77$  pCt. — Co: 6.30, 6.26 pCt.\* — Verhältniss Co: Disp. O =  $0.1064 : 0.0484 = 2.203 : 1$ . —  $\text{MoO}_3$ : 74.79, 74.71 pCt.\* —  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ : 5.48, 5.51 pCt.\*

Während demnach bei der Verbindung 1) das Verhältniss Co:O genau = 2:1 ist, erscheint es hier etwas verschoben, was zu der Annahme führen könnte, dass ausser  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}_2$  (d. h.  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) noch eine geringe Menge  $\text{CoO}$  mehr vorhanden sei; dies würde zu der Aufstellung des Molekularverhältnisses:

$$\begin{aligned} & (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{CoO} : \text{CoO}_2 : \text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{O} \\ & = 0.106 : 0.058 : 0.047 : 0.517 : 0.606 \\ & = \underbrace{2.27} : 1.23 : 1 : 11.04 : 12.9 \\ & \quad \quad \quad 2.5 : 1 : 11 : 13 \end{aligned}$$

führen. Man könnte also hier die Existenz einer Verbindung, welche auf 1 Mol.  $\text{CoO}_2$  11 Mol.  $\text{MoO}_3$  enthält und in welcher  $(\text{R}^I_2\text{R}^{II}, \text{O} : \text{MoO}_3 = 1:4.4$  ist, annehmen. Berücksichtigt man aber, dass sich  $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{MoO}_3$  genau wie 1:5, d. h. wie 2:10 verhält, dass ferner (vergl. unten) eine Kaliumverbindung, die zweifelsohne das letztere Verhältniss von  $\text{K}_2\text{O} : \text{MoO}_3$  aufweist, existirt, so erscheint es richtiger, hier die folgende Formel aufzustellen:

$(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , $\text{CoO}$ , $\text{CoO}_2$ , $10\text{MoO}_3$ , $22\text{H}_2\text{O}$					
Ber.:	5.39	3.90	4.72	74.77	11.27
Gef. Mittel:	5.50	3.99	4.84	74.75	10.92 (Diff.)

Der Körper bildet grünschwarze, rhombische Kryställchen von etwa  $\frac{3}{4}$  mm Kantenlänge, ist in Wasser viel leichter löslich als die zuerst beschriebene Verbindung und daraus unverändert umkrystallisirbar. In dicken Schichten erscheint die Lösung im durchfallenden Licht röthlich, im auffallenden schwarzgrün. Spec. Gew. der kaltgesättigten Lösung 1.096. Das Verhalten gegen Reagentien ist genau so, wie bei 1) geschildert wurde.

<sup>1)</sup> Die mit \* bezeichneten Werthe beziehen sich auf den aus Wasser umkrystallisirten Körper.

## B. Kaliumverbindungen.

1.  $3\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $10\text{MoO}_3$ ,  $11\text{H}_2\text{O}$ .

Darstellungsmethoden. — 1. 70 ccm einer 10-proc. wässrigen Kobaltoacetatlösung werden mit 120 ccm einer 10 proc. Lösung von Kaliumpersulfat gemengt und dieses Gemisch unter beständigem Umrühren in eine wässrige Lösung von 20 g Kaliumparamolybdat in 500 ccm Wasser bei Siedehitze eingetragen. Ein anfangs entstehender violetter Niederschlag löst sich bei fortgesetztem Kochen wieder auf, die Lösung färbt sich grün, wird von geringen Mengen etwa noch vorhandenen Niederschlages sofort durch Filtration getrennt und ergibt beim Abkühlen neben hellgrünen, sehr kleinen Kryställchen weisse Nadelchen von Kaliumtrimolybdat. Man trennt zunächst durch Schlämmen mit der Mutterlauge und reinigt die grüne Verbindung durch Umkrystallisation aus Wasser von 60–70°. — 2. In ein zum Sieden erhitztes Gemenge von je 200 ccm 3.2-proc. wässrigen Kobaltoacetats und von 10-proc. Ammoniumpermolybdat lässt man langsam 200 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumchlorid einfließen. Auch hier entwickelt sich Sauerstoff und tritt grüne Färbung auf. Im übrigen verläuft die Bildung wie bei 1) beschrieben. — 3. Die kaltgesättigte wässrige Lösung der Verbindung  $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $12\text{MoO}_3$ ,  $20\text{H}_2\text{O}$  bleibt auf Zusatz eines grossen Ueberschusses einer ebensolchen Lösung von Kaliumchlorid zunächst klar, ergibt aber nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwandung ein grünlich weisses Pulver, welches erst bei 700-facher Vergrösserung als aus rhombischen Kryställchen zusammengesetzt erscheint.

Analysenergebnisse. —  $\alpha$ ) Nach Darstellung 1) und 2) erhalten: Disp. O: 0.71, 0.71 pCt. — Co: 5.28, 5.32, 5.35 pCt. Verhältniss Co: disp. O = 0.83:0.44 = 2:1. — Gef.  $\text{MoO}_3$ : 69.06, 69.13, 69.10 pCt. —  $\text{K}_2\text{O}$ : 13.59, 13.06 pCt.<sup>1)</sup>

$\beta$ ) Nach Darstellung 3) erhalten: Disp. O: Max. 0.72 pCt., Min. 0.70 pCt.; Mittel von 4 Versuchen: 0.71 pCt. — Co: Max. 5.36 pCt., Min. 5.33 pCt.; Mittel von 4 Versuchen: 5.35 pCt. — Verhältniss Co: disp. O = 0.091:0.045 = 2:1.

Gef.  $\text{MoO}_3$  in 4 Versuchen: Max. 69.13 pCt., Min. 69.10 pCt.<sup>2)</sup>; Mittel 69.11 pCt. — Gef.  $\text{K}_2\text{O}$ : 12.93, 13.59 pCt.

1) Zur Bestimmung des Kaliums fällt man die wässrige Lösung der Verbindung durch Quecksilbernitrat filtrirt den Niederschlag ab, behandelt das Filtrat hinter einander mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium um schliesslich das Kalium als Sulfat zur Wägung zu bringen.

2) Darunter auch Werthe für die aus Wasser von 70° umkrystallisirte Verbindung.

Daraus folgt:

	3 K <sub>2</sub> O,	CoO,	CoO <sub>2</sub> ,	10 MoO <sub>3</sub> ,	11 H <sub>2</sub> O
Ber.	13.52	3.59	4.36	69.03	9.49
Gef. Mittel $\alpha$ )	13.33	3.37	4.09	69.10	10.10 (Diff.)
$\beta$ )	13.26	3.40	4.12	69.11	10.11 (Diff.)

## 2. 3 K<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 12 MoO<sub>3</sub>, 15 H<sub>2</sub>O.

Wird eine 4-proc. wässrige Lösung der dunkelgrünen Ammoniumverbindung 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>, 12 H<sub>2</sub>O mit kalt-gesättigter Kaliumchloridlösung umgesetzt, so scheidet sich nach dem Umrühren ein olivengrünes, fein krystallinisches Pulver ab, welches abgesaugt, rasch einmal mit eiskaltem Wasser gedeckt und auf Thon an der Luft getrocknet wird.

Analysenergebnisse. — Gef. Co: Disp. O = 5.26:0.72 = 0.089:0.045 = 2:1.

	3 K <sub>2</sub> O,	CoO,	CoO <sub>2</sub> ,	12 MoO <sub>3</sub> ,	15 H <sub>2</sub> O
Ber.	11.53	3.07	3.73	70.64	10.10
Gef.	11.54	3.23	3.89	70.54	10.80.

Auch dieser Körper ist mikrokristallinisch und in Wasser sehr schwer mit grüner Farbe löslich. Beide Kaliumverbindungen zeigen im übrigen die oben beschriebenen Reactionen der Ammoniumverbindung 1), nur werden sie durch Kalium- und Natrium-Hydroxyd sofort vollständig unter Abscheidung eines hydratischen höheren Oxyds des Kobalts zersetzt.

### C. Baryumverbindungen.

Es gelang, zwei hierher gehörende Körper herzustellen: 1. 3 BaO, CoO, CoO<sub>2</sub>, 9 MoO<sub>3</sub>, 25 H<sub>2</sub>O. — Wird eine 4-proc. wässrige Lösung der Ammoniumverbindung 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>, 22 H<sub>2</sub>O mit einer 10-proc. wässrigen Lösung von Baryumchlorid versetzt, so bleibt sie zuerst klar, verhält sich aber beim Umrühren wie bei B 2) angegeben. Der hellgrün gefärbte Körper wird 2—3 Mal mit eiskaltem Wasser abgespült und auf Thon an der Luft getrocknet.

Analysenergebnisse: Gef. Co: Disp. O = 4.7:0.72 = 0.079:0.04 = 2:1.

	3 BaO	CoO	CoO <sub>2</sub>	9 MoO <sub>3</sub>	25 H <sub>2</sub> O
Ber.	19.35	3.12	3.83	54.66	18.98
Gef.	19.24	2.99	3.62	54.96	19.23 (Diff.).

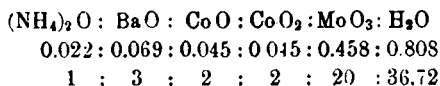
2. 1/2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, 1 1/2 BaO, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>, 18 1/2 H<sub>2</sub>O. — Entsteht wie 1. aus der Ammoniumverbindung 1) und 10-proc. wässriger Lösung von Baryumchlorid.

Analysenergebnisse: Gef. Co: 5.36 pCt.; Disp. O: 0.72 pCt. <sup>1)</sup>. — Verhältniss Co: Disp. O = 0.09:0.045 = 2:1.

<sup>1)</sup> Derselbe Werth wurde auch in einem zweiten Präparat gefunden.

Gef. MoO<sub>3</sub>: 66.07, 66.13 pCt.<sup>1)</sup> — BaO: 10.68 pCt. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O: 1.15, 1.14, 1.14 pCt.

Das Molekularverhältniss ist also:



also liegt eine Verbindung, welche die obige Formel hat, vor.

Beide Baryumverbindungen sind hellgrün gefärbt, mikrokrystallinisch, in Wasser mit grüner Farbe schwer löslich. Die wässrigen Lösungen zeigen die früher angegebenen Reactionen.

Ordnet man die hier erhaltenen Körper nach steigendem Molybdängehalt, so ergibt sich<sup>2)</sup>:

1. 3 BaO, CoO, CoO<sub>2</sub>, 9 MoO<sub>3</sub>,
2. 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>,
3. 2 BaO, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>,
4. 3 K<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>,
5. 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 12 MoO<sub>3</sub>,
6. 3 K<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 12 MoO<sub>3</sub>,

und zwar entsteht aus

3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, CoO, } bei Umsetzung mit KCl: 3 K<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>,  
CoO<sub>2</sub>, 12 MoO<sub>3</sub> } » » » BaCl<sub>2</sub>: 2 BaO, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>,

und aus

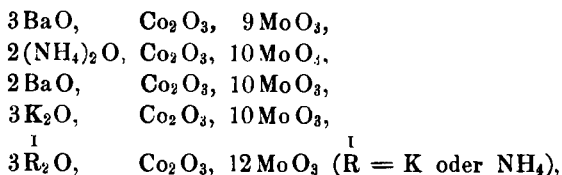
2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, CoO, } bei Umsetzung mit KCl: 3 K<sub>2</sub>O, CoO, CoO<sub>2</sub>, 12 MoO<sub>3</sub>,  
CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub> } » » » BaCl<sub>2</sub>: 3 BaO, CoO, CoO<sub>2</sub>, 10 MoO<sub>3</sub>.

Daraus folgt, dass sich der Molybdäntrioxyd-Rest ähnlich beweglich wie bei den sauren Alkalimolybdaten zeigt, die gleichfalls vielfach bei Umsetzungen mit Metallsalzen andere Sättigungsstufen ergeben und zwar verschieden, je nach der Natur des betreffenden Metalls. Die Verbindungen dürften also mit den sauren Molybdaten in Zusammenhang gebracht werden können, und, wie von diesen eine ungewein grosse Anzahl von Sättigungsstufen bekannt ist, kann auch hier die Gesamtzahl der sauren Molybdänsäure-Reste (zwischen neun und zwölf) variiren.

Da ferner in sämtlichen Verbindungen das Verhältniss CoO : CoO<sub>2</sub> = 1 : 1 ist, kann man sie als Derivate des Kobaltoxyds, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, auffassen, ihnen die Formeln:

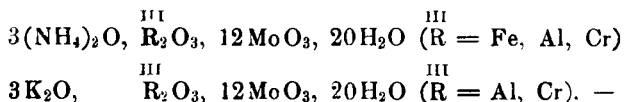
<sup>1)</sup> Die Werthe beziehen sich auf eine zweite Darstellung.

<sup>2)</sup> Auf den Wassergehalt ist bei dieser und den folgenden Zusammenstellungen keine Rücksicht genommen.



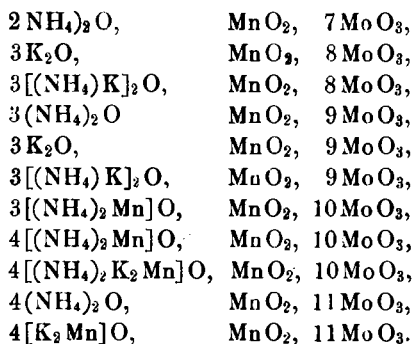
zuschreiben und sie als »Alkalikobaltimolybdate« bezeichnen.

Für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise spricht ferner der Umstand, dass bereits die folgenden Körper von ganz analoger Zusammensetzung beschrieben worden sind<sup>1)</sup>:



Aber noch eine andere Auffassung erscheint zulässig: Struve<sup>2)</sup> hatte eine Verbindung  $\overset{\text{I}}{5\text{R}_2\text{O}}, \text{Mn}_2\text{O}_3, 16\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$  beschrieben, der nach Péchard<sup>3)</sup> die Zusammensetzung  $\overset{\text{I}}{3\text{R}_2\text{O}}, \text{MnO}_2, 12\text{MoO}_3, x\text{H}_2\text{O}$  zukommt. Rosenheim und Itzig wiederholten<sup>4)</sup> die Versuche des Letztgenannten, erhielten eine Ammoniumkaliumverbindung  $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Mn}_2\text{O}_3, 10\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  und durch Umsetzung dieser mit Kaliumchlorid den Körper  $3\text{K}_2\text{O}, \text{MnO}_2, 8\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Bei einer Wiederholung und ausführlichen Ergänzung dieser Arbeiten gelang es Friedheim und Samelson<sup>5)</sup>, auf verschiedenem Wege eine grosse Reihe hierher gehörender Verbindungen zu gewinnen, deren Natur aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:



<sup>1)</sup> Ber. Acad. Petersb. 12, 124; Journ. für prakt. Chem. [1] 61, 449 [1854].  
Vergl. a. Parmentier, Compt. rend. 94, 1713 [1882].

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 125, 26 [1897].

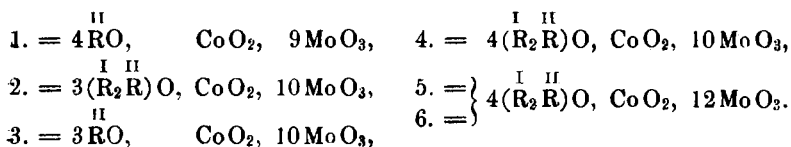
<sup>4)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 76 [1898].

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 65 [1900].



Bei diesen Untersuchungen hatte sich nun ergeben, dass in den zweiwerthiges Mangan enthaltenden Verbindungen nie das Verhältniss  $MnO : MnO_2$  wie 1 : 2 oder ein anderes ganzzahliges ist, und dass sich nur dann rationelle Formeln für die Verbindungen aufstellen lassen, wenn man sie nicht als Derivate des Manganioxydes,  $Mn_2O_3$ , auffasst, sondern dem zweiwerthigen Mangan dieselbe Rolle wie den Alkalimetallen zuteilt: sie wurden deswegen als Derivate des Mangandioxyds betrachtet und als Alkali- bzw. Alkalimangano-Permanganmolybdate von obiger Zusammensetzung formulirt.

Ueberträgt man diese Anschauung auf die hier beschriebenen Kobaltverbindungen, so wäre



Es würden dann in den Verbindungen 2, 3 und 4 eine vollständige Analogie mit Permanganmolybdaten vorliegen, in 1 eine solche bis auf den Gehalt an Basis, während Permanganmolybdate mit 12 Mol.  $MoO_3$  nicht herstellbar waren; dann könnten die Körper als »Perkobaltmolybdate« bezeichnet werden.

Gegen diese Annahme spricht aber: 1. das constante Verhältniss  $CoO : CoO_2 = 1 : 1$ ; 2. das Verhalten der Körper gegen Ammoniak, welches mit ihnen direct Kobaltamine giebt<sup>1)</sup>; 3. die grüne Farbe derselben, welche sich bei den Hydraten des Kobaltioxydes und ebenfalls bei Kobaltaminen wiederfindet.

Aus diesen Gründen fassen wir die Verbindungen so einfach als möglich, nämlich als »Kobaltmolybdate« auf, über deren Constitution z. Z. nur Vermuthungen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, möglich erscheinen<sup>2)</sup>. —

Wir müssen am Schlusse dieser Mittheilung ausdrücklich hervorheben, dass wir nicht als »Entdecker« dieser Körperklasse gelten dürfen. Nach Erscheinen der Dissertation des Einen von uns<sup>3)</sup>, wurden wir von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht, dass sich in der letzten russischen Auflage von L. Mendelejeff's Grundlagen der Chemie auf S. 635 eine Anmerkung befinde, im Verlauf welcher es heisst: »Prof. Kurnakoff hat (1899) bei der Ein-

<sup>1)</sup> Ueber den Reactionsverlauf wird später berichtet werden.

<sup>2)</sup> Vergl. Friedheim und Samelson, a. a. O., ferner Friedheim und Allemann, Verh. Berner Naturf. Gesellschaft, 1904, 23.

<sup>3)</sup> Bern, 1904.

wirkung von Brom auf eine Lösung von Kalium- und Natrium-molybdat, die etwas Kobaltoxydul enthält, ein Salz erhalten von der Zusammensetzung  $3 K_2O, Co_2O_3, 10 MoO_3, 10 H_2O$ , dunkelgrün gefärbt. — Eine Nachforschung ergab sodann, dass in der Chemiker-Zeitung 14, 113, in einem Bericht über den achten Congress russischer Naturforscher und Aerzte in Petersburg erwähnt wird, dass Kurnakoff nach der genannten Methode zwei Reihen neuer Salze darstellte: »hellgrün gefärbte von der Zusammensetzung  $3 K_2O, Co_2O_3, 12 MoO_3, 12 H_2O$  und dunkelgrüne Salze  $3 K_2O, Co_2O_3, 10 MoO_3, 10 H_2O$ , welche ausserdem dichroitisch seien. Diese Doppelsalze nun, wie auch die Verbindungen, welche bereits früher von Struve und Parmentier mit Cr, Al und Mn dargestellt wurden, gehören ihrer Zusammensetzung nach dem Typus  $R_2X_nY$  (wo  $n = 4, 6$  oder  $10$  ist) an<sup>1)</sup>. — Auch an anderer Stelle<sup>2)</sup> fanden wir noch ein nach dieser Quelle angefertigtes Referat, aber hier wie dort die Körper unter dem Stichwort »Kobaltomolybdate« aufgeführt. Sonst scheinen sie in der Literatur verloren gegangen zu sein<sup>3)</sup>, und wir können nur als »Nachentdecker« dieser Körperklasse gelten, die allerdings umfangreicher ist, als dies von Kurnakoff angenommen wurde, und deren Glieder am besten unserem Vorschlage gemäss als »Kobaltimolybdate« zu bezeichnen sein dürften.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität, 20. November 1906.

#### 684. Otto Ruff: Ueber die Darstellung und die chemischen Eigenschaften des Antimonpentafluorids<sup>4)</sup>.

(Gemeinschaftlich mit den HHrn. Graf, Heller und Knoch.)

[Aus dem anorgan. u. elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Danzig.]  
[Eingeg. am 29. November 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Loeb.]

Bei der Darstellung von Antimonpentafluorid in grösserem Maassstabe nach der von Ruff und Plato gegebenen Vorschrift (diese Berichte 37, 678 [1904]) ist, sofern man eine gute Ausbeute erhalten will, auf einige Vorsichtsmaassregeln Rücksicht zu nehmen,<sup>5)</sup> die in jener nicht angegeben sind. Auf Grund der inzwischen gesammelten

<sup>1)</sup> Wortgetreu nach dem Original.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1899, I, 420.

<sup>3)</sup> In Dammar's Handbuch, ebenso in Moissan's Chimie minerale sind sie gleichfalls nicht angeführt.

<sup>4)</sup> Zum Theil Auszug aus der Inauguraldissertation des Hrn. Hugo Graf, Berlin, 1905.