

Beitrag zur Kenntniss des Kobalts

von

Prof. **Eduard Donath.**

Aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. technischen
Hochschule in Brünn.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1893.)

Fast in allen Lehrbüchern der analytischen Chemie findet man bei den Reactionen der Kobaltsalze angegeben, dass aus den Lösungen derselben durch Kali- oder Natronlauge blaue Niederschläge von basischen Salzen gefällt werden, die beim Kochen in missfarbiges, rosenrothes im Überschuss des Fällungsmittels unlösliches Kobaltoxydulhydrat übergehen. Dies ist jedoch durchaus nicht vollständig zutreffend. Nur bei Anwendung der genannten Reagentien in der üblichen Concentration treten die angeführten Erscheinungen ein, während bei Anwendung concentrirter Kali- oder Natronlauge (mit 33—40% Kalium- oder Natriumhydroxyd) die Kobaltlösungen ein anderes Verhalten zeigen. In diesem Falle löst sich der anfangs entstandene Niederschlag beim Erwärmen im Überschuss des Fällungsmittels mit tiefblauer Farbe zum Theile auf. Mit der Natur der diese blaue Lösung verursachenden Kobaltverbindung hat sich insbesondere schon vor längerer Zeit Clemens Winkler (Journ. für prakt. Ch. 91. Band, 1864, S. 213 und 351) beschäftigt, und seinen Untersuchungen gemäss nahm man in dieser blauen Lösung das Vorhandensein einer als Säure auftretenden höheren Oxydationsstufe des Kobalts an. Später hat Fr. Reichel (Fresenius, Zeitschrift für anal. Ch. 19.468), ohne von den früheren Beobachtungen, insbesondere denen Clemens Winkler's Kenntniss zu haben, die Löslichkeit der Kobaltoxyde in

concentrirter Kalilauge sogar zur qualitativen Trennung von Kobalt und Nickel empfohlen und Mayrhofer und ich (Fresenius, Zeitschrift für anal. Ch., 20, 386) haben ebenfalls die analytische Verwendung dieses Verhaltens vorgeschlagen.¹

Bevor ich nun in Folgendem die von mir durchgeführten Untersuchungen über die Natur der, diese blaue Lösung bedingenden Oxydationsstufe des Kobalts selbst beschreibe, will ich zunächst die vorhergegangenen Beobachtungen über die als Kobaltsäure angesprochenen Verbindungen des Kobalts in Kürze zusammenstellen. Ph. Schwarzenberg (Ann. Ch. und Ph., 97, S. 212) fand, dass beim Eintragen von Kobaltoxydul oder Kobaltcarbonat in schmelzendes Kalihydrat, solange dieses noch einen Überschuss von Wasser enthält, ersteres sich mit schön blauer Farbe auflöst; beim weiteren Schmelzen im offenen Silbertiegel wird diese blaue Masse bald braun und es scheiden sich schliesslich schwarze, metallglänzende Krystalle aus, welche nach dem Auflösen der erkalteten Schmelze in Wasser zurückbleiben, da sie in Wasser unlöslich sind; bei 100° getrocknet, zeigten dieselben die Zusammensetzung $K_2O \cdot 3Co_3O_5 + 3H_2O$, daher ein Oxyd des Kobalts Co_3O_5 enthaltend. Pebal stellte später (Ann. Ch. u. Ph., 100, S. 262) nach Schwarzenberg's Methode aus Kobaltoxyduloxyd diese Verbindung wieder dar, welche er ebenfalls als kobaltsaures Kali anspricht, und ermittelte durch sorgfältige Analysen dasselbe Verhältniss zwischen Kobalt und Sauerstoff, nämlich Co_3O_5 . W. Mayer

¹ Obzwar die deutsche Literatur eine reiche Auswahl von Lehrbüchern und kleineren Leitfäden der analytischen Chemie besitzt, so erscheinen doch fast jedes Jahr noch Werke über diesen Theil der Wissenschaft, bei deren Abfassung, wie es in dem betreffenden Theil der Vorrede stets heisst, »die Fortschritte der analytischen Chemie und eigene Erfahrungen sorgfältigst benützt wurden«. Merkwürdigerweise ist aber von dieser sehr charakteristischen Reaction der Kobaltverbindungen, welche auch das schwammförmige Kobalt selbst gibt, soviel mir bekannt ist, nahezu in allen deutschen Lehrbüchern der analytischen Chemie nicht Erwähnung gethan und dieselbe nur in der letzten Auflage von Fresenius' Lehrbuch der qualitativen Analyse, 1886, S. 155, angeführt, dabei ebenfalls die Bildung von kobaltsaurem Ätzkali angenommen. Dies ist umso befremdender, als diese Reaction auch dem Anfänger, der ja häufiger Reagentien von verschiedener Concentration anwendet, sehr häufig aufstösst, wie ich selbst aus einer zweiundzwanzigjährigen Erfahrung weiss.

hat dann (Ann. Ch. u. Ph., 101, S. 266) nach den verschiedenartigsten Methoden auch bei Anwendung der energischsten Oxydationsmittel diese Verbindung dargestellt, fand aber ebenfalls die Zusammensetzung des neuen Kobaltoxydes entsprechend Co_3O_5 , welches er jedoch nicht als Kobaltsäure, sondern richtiger als Hyperoxyd betrachtet sehen will.

Über eine ganz anders sich verhaltende Verbindung des Kobalts, aber ebenfalls als Kobaltsäure bezeichnet, hat dann 1864 Clemens Winkler (Journ. für prakt. Chemie, 91, S. 211) berichtet. Er entdeckte ihre Bildung schon 1858 beim Erhitzen schwammigen Kobaltmetalls mit Ätzkalilösung, wobei er das Auftreten einer prachtvoll dunkelblauen Lösung beobachtete; er beschrieb ihre Bildungsweise und die Eigenschaften der Lösung des kobaltsauren Kalis und stellte für diese als Kobaltsäure angenommene Oxydationsstufe des Kobalts anfangs die Zusammensetzung CoO_3 auf. Später hat Clemens Winkler (Journ. für prakt. Ch., 91, S. 351) seine Angaben über die Zusammensetzung der Kobaltsäure berichtigt und für dieselbe auf Grund neuer vorgenommener Analysen die Formel CoO_3 aufgestellt, wonach also die Kobaltsäure den entsprechenden Säuren des Chroms, Eisens und Mangans sich anreicht; dieser Zusammensetzung und ihrem Charakter entsprechen auch die energischen Oxydationswirkungen, welche er bei diesen blauen kobaltsauren Lösungen beobachtet.

Ich habe zunächst schon vor 17 Jahren, als ich gelegentlich meiner Arbeit über die volumetrische Bestimmung von Kobalt und Nickel (Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., 12. Bd., S. 1868) auf das Auftreten dieser blauen Kobaltsäurelösung aufmerksam wurde, die meisten der von Clemens Winkler rücksichtlich des qualitativen Verhaltens angegebenen Versuche wiederholt, seine diesbezüglich gemachten Angaben allerdings grösstentheils bestätigt gefunden, bin aber bezüglich des Charakters und der Zusammensetzung der diese blaue Lösung bedingenden Kobaltverbindung zu ganz anderen Schlüssen gelangt. Zunächst fand ich, dass diese angeblich energisch oxydirend wirkende Lösung selbst durch sehr kräftige Reduktionsmittel nicht reducirt wird. Fügt man zu dieser Lösung etwas gepulverte arsenige Säure, Natriumthiosulfat hinzu, so erfolgt selbst beim Kochen

nicht die geringste Entfärbung oder Veränderung, auch bei Zusatz von festem, reinem Traubenzucker und Kochen erfolgt keine Ausscheidung eines niedrigeren Kobaltoxydes, sondern nur eine Grünfärbung, herrührend von der Complementirung der Farbe der blauen Lösung durch die gelb färbenden Zersetzungsproducte des Traubenzuckers durch das Ätzkali. Fügt man jedoch zu der blauen Lösung Schwefelammonium hinzu, so fällt sofort Schwefelkobalt heraus. Während also die Unzersetzlichkeit in alkalischer Lösung durch Reduktionsmittel darauf hinweist, dass die Kobaltsäure sich nicht analog der Mangansäure und Eisensäure verhält, zeigt die Fällbarkeit durch Schwefelkalien wieder, dass dieselbe auch nicht sich so wie die Chromsäure verhält. Diese Umstände, sowie mehrere später näher zu beleuchtende Angaben Winkler's selbst hatten in mir die Anschauung befestigt, dass diese »Kobaltsäure« keinesfalls eine höhere oder die höchste Oxydationsstufe des Kobalts darstellt; aber in Anbetracht einer solchen unbestrittenen Autorität ersten Ranges wie Clemens Winkler, wenn auch diese seine Untersuchungen in das Jahr 1864, also in eine frühe Epoche seiner hervorragenden Forscherthätigkeit fallen, und da mir damals die Hilfsmittel zu einer näheren Untersuchung mangelten, wagte ich es nicht, gelegentlich einer Notiz über diese blaue Lösung (siehe oben) auch nur eine Vermuthung in dieser Richtung auszusprechen. Erst nach 17 Jahren habe ich das Studium dieser blauen »Kobaltsäurelösung« wieder aufgenommen und bin schliesslich zu dem Resultate gelangt, dass diese blaue Lösung nichts Anderes ist, als eine Lösung von Kobaltoxydul in sehr concentrirter Kalilauge, beziehungsweise Natronlauge, und dass wir vorderhand eine der Zusammensetzung CoO_3 entsprechende Oxydationsstufe des Kobalts nicht kennen; so knapp zusammenfassbar dieses Resultat erscheint, so hat seine Erlangung relativ mehr Mühe und Zeit gekostet, und ich sehe mich verpflichtet, meinem zweiten Assistenten, Herrn Chemiker Robert Strasser, für seine sehr eifrige Unterstützung meinen besten Dank abzustatten.

Zur Darstellung der blauen Lösung wurde anfangs schwammförmiges Kobalt verwendet, welches aus reinem käuf-

lichen Kobaltoxydul durch Reduction mittelst Wasserstoffgas bei entsprechender Temperatur und völligem Erkaltenlassen im Wasserstoffstrome dargestellt wurde. Ich hatte dabei Gelegenheit, mich von der wohlbekanntem und lange beschriebenen Eigenschaft dieses schwammigen Kobaltpulvers, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu oxydiren, mitunter bis zur Entzündung sich steigender Erwärmung, zu überzeugen, indem bei noch so vollständiger Abkühlung im Wasserstoffstrome beim Herausziehen des Schiffchens aus dem Reducionsrohre eine Erwärmung und einige Male Entzündung einzelner Partikel zu beachten war. Es unterliegt desshalb wohl keinem Zweifel, dass bei dieser Art der Darstellung des schwammigen Kobalts und bei seiner gewöhnlichen Aufbewahrung in Luft enthaltenden Gefässen die Bedingungen zur Bildung von Kobaltoxydul vorhanden sind. Compactes, also geschmolzenes oder mindestens gesintertes Metall zeigt diese Oxydirbarkeit bekanntlich nicht.¹

Da Winkler jedoch angibt, dass beim Reduciren von Kobaltoxydul mit Wasserstoff keine zu starke Hitze angewendet werden soll, damit keine Sinterung eintrete, so werden bei dem von ihm benützten, auch bei dem durch Erhitzen von Kobaltoxydul mit Stärkemehl erhaltenen schwammigen Kobaltmetall die Bedingungen zur Oxydation und somit Zurückbildung von Kobaltoxyden vorhanden gewesen sein. Dass das noch so sorgfältig dargestellte schwammförmige Kobalt nicht unbeträchtliche Mengen von Kobaltoxydul enthält, lässt sich übrigens auch analytisch leicht nachweisen. Digerirt man Kobaltschwamm mit mässig verdünnter Ammoniakflüssigkeit, der man etwas Salmiaklösung zugesetzt, einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und filtrirt dann ab, so bekommt man im Filtrat mit Schwefelammonium sofort einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt. Da nun an eine Lösung von metallischem Kobalt selbst in verdünnter Ammoniakflüssigkeit unter angegebenen Umständen wohl nicht gedacht werden kann, so können nur

¹ Auf diese Umstände sind die den Analytikern wohlbekanntem Thatsachen zurückzuführen, dass man bei der Bestimmung des Kobalts durch Reduction im Wasserstoffstrome, wenn man hierbei zuletzt nicht eine sehr hohe Temperatur anwendet, immer zu hohe Resultate erhält.

schon vorhanden gewesene Kobaltoxyde hierbei in Lösung gegangen sein.

Ein weiterer Fingerzeig in dieser Richtung ist übrigens noch Folgendes: »Wenn man einige möglichst compacte Kobaltwürfel vollständig blank putzt und dann mit concentrirter, reiner Kalilauge kocht, so ist kaum die Spur einer Blaufärbung derselben wahrzunehmen. Wenn man diese Würfel dann aus der Kalilauge herausnimmt, mit Wasser sorgfältigst abspült, trocknet und auf einen Platindeckel bei Luftzutritt erhitzt, so dass sie sich mit einem dünnen, schwarzen Häutchen von Kobaltoxyduloxyd überziehen, so geben sie nun beim Kochen mit Kalilauge eine deutlich blau gefärbte Lösung. Nachdem ich nun übrigens zu der Überzeugung gelangt war, dass bei dem Entstehen der blauen Lösung aus Kobaltschwamm der Gehalt an Oxyden in demselben eine wesentliche Rolle spiele, fing ich wieder an, die Anschauung Winkler's über den Charakter der Kobaltverbindung in der blauen Lösung zu theilen, denn nun schien mir der Schlüssel zu der thatsächlich räthselhaften Bildung der Kobaltsäure, welche nach Winkler aus metallischem Kobalt und Kalilauge auch bei Luftabschluss und ohne Wasserstoffgasentwicklung sich bildet, gegeben. Denn obzwar meine Versuche, diese letzteren Angaben Cl. Winkler's bezüglich der Bildung der Kobaltsäure vollständig bestätigten, so war es immerhin noch möglich, dass das Kobaltoxydul infolge der prädisponirenden Einwirkung des concentrirten Alkalis auf Kosten des Sauerstoffes des Kobaltoxydes sich zur Kobaltsäure oxydire, vielleicht nach dem Schema $2\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{Co}_2\text{O}_3 + 5\text{CoO}$.

Endgiltigen Aufschluss konnte daher nur die Analyse der blauen Lösung, d. h. die Feststellung des Verhältnisses zwischen Kobalt und Sauerstoff in derselben geben, und wurde demgemäss eine grössere Menge derselben sowohl aus schwammförmigem Kobalt als aus völlig reinem Kobaltsulfat und Kobaltchlorür dargestellt. Zur Erzeugung der hiezu nothwendigen concentrirten Kalilauge wurden mehrere der reinsten, im Handel erhältlichen Präparate benützt; allein die Untersuchung derselben ergab erstens nicht nur, dass einige nicht ganz unbeträchtliche Mengen Schwefelsäure, sondern dass alle ganz deutlich nachweisbaren Mengen von salpetriger Säure, als auch

Salpetersäure enthielten. (Bezüglich der ersteren siehe die auch von Winkler citirte Mittheilung Schönbein's, Journ. für prakt. Chemie, LXXXVI, 146.) Es traten beim Prüfen dieser concentrirten Kalilauge mit Diphenylamin in schwefelsaurer Lösung, sowie mit Eisenvitriol in essigsaurer Lösung die betreffenden Farbenercheinungen in grösster Intensität ein, und infolge dessen war es nicht überraschend, dass eine mit schwefelsaurer Indigolösung tingirte verdünnte Schwefelsäure nach Zusatz von 5 cm^3 dieser Kalilauge allein schon entfärbt wurde. Da die Darstellung der blauen Lösung mit Natronlauge ebenso gut gelingt, so wurden auch die als reinst bezeichneten, im Handel erhältlichen Ätznatronpräparate in gleicher Weise untersucht; sie waren aber ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade verunreinigt. Desshalb wurde eine grössere Quantität möglichst reiner Natronlauge dargestellt; da wohl nicht der Schwefelsäuregehalt einiger Präparate, wohl aber der Gehalt an Nitriten und Nitraten aller derselben für die Analyse der blauen Lösungen von störendstem Einflusse sein musste. Zu diesem Zwecke wurde durch Glühen von reinem Bicarbonat erhaltenes Natriumcarbonat in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge ausgesucht reinen gebrannten Kalkes in bekannter Weise zersetzt und die nach dem völligen Absitzen des Kalkcarbonatschlammes klar abgezogene Lauge in einer grossen Silberschale bis zur entsprechenden Concentration abgedampft. Die erhaltenen Laugen zeigten zwar ebenfalls noch einen Schwefelsäuregehalt, gaben aber auf Nitrite und Nitrate eine kaum noch wahrnehmbare Reaction. Es wurden nun sowohl die mit den käuflichen Ätzkali- und Ätznatronpräparaten dargestellten Kobaltsäurelösungen, als auch die mit dieser nitrit- und nitratfreien Natronlauge erzeugten der Untersuchung unterzogen.

Zuerst wurde der durch Reduction im Wasserstoffstrome dargestellte Kobaltschwamm zur Kobaltsäuredarstellung verwendet. Erwärmt man denselben mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, so erhält man sehr bald eine tief dunkelblaue Lösung; giesst man diese ab und kocht den Rückstand mit frischer Lauge, so erhält man wieder eine blaue, aber schon bemerkbar schwächer gefärbte Lösung. Die Intenität der

Färbungen nimmt mit den weiteren Auskochungen nimmer ab, wie es auch Winkler in seiner citirten ersten Abhandlung beschreibt, wesshalb er auch räth, zur Darstellung von kobalt-saurem Kali stets frischbereitetes Kobalt zu verwenden und nur eine Auskochung zu machen. Auch diese Thatsachen führen zu der Folgerung, dass nicht das Kobalt als solches sich bei der Bildung dieser blauen Lösung infolge von Oxydation in der Alkalilauge löse, sondern irgend eine schon gebildet vorhandene Oxydationsstufe desselben.

Behufs Darstellung grösserer Mengen der blauen Lösung ging ich deshalb von Kobaltchlorür aus.¹ Eine concentrirte Kalilauge wurde in einer geräumigen Porzellanschale fast zum Kochen erhitzt, hierauf einige Stücke festen Ätzkalis hinzugefügt, wodurch die Flüssigkeit infolge der Wärmeentwicklung momentan zum wallenden Sieden kam, und nun eine verdünnte Lösung von Kobaltchlorür unter Umrühren eingetröpft.

Durch spätere Wiederholung dieses Zutröpfelns unter fortwährendem Kochen wurde schliesslich eine tief dunkelblaue, ammoniakalischer Kupferlösung vollständig gleichende Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Abkühlen sofort mittelst der Wasserluftpumpe durch Asbest filtrirt wurde. Ohne bedeutende Druckerniedrigung war die Filtration grösserer Mengen dieser blauen Lösung sowohl über Asbest, als über Glaswolle kaum ausführbar. Denn infolge der Einwirkung der concentrirten Laugen auf diese Materialien quollen diese stark auf, und selbst bei anfangs gut erfolgender Filtration hörte dieselbe bei gewöhnlichem Drucke nach einiger Zeit vollständig auf. Sehr rasch ging die Filtration bei Anwendung Schleicher'scher Faltenfilter mit gehärteter Spitze vor sich, ohne dass die Lösung irgend eine Veränderung zeigte, allein in Anbetracht der dadurch möglicherweise aus dem Papier der Filter in Lösung gehenden reducirenden organischen Substanzen habe ich von der Anwendung dieser Filter mit Rücksicht auf die quantitative Untersuchung der Filtrate Abstand genommen. Auf diese Weise

¹ Auch durch Eintragen von durch Fällung erhaltenem kohlen-saurem Kobaltoxydul in concentrirte, heisse Kalilauge erhält man sofort die blaue Lösung.

wurden aus käuflichem »reinsten« Ätzkali und Ätznatron, als auch aus selbsterzeugter Kali- und Natronlauge im Laufe der Untersuchung nach und nach über 14 l dieser blauen Lösung dargestellt, deren Kobaltgehalt, wie die gewichtsanalytischen Bestimmungen ergaben, zwischen 0·1814—0·2695 g in 100 cm^3 schwankte.

Die Methode, deren sich Winkler zur Feststellung der Zusammensetzung der Kobaltsäure bediente, bestand darin, dass zunächst sorgfältig gewaschene schwefelige Säure in die blaue Lösung bis zur vollständigen Zersetzung derselben eingeleitet wurde. Die entstandene rothgefärbte Lösung wurde mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt, zur Austreibung der schwefeligen Säure langsam erwärmt, nachdem die Flüssigkeit den stechenden Geruch verloren hatte, in eine Porzellanschale gespült und im Wasserbade zur Trockene verdampft. Die erhaltene Salzmasse wurde in viel heissem Wasser gelöst und durch Chlorbaryum schwefelsaurer Baryt gefällt; die gebildete Schwefelsäure sei durch Oxydation der schwefeligen Säure durch den disponiblen Sauerstoff der Kobaltsäure entstanden. Aus drei übereinstimmenden Analysen hat Winkler die Formel CoO_3 abgeleitet. Bald darauf jedoch corrigirte Winkler diese Angaben, indem er anführt, dass das schwefeligsaurer Gas, welches zur Zersetzung der Kobaltsäure gedient hatte, vor dem Einführen in die blaue Lösung bloss durch drei Waschflaschen gegangen war und infolge dessen mit demselben gewisse Mengen Schwefelsäure mechanisch fortgerissen wurden und so in die blaue Lösung gelangten; es wäre nur ein Zufall, dass trotzdem bei drei Analysen übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Winkler hat dann sechs Waschflaschen angewendet und sich dann überzeugt, dass in den zwei letzten nach Beendigung des Versuches keine Schwefelsäure enthalten war. Nun erhielt er bei zwei Versuchen übereinstimmende Resultate, welche zu der Formel CoO_3 führten, welche er dann der die blaue Lösung bedingenden Kobaltsäure (beziehungsweise Oxydationsstufe des Kobalts) endgiltig zu Grunde legt.

Ich ging zunächst daran, diese Methode auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen, denn der bekannte Umstand, dass sich die

schwefelige Säure in ihren wässrigen Lösungen, wenn auch langsam, aber dennoch oxydirt, liess mich, offen gesagt, nicht grosses Vertrauen derselben entgegen bringen. Das Schwefeldioxyd wurde in einem geräumigen Kolben durch Einfliessen-

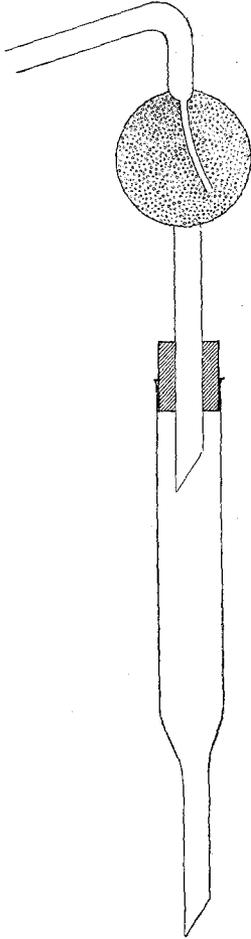


Fig. 1.

lassen von Salzsäure zu einer kochenden concentrirten Lösung von Natriumbisulfit dargestellt; in dem grossen Stopfen des Kolbens steckte neben dem Welter'schen Trichter noch ein aus beistehender Zeichnung ersichtlicher Aufsatz, der mit Glasperlen gefüllt war, und durch diesen passirte dann das Gas sechs Waschflaschen, von denen die drei ersten mit Chlorbaryumlösung, die anderen drei mit destillirtem Wasser beschickt waren. Von der sechsten Waschflasche ging das Gas durch concentrirte Kalilauge, wie sie zur Darstellung der blauen Lösungen verwendet wurde, und zwar war dieselbe aus einem nahezu schwefelsäurefreien Präparate hergestellt, so dass sie nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum eine gerade noch als Hauch wahrnehmbare Trübung zeigte. Bei dieser beschriebenen Anordnung ist es wohl ausgeschlossen, dass Spritzer aus der allerdings schwefelsäurehaltigen Natriumbisulfitlösung oder auf irgend eine andere Weise mechanisch mitgerissene Schwefelsäure bis in die sechste Waschflasche, oder zu der darauf folgenden Kalilauge gelangen konnte.

Bald nach dem Beginn des Versuches wurde in den drei ersten mit Chlorbaryumlösung beschickten Waschflaschen die Bildung weisser Niederschläge beobachtet. Nachdem Schwefeldioxyd im Überschusse eingeleitet war, so dass es aus der mit Kalilauge beschickten Flasche entwich und die Flüssigkeit sauer reagirte, wurde der

Apparat auseinandergenommen. Das Wasser in der letzten Waschflasche wurde nach dem Zusatz von Salzsäure auf einen kleinen Rest eingedampft und gab dann mit Chlorbaryum eine geringe, aber immerhin deutliche Abscheidung von Baryumsulfat, es war also, obzwar Spritzer der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit aus dem Entwicklungskolben wohl ausgeschlossen waren, dennoch schwefelsäurehaltig. Die vorgeschlagene zersetzte Kalilauge wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure im Wasserbade bis nahezu zur trockenen Salzmasse eingedampft und gab nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Chlorbaryum einen ziemlich beträchtlichen weissen Niederschlag von Baryumsulfat. Eine Wiederholung des Versuches ergab dasselbe Resultat,¹ und es war wohl nicht daran zu zweifeln, dass während der Dauer der Versuche von 7 bis 8 Stunden schon eine deutlich nachweisbare Oxydation der schwefeligen Säure in wässriger Lösung, insbesondere aber der schwefligsauren Kalilösung, welche bei der Sättigung durch Schwefeldioxyd sich beträchtlich erwärmt hatte, eingetreten war. Es unterliegt für mich keinem Zweifel, dass nach Eindampfen einer schon früher einige Stunden mit der Luft in Berührung gewesenen wässrigen Lösung von schwefeliger Säure stets Schwefelsäure dann nachweisbar sein wird und in noch höherem Grade beim Verdampfen schwefligsaurer und Alkalien enthaltender Lösungen.

Da nun diese Methode zur Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in der blauen Lösung nicht empfehlenswerth erschien, so wurden zwei andere Methoden zu diesem Zwecke eingeschlagen. Die eine, die in zwei Abänderungen benützt wurde, war eine jodometrische, die andere eine oxydimetrische.

Zu überschüssiger, mässig verdünnter Salzsäure wurde eine hinreichende Quantität reinen Jodkaliums hinzugefügt und diese Flüssigkeit, die sich in einem geräumigen, in Eiswasser eingetauchten Kolben befand, ein bestimmtes Volum der blauen Lösung unter fortwährendem Umschwenken des Kolbens

¹ Hierbei wurde nach der ersten mit Kalilauge gefüllten Flasche eine zweite, ebenso beschickte vorgeschlagen, in welcher nach dem Versuche ebenfalls nicht unerhebliche Mengen Schwefelsäure nachzuweisen waren.

langsam einfließen gelassen. Entspricht die vorhandene Kobaltverbindung irgend einer höheren Oxydationsstufe als CoO , so muss der darüber überschüssige Sauerstoff hierbei eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzen, die in entsprechender Weise durch $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung gemessen worden wäre. Zu diesen Versuchen wurden nun blaue Lösungen verwendet, die sowohl mit unreiner nitrat- und nitrihaltiger Natronlauge, als auch mit reiner, davon freier hergestellt waren. Die ersteren gaben nun thatsächlich eine deutliche, aber immerhin äusserst geringe Jodausscheidung, so dass bei 250 cm^3 der blauen Lösung schon $0.4\text{--}0.9\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung zur Messung derselben hinreichten, welche 0.0005 bis 0.0011 g disponiblen Sauerstoff entsprechen würden; allein die Laugen, mit denen diese blauen Lösungen dargestellt waren, zeigten unter denselben Umständen ebenfalls eine schwache, aber deutlich erkenntliche Jodausscheidung. Bei den mit reinen Laugen dargestellten Lösungen aber war bei den beschriebenen Versuchen keine oder kaum eine Spur einer Jodausscheidung wahrzunehmen. Ganz dieselben Erscheinungen traten ein, als bestimmte Volumina der blauen Lösungen in einer Retorte, wie sie zur jodometrischen Bestimmung benützt wird (siehe Fresenius quant. Analyse, 6. Auflage), nach dem Hinzufügen überschüssiger Salzsäure destillirt wurden und die Destillationsproducte in Jodkaliumlösung geleitet wurden. Bei Anwendung der mit reinen Laugen dargestellten Lösungen war in der vorgeschlagenen Jodkaliumlösung nicht eine Spur einer Jodausscheidung wahrzunehmen.

Wäre wirklich eine der Chromsäure analoge oder noch leichter zersetzliche und energischer oxydirende Kobaltsäure in der blauen Lösung vorhanden, so müsste bei dem ersten Verfahren sofort eine reichliche Jodausscheidung erfolgt sein, denn als ich den oben benützten, in gleichen Volumen genommenen Flüssigkeiten, verdünnter Salzsäure und Jodkaliumlösung, nur drei Tropfen einer Kaliumchromatlösung zufügte, war die Flüssigkeit sofort von ausgeschiedenem Jod braungelb gefärbt.

Obzwar mich die Resultate dieser Versuche schon eigentlich hinreichend von der Nichtexistenz einer Kobaltsäure in diesen blauen Lösungen überzeugt hatten, so wollte ich, zu

meiner Beruhigung gewissermassen, noch eine zweite Methode der Untersuchung anwenden. Diese oxydimetrische Bestimmung ging von der wohl berechtigten Voraussetzung aus, das Eisendoppelsalz in saurer Lösung durch den über das Verhältniss CoO der fraglichen Kobaltverbindung hinausgehenden Sauerstoff zu Eisenoxydsalz oxydirt werde, und man nach der Rückmessung des überschüssigen Doppelsalzes mit Permanganat den disponiblen Sauerstoff aus der oxydirten Menge berechnen werde. Ein gewogenes Quantum des Eisendoppelsalzes wurde in einer überschüssigen (berechneten) Menge verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und in diese Flüssigkeit, die in einem geräumigen Kolben in Eiswasser eintauchte, ein gemessenes Volum der tiefblauen Lösung in kleinen Antheilen einfliessen gelassen. Man erhielt so eine Flüssigkeit, welche die schwach rosenrothe Färbung der Kobaltoxydulsalze zeigte und neben diese wurde in einem gleich grossen Kolben eine gleiche Menge schwefelsauren Wassers mit Kobaltsulfat bis zur ganz gleichen Färbung tingirt, hingestellt. Auf diese Weise war es möglich, nun mit Permanganat ganz scharf den Eisendoppelsalzüberschuss zurückzutitriren, weil der Vergleich der beiden Flüssigkeiten die ersten Tropfen des Permanganatüberschusses ganz gut erkennen liess. Um nun aber bei diesen Versuchen sowohl den Einfluss zu eliminiren, welchen die an Eisendoppelsalz möglicherweise Sauerstoff abgebenden Verunreinigungen der Lauge, als auch die in derselben enthaltenen Permanganat reducirenden Verunreinigungen auf die Versuchsergebnisse haben könnten, wurde in folgender Weise vorgegangen: die aus einem bestimmten Volum der Lauge erhaltene blaue Lösung, aus welcher bei ihrer Darstellung eine gewisse kleine Menge Wasser verdampfte, wurde vor ihrer Filtration auf das ursprüngliche Laugenvolum mit Wasser verdünnt. Nun wurden mit gleichen Volumina der Lauge, als mit den entsprechenden blauen Lösungen, die Versuche in ganz gleicher Weise wie oben, unter Anwendung der gleich grossen Flüssigkeits- und Eisendoppelsalzmengen durchgeführt, wobei sich ergab, dass dabei allein schon eine allerdings sehr geringe Oxydationswirkung auf das Eisendoppelsalz erfolgte, indem die verbrauchten Permanganatmengen nur ein Weniges kleiner waren, als der angewendeten

Eisendoppelsalzmenge entsprach. So z. B. verbrauchten unter anderem 100 cm^3 aus käuflichem, reinsten Ätznatron erzeugter Lauge 0.13 cm^3 Permanganatlösung von dem Eisentiter 0.0080504 , 100 cm^3 selbst dargestellter nitrit- und nitratfreier Lauge 0.35 cm^3 derselben Permanganatlösung. Dass in letzterem Falle mehr Permanganat verbraucht wurde, rührt möglicherweise davon her, dass bei dem aus käuflichen Präparaten dargestellten Laugen unter oben angegebenen Umständen sehr geringe Mengen des Eisendoppelsalzes schon durch den Nitratgehalt der Laugen oxydirt wurden. Diese für bestimmte Volumen der geprüften Laugen allein verbrauchten Mengen Permanganatlösung wurden dann von den bei der in analoger Weise vorgenommenen Untersuchung der blauen Lösungen erhaltenen Resultaten in entsprechender Weise in Abzug gebracht. Auf diese Weise wurden bei vier Versuchen mit je 250 cm^3 der blauen Lösungen folgende aus dem Minderverbrauch an Permanganat berechneten Mengen disponiblen Sauerstoffes erhalten:

- I 0.001288 g O
- II 0.001621 g O
- III 0.001365 g O
- IV 0.001208 g O .

Bei den Versuchen I und II betrug der Kobaltgehalt der 250 cm^3 blauen Lösung 0.4534 g , bei den anderen Versuchen war der Kobaltgehalt noch beträchtlich grösser, und zwar 0.6737 g . Nimmt man den geringeren Kobaltgehalt von 0.4534 g , so erfordert derselbe als die geringst mögliche Menge an disponiblen Sauerstoff, entsprechend der Oxydationsstufe Co_3O_4 , 0.0409 g O für CoO_2 , aber 0.2476 g O , und es ist daraus ersichtlich, dass diese äusserst geringen Mengen von Sauerstoff, beziehungsweise verbrauchter Permanganatlösung theils auf Versuchsfehler, theils auf die Oxydirbarkeit der blauen Lösungen an der Luft selbst zurückzuführen sind. Zweifellos aber ist aus diesen Resultaten ebenfalls ersichtlich, dass eine höhere Oxydationsstufe des Kobalts als der Formel CoO entspricht, in der blauen Lösung nicht angenommen werden könne, und dass diese äusserst geringen, gemessenen Mengen disponiblen Sauerstoffes

wohl von anderen Einflüssen herrühren, höchst wahrscheinlich davon, dass die an und für sich an der Luft oxydable, blaue Lösung während des langsamen Eintröpfelns, wie es bei den beschriebenen Versuchen erfolgte, eine unbedeutende, jedoch durch die Titration sich schon ergebende Oxydation erfuhr. Die blauen Lösungen sind nämlich, wie dies schon Winkler constatirte, an der Luft ziemlich veränderlich. Lässt man sie bei Luftzutritt (in offenen Gefässen) stehen und schüttelt mitunter um, so scheidet sich ein flockiger, schwerer, braunschwarzer Niederschlag ab; bleiben sie bei beschränktem Luftzutritt in nicht ganz gefüllten, jedoch verstopften Kolben ganz ruhig stehen, so scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ganz schwarze, glänzende Blättchen ab, ähnlich einem eingetrockneten, schwarzen Firniss. Eine hinreichende Menge derselben wurde vorsichtig abfiltrirt, zuerst mit concentrirter, dann verdünnter Lauge (die blauen Lösungen zersetzen sich durch stärkere Verdünnung mit Wasser), schliesslich mit Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Kobalt wurde gewichtsanalytisch, der disponible Sauerstoff jodometrisch (durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung) bestimmt. Zwei Bestimmungen ergaben folgende Verhältnisse:

- a) $2 \text{Co} : 2 \cdot 84 \text{O}$
- b) $2 \text{Co} : 2 \cdot 78 \text{O}$.

Da der Verbindung Co_3O_4 ein Verhältniss von $2 \text{Co} : 2 \cdot 66 \text{O}$ entspricht, so steht die untersuchte Verbindung allerdings zwischen Co_3O_4 und Co_2O_3 ; mit Rücksicht darauf, dass bei der Darstellung doch immerhin sehr geringe Mengen von Kobaltoxydulcarbonat mitgefallen sein könnten, dürfte man für dieselbe eher die Zusammensetzung Co_2O_3 annehmen. Da dieser Körper nur von der Oberfläche der Flüssigkeit aus sich bildet, wo dieselbe mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist, so kann er wohl nur durch Oxydation entstanden sein und demnach die in der Lösung vorhanden gewesene Oxydationsstufe des Kobalts, aus welcher er sich gebildet hat nicht sauerstoffreicher, sondern sauerstoffärmer sein. Dass hiebei thatsächlich

eine Oxydation erfolgt, wurde übrigens noch in folgender Weise festgestellt. In eine Bunten'sche Bürette, welche 100 cm^3 Luft enthielt, wurden $9\text{--}10\text{ cm}^3$ der blauen Lösung in bekannter Weise eingezogen. Nach längerem Stehen unter zeitweisem Schütteln hatte sich an den Bürettenwänden der braunschwarze Niederschlag abgeschieden, wobei die Lösung aber immer noch wenn auch schwächer blau gefärbt war. Wenn dieser Niederschlag in der Weise entstehen sollte, dass die »Kobaltsäure« sich zersetzt unter Abscheidung einer niedrigen Oxydationsstufe und Entwicklung von Sauerstoffgas, so müsste in der Bürette ein allerdings infolge der relativ kleinen Gasmenge nur kleiner Überdruck gegen aussen vorhanden sein, allein es zeigte sich, dass ein Einsaugen von über 2 cm^3 Wasser erfolgte, dass demnach eine Absorption, zweifelsohne von Sauerstoff, stattgefunden hatte. Alle diese Resultate zusammengefasst, berechnen wohl zu der eingangs ausgesprochenen Schlussfolgerung: Kobaltoxydul ist, namentlich beim Erwärmen, in concentrirter Kali- oder Natronlauge in ziemlich beträchtlicher Menge löslich, wobei tiefblaue Lösungen entstehen; eine der Zusammensetzung CoO_2 entsprechende Oxydationsstufe des Kobalts kennen wir vorderhand nicht.
