

283. C. Paal und Hans Boeters: Über katalytische Wirkungen kolloider Metalle der Platin-Gruppe, XVII.: Über kolloides Kobalt.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 23. Juni 1925.)

Wie der eine von uns¹⁾ in Gemeinschaft mit W. Hartmann, J. Brünjes und Hans Büttner schon vor längerer Zeit gezeigt hat, lassen sich durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart kleiner Mengen des nach Paal und Amberger dargestellten kolloiden Palladiums²⁾ bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur (bis 50⁰) gewisse Metallhydroxyde bzw. Oxyde, sowie Metallsäuren, erstere in Gestalt ihrer Hydrosole und Gele, letztere als Ammoniumsalze, teils zu den Metallen, teils zu niederen Oxydationsstufen reduzieren.

Auf diese Weise gelang die Überführung des kolloiden Kupferhydroxyds³⁾ und Nickelhydroxyduls⁴⁾ in die Hydrosole des elementaren Kupfers und Nickels (l. c.), während die Reduktion des Kobalt- und Bleihydroxyds nicht realisiert werden konnte (l. c.).

Bei einer Wiederholung der Versuche mit den in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Kobalhydroxyd-Hydrosolen unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen erwies sich die Reduktion zu Kobalt-Hydrosol ohne Schwierigkeit ausführbar. Das Mißlingen des früheren Versuchs muß daher wohl auf eine unerkannte zufällige Katalysator-Vergiftung zurückgeführt werden.

Kolloides Kobalt ist bisher nur von Ehrenhaft⁵⁾ nach der Bredig'schen Methode durch Elektroden-Zerstäubung als unbeständiges Hydrosol und von The Svedberg⁶⁾ als Isobutylalkosol erhalten worden.

Unsere Versuche zur Darstellung von Hydrosolen des elementaren Kobalts, die wir auch in feste kolloid-lösliche Form überführen konnten, geschahen in Anlehnung an die beschriebene des Nickel-Hydrosols (l. c.).

Als Ausgangsmaterialien dienten die in der vorstehenden Mitteilung angeführten Präparate von Kobaltihydroxyd-Hydrosol in fester Form Nr. I und IV, sowie das durch Umsetzung von Kobaltchlorür mit Natronlauge und Hydroperoxyd in Gel-Form ausfallende Kobaltihydroxyd. Letzteres wurde, wie beim analogen Versuch mit Nickelhydroxydul (l. c.), in der wäßrigen Lösung des als Schutzkolloid dienenden protalbinsauren Natriums suspendiert, der katalytischen Reduktion unterworfen und so z. T. als Kobalt-Hydrosol, z. T. als irreversibles Kobalt-Gel erhalten. Im Gegensatz zur rasch verlaufenden katalytischen Reduktion organischer Verbindungen nimmt die Reduktion des Kobaltihydroxyds als Sol und Gel mehrere Tage in Anspruch. Die anfangs schon bei Zimmertemperatur einsetzende Reduktion verlangsamt sich mehr und mehr und muß schließlich unter schwachem Erwärmen (bis 50⁰) und geringem Überdruck des Wasserstoffgases zu Ende geführt werden. Im Gegensatz zu den Reduktionsversuchen mit Nickelhydroxydul-Hydrosolen, die nur bei Verwendung von niedrigprozentigen Präparaten quantitativ verliefen, während bei dem durch Natronlauge gefällten Nickelhydroxydul-Gel ein Teil desselben unreduziert

¹⁾ B. 47, 2202 [1914], 48, 220 [1915]. ²⁾ B. 37, 124 [1904], 38, 1401 [1905].

³⁾ B. 39, 1545 [1906]; Kolloid-Zeitschr. 30, 1 [1922]. ⁴⁾ B. 47, 2200 [1914].

⁵⁾ Anzeiger d. Wiener Akad. 39, 241 [1902]. ⁶⁾ B. 39, 1705 [1906].

blieb (l. c.), gelang bei den nachfolgend zu beschreibenden Versuchen mit Kobaltihydroxyd-Hydrosol und -Gel stets eine vollständige Überführung in das kolloide Metall, wie sich mit Sicherheit aus dem Wasserstoffverbrauch und daraus ergab, daß die isolierten und in feste Form gebrachten kolloiden Reduktionsprodukte beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure annähernd die theoretische Menge an Wasserstoff lieferten.

Die so erhaltenen Hydrosole des elementaren Kobalts zeigten im durchfallenden Licht schwarzbraune Farbe. Im reflektierten Licht sind sie undurchsichtig schwarz, zuweilen mit einem Stich ins Violette. Bei der katalytischen Reduktion des Kobaltihydroxyd-Präparates Nr. I mit über 16% $\text{Co}(\text{OH})_3$ trat kein Sediment (Gel-Bildung) auf. In feste Form übergeführt, war es in Wasser wieder zum ursprünglichen Hydrosol löslich. Dagegen ergab das $\text{Co}(\text{OH})_3$ -Präparat Nr. III mit über 43% $\text{Co}(\text{OH})_3$ neben Kobalt-Hydrosol auch irreversibles Kobalt-Gel. Ebenso verhielt sich auch das gefällte Kobaltihydroxyd bei der katalytischen Reduktion in Gegenwart von Schutzkolloid.

An der Luft oxydieren sich die Kobalt-Hydrosole allmählich wieder zu Kobaltihydroxyd-Sol, was sich durch einen allmählichen Farbenwechsel von Schwarzbraun in Rotbraun zu erkennen gibt.

In feste Form gebracht, bilden die Adhäsionsverbindungen des kolloiden Kobalts mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium glänzend schwarze, spröde Lamellen, die sich an der Luft nur langsam oxydieren und, vor dieser geschützt, ihre Kolloid-Löslichkeit in Wasser lange Zeit bewahren. Noch haltbarer erwiesen sich die Adhäsionsverbindungen des kolloiden Kobalts mit freier Protalbinsäure oder Lysalbinsäure, wie sie aus den Hydrosolen durch vorsichtiges Ansäuern in Gestalt flockiger Niederschläge gewonnen werden. Sie sind in trockenem Zustande nach jahrelanger Aufbewahrung (vor Luft geschützt) in alkali-haltigem Wasser zum ursprünglichen Hydrosol löslich.

Versuche, Kobaltihydroxyd-Hydrosol unter Zusatz von wenig Palladium-Hydrosol mit Hydrazin oder Formaldehyd zum Kobalt-Sol zu reduzieren, führten nicht zum Ziel. Ebensowenig gelang es, die vorstehend beschriebenen Präparate von kolloid-löslichem Kobaltihydroxyd in festem Zustande, analog der Darstellung von kolloidem Kupfer durch Paal und Leuze⁷⁾, durch Überleiten von gasförmigem Wasserstoff bei 200–210° in das kolloide Metall überzuführen.

Als Katalysator verwendeten wir ein nach dem Paalschen Verfahren dargestelltes Palladium-Hydrosol, das in festem, kolloid-löslichem Zustande 47.53% Pd enthielt.

Das Mengenverhältnis des angewandten Kobaltihydroxyds, auf Kobalt bezogen, zum Palladium betrug in den drei nachfolgend zu beschreibenden Versuchen 9:1, 23:1 und 10:1.

Beschreibung der Versuche.

Die Reduktions-Versuche wurden in der von Paal und Gerum beschriebenen Schüttel-Ente⁸⁾ ausgeführt, deren eines Ansatzrohr durch einen Dreiweg-Hahn einerseits mit der Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette, andererseits mit einem Wasserstoff-Entwicklungsapparat ver-

⁷⁾ B. 39, 1550 [1906].

⁸⁾ B. 41, 813 [1908].

bunden war⁹⁾. Das andere Ansatzrohr der Ente war zwecks verlustlosen Einsaugens des Kolloid-Gemisches mit einer trichterförmigen Erweiterung versehen.

Kobalt-Hydrosol mit protalbinsaurem Natrium.

I. Versuch: Von dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Präparat I des kolloiden Kobaltihydroxyds (16.37% $\text{Co}(\text{OH})_3 = 8.78\% \text{Co}$) wurden 0.5 g = 0.0439 g Co und 0.0105 g des kolloiden Palladium-Präparates = 0.005 g Pd in wenig Wasser gelöst, das Volumen des Gemisches auf 20 ccm gebracht und in die mit Wasserstoff gefüllte Ente verlustlos eingesaugt. Während 24-stdg. Schüttelns bei Zimmertemperatur unter gewöhnlichem Druck, das sich auf 3 Tage verteilte, wurden 18.7 ccm Wasserstoff verbraucht. Da allmählich die Wasserstoff-Aufnahme fast zum Stillstand gekommen war, wurde nunmehr die Ente während des Schüttelns auf ungefähr 50° erwärmt unter Anwendung eines zeitweiligen Überdrucks (100 mm Hg-Druck). Nach 6 Tagen (41 Stdn. Schüttelzeit) wurde kein Wasserstoff mehr verbraucht. Im ganzen waren 30.2 ccm Wasserstoff (20°, 760 mm) verschwunden, während theoretisch 26.2 ccm H bei gleicher Temperatur und gleichem Druck zur Reduktion des angewandten $\text{Co}(\text{OH})_3$ zum Element erforderlich gewesen wären. Der geringe Mehrverbrauch an Gas ist jedenfalls auf Diffusionsverluste während der neuntägigen Versuchsdauer zurückzuführen.

Die rotbraune Farbe des ursprünglichen $\text{Co}(\text{OH})_3$ -Sols war durch den Zusatz der geringen Menge Palladium-Sol nicht wesentlich verändert worden. Die Umwandlung in das im durchfallenden Licht schwarzbraune Hydrosol des Kobalts fand allmählich mit fortschreitender Reduktion statt.

Zur Überführung in feste Form wurde das Kobalt-Hydrosol in einem vorher mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator in vacuo zur Trockne gebracht und so in Gestalt schwarzer, spröder Lamellen erhalten, die sich in Wasser leicht wieder zum Hydrosol lösten. Ausbeute 0.471 g statt theoretisch 0.4732 g.

Die Analyse geschah durch vorsichtiges Verkohlen der Substanz, Auslaugen mit Wasser zur Alkali-Bestimmung und Behandlung des Rückstandes mit Salpetersäure, wodurch Palladium und Kobalt gelöst wurden. Nach deren Überführung in die Chloride wurde das Palladium mit Kohlenoxyd gefällt, im Filtrat das Kobalt als Kobaltihydroxyd abgeschieden und als metallisches Kobalt bestimmt.

0.1131 g Sbst.: 0.0104 g Co, 0.0012 g Pd, 0.0144 g Na_2SO_4 . — Gef. Co 9.19, Pd 1.06, Na 4.12.

Im Ausgangsmaterial waren 0.0439 g Co enthalten, wiedergefunden wurden auf Grund der Analyse in dem festen Präparat 0.0433 g.

Obwohl aus der Menge des bei der katalytischen Reduktion verbrauchten Wasserstoffs hervorgeht, daß sie bis zum Element gegangen ist, so haben wir doch die elementare Natur der erhaltenen Kobalt-Sole und -Gele, erstere nach ihrer Überführung in feste, kolloid-lösliche Form, durch den umgekehrten Vorgang, d. h. durch Bestimmung des aus den Präparaten durch Zersetzen mit verd. Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs festgestellt.

Die Ausführung des Versuchs geschah in einem mit Azotometer verbundenen Apparat im Kohlendioxyd-Strom.

0.3423 g Sbst.: 10.8 ccm H (20°, 760 mm).

Da die angewandte Substanzmenge auf Grund der oben angegebenen Analyse 0.03147 g Co enthält, die bei gleicher Temperatur und gleichem Barometerstand 12.7 ccm

⁹⁾ B. 51, 720 [1918].

Wasserstoff entwickeln mußten, so steht die erhaltene Wasserstoffmenge (= 85 % der berechneten) in genügender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert, besonders wenn man berücksichtigt, daß etwas Wasserstoff von dem vorhandenen kolloiden Palladium zurückgehalten wird, und daß bei der Überführung des Kobalt-Sols in den festen Zustand und bei seiner Aufbewahrung an der Luft eine geringe Reoxydation stattgefunden haben kann.

II. Versuch: Für diesen Versuch diente das Präparat IV der vorhergehenden Mitteilung mit lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid.

0.5 g desselben (= 0.1162 g Co) und 0.0105 g kolloides Palladium (= 0.005 g Pd), in 20 ccm Wasser gelöst, wurden in der oben angegebenen Weise der katalytischen Reduktion unterworfen, die nach 7 Tagen zum Stillstand kam. In den ersten 3 Tagen wurde bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck, in der Folge bei 50° und einem Gasdruck von 100 mm Quecksilber geschüttelt. Es wurden 77.5 ccm Wasserstoff (20°, 760 mm) verbraucht, während theoretisch nur 70.5 ccm (20°, 760 mm) erforderlich gewesen wären.

Aus dem schwarzbraunen, im reflektierten Licht undurchsichtig violettstichig-schwarzen Kobalt-Hydrosol hatte sich nach beendigter Reduktion ein feinpulvriges, schwarzes Sediment abgeschieden, das durch Zentrifugieren und Nachwaschen mit wenig Wasser vom Hydrosol getrennt und im Vakuum getrocknet wurde (s. u.).

Kobalt-Hydrosol mit lysalbinsaurem Natrium.

Die beim Zentrifugieren des Sediments erhaltene kleine Menge Waschwasser wurde mit dem Hydrosol vereinigt und von der Flüssigkeit ungefähr $\frac{1}{3}$ Volumen zur Trockne gebracht. Schwarze, spröde, in Wasser wieder kolloid-lösliche Lamellen. Ausbeute 0.149 g.

0.1326 g Sbst.: 0.0194 g Co, 0.0011 g Pd, 0.018 g Na_2SO_4 .
Gef. Co 14.63, Pd 0.83, Na 4.39.

Kobalt-Hydrosol mit freier Lysalbinsäure.

Der Rest des Kobalt-Hydrosols wurde zwecks Gewinnung der Adhäsionsverbindung des kolloiden Kobalts mit freier Lysalbinsäure vorsichtig mit verdünnter Essigsäure gefällt und der so erhaltene schwarze, feinflockige Niederschlag durch Ausschleudern und Waschen mit wenig Wasser auf der Zentrifuge von der nun farblosen Flüssigkeit getrennt und in vacuo getrocknet. Es hinterblieben schwarze, mattglänzende, spröde Krusten und Schuppen, die sich in alkali-haltigem Wasser wieder zum Kobalt-Hydrosol lösten. Ausbeute 0.0661 g.

0.0562 g Sbst.: 0.0279 g Co, 0.001 g Pd. — Gef. Co 49.64, Pd 1.78.

Wie bei allen bisher dargestellten Adhäsionsverbindungen anorganischer Kolloide mit freier Protalbin- und Lysalbinsäure hat auch im vorliegenden Falle eine erhebliche Anreicherung der anorganischen Komponente stattgefunden, während eine entsprechende Menge von Lysalbinsäure in Lösung geblieben ist.

Eine ungefähr 0.2-proz. Lösung obiger Adhäsionsverbindung in stark verdünnter Natronlauge wird beim Kochen nicht verändert. Auch der Zusatz des doppelten Volumens einer *n*-Kochsalz-Lösung bewirkte keine Ausflockung, dagegen trat auf Zusatz des gleichen Volumens *n*-Chlorcalcium-Lösung nach halbstündigem Stehen Ausflockung ein.

Kobalt-Gel (Sediment).

Das durch Zentrifugieren gewonnene Sediment (s. o.) wog 0.1237 g und war in alkali-haltigem Wasser auch in der Wärme unlöslich, stellt also

ein irreversibles Gel der Adsorptionsverbindung von Kobalt mit lysalbinsaurem Natrium dar.

0.0872 g Sbst.: 0.0389 g Co, 0.0038 g Na_2SO_4 . — Gef. Co 44.61, Na 1.41.

Die Menge des Palladiums wurde nicht bestimmt.

Wie aus der Analyse ersichtlich, liegt ein kobalt-reiches Gel vor. Der gefundene Kobalt-Gehalt ist fast doppelt so hoch als im Ausgangsmaterial. Entsprechend der Anreicherung des Kobalts im Sediment zeigt das Kobalt-Hydrosol einen niedrigeren Kobalt-Gehalt als das als Ausgangsmaterial verwendete Kobaltihydroxyd-Präparat IV der vorstehenden Mitteilung mit 23.24 % Co.

Auf Grund der ermittelten Analysenwerte sind im Hydrosol 0.0218 g, in der Adsorptionsverbindung mit freier Lysalbinsäure 0.0328 g und im Gel 0.0552 g, also im ganzen 0.1098 g Co enthalten, während im Ausgangsmaterial 0.1162 g Co vorhanden waren. Die geringe Differenz von 0.0062 g Co dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Fällung des Hydrosols mit verd. Essigsäure zwecks Darstellung der Adsorptionsverbindung mit freier Lysalbinsäure (s. o.) infolge geringfügiger Reoxydation etwas Kobaltoacetat in Lösung gegangen ist.

III. Versuch: Eine 0.2 g Kobalt entsprechende Menge Kobaltchlorid $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 0.8072 \text{ g}$ wurde mittels Natronlauge und Hydroperoxyds in Kobaltihydroxyd übergeführt, ausgewaschen, in wenig Wasser suspendiert und dazu 0.3 g protalbinsaures Natrium und 0.042 g des Palladium-Präparats (= 0.02 g Pd), jedes für sich in Wasser gelöst, gegeben, das 30 ccm betragende Gemisch verlustlos in die mit Wasserstoff beschickte Schüttel-Ente eingesaugt und in der angegebenen Art zuerst bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur, dann unter zeitweiligem Erwärmen (50°) und geringem Überdruck geschüttelt. Die Reduktion nahm 14 Tage in Anspruch. In dieser Zeit wurden 121.2 ccm Wasserstoff (20°, 760 mm) verbraucht, während die zur vollständigen Reduktion erforderliche Wasserstoffmenge 112.8 ccm (20°, 760 mm) beträgt. Die Flüssigkeit zeigte die schwarzbraune Farbe des Kobalt-Hydrosols und enthielt einen schwarzen Schlamm, der, wie im vorstehenden Versuch II angeführt, durch Zentrifugieren vom Hydrosol verlustlos getrennt und getrocknet wurde.

Kobalt-Hydrosol mit protalbinsaurem Natrium.

Das durch Zentrifugieren vom Sediment getrennte und in vacuo zur Trockne gebrachte Hydrosol besaß die schon angegebenen Eigenschaften und wog 0.3748 g.

0.1654 g Sbst.: 0.0335 g Co, 0.0061 g Pd, 0.0143 g Na. — Gef. Co 20.25, Pd 3.68, Na 2.80.

Kobalt-Gel mit protalbinsaurem Natrium.

Das irreversible Gel bildete in trockenem Zustande schwarze, glanzlose, spröde Krusten und wog 0.1818 g.

0.1002 g Sbst.: 0.0677 g Co, 0.0021 g Pd, 0.0043 g Na_2SO_4 . — Gef. Co 67.54, Pd 2.1, Na 1.38.

Der nicht peptisierte Teil des durch Reduktion entstandenen Kobalt-Gels enthält demnach 30.36 % Schutzkolloid, das während des Reduktionsprozesses adsorbiert worden war.

Von den im reduzierten Kobaltihydroxyd enthaltenen 0.2 g Co (s. o.) wurden demnach wiedergefunden im Hydrosol 0.0759 g und im Gel 0.1228 g, zusammen 0.1987 g Co.

Die Zersetzung des Kobalt-Sols und -Gels mit verdünnter Schwefelsäure ergab folgende Wasserstoffmengen:

0.1984 g des Hydrosols (fest) = 0.0403 g Co entwickelten 14.8 ccm H, berechnet 16.3 ccm H (20°, 760 mm) = 90 % d. Th.

0.0793 g des Gels = 0.0536 g Co ergaben 19.4 ccm H, statt ber. 21.7 ccm H (20°, 760 mm) = 89.4 % des theoretischen Wertes.

Das angewandte Kobaltihydroxyd war somit vollständig zum Metall reduziert worden.