

473. R. Scholder und H. L. Haken: Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze (II. Mitteil. über Schwermetallphosphide).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. November 1931).

Vorbemerkung (von R. Scholder): Die Ergebnisse unserer Untersuchung über die Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Kobaltsalze habe ich erstmalig im April 1930¹⁾ vorgetragen. Gleichzeitig mit unserer 1. ausführlichen Mitteilung²⁾ veröffentlichten C. Paal und L. Friederici³⁾ eine zwar schon vor langer Zeit abgeschlossene, aber bisher nicht zugängliche Untersuchung über denselben Gegenstand. Hr. O. Paal wurde von mir am 6. August 1931 brieflich auf dieses Zusammentreffen aufmerksam gemacht. Am 17. September ging bei den „Berichten“ eine zweite Arbeit von C. Paal und L. Friederici ein „Über die Einwirkung von Hypophosphit auf wäßrige Kobaltsalz-Lösungen⁴⁾. Wir sehen uns zu der folgenden 2. Mitteilung, von deren baldigem Erscheinen Hr. C. Paal von mir schon am 6. August brieflich in Kenntnis gesetzt wurde, genötigt, weil wesentliche Ergebnisse unserer Arbeit in den Veröffentlichungen von C. Paal und L. Friederici nicht enthalten sind. Aus unseren Beobachtungen ergibt sich besonders, daß die Auffassung von Hrn. C. Paal über die Säure-Zersetzung nicht zutrifft.

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von Hypophosphit auf Nickelsalze⁵⁾.

a) Reaktionsprodukt: Die Reaktion tritt nur in neutraler oder alkalischer Lösung ein. Deshalb gelingt sie auch nicht mit freier H_2PO_2 , wie schon A. Sieverts⁶⁾ feststellte. Die Zusammensetzung des Produktes ist stark abhängig von den Versuchs-Bedingungen. Es entstehen stets Gemische von Nickelphosphiden mit mehr oder weniger elementarem Nickel. Dadurch erklären sich die außerordentlichen Schwankungen des Phosphor-Gehalts zwischen 14 und 2 $\frac{1}{2}$ % im Reaktionsprodukt. Nach Paal wird die Reaktion durch Zusatz sehr geringer Palladium-Mengen katalytisch beschleunigt. Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsprodukts von den Versuchs-Bedingungen.

Der P-Gehalt des Reaktionsprodukts ist abhängig von der Acidität der Reaktionslösung, und zwar ist der P-Gehalt größer, wenn die Reaktionslösung am Ende sauer ist. Die bei der Reaktion freiwerdende Säure löst Ni leichter und schneller als das Phosphid. Außerdem werden durch Säure-Einwirkung Phosphide mit niedrigem P-Gehalt in solche von höherem P-Gehalt übergeführt (z. B. Ni_3P_2 in Ni_2P , s. unt.).

¹⁾ Tagung der südwestdeutschen Chemie-Dozenten 1930, Referat: Ztschr. angew. Chem. **43**, 675 [1930].

²⁾ R. Scholder u. H. Heckel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **138**, 329 [1931].

³⁾ C. Paal u. L. Friederici, B. **64**, 1766 [1931]; nichtgedruckte Dissertation L. Friederici, Leipzig 1920.

⁴⁾ C. Paal u. L. Friederici, B. **64**, 2561 [1931]; Oktober-Heft.

⁵⁾ Im folgenden wird C. Paal u. L. Friederici mit „P.“, R. Scholder u. H. Heckel mit „Sch.“ abgekürzt. ⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **64**, 60 [1909].

Versuchs- Bedingungen:	Zusammensetz. d. Reaktionsprodukts			Autor
	% Ni	% P	Ni:P (Mittel- wert)	
Nickelsalz + H ₃ PO ₂	keine Reaktion			} Sieverts, Sch. P. (6 Vers.)
NiSO ₄ + NaH ₂ PO ₂	84.8—86.8	13.1—14.2	1:0.299	
Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + KH ₂ PO ₂	84.3—85.8	10.8—12.2	1:0.258	} Sch. (7 Vers.) P.
NiSO ₄ + NaH ₂ PO ₂ ammoniakal.	96.89	2.70 (3.29)	1:0.053	
NiSO ₄ + NaH ₂ PO ₂ ammoniaka- lisch mit Palladium	94.5—96.0	2.3—3.8	1:0.056	P.
Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + KH ₂ PO ₂ + Seig- nettesalz + KOH	81.6	8.3	1:0.19	Sch.
NiSO ₄ + Natriumacetat + NaH ₂ PO ₂ mit Pd	89.7	6.1	1:0.128	P
NiCl ₂ + alkal. Cyanid-Lösung + KH ₂ PO ₂	Nur Reduktion zu K ₂ [Ni(CN) ₃]; keine Abscheidung			Sch.

Die Angabe von P., daß in alkalischer Seignettesalz-Lösung keine Reaktion eintritt, ohne Zusatz von Palladium als Katalysator, ist nicht allgemein gültig. Erhöht man die Konzentration an Alkali oder Hypophosphit gegenüber der von P. gewählten Konzentration, so tritt Reaktion (vergl. auch die Zusammenstellung) ein.

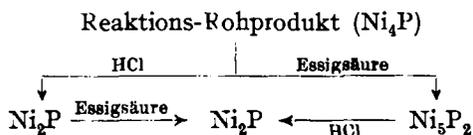
b) Einwirkung von Säuren auf das Reaktionsprodukt: Das von P. aus NiSO₄ und NaH₂PO₂ erhaltene Reaktionsprodukt (84,8—86,8% Ni, 13,1—14,2% P, Ni:P = 1:0,299), mit dem P. die Versuche über Säure-Einwirkung durchführte, stimmt mit dem von Sch. aus Ni(C₂H₃O₂)₂ und KH₂PO₂ erhaltenen weitgehend überein. Es überrascht daher, daß die Versuchs-Ergebnisse von P. über die Säure-Einwirkung von den unseren erheblich abweichen. Nach P. ist das Phosphid-Gemisch auch in starker Salzsäure nur sehr schwer und unvollkommen löslich. Demgegenüber löste sich unser Reaktionsprodukt (selbst bei großen Mengen bis zu 80 g) praktisch vollständig in Salzsäure, wofür nur das Kochen am Rückflußkühler hinreichend lange ausgedehnt wurde. Sogar mit Essigsäure erreicht man bei sehr langer Versuchsdauer vollständige Auflösung. Wenn auch unsere Präparate zweifellos feinpulvriger und daher leichter löslich waren als das Reaktionsprodukt von P., so müssen wir aus unseren Versuchen doch folgern, daß auch die Paalschen Präparate bei hinreichender Versuchsdauer (siedend!) und geeigneter Säure-Konzentration praktisch vollständig in Lösung gegangen wären⁷⁾. Es erscheint somit auch nicht richtig, wenn P. in dem Phosphid-Gemisch durch Säure spaltbare und durch Säure nicht zersetzbare Phosphide annimmt. Als gemeinsames Ergebnis der Salzsäure-Einwirkung ergibt sich, daß der Rückstand an Phosphor sich stark anreichert.

Dabei fällt ein von P. angegebenes Versuchs-Ergebnis völlig heraus, nach dem bei Behandlung des Reaktionsproduktes Ni_{3,35}P mit heißer konz. Salzsäure ein Rückstand von der Zusammensetzung Ni_{3,38}P verblieb (Gewichtsverlust nur 1,46%). Ein Ansteigen

⁷⁾ Ein genau nach den Angaben von P. dargestelltes Präparat (l. c., S. 1769, 3. Versuch), Ausbeute 1,0 g, löste sich beim Kochen mit Salzsäure am Rückflußkühler vollständig (Rückstand wenige mg).

der Nickel-Verhältniszahl haben wir nie beobachtet; ein solches Verhalten steht auch im Gegensatz zu allen übrigen Angaben von P. über die Säure-Einwirkung.

Was nun die Auffindung der definierten Nickelphosphide Ni_2P und Ni_5P_2 im ursprünglichen Nickel-Nickelphosphid-Gemisch anlangt, so ist deren Existenz erst durch unsere Versuchsreihen erwiesen. P. hat zwar bei einem einzigen Versuch als Rückstand $\text{Ni}_{2.04}\text{P}$ festgestellt, ohne jedoch weiter zu untersuchen, ob diese Zusammensetzung bei erneuter Säure-Einwirkung konstant bleibt. Sein Ergebnis konnte ein rein zufälliges sein. Dagegen konnten wir zeigen, daß bei der Einwirkung von Salzsäure das Verhältnis $\text{Ni}:\text{P}$ (ursprünglich $1:0.25 - 0.27$) allmählich den Grenzwert $1:0.50$ erreicht. Hat der Rückstand diese Zusammensetzung, so tritt bei weiterer Auflösung keine Änderung mehr ein. Aus einem weiteren Versuch mit HCl schließt P. auf das Vorhandensein eines Phosphides Ni_5P_2 im Phosphid-Gemisch, wie es nach der Literatur auf thermischem Wege erhalten wird. Nach unseren Versuchen erhält man für diese Zusammensetzung mit Salzsäure keinen Haltepunkt. Dagegen stellten wir fest, daß durch Einwirkung von Essigsäure Ni_5P_2 als definierte Verbindung erhalten werden kann, die aber durch Salzsäure-Einwirkung in Ni_2P übergeführt wird. Das nachfolgende Reaktionsschema zeigt das Ergebnis der Säure-Einwirkung am deutlichsten:



Dieser eigentümliche Abbau von Ni_5P_2 zu Ni_2P liefert gleichzeitig einen sehr wesentlichen Beitrag für die Auffassung der gesamten Säure-Einwirkung. Wesentlich ist, daß das ursprüngliche Reaktionsprodukt $\text{Ni}_{0.25-0.27}$ keinerlei Magnetismus zeigte, während ein aus alkalischer Lösung erhaltenes Präparat $\text{NiP}_{0.19}$ deutlich magnetisch war. Präparate mit einer P-Verhältniszahl 0.25 und mehr können also höchstens noch ganz geringe Mengen von elementarem Ni enthalten. Es sind vielmehr Phosphid-Gemische, die aber sehr phosphor-arme Phosphide, z. B. Ni_5P oder Ni_4P — letzteres halten wir auf Grund der fast konstanten Zusammensetzung unseres Reaktionsproduktes aus zahlreichen Versuchen für wahrscheinlicher —, enthalten müssen. Beim Lösungs-Vorgang überschneiden sich zwei verschiedene Reaktionen: Der Säure-Abbau der niederen Phosphide zu höheren analog dem experimentell von uns sichergestellten Übergang von Ni_5P_2 in Ni_2P und die langsame Auflösung der ursprünglichen und der neu gebildeten Phosphide. Aus der Beobachtung, daß bei der Säure-Einwirkung anfänglich fast nur Verlust an Ni eintritt — wir stellten dasselbe auch bei der von P. nicht untersuchten Essigsäure-Einwirkung fest, in Lösung 3.980 g Ni, 0.051 g P — folgert P., daß in dem Präparat ein Gemisch von Phosphiden mit elementarem Ni vorliegen muß. Wir halten diesen Schluß auf Grund des erwiesenen Säure-Abbaus von niederen Phosphiden zu höheren nicht für gesichert. In diesem Zusammenhang muß zur völligen Klarstellung noch der Vorgang der Säure-„Zersetzung“ der Phosphide, d. h. ihrer Auflösung, kurz besprochen werden. Für Hrn. Paal ist es offenbar selbstverständlich, daß der P der Phosphide bei der Auflösung in HCl als PH_3 entweicht (l. c., S. 1712). Es sollen dabei NiCl_2 und PH_3 entstehen. Über den Nachweis von PH_3

finden sich keine Angaben. Aus der von uns durchgeführten quantitativen Durcharbeitung des Lösungs-Vorgangs ergibt sich, daß hier ein Irrtum vorliegt. Bei der Auflösung in HCl entsteht überhaupt kein PH_3 oder höchstens in eben nachweisbaren Spuren. Die Auflösung erfolgt vielmehr, wenn wir Ni_2P als Beispiel annehmen, nach der Gleichung: $\text{Ni}_2\text{P} + 4 \text{HCl} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2$. Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde durch die quantitative Bestimmung der phosphorigen Säure und des entstehenden Wasserstoffs bewiesen. Der P dieser „Phosphide“ reagiert mit Salzsäure „metallisch“, wobei sich wahrscheinlich intermediär PCl_3 bildet.

Die entstehenden Nickel-Phosphor-Verbindungen sind daher nicht als wahre Phosphide anzusehen, sondern sie gehören zur Gruppe der intermetallischen Verbindungen.

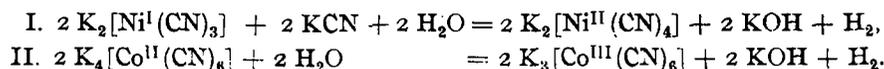
II. Einwirkung von Hypophosphit auf Kobaltsalze.

A. Allgemeines: In der ersten Mitteilung von R. Scholder und H. Heckel (l. c.) wurde schon gezeigt, daß die Reaktion der Kobaltsalze mit Hypophosphit sehr viel schwerer zu erreichen ist als mit Nickelsalzen, und daß das Reaktionsprodukt viel weniger Phosphor enthält, dagegen viel elementares Kobalt. Aus der inzwischen erschienenen Arbeit von Paal und Friederici⁸⁾ geht hervor, daß die Reaktion sehr gut in ammoniakalischer Lösung mit oder ohne Palladium als Katalysator durchgeführt werden kann. Ohne Katalysator erhielt P. ein Reaktionsprodukt mit 95,52% Co und 3,59% P; der P-Gehalt fällt mit steigendem Zusatz von PdCl_2 , so daß P. sogar phosphor-freies Kobalt erhielt, allerdings durch etwa 3% Pd verunreinigt. In alkalischer Seignettesalz-Lösung erhielt P. ein Kobalt-Kobaltphosphid-Gemisch mit 2,0—4,1% P; PdCl_2 beschleunigt auch hier. Die Feststellung von P., daß Natriumacetat-Zusatz bei Abwesenheit von PdCl_2 die Reaktion mit Kobaltsalz verhindert, gilt nicht allgemein.

Nach unseren experimentellen Erfahrungen tritt die Reaktion zwischen Alkali-hypophosphit und Nickel- bzw. Kobaltsalzen in anfänglich neutraler und alkalischer Lösung bei geeigneter, d. h. vor allem genügend hoher Hypophosphit-Konzentration stets (mit einer Ausnahme, s. u.) ein, dagegen nicht in saurer. Temperatur-Erhöhung begünstigt die Reaktion stark. Versuche im Autoklaven zeigten, daß bei hoher Temperatur die Hypophosphit-Konzentration verringert werden kann. Allerdings ist die Ausbeute in neutraler Lösung unter Umständen außerordentlich gering wegen der lösenden Wirkung der im Verlauf der Reaktion freiwerdenden Säure. Dies gilt besonders für das Kobalt, bei dem man über eine mehr oder weniger starke Spiegelbildung in neutraler Lösung nicht hinauskommt, selbst bei maximaler Hypophosphit-Konzentration. Es ist auch ohne weiteres verständlich, daß die Acetate für die Reaktion in neutraler Lösung geeigneter sind als die Metallsalze der starken Säuren. Den Grenzfall erreicht man bei der Reaktion von CoCl_2 oder $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ mit Hypophosphit. Selbst bei maximaler Konzentration beobachtet man nur eben Dunkelfärbung der Lösung und starke katalytisch bedingte H_2 -Entwicklung, die bei gleicher Hypophosphit-Konzentration ohne Kobaltsalz auch bei längerem Kochen nicht eintritt. Man erhält also aus CoCl_2 und Hypophosphit praktisch kein Reaktionsprodukt; seine Anwesenheit in Spuren verrät die Katalyse. Eine einzige Ausnahme gilt jedoch scharf:

⁸⁾ B. 64, 2561 [1931].

als alkalischen Lösungen mit überschüssigem KCN erhält man beim Ni und beim Co auch nicht einmal Spuren eines Reaktionsprodukts, sondern nur starke H₂-Entwicklung, bedingt durch die beiden Gleichungen:



Dabei reduziert das Hypophosphit das 2-wertige Ni bzw. 3-wertige Co immer wieder zur 1- bzw. 2-wertigen Stufe.

B. Reaktionsprodukt: Zur Erzielung einer größeren Ausbeute an Reaktionsprodukt erwies sich auf Grund zahlreicher Versuche die nachfolgende Arbeitsweise als geeignet (Standardmethode):

Zu einer 80—90° heißen Lösung von 155 g Kaliumtartrat in 50 ccm H₂O + 250 ccm 50-proz. Kalilauge gibt man in kleinen Anteilen eine warme Lösung von 63 g Kobaltacetat in 300 ccm H₂O. In die heiße Lösung, die sich in einem 40-l-Topf befindet, gießt man eine siedende Lösung von 400 g KH₂PO₄ in 200 ccm H₂O. Unter starkem Schäumen (H₂) tritt sogleich Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt bildet ein schwarzes Pulver, die überstehende Lösung ist tiefblau und reagiert am Ende eben sauer. Man verdünnt mit 30 l H₂O, läßt absitzen, dekantiert, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet. Ausbeute 12—16 g.

Es folgt eine Übersicht über die dargestellten Reaktionsprodukte⁹⁾:

Tabelle I.

Nr.	Ausbeute in g	% Co	% P	% Co + P	Co : P
1	12.3	77.06	5.18	82.24	1:0.127
2	16	76.75	5.29	82.04	1:0.131
3	27	87.65	5.50	93.15	1:0.120
4	—	85.29	5.26	90.55	1:0.117
5	50	88.49	5.47	93.96	1:0.117
6	2.3	91.46	5.11	96.57	1:0.106
7	1.6	91.69	5.22	97.91	1:0.108
8	40	91.47	5.26	97.96	1:0.109

Zur Darstellung Nr. 1—8: 1) und 2) Standard, lufttrocken. 3) und 4) 2- bzw. 3-fache Standardmenge, unter CO₂ abfiltriert und mit H₂O, Alkohol, Äther gewaschen, im CO₂-Strom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Beim Zusammentreffen mit Luft erwärmt sich die Präparate durch Oxydation unter H₂O-Abgabe. — 5) 3-fache Standardmenge, statt 1200 g KH₂PO₄ nur 1050 g in 525 ccm H₂O. Wie 3) und 4) weiterbehandelt. Sehr lange, bei gewöhnlicher Temperatur CO₂ durchgeleitet. An Luft beständig. — 6), 7), 8). Je $\frac{1}{6}$ Standard mit 70 g KH₂PO₄ in 35 ccm H₂O. Unter CO₂ filtriert, mit eiskaltem H₂O gewaschen und in strömendem CO₂ bei 120—125° 5 Stdn. getrocknet.

Sämtliche Präparate sind magnetisch. Sie enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, noch erhebliche Mengen H₂O (Nr. 1—5) und, da sie mehr oder weniger autoxydabel sind, auch Sauerstoff, wenn man bei der Isolierung die Luft nicht ausschließt. Für Nr. 1 wurden 9.42% H₂O gefunden (Entwässerung bei 300° im Hochvakuum), so daß sich als Rest 8.35% Sauerstoff ergibt. Die mit Alkohol und Äther nachgewaschenen und unter CO₂ bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Präparate enthalten ebenfalls

⁹⁾ Über die Analysenzahlen zu dieser Tabelle und den später folgenden vergl. Dissertation H. L. Haken: „Zur Kenntnis der Phosphorverbindungen von Nickel und Kobalt“, Erlangen 1931.

Sauerstoff, da sie sich beim Zusammentreffen mit Luft nach der Trocknung erwärmten. Es wurde gelegentlich beobachtet, daß so behandelte Präparate sich bei Luft-Zutritt bis zur Rotglut erhitzten. Die Präparate Nr. 6—8 endlich enthalten nur noch sehr geringe Mengen Wasser und Sauerstoff (zusammen 3.5 bzw. 2%). Sie geben die Zusammensetzung des ursprünglichen und mit allen Vorsichts-Maßnahmen bei 120—125° getrockneten Niederschlags wieder. Das Verhältnis Co : P ist bei allen Präparaten ziemlich gleich (1 : 0.11—0.13). Das Reaktionsprodukt besteht offensichtlich aus einem Gemenge von Kobaltphosphiden mit elementarem Kobalt in Übereinstimmung mit den Paalschen Ergebnissen. Nur erhält man nach unserer Arbeitsweise phosphor-reichere Präparate (Paal: aus NH_3 -Lösung Co : P = 1 : 0.02—0.07; aus alkalischer Tartrat-Lösung 1 : 0.04, 0.05, 0.08). Die Präparate von P. sind offenbar weniger sauerstoff-empfindlich.

Nach P. soll überschüssiges Natriumacetat die Reaktion verhindern. Wir führten seinerzeit aus ganz anderem Grunde — Erhöhung der Temperatur der Reaktionslösung unter Vermeidung des Autoklaven — Versuche unter Zusatz v. n sehr viel Kaliumacetat aus; dabei trat Reaktion ein: 21 g KH_2PO_4 + 250 g Kaliumacetat + 35 H_2O ergaben eine klare Lösung. In diese wurden bei 145° 1.25 g Kobaltacetat in 5 ccm H_2O gegeben. Aus der tiefblauen Lösung schied sich rasch ein Spiegel aus. Temp. 155°. Heftige, quantitative Reaktion. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse in H_2O gelöst. Analyse des Reaktionsprodukts: 92.07% Co, 5.52% P, 97.59% Co + P, Co : P = 1 : 0.114.

C. Säure-Einwirkung auf das Reaktionsprodukt. Die Nickelpräparate waren in verd. Salzsäure bei hinreichend langem Kochen völlig löslich, dasselbe wurde auch für die Kobaltpräparate festgestellt. In der Arbeit von P. ist nur ein Versuch über die Säure-Einwirkung auf das Kobalt-Kobaltphosphid-Gemisch beschrieben. Die Sonderstellung eines durch verd. Salzsäure zersetzbaren Kobaltphosphids (doch wohl gegenüber einem nicht zersetzbaren) halten wir auf Grund unserer Versuche nicht für berechtigt, wenn auch die offenbar weniger feinpulvrigen und zudem bei 120° getrockneten Präparate von P. mit Säure zweifellos langsamer reagierten als unsere sehr feinen Pulver.

Die Reaktion mit Säure verläuft wie bei den Ni-Präparaten; es entsteht CoCl_2 , H_3PO_3 und H_2 , PH_3 höchstens in Spuren. Es sei vermerkt, daß P. in seiner 2. Mitteil. bei diesem einen Versuch mit HCl ebenfalls feststellt, daß beim Lösen kein Geruch nach PH_3 bemerkt wurde.

Nachfolgend sind die Versuchs-Ergebnisse der Säure-Einwirkung in Tabellen zusammengefaßt. Für die ersten Versuche mit verd. wäßriger HCl wurde ein luft-trocknes Kobalt-Kobaltphosphid-Gemisch verwendet, dessen Zusammensetzung jeweils der Nr. 1 von Tabelle I entsprach. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt wurde einige Zeit am Rückflußkühler gekocht, dann wurde der Versuch abgebrochen und der isolierte und im Exsiccator getrocknete Rückstand analysiert.

Tabelle II: Wäßrige 10- bzw. 5-proz. (x) HCl .

Angewandte Mengen		Zeit Stdn.	Rückstd. g	% Co	% P	% Co + P	Co : P
g Präp.	ccm HCl						
10	200	1 $\frac{1}{2}$	—	62.12	18.82	80.94	1 : 0.576
10	350	1 $\frac{1}{2}$	2.1	66.85	15.74	82.59	1 : 0.448
12	200	19 $\frac{1}{2}$	1.2	52.20	21.57	73.77	1 : 0.784
	(kalt)						
x) 20	200	1 $\frac{1}{2}$	8.5	69.20	9.64	78.84	1 : 0.265
x) 7	100	1 $\frac{1}{8}$	0.5	44.1	10.61	54.72	1 : 0.458

Die Auskochung mit wäßriger HCl führte zu keinem definierten Phosphid als Rückstand. Die Phosphor-Verhältniszahl steigt stark an; die Gesamtprozente Co + P sind niedriger als im Ausgangsmaterial, offenbar infolge Sauerstoff-Aufnahme aus der Luft oder durch Zersetzung des Wassers. Die H₂O-Bestimmung des Rückstandes mit 82.59% Co + P ergab 9.07% H₂O.

Tabelle III: Alkoholische Salzsäure.

Nr.	Angewandte Mengen		Rückstd.				
	g	ccm HCl	g	% Co	% P	% Co + P	Co:P
1	30	250	--	75.97	24.12	82.09	1:0.791
1a	15	200	—	49.47	25.15	73.62	1:0.928
1b	4	200	--	42.59	20.85	63.44	1:0.930
1c	1	100	0.07	28.96	22.0	50.96	1:1.443
2	75	250	—	72.90	12.98	85.88	1:0.338
2a	—	100	—	59.03	23.59	82.62	1:0.759
2b	—	100	—	53.75	26.41	80.16	1:0.934
2c	—	100	—	49.90	25.08	74.98	1:0.955
2d	—	100	—	46.32	23.74	70.06	1:0.974
2e	2.8	100	0.9	41.27	24.22	65.49	1:1.115
3	18	350	0.9	50.40	28.13	78.53	1:1.06

Das nach der Standardmethode dargestellte und unter CO₂ abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt hatte die Zusammensetzung der Präparate 6—8 in Tabelle I. Die Änderung der Zusammensetzung des Rückstands wurde laufend verfolgt. Es bilden also Nr. 1—1c und ebenso Nr. 2—2e je eine fortlaufende Versuchsreihe.

Die Versuche machen die Existenz eines definierten Phosphids CoP sehr wahrscheinlich, da bei beiden Versuchs-Reihen bei dem Verhältnis 1:0.93—0.97 deutlich Haltepunkte auftreten und endlich Versuch Nr. 3 das Verhältnis 1:1.06 liefert. Es gelingt jedoch nicht, CoP auf diese Weise rein darzustellen. Richtiger ist wohl in Analogie zu den Verhältnissen beim Ni die Auffassung, daß niedere Phosphide mit alkohol. Salzsäure in CoP übergeführt werden. Die am Ende auftretenden Verhältniszahlen für P, die größer als 1 sind (1c: 1.44; 2e: 1.12; 3: 1.06) sind wohl dahin zu deuten, daß auch CoP nicht stabil ist gegenüber HCl, sondern schließlich in Co₂P₃ übergehen kann, das A. Granger¹⁰⁾ außer CoP auch beschreibt. Bei der Säure-Einwirkung gehen gleichzeitig vor sich: Auflösung von metallischem Kobalt, Auflösung von definierten Kobaltphosphiden, Übergang niederer Phosphide in höhere durch Herauslösen von Metall aus einem definierten Phosphid. Trotz Verwendung wasser-freien Alkohols fallen bei fortschreitender Auflösung die Gesamtprozente Co + P ständig. Trotzdem geben auch diese teilweise oxydierten Produkte noch Aufschluß, ob ein definiertes Phosphid erhalten werden kann. Das zeigen die früher beschriebenen Auskochversuche mit Nickelphosphiden.

Die gefundenen Verhältniszahlen sprechen für die Existenz von Co₂P₃, das bei Nr. 1, 3 mit 3a und 4 angenähert erreicht wird. Nr. 2, bei dem 60 g bis auf 1.4 g gelöst wurden, zeigt, daß auch ein etwa vorhandenes Co₂P₃ in höhere Phosphide überführbar ist.

¹⁰⁾ A. Granger, Compt. rend. Acad. Sciences **122**, 1484 [1896], **123**, 176 [1896].

Tabelle IV: Wäßrige Essigsäure.

Nr.	Angewandte Menge		Rückstd.				
	g	ccm Essigsäure	g	% Co	% P	% Co + P	Co:P
1	8.5	200 (15-proz.)	1.9	58.99	9.63	68.62	1:0.31
2	50	4 × 350 (33-proz.)	1.4	45.50	14.20	59.70	1:0.606
3	60	400 (33-proz.)	35 (A)	46.13	5.36	51.49	1:0.221
3a	32 (A)	400 (33-proz.)	13	43.66	7.95	51.61	1:0.345
4	20	2 × 100 (Eisessig)	2.5	44.52	7.60	52.12	1:0.325

Im übrigen sind die Gesamtprocente Co + P so niedrig, daß nicht mehr von Phosphiden gesprochen werden kann. Die Rückstände nach der Säure-Behandlung sind olivgrün. Eine Probe, mit HCl in geschlossener Apparatur gelöst, lieferte keine Spur H₂, die Lösung selbst hatte keine reduzierenden Eigenschaften, der P war als H₃PO₄ in Lösung gegangen. Diese stark sauerstoff-haltigen Co-P-Verbindungen, die offenbar doch nicht einfach Kobaltphosphat sind, bedürfen noch eingehendster Untersuchung.

Tabelle V: Alkoholische Essigsäure.

Nr.	Angewandte Menge			Rückstd.				
	g	ccm	Zeit (Stdn.)	g	% Co	% P	% Co + P	Co:P
1	40	400	2	30	89.11	5.66	95.97	1:0.121
1a	25	300	2	20	86.81	6.63	93.44	1:0.145
1b	—	300	1	—	84.52	6.88	92.49	1:0.158
1c	—	400	5	—	70.05	6.88	76.93	1:0.187
1d	—	400	5	—	81.18	8.95	93.43	1:0.210
1e	4	400	4	3	75.79	8.64	84.43	1:0.217
1f	3	400	6	2	73.49	8.64	84.13	1:0.223

Die Versuchsreihe wurde mit Nr. 8 von Tabelle I und einer Mischung aus 120 ccm gereinigtem Eisessig + 280 ccm Alkohol durchgeführt. Das Verhältnis ändert sich nur sehr langsam von 1:0.109 bis 1:0.223. Aus 1d—f könnte man auf das Vorhandensein von Co₃P bzw. Co₄P schließen, da das Verhältnis sich nur noch wenig ändert. Die Gesamtprocente Co + P sinken im Vergleich zu den andern Säure-Versuchen nur langsam ab. Der niedere Wert von 1c erklärt sich dadurch, daß der für die Analyse isolierte Teil bei Berührung mit der Luft sich stark oxydierte unter Aufglühen.

Abschließend ergibt sich aus den Säure-Versuchen, daß stets starke Anreicherung von Phosphor im Rückstand eintritt. An definierten Kobalt-Phosphor-Verbindungen, die ebenfalls als intermetallisch aufzufassen sind, konnten CoP, Co₃P und Co₄P bzw. Co₅P wahrscheinlich gemacht werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.
