

SITZUNG VOM 19. JUNI 1856.

V o r t r ä g e.

Notiz über das kobaltsaure Kali.

Von Professor L. Pebal.

Die Richtigkeit der Schlüsse, welche Schwarzenberg aus seiner interessanten Arbeit über das kobaltsaure Kali gezogen hat, ist um so mehr von dem Grade der Sorgfalt in der Ausführung der Analyse abhängig, als der von diesem Chemiker gewählten Methode zufolge der Sauerstoffgehalt nur aus dem Verluste berechnet werden konnte. Eine Wiederaufnahme der Untersuchung mit veränderter Methode konnte daher, namentlich in Hinsicht auf die complicirte Formel Schwarzenberg's nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Herr Prof. Bunsen veranlasste mich zu den folgenden Versuchen, deren nächster Zweck nur die Feststellung des Atomverhältnisses von Kobalt zu Sauerstoff in der wasserfrei gedachten Kobaltsäure war, da, wie dies aus der erwähnten Untersuchung hervorgeht, der Kaligehalt jedenfalls Schwankungen unterliegt. Das Salz wurde nach der von Schwarzenberg angegebenen Methode mit Kobaltoxydoydul dargestellt.

Da sich die Verbindung in starker erwärmter Salzsäure unter Bildung von Kobaltchlorür und Entwicklung von Chlor vollständig auflöst, so lässt sich mit Bunsen's volumetrischer Methode der Sauerstoffgehalt leicht ermitteln.

In der zur Sauerstofftitrirung zu benützenden Jodlösung wurde zunächst die in einem Bürettengrade enthaltene Jodmenge mit chromsaurem Kali durch folgende Versuche bestimmt.

Erste Darstellung.

Die wässerige Lösung des Schmelzrückstandes war durch leichte braune Flocken getrübt. Diese wurden durch Schlämmen mit viel Wasser sorgfältig entfernt. Krystalle glänzend und verhältnissmässig gross.

1. Versuch. Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

$$A = 0.3203; n = 5; t = 19.2; t_1 = 1.7.$$

Nach der Formel:

$$x = \frac{100 \cdot O.a}{A \cdot J} (nt - t_1)$$

herechnet, ist der Procentgehalt an abscheidbarem Sauerstoff

$$x = 10.24.$$

Die Substanz gab ferner 0.0081 Grm., entsprechend 2.53 pCl. Silber.

2. Versuch. Bei 100° getrocknet:

$$A = 0.3122; n = 5; t = 22.8; t_1 = 21.1.$$

$$x = 10.35.$$

3. Versuch. Bei 100° getrocknet:

$$A = 0.3035; n = 5; t = 21.6; t_1 = 13.1.$$

$$x = 10.38.$$

4. Versuch. Bei 100° getrocknet:

$$A = 0.3006; n = 5; t = 21.7; t_1 = 19.1.$$

$$x = 10.35.$$

Zur Kobaltbestimmung wurde die aus dem Titirkölbchen gespülte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das Chlorsilber abfiltrirt, und das Filtrat in einer Platinschale mit reinem Kali kochend gefüllt. Der Niederschlag wurde durch Decantation sorgfältig gewaschen und stark geglüht. Da die Zusammensetzung des Kobaltoxydoxyduls nach dem Grade und der Dauer des Glühens wechselt, so wurde die entsprechende Menge Kobaltoxydul durch Titirung bestimmt.

Die Menge des geglähten Kobaltoxydoxydul betrug 0·2312 Grm. Davon wurden, fein gerieben, 0·2097 Grm. zur Titrirung verwendet.

$$A = 0·2097; n = 3; t = 20·4; t_1 = 19·9.$$

Auf die Quantität 0·2312 Grm. bezogen, berechnet sich aus diesen Zahlen die Sauerstoffmenge 0·0158 Grm., welche im Kobaltoxydoxydul mehr enthalten war, als der Zusammensetzung von Kobaltoxydul entspricht.

Zieht man diese 0·0158 Grm. Sauerstoff von jenen 0·2312 Grm. Kobaltoxydoxydul ab, so erhält man 0·2154 Grm., oder auf 100 Theile des kobaltsauren Kalis berechnet, 71·62 pCt. Kobaltoxydul, welche mit der durch Titrirung gefundenen Sauerstoffmenge (10·35 pCt.) die wasserfreie Kobaltsäure zusammensetzt.

5. Versuch. Bei 100° getrocknet:

$$A = 0·3043; n = 6; t = 17·9; t_1 = 14·0.
x = 10·68.$$

Die weitere Analyse ergab 0·0095 Grm. Chlorsilber, entsprechend 2·33 pCt. Silber und 0·2344 Grm. Kobaltoxydoxydul. Die Titrirung des letzteren ergab folgende Zahlen:

$$A = 0·2266; n = 3; t = 20·7; t_1 = 17·6.$$

Daraus findet man die Menge Kobaltoxydul:

$$0·2344 - 0·0160 = 0·2184 \text{ oder } 71·77 \text{ pCt.}$$

6. Versuch. Bei 100° getrocknet:

$$A = 0·3276; n = 5; t = 23·1; t_1 = 14·2.
x = 10·76.$$

Chlorsilber: 0·0095 Grm. entsprechend 2·17 pCt.

Schwefelsaures Kali: 0·0875 Grm; in 100 Theilen 14·44 pCt. Kali.

7. Versuch. Aus 0·3008 Grm. bei 100° getrockneter Substanz wurden erhalten 0·0834 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 14·99 pCt. Kali und 0·4479 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul, entsprechend 71·99 pCt. Kobaltoxydul.

Die Ergebnisse der einzelnen Analysen sind also folgende:

	O	CoO	KO	Ag
1. . . .	10·24	—	—	2·53
2. . . .	10·33	—	—	—
3. . . .	10·58	—	—	—
4. . . .	10·35	71·62	—	—
5. . . .	10·68	71·77	—	2·33
6. . . .	10·76	—	14·44	2·17
7. . . .	—	71·99	14·99	—
Mittel	10·52	71·79	14·71	2·34

Mag man sich das Silber als Silberoxyd oder als metallisches Silber beigemengt vorstellen, jedenfalls muss bei der Berechnung die demselben äquivalente Menge Sauerstoff in die Zusammensetzung der gesamten Substanz aufgenommen werden, weil im letzteren Falle doch die dem Silber äquivalente Quantität Chlor bei der Titrirung an Silber gebunden zurückblieb.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

CoO	71·79
O	10·52
KO	14·71
Ag }	2·34
O }	0·17
<hr/>	
	99·53

Die Verhältnisse, unter welchen die Verbindung entsteht, machen eine Beimengung von Silberoxyd sehr unwahrscheinlich. Es muss daher die dem Silbergehalte äquivalente Menge Sauerstoff der durch die Titrirung gefundenen zugezählt werden.

Wählt man das Kobaltoxydul als Ausgangspunkt, so ergeben sich folgende Äquivalentenverhältnisse:

	Kobaltoxydul		Sauerstoff
	3	:	2·09
			Kali
	6	:	0·98
oder	3 Äq.	Kobalt auf 3	Äq. Sauerstoff,
und	6 „	„ „ 1	„ Kali.

Enthielte die Verbindung auf 6 Äq. Kobalt auch nur 1 Äq. Wasser, so müsste die Menge desselben nahezu 3 pCt. betragen.

Die Summe der gefundenen Bestandtheile erreicht aber schon 99·53 pCt. In Berücksichtigung der unter sich wenig abweichenden analytischen Daten ist es daher sehr unwahrscheinlich, dass diese Verbindung zu ihrer Constitution gehöriges Wasser enthalten hatte.

Eliminirt man den zufälligen Silbergehalt und berechnet die übrigen Bestandtheile auf 100 Theile, so erzielt sich folgende Zusammensetzung:

Kobaltoxydul	73·87
Sauerstoff	10·99
Kali	15·14
	<hr/> 100·00

Die Formel $\text{Co}_6 \text{O}_{10} \text{KO}$ verlangt

6 CoO	2811·6	73·99
O ₄	400·0	10·53
HO	588·9	15·48
	<hr/> 3800·5	<hr/> 100·00

Zweite Darstellung.

Die minder grossen Blättchen enthielten nur Spuren von Silber;

$$A = 0·3171 \text{ (bei } 100^\circ \text{ getrocknet); } n = 5.$$

$$t = 23·2; t_1 = 18·5.$$

$$x = 10·69.$$

In der obigen Substanz wurden ferner gefunden 0·4823 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul.

Die Verbindung enthielt demnach 73·53 pCt. CoO., 10·69 pCt. O.

Diesen Zahlen entspricht das Atomenverhältniss:

$$3 : 2·04$$

$$\text{oder } \text{Co}_3 : \text{O}_5.$$

Diese Versuche führen somit unzweifelhaft auf die von Schwarzenberg ausgegebene Zusammensetzung.

Dritte Darstellung.

Die bei lange andauerndem Schmelzen erhaltenen Krystalle waren sehr klein.

0·3433	Grm.	bei 100° getrocknet, gaben:
0·8323	„	schwefelsaures Kobaltoxydul,
0·1125	„	schwefelsaures Kali und
0·0124	„	Chlorsilber,
0·3320	„	bei 100° getrocknet verloren bei stundenlangem Erhitzen auf 200° nur 0·0008 Grm. an Gewicht.
0·2252	„	bei 100° getrocknet verloren bei starkem Glühen 0·0145 Grm.

Auf 100 Theile berechnet:

Kobaltoxydul	74·06,
Kali . . .	11·19,
Silber . .	1·71,
Glühverlust	6·44.

Die Titrirung der geglühten Substanz gab folgende Zahlen:

$$A = 0·1985; n = 2; t = 23·7; t_1 = 12·4.$$

$$x = 6·14.$$

Durch Titrirung der ungeglühten Substanz wurden 9·66 pCt. Sauerstoff gefunden. Diese Zahl kann aber nur als Minimum gelten, weil wegen unvollständigen Kautschukverschlusses etwas Chlor entwichen war. Man kann mit Zuverlässigkeit annehmen, dass auch in dieser Verbindung das Atomenverhältniss Co_3O_5 statthatte, und dass somit statt 9·66 etwa 10·5 pCt. hätten gefunden werden müssen.

Der Sauerstoffgehalt der geglühten Substanz (6·14 pCt.) beträgt 5·74 pCt. der nicht geglühten Verbindung und die Differenz

$$10·5 - 5·74 = 4·76$$

drückt das Maximum der beim Glühen entwichenen Sauerstoffmenge aus. Da der Glühverlust aber 6·44 pCt. beträgt, so müssen mit dem Sauerstoffe noch mindestens 1·68 pCt. Wasser fortgezogen sein.

Berechnet man aus obiger Analyse den Gehalt an Kobaltoxydul der geglühten Substanz, so beträgt dieser 79·16.

Aus diesem und dem durch Titrirung bestimmten Gehalte an Sauerstoff (6·14) berechnet sich das Atomverhältniss von Kobaltoxydul zum Sauerstoff

$$3 : 1·09.$$

Der Glührückstand enthält also, nebst durch Wasser entzieh-
barem Kali, Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 .

Da das Verhalten der Substanz bei 200° von dem von S c h w a r-
z e n b e r g beobachteten abweicht, so wiederholte ich den Versuch
mit einem von mehreren Darstellungen herrührenden Gemenge.

0.8120 Grm., davon bei 100° getrocknet, verloren bei mehreren
Stunden dauerndem Erhitzen auf 200° 0.0017 Grm. Diese Gewichts-
abnahme ist so gering, dass man sie füglich zu den Beobachtungs-
fehlern zählen kann. Der Glühverlust betrug 4.95 pCt.

Die richtige Sauerstoffbestimmung zeugt für die vortreffliche
Durchführung der Analyse S c h w a r z e n b e r g's. Wenn meine Resul-
tate in Bezug auf Kali und Wassergehalt und die Beständigkeit der
Verbindung bei 200° abweichen, so scheint dies auf dem Entstehen
verschiedener Verbindungen je nach wechselnder Temperatur und
Schmelzdauer zu beruhen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1856

Band/Volume: [21](#)

Autor(en)/Author(s): Pebal Leopold von

Artikel/Article: [Sitzung vom 19. Juni 1856. Vorträge. Notiz über das
kobaltsaure Kali. 169-175](#)