

ginnende Auflösung der Cellulose“ gewinnen. Doch bleibt bei ihnen auch die Möglichkeit offen, daß sie mehr einen Einfluß auf die anderen Veresterungskomponenten (Säure-anhydride und Säure-chloride) ausüben<sup>10)</sup>, evtl. unter Bildung von Molekülverbindungen.

Der Chem. Fabrik R. Koepf & Co., A.-G., Oestrich, sind wir für förderndes Interesse, den HHrn. Dipl.-Ing. P. Struck u. Dr. F. v. Körösy für freundliche Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

#### 416. C. Paal und Ludwig Friederici: Über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf wäßrige Kobaltsalz-Lösungen.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 17. September 1931.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf Nickelsalz-Lösungen<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß hierbei Gemische von Nickel und Nickelphosphiden entstehen, in denen je nach den Versuchs-Bedingungen der Gehalt an elementarem Nickel sich innerhalb weiter Grenzen bewegt. Ohne Zusatz eines Katalysators (Palladium) gelingt die Reduktion nur in wäßriger oder ammoniakalischer Lösung des Nickelsulfats, während in alkalischer Seignettesalz-Lösung oder in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat nur dann eine mehr oder minder vollständige Reduktion stattfindet, wenn dem Lösungsgemisch kleine Mengen Palladochlorid zugesetzt werden.

Gleichzeitig mit den Versuchen über die Reduktion von Nickelsalz-Lösungen haben wir in den Jahren 1913—15 auch Kobaltsalze unter denselben Versuchs-Bedingungen der Reduktion mit Natriumhypophosphit unterworfen. Als Ausgangsmaterial diente nickelfreies Kobaltchlorid,  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Wäßrige Lösungen dieses Salzes werden durch Natriumhypophosphit im Gegensatz zum Verhalten des Nickelsulfats nicht reduziert, auch nicht bei Zusatz kleiner Palladium-Mengen. Dagegen findet in wäßrig-ammoniakalischer Lösung auch ohne Katalysator-Zusatz Reduktion statt. Das Reduktionsprodukt bildet ein Gemisch von elementarem Kobalt mit wenig Kobaltphosphid. Zusatz von Palladium beschleunigt die Reaktion, und es gelingt bei relativ größeren Katalysator-Mengen sogar, phosphid-freies Kobalt zu erhalten. Bei geringem Palladium-Zusatz entstehen Gemische von Kobalt mit wenig Kobaltphosphid, und zwar nimmt die Menge des letzteren mit abnehmendem Katalysator-Gehalt in geringem Maße zu.

Während Nickelsulfat in alkalischer Seignettesalz-Lösung durch Natriumhypophosphit nur in Gegenwart von etwas Palladium und auch dann sehr unvollständig zu Nickel reduziert wird, dem große Mengen von Sauerstoff enthaltenden Nickel-Phosphor-Verbindungen beigemischt sind, wird das Kobaltsalz auch ohne Zusatz von Palladium unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen zu einem Gemisch von überwiegend elementarem Kobalt und wenig Kobaltphosphiden reduziert. Erwärmt man

<sup>10)</sup> vergl. z. B. Dennstedt u. Zimmermann, B. 19, 75 [1886] bzw. Verley u. Bölsing, B. 34, 3354 [1901].

<sup>1)</sup> B. 64, 1766 [1931].

Kobaltchlorid-Lösung unter Zugabe von überschüssigem Natriumacetat mit Natriumhypophosphit, so findet keine Reduktion statt. Aber auch Anwesenheit von Palladium führt nur zur Bildung schwerlöslicher, salzartiger Verbindungen, die neben Kobalt und Phosphor reichlich Sauerstoff enthalten, und die nicht näher untersucht wurden. Nur bei einem Versuche gewannen wir ein Produkt, das etwas elementares Kobalt oder ein Gemisch von Kobalt und Kobaltphosphid enthielt. Im Gegensatz hierzu wird Nickelsalz unter den gleichen Versuchs-Bedingungen im wesentlichen in ein Gemisch von Nickel und Nickelphosphiden umgewandelt.

Wie unsere Versuche mit den nach Breteau<sup>2)</sup> dargestellten Nickel-Nickelphosphid-Gemischen ergeben hatten, wird aus diesen 12–14% Phosphor enthaltenden Produkten durch Behandlung mit Salzsäure bei nicht zu lange dauernder Einwirkung in der Wärme nur das beigemengte Nickel gelöst, während die Phosphide von der Säure schwierig angegriffen werden.

Es war daher von Interesse, auch ein Kobalt-Kobaltphosphid-Gemisch auf sein Verhalten gegen Salzsäure zu untersuchen. Hierzu diente uns das Präparat von Versuch I, 4 mit 0.89% Phosphor-Gehalt, das nach Behandlung mit verd. Salzsäure einen Rückstand hinterließ, der aus dem in Salzsäure ungelöst gebliebenen Palladium und einem Kobaltphosphid-Gemisch bestand, in dem Kobalt und Phosphor im atomistischen Verhältnis von 1.4:1 standen. Die Menge des darin enthaltenen Phosphors betrug nur mehr 52.3% des im ursprünglichen Präparat an Kobalt gebundenen Phosphors. Es war also ein erheblicher Teil der Kobaltphosphide schon durch die milde Behandlung mit Salzsäure zersetzt worden.

Im Vergleich zu unseren Nickelphosphid-Gemischen zeigt demnach das ebenfalls nicht einheitliche Kobaltphosphid eine erheblich geringere Resistenz gegen Salzsäure. Für die Untersuchung der Nickel-Nickelphosphide hatten uns 2 Präparate gedient, die wir in Gestalt hellgrau-metallischer, derber Massen von körniger Struktur erhalten hatten, während das Kobaltpräparat überwiegend aus einem sehr feinen, grauschwarzen Pulver bestand. Nickelpräparate von gleicher feinpulveriger Beschaffenheit hatten wir seinerzeit auf ihr Verhalten gegen Salzsäure nicht geprüft, so daß wir nicht entscheiden können, ob die im Vergleich zu unseren Nickelphosphiden erhöhte Angreifbarkeit des Kobaltphosphid-Gemisches durch Salzsäure auf einer an sich leichteren Zersetzbarkeit der Kobaltphosphide, oder auf der verschiedenen äußeren Beschaffenheit der von uns untersuchten Nickel- und Kobaltpräparate beruht.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten 2 Präparate von reinem, nickelfreiem Kobaltochlorid. Das Kobalt wurde elektrolytisch bestimmt.

1. 0.4074 g Sbst.: 0.1008 g Co. — 2. 1.0318 g Sbst.: 0.2586 g Co.  
 $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 24.78. Gef. Co 24.74, 25.06.

Wie schon eingangs bemerkt, gelingt es zum Unterschiede vom Verhalten des Nickelsulfats nicht, Kobaltochlorid in wäßriger Lösung bei Wasserbad-Temperatur mit Natriumhypophosphit zu elementarem Kobalt und Kobaltphosphid zu reduzieren.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 9, 518 [1911].

Wird eine Kobaltochlorid-Lösung in den von Breteau (l. c.) angegebenen Konzentrations-Verhältnissen mit dem Reduktionsmittel erhitzt, so findet auch bei Zusatz kleiner Mengen von Palladochlorid nur Ausscheidung von Palladium und nach längerem Erhitzen die Bildung eines roten, krystallinischen Niederschlags statt, der nicht näher untersucht wurde.

#### I. Reduktion von Kobaltochlorid in ammoniakalischer Lösung.

Die Reduktion des Kobaltsalzes in ammoniakalischer Lösung verläuft langsamer als die des Nickelsalzes unter ähnlichen Bedingungen und führt, wie bei diesem, zur Abscheidung eines Gemisches von Metall und Metallphosphid, und zwar liegt der Phosphor-Gehalt des Kobalt-Kobaltphosphid-Gemisches etwas höher (3.59% P) als der des analogen Nickel-Gemisches (2.70% P). Wie dieses, scheidet sich auch das Kobaltpräparat als feines, schwarzes Pulver aus.

In Gegenwart von Palladium nimmt die Reduktion je nach der Menge des angewandten Katalysators einen verschiedenen Verlauf. Bei Anwendung größerer Mengen erhielten wir bei 2 Versuchen (I, 2 und 3), in denen 1 Tl. Palladium auf 25 bzw. 50 Tle. Kobalt kam, Präparate, die frei von Phosphor waren oder nur Spuren davon enthielten, während bei einem anderen Versuche (I, 4), in dem auf 1 Tl. Palladium 36 Tle. Kobalt kamen, ein Phosphid enthaltendes Produkt mit allerdings nur geringerem Phosphor-Gehalt entstand. Weshalb in diesem Falle die Reaktion einen von den vorhergehenden Versuchen abweichenden Verlauf nahm, können wir nicht sicher entscheiden. Bei Verwendung kleiner Palladium-Mengen (1 Tl. Pd: 500–550 Tle. Co) entstanden Gemische von Kobalt und Kobaltphosphid, deren Phosphor-Gehalt aber unter dem des Produktes lag, das wir ohne Zusatz von Palladium erhalten hatten.

Aus der Reihe der Versuche seien folgende hier angeführt:

##### A. Ohne Katalysator.

Versuch 1: 2.017 g Kobaltochlorid = 0.5 g Co wurden in 30 ccm Wasser gelöst, Ammoniak im Überschuß und 1 g festes Natriumhypophosphit zugegeben und dann der die Lösung enthaltende Kolben im siedenden Wasserbade erhitzt. Bald schied sich aus der ursprünglich roten, allmählich blauviolett werdenden Flüssigkeit ein an der Kolbenwandung haftender, blauer Niederschlag ab. Nach nochmaliger Zugabe von 1 g Hypophosphit und 3-stdg. Erhitzen hatte sich die Menge des amorphen Niederschlages noch erheblich vermehrt. Nun wurde nach Zusatz von konz. Ammoniak und 3 g des Reduktionsmittels weiter erhitzt, wobei unter lebhafter Gasentwicklung der ursprüngliche Niederschlag verschwand und Ausscheidung eines feinen, schwarzen Pulvers stattfand, das sich während der 4-stdg. Erhitzungsdauer z. T. zu kleinen Kugeln zusammenballte.

Das Reduktionsprodukt wurde auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Es bildete ein feines, schweres, schwarzes Pulver. Ausbeute 0.5275 g. Beim Trocknen bei 104° und dann bei 130° verlor es nur 0.0002 g an Gewicht.

Für die Analyse wurde die Substanz in Königswasser gelöst, eingedampft, der Rückstand in verd. Salzsäure aufgenommen und das Kobalt elektrolytisch bestimmt.

0.2558 g Sbst.: 0.2443 g Co, 0.0329 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0092 g P. — Gef. Co 95.52, P 3.59. Differenz auf 100 = 0.89%. Atomistisches Verhältnis Co : P = 14 : 1.

Das Reduktionsprodukt stellt demnach ein Gemisch von überwiegend elementarem Kobalt mit wenig Kobaltphosphid dar.

Das Filtrat vom Niederschlag war schwach bräunlichrot gefärbt und gab mit Schwefelammonium nur Braunfärbung, aber keine Fällung. Die Reduktion war somit fast quantitativ vor sich gegangen.

### B. Mit Palladium als Katalysator.

Versuch 2. 1 g Kobaltochlorid = 0.2474 g Co, in 20 ccm Wasser gelöst, wurde mit Ammoniak im Überschuß, 1 g festem Natriumhypophosphit und einer 0.01 g Pd entsprechenden Menge Palladochlorid-Lösung versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging die Farbe der Lösung bald in violett über, unter Abscheidung eines glänzenden Metallspiegels mit rötlichem Oberflächenschimmer. Nach weiterem Zusatz von 1 g des Reduktionsmittels setzte lebhafte Gasentwicklung ein, und nach  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen und nachdem noch von Zeit zu Zeit einige Körnchen Hypophosphit zugesetzt worden waren, hatte sich die Flüssigkeit entfärbt. Das abgeschiedene Metall wurde abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.2749 g.

Für die Analyse wurde das Präparat in Königswasser gelöst, eingedampft, der Rückstand in salzsäure-haltigem Wasser aufgenommen, das Palladium mit Kohlenoxyd gefällt und das Kobalt elektrolytisch abgeschieden.

0.2749 g Sbst.: 0.2577 g Co, 0.0091 g Pd. — Gef. Co 93.75, Pd 3.31. Differenz auf 100 = -2.94%.

Die Differenz dürfte auf einen Wasser-Gehalt zurückzuführen sein, da das Produkt nur in vacuo getrocknet worden war, vielleicht auch noch auf einen geringen Sauerstoff-Gehalt infolge Reoxydation. Das farblose Filtrat vom ausgeschiedenen Metall enthielt nur noch sehr wenig Kobalt, dessen Menge sich elektrolytisch bestimmt, zu 0.0006 g ergab.

Im Filtrat vom abgeschiedenen Palladium und Kobalt war Phosphorsäure nicht nachzuweisen. Es hatte also keine Phosphid-Bildung stattgefunden.

Versuch 3: 2 g Kobaltochlorid = 0.4948 g Co wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak, 2 g Natriumhypophosphit und 1 ccm Palladochlorid-Lösung = 0.01 g Pd versetzt. Beim Erhitzen im Wasserbade fiel das Kobalt als Spiegel mit gelblichem Oberflächenglanz unter Gasentwicklung aus. Nach 3-stdg. Erhitzen war die Flüssigkeit nur mehr schwach gelblich gefärbt. Ausbeute 0.516 g.

0.20 g Sbst.: 0.1933 g Co, 0.0052 g Pd. — Gef. Co 96.65, Pd 2.85. Differenz auf 100 = -0.5%.

Im Filtrat vom Metallspiegel waren nur noch 0.0003 g Co elektrolytisch nachweisbar. In der nach Abscheidung des Palladiums und Kobalts hinterbleibenden Flüssigkeit war Phosphorsäure nur in Spuren vorhanden. Es hatte demnach auch bei diesem Versuche Phosphid-Bildung nicht in merklicher Menge stattgefunden.

Versuch 4: 5 g Kobaltochlorid = 1.239 g Co wurden in 30 ccm Wasser und 30 ccm konz. Ammoniak-Lösung aufgenommen, mit einer 0.035 g Pd entsprechenden Menge Palladochlorid-Lösung versetzt und in die auf dem Wasserbade erhitzte rubinrote Flüssigkeit 5 g festes Natriumhypophosphit eingetragen. Unter Gasentwicklung begann nach einigen Minuten Spiegelbildung und Abscheidung eines voluminösen, dunkelgrauen Niederschlages. Nach weiterer 2-maliger Zugabe von je 2 g des Reduktionsmittels, wobei jedesmal starke Gasentwicklung auftrat, war nach 2-stdg.

Erhitzen die Flüssigkeit über hellblau in farblos übergegangen. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen bildete das Reduktionsprodukt eine grauschwarze, zu einem feinen Pulver zerdrückbare Masse, die nur wenig Metallfitter enthielt. Ausbeute 1.243 g.

Nach dem Trocknen bei 120° wog die Substanz 1.2435 g, hatte also nur 0.0005 g an Gewicht verloren.

0.2545 g Sbst.: 0.2514 g Co + Pd, 0.0081 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0023 g P. — Gef. Co + Pd 98.79, P 0.89. Differenz auf 100 = -0.32%.

Kobalt und Palladium waren miteinander elektrolytisch abgeschieden worden. Aus der Menge des angewandten Palladiums berechnet sich das in der Analysen-Substanz vorhandene Palladium zu 0.0073 g. Das elektrolytisch erhaltene Co + Pd-Gemisch besteht somit aus 0.2441 g Co = 95.91% und 0.0073 g Pd = 2.87%. Aus der gefundenen Kobaltmenge berechnet sich der Kobalt-Gehalt des erhaltenen Kobalt-Kobaltphosphid-Gemisches zu 1.1917 g = 96.18% von der angewandten Menge Co = 1.239 g.

Versuch 5: Zu 4.034 g Kobaltochlorid = 1 g Co, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden überschüssiges Ammoniak und 5 g festes Natriumhypophosphit gegeben und die Flüssigkeit nach Zusatz einer 0.0014 g Palladium entsprechenden Menge Palladochlorid-Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Zuerst machte sich Bildung einer braunen, feinpulverigen Ausscheidung und nach ungefähr 1-stdg. Erwärmen Spiegelbildung unter Gasentwicklung bemerkbar. Nachdem diese zum Stillstand gekommen war, wurden nochmals 0.0004 g Pd als Palladochlorid-Lösung und 1 g Hypophosphit, in 10 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt, worauf wieder Gasentwicklung eintrat. Nach 4-stdg. Erhitzen wurden von neuem Ammoniak und 2 g des Reduktionsmittels zugesetzt und die nunmehr blaue Flüssigkeit weiter erhitzt, bis sie fast farblos geworden war. Das Reduktionsprodukt bildete ein braunschwarzes, von Metallfittern durchsetztes, feines, schweres Pulver, das nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther bei 104° getrocknet wurde. Ausbeute 0.9217 g.

0.30 g Sbst.: 0.287 g Co + Pd, 0.0276 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0077 g P. — Gef. Co 95.66, P 2.57. Differenz auf 100 = -1.77%. Atomistisches Verhältnis Co : P = 19.5 : 1.

Das Filtrat vom Reduktionsprodukt enthielt noch Kobalt, dessen Menge nicht bestimmt wurde.

Versuch 6: 2.017 g Kobaltochlorid = 0.5 g Co wurden in 30 ccm Wasser und Ammoniak im Überschuß gelöst, Palladochlorid-Lösung = 0.001 g Pd und 5 ccm einer 20-proz. Natriumhypophosphit-Lösung zugegeben. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade begann nach einiger Zeit die Abscheidung eines blauen Salzes und die braunrote Farbe der Lösung schlug in rotviolett um. Auf Zugabe von konz. Ammoniak und 1 g Hypophosphit verschwand der Niederschlag, an dessen Stelle begann die Abscheidung eines schwarzen Pulvers, und die Farbe der Flüssigkeit ging in blau über. Die anfangs schwache Gasentwicklung wurde stärker. Erst nach weiterem Zusatz von 2 g Natriumhypophosphit war nach 5-stdg. Erhitzen die Lösung schwach bräunlichgelb geworden. Das bei 130° getrocknete Reduktionsprodukt bildete ein sehr feines, schwarzes Pulver. Ausbeute 0.5174 g.

0.2547 g Sbst.: 0.2493 g Co (+ Pd), 0.0138 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0039 g P. Gef. Co 97.88 P 1.53. Differenz auf 100 = -0.59%. Atomistisches Verhältnis Co : P = 33.6 : 1.

## II. Untersuchung auf Kobaltphosphid.

0.988 g des Präparates I, 4 wurden in einem Kölbchen mit verd. Salzsäure (gleiche Vol. konz. Salzsäure und Wasser) behandelt. Schon in der Kälte trat Gasentwicklung ein, ohne daß sich jedoch der Geruch nach Phosphor-

wasserstoff bemerklich machte. Beim Nachlassen der Gasentwicklung wurde jedesmal das Kölbchen auf dem Wasserbade kurz erwärmt, bis der Prozeß zum Stillstande gekommen war. Dann wurde noch über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Er wog nur 0.0456 g.

Für die Analyse wurde die Substanz in Königswasser gelöst, eingedampft und der Rückstand in verd. Salzsäure gelöst. Das bei der Salzsäure-Behandlung des Präparates ungelöst im Rückstande gebliebene Palladium fällten wir mit Schwefelwasserstoff und erhitzen das Sulfid im Wasserstoff-Strom. Im Filtrat wurde Kobalt elektrolitisch bestimmt.

0.0456 g Sbst.: 0.0281 g Pd, 0.0124 g Co, 0.0165 g  $Mg_2P_2O_7$  = 0.0046 g P. — Gef. Pd 60.22, Co 27.19, P 10.09. Differenz auf 100 = -2.5%.

Nach Abrechnung des dem Phosphid beigemengten Palladiums ergibt sich die Menge des bei der Salzsäure-Behandlung ungelöst gebliebenen Kobaltphosphids zu 0.0175 g, bestehend aus 0.0124 g Co und 0.0046 g P, und dessen Zusammensetzung zu 70.86% Co und 26.28% P. Differenz auf 100 = -2.86%.

Daraus berechnet sich das atomistische Verhältnis Co:P = 1.4:1. Es liegt somit kein einheitliches Phosphid vor. Der Phosphor-Gehalt in 0.988 g des Präparates I, 4 berechnet sich aus seiner Analyse (Versuch I, 4) zu 0.0088 g. Das nach der Behandlung mit Salzsäure hinterbleibende Phosphid enthielt nur mehr 0.0046 g P. Es sind somit 0.0042 g Phosphor = 47.7% des im ursprünglichen Präparat an Kobalt gebundenen Phosphors als durch verd. Salzsäure zersetzbares Kobaltphosphid vorhanden gewesen.

### III. Reduktion in alkalischer Seignettesalz-Lösung.

Die Reduktion führt auch ohne Zusatz eines Katalysators zu einem Gemisch von elementarem Kobalt mit wenig Kobaltphosphid und verläuft fast quantitativ, während Nickelsalz-Lösung unter denselben Versuchs-Bedingungen gar nicht und auch in Anwesenheit von Palladium nur sehr unvollständig reduziert wird (l. c.). Der Phosphor-Gehalt der Kobalt-Kobaltphosphid-Gemische war gering und lag zwischen 2—4.1%. Schon Zugabe von sehr kleinen Palladium-Mengen beschleunigte den Reduktionsprozeß sehr erheblich. Bei allen Versuchen ging der Reduktion die Abscheidung einer hellvioletten Abscheidung voraus, die dann in das Reduktionsprodukt umgewandelt wurde, das teils dunkelgrau pulverig, teils voluminös schwammig ausfiel.

#### A. Ohne Katalysator.

Versuch 1: 2.0304 g Kobaltochlorid = 0.5033 g Co, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden mit 30 ccm alkalischer Seignettesalz-Lösung<sup>3)</sup> gemischt, im Wasserbade erhitzt und 10 ccm einer 20-proz. Natriumhypophosphit-Lösung zugegeben. Nach kurzer Zeit begann aus der rotvioletten Lösung die Abscheidung eines hellvioletten Niederschlages. Nach 1/2-stdg. Erwärmen machte sich schwache Gasentwicklung bemerkbar, die auf erneuten Zusatz von 10 ccm des Reduktionsmittels ziemlich lebhaft wurde. Die Menge des Niederschlages hatte sich hierbei vermehrt. Nach 1-stdg. Er-

<sup>3)</sup> Die alkal. Seignettesalz-Lösung besaß die für analytische Zwecke gebräuchliche Zusammensetzung.

hitzen setzte die Reduktion unter Bildung eines schwarzen Pulvers ein. Es wurden nun 2 g festes Natriumhypophosphit zugegeben, worauf sich die ursprüngliche Abscheidung vollständig in ein schweres, graues Pulver umwandelte. Zu der nur noch schwach violett gefärbten Flüssigkeit setzten wir noch 1 g des festen Reduktionsmittels zu. Schon nach kurzem Erhitzen trat dann Entfärbung der Flüssigkeit ein. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildete das Reduktionsprodukt ein schweres, dunkelgraues Pulver. Ausbeute 0.5274 g.

0.123 g Sbst.: 0.1216 g Co, 0.0088 g  $Mg_2P_2O_7$ , = 0.0025 g P. — Gef. Co 98.86, P 2.03. Atomistisches Verhältnis Co : P = 25.6 : 1.

Das farblose Filtrat gab mit Schwefelammonium nur Braunfärbung, aber keine Fällung.

#### B. Mit Palladium als Katalysator.

Versuch 2: Eine Lösung von 2.0154 g Kobaltochlorid = 0.5 g Co in 30 ccm Wasser und 30 ccm alkalischer Seignettesalz-Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt und dann eine 0.0004 g Pd enthaltende Palladochlorid-Lösung, sowie 2 g festes Natriumhypophosphit zugefügt. Es trat sofort unter Schäumen starke Gasentwicklung ein, so daß der Kolbeninhalt zeitweise gekühlt werden mußte. Zugleich begann die Bildung des Reduktionsproduktes in Gestalt eines feinflockigen, grauen Pulvers, das sich nach abermaliger Zugabe von 1 g des Hypophosphits bei weiterem Erhitzen in eine voluminöse, schwammige Masse verwandelte. In der Folge wurden noch 2 und 1 g des Reduktionsmittels zugesetzt, wonach jedesmal starke Gasentwicklung stattfand und die Ausscheidung allmählich in schwarzgraue Flocken zerfiel. Ausbeute 0.5178 g.

0.108 g Sbst.: 0.103 g Co, 0.0088 g  $Mg_2P_2O_7$ , = 0.0025 g P. — Gef. Co 95.37, P 2.32. Differenz auf 100 = -2.31%. Atomistisches Verhältnis Co : P = 21.7 : 1.

Das farblose Filtrat gab mit Schwefelammonium eine sehr geringe Fällung, deren Menge nicht bestimmt wurde. Aus der Analyse berechnet sich der Kobalt-Gehalt des Reduktionsproduktes zu 0.4983 g = 98.76% der angewandten Co-Menge von 0.5 g.

Versuch 3: 2.029 g Kobaltochlorid = 0.5027 g Co, in 30 ccm Wasser und 30 ccm alkalischer Seignettesalz-Lösung gelöst, wurden im Wasserbade erhitzt und 0.0001 g Pd als Palladiumchlorid-Lösung, sowie 10 ccm einer 20-proz. Natriumhypophosphit-Lösung zugesetzt. Während des Erhitzens hatten sich hellviolette Kryställchen abgeschieden. Die Gasentwicklung war mäßig und hielt nur kurze Zeit an. Nach Abkühlen des Kolbens verwandelte sich die Flüssigkeit in einen rotvioletten Krystallbrei. Nach Zugabe von 2 g festem Hypophosphit wurde wieder erwärmt, wobei sich unter heftiger Gasentwicklung der Krystallbrei grau färbte und allmählich dünnflüssiger wurde. Es wurden noch 2-mal je 1 g des Reduktionsmittels zugefügt. Hierbei fand jedesmal starke Gasentwicklung und schließlich Entfärbung der Flüssigkeit statt. Das Reduktionsprodukt hatte sich als schweres, graues Metallpulver abgesetzt. Ausbeute 0.499 g.

0.1282 g Sbst.: 0.1196 g Co, 0.019 g  $Mg_2P_2O_7$ , = 0.0053 g P. — Gef. Co 93.3, P 4.13. Differenz auf 100 = -2.57%. Atomistisches Verhältnis Co : P = 11.9 : 1.

Das farblose Filtrat gab mit Schwefelammonium nur eine geringe Fällung. Von der angewandten Kobaltmenge waren im Reduktionsprodukt 0.4655 g = 92.6% enthalten.

#### IV. Reduktionsversuche in Gegenwart von Natriumacetat.

Wie die nachstehend angeführten Versuche ergeben hatten, werden Lösungen des Kobaltsalzes in Anwesenheit von überschüssigem Natrium-

acetat durch Natriumhypophosphit nicht zu elementarem Kobalt reduziert. Auch Palladium als Katalysator führt, wie der folgende Versuch 1 lehrt, unter nicht näher erforschten Bedingungen nur zu einer geringfügigen Reduktion, die aber im 2. Versuch trotz höherer Konzentration des Lösungsgemisches und vermehrter Katalysator-Menge vollständig ausblieb. Das Reaktionsprodukt war in beiden Versuchen ein Gemisch von sauerstoff-reichen Kobalt-Phosphor-Verbindungen, deren mittlere Zusammensetzung aber auch bei beiden Versuchen verschieden war.

Versuch 1. Eine Lösung von 1 g Kobaltochlorid = 0.2506 g Co und 5 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser wurde mit einer 0.001 g Pd enthaltenden Palladochlorid-Lösung versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei schied sich eine geringe Menge eines Salzes aus, das auf Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure wieder verschwand. In die weinrote Flüssigkeit trugen wir nun 5 g festes Natriumhypophosphit ein, worauf sich schwache Gasentwicklung bemerkbar machte und die Farbe der Lösung in violettrot überging. Zugleich begann die Bildung eines dunkelbläulichen Niederschlages. Nach 1-stdg. Erhitzen hatte die Wasserstoff-Entwicklung aufgehört, worauf nochmals 5 g des Reduktionsmittels zugefügt wurden. Es trat nun lebhaftere Gasentwicklung ein, und die Menge des dunklen Niederschlages vermehrte sich. Auch an der Kolbenwandung setzte sich eine mattschwarze Schicht ab, die sich aber bald vom Kolben ablöste. Nach und nach verwandelte sich die ganze Abscheidung in einen feinen, schwarzen Schlamm. Nach 6-stdg. Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt auf ein Filter gebracht, zuerst mit sehr verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Präparat bildete ein feines, schwarzes Pulver und wog 0.2728 g,

0.097 g Sbst.: 0.0491 g Co + Pd, 0.0582 g  $Mg_2P_2O_7$ , = 0.0162 g P. — Gef. Co 50.62, P 16.72. Differenz auf 100 = —32.66%. Rechnet man die Differenz als Sauerstoff, so ergibt sich das atomistische Verhältnis Co : P : O = 1.58 : 1 : 3.77.

Im Filtrat vom Niederschlag wurden 0.0655 g, im ammoniakalischen Waschwasser 0.0665 g Co gefunden. Der Kobaltgehalt des Niederschlags betrug 0.1381 g = 55.11% der angewandten Kobaltmenge = 0.2506 g, während analytisch 0.251 g Co in guter Übereinstimmung ermittelt worden waren.

Die tiefschwarze Färbung des Präparates weist darauf hin, daß doch eine, wenn auch nur geringfügige, Reduktion zu elementarem Kobalt oder Kobalt-Kobaltphosphid-Gemisch stattgefunden haben muß. Daß auch das Hauptprodukt der Reaktion nicht einheitlicher Natur ist, geht aus dem oben angegebenen atomistischen Verhältnis von Co und P zum Sauerstoff hervor. Daß dieser tatsächlich in dem Produkt enthalten ist, konnten wir durch das Verhalten der Substanz beim Glühen im Wasserstoff-Strom feststellen, wobei eine glatte Umsetzung in Phosphid und Wasser stattfand.

0.0888 g Sbst. hinterließen bei 2-stdg. Glühen im Wasserstoff-Strom 0.0617 g Rückstand. Der Glühverlust betrug somit 30.52% der ursprünglichen Substanz. Die Analyse des Glührückstandes ergab: 0.0617 g Sbst.: 0.0444 g Co, 0.0559 g  $Mg_2P_2O_7$ , = 0.0156 g P. — Gef. Co 71.96, P 25.28. Differenz auf 100 = —2.76%. Das atomistische Verhältnis entspricht der Zusammensetzung  $Co_3P_2$ .

Das Phosphid ist aber nicht ganz einheitlich, weil es auch etwas elementares Kobalt enthält, worauf die schwarze Farbe des ursprünglichen Reaktionsprodukts hindeutet.

Versuch 2: 2 g Kobaltochlorid = 0.4936 g Co wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 5 g kryst. Natriumacetat und 0.026 g Pd als Palladiumchlorid-Lösung zugesetzt und die braunstichig rote Flüssigkeit im Wasserbade erhitzt. Nach Zugabe von 5 g

festem Natriumhypophosphit ging die Farbe der Lösung in rotviolett über. Zugleich begann unter Gasentwicklung die Abscheidung eines violetten Niederschlages, der sich nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen feinflockig absetzte. Auch hatten sich am Boden des Kolbens haftende krystallinische Körnchen von gleicher Farbe gebildet. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurden noch 2 g des Reduktionsmittels zugefügt und weiter erhitzt. Es trat von neuem Gasentwicklung ein, und die Körnchen lösten sich vom Kolben ab. Nach 2-stdg. Erhitzen war die Flüssigkeit farblos geworden. Der Niederschlag bildete ein sehr feines, violettes Pulver, das abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 1.3718 g. Die Substanz verlor bei stufenweisem Erhitzen auf  $120^{\circ}$ ,  $165^{\circ}$  und  $190^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz 0.2332 g = 17.02%. Das so erhaltene Produkt hatte sich in eine grauviolette, leicht zu feinem Pulver zerdrückbare Masse umgewandelt, die sich leicht in verd. Salzsäure löste, wobei das Palladium in Gestalt feiner Körnchen ungelöst blieb.

Zur Analyse wurde die bei  $190^{\circ}$  getrocknete Substanz in verd. Salzsäure gelöst, vom Palladium abfiltriert, das Filtrat mit Salpetersäure abgedampft und das Kobalt elektrolytisch bestimmt.

0.2684 g Sbst.: 0.0062 g Pd, 0.1157 g Co, 0.1836 g  $Mg_2P_2O_7$ , = 0.0512 g P. — Gef. Pd 2.31, Co 43.11, P 19.08.

Nach Abrechnung des in der Substanz enthaltenen Palladiums ergibt sich die Zusammensetzung der Kobaltverbindung zu 44.13% Co, 19.53% P. Differenz auf 100 = -36.24%. Rechnet man die Differenz als Sauerstoff, so ist das atomistische Verhältnis Co:P:O = 1.19:1:3.6.

Das Reaktionsprodukt ist demnach nicht einheitlich, sondern es liegt ein Gemisch mindestens zweier verschiedener Salze vor. Aus der Analyse berechnet sich die Menge des angewandten Palladiums zu 0.0263 g und die des Kobalts zu 0.4908 g = 99.43% des als Kobaltochlorid verwendeten Metalls. Eine Reduktion zu Kobalt und Kobaltphosphid hat, wie aus der Farbe des Reaktionsproduktes hervorgeht, nicht stattgefunden.

Nachtrag. Nach Fertigstellung des Manuskripts vorstehender Untersuchung erhielt der eine von uns (Paal) Kenntnis von einer Abhandlung „Über Schwermetallphosphide“ von R. Scholder und Heckel<sup>4)</sup>, deren erste Mitteilung über „Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze“ gleichzeitig mit unserer Arbeit über „Einwirkung von Natriumhypophosphit auf wäßrige Nickelsalz-Lösungen“ (l. c.) erschienen war. Die genannten Forscher berichten über Darstellung und Verhalten von Nickel-Nickelphosphid-Gemischen, die sie durch Reduktion wäßriger und alkalisch-weinsaurer Lösungen von Nickelsalz durch Reduktion mit Kaliumhypophosphit erhalten hatten. Die Beobachtungen stimmen im wesentlichen mit den von uns schon vor langer Zeit gemachten überein. Nur hinsichtlich der Säure-Beständigkeit der Nickelphosphide zeigen sich Unterschiede, die vielleicht darauf zurückgeführt werden können, daß unsere nach Breteau (l. c.) erhaltenen und untersuchten Phosphid-Gemische metallisches Aussehen besaßen, während die von Scholder und Heckel geprüften als feine, schwarze Pulver vorlagen, deren leichtere Angreifbarkeit durch Säuren (HCl,  $CH_3COOH$ ) vielleicht mit der viel größeren Oberflächen-Entwicklung der Pulver zusammenhängt. Über die Reduktion von Kobaltsalzen finden sich in der Scholderschen Abhandlung nur kurze Angaben (l. c., S. 348). Aus alkalisch-weinsaurer Lösung erhielten die Forscher ebenfalls Kobalt-Kobaltphosphid-Gemische in Gestalt schwarzer Pulver, aber mit höherem Phosphor-Gehalt, als wir ihn bei unseren Präparaten fanden.

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 188, 329 [1931].