

befindet, so ist einiger Grund zu der Annahme vorhanden, dass beide Quellen einen gemeinschaftlichen Ursprung haben, die untere aber durch eindringendes Seewasser verdünnt wird.

---

### **Philipp Schwarzenberg. — Beiträge zur Kenntniss der Kobaltverbindungen.**

Bei der Darstellung von reinem Kobalt und der Untersuchung einiger Mineralien machte ich im Laboratorium des Herrn Professors Staedeler zu Zürich mehrere Beobachtungen, die für die Kenntniss der Kobaltverbindungen nicht ohne Interesse sind, und die ich daher in Folgendem veröffentliche.

#### 1) Krystallisirtes Kobaltoxydoxydul.

Als ich oxalsaures Kobaltoxydul, welches durch Verdampfung seiner salmiakhaltenden, ammoniakalischen Lösung erhalten war, im offenen Platintiegel glühte, bemerkte ich, dass nach der Zersetzung der Oxalsäure sich unter Entweichung von Ammoniak Kobaltchlorür bildete. Nachdem das Ammoniak und, durch längeres Glühen an der Luft, auch das Chlor ausgetrieben war, löste sich das zurückgebliebene Oxyd des Kobalts nur theilweise in kochender concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung auf, und es blieben grauschwarze, metallglänzende, microscopische Krystalle zurück, welche als Octaëder erkannt wurden.

Diese Krystalle sind unlöslich in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, schwer aber

vollständig löslich in concentrirter Schwefelsäure, leicht mit blauer Farbe löslich in schmelzendem zweifach schwefelsaurem Natron. Sie werden vom Magnet nicht angezogen, sind hart, spröde, leicht zerreiblich und geben einen schwarzen Strich.

Sie sind frei von Stickstoff und enthalten nur Kobalt und Sauerstoff.

1,665 Grm. gaben bei der Reduction mit Wasserstoffgas 1,2298 Grm. Kobalt und 0,494 Grm. Wasser  
= 0,4390 Grm. Sauerstoff.

1,6688 Grm.

Hieraus berechnet sich deren Zusammensetzung wie folgt:

	berechnet.		gefunden.
3 Aeq. Kobalt	88,5	73,44	73,86
4 „ Sauerstoff	32,0	26,56	26,37
	120,5	100,00	100,23

Der untersuchte Körper ist also das dem Magneteisen entsprechende Kobaltoxydoxydul  $\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ .

Diese Krystalle haben dieselben Eigenschaften, wie die von Reakirt durch Glühen von salzsaurem Roseokobaltiak erhaltenen und als Kobaltoxydul beschriebenen, über welche sich eine Notiz im pharmaceutischen Centralblatt 1853 S. 256 befindet, in der aber von einer Analyse dieser Krystalle nichts erwähnt ist. Sollten dieselben nur wegen der Aehnlichkeit ihres Verhaltens mit den von Genth beschriebenen Nickeloxydulkrystallen für Kobaltoxydul gehalten sein, so würde dagegen eingewendet werden können, dass sich Kobalt vom Nickel sehr wesentlich dadurch unterscheidet, dass ersteres sich leichter oxydirt und bei demselben Verfahren auf eine höhere Oxydationsstufe geführt wird.

Kobalt verbrennt beim Glühen an der Luft zu Oxydoxydul, Nickel dagegen zu Oxydul. Kobaltoxyd reducirt sich beim Glühen zu Oxydoxydul, Nickeloxyd dagegen zu Oxydul. Werden beide Metalle gemengt, mit Glasflüssen in der Oxydationsflamme geschmolzen, so oxydirt sich das Nickel erst nach der vollständigen Oxydation und Auflösung des Kobalts, worauf die Darstellung einer schönen, rein blauen Schmelze aus nickelhaltigen Kobalterzen beruht. Die Plattner'sche Trennungsmethode dieser Metalle durch das Löthrohr beruht darauf, dass sich in Glasflüssen, welche Oxyde beider aufgelöst enthalten, nur das Nickeloxydul in der Reductionsflamme zu Metall reducirt, das Kobaltoxydul dagegen nicht.

Diesem Verhalten entsprechend wird in verdünnten Lösungen nur das Kobaltchlorür durch Chlor in Chlorid verwandelt, das Nickelchlorür dagegen nicht, worauf die Rose'sche Trennungsmethode beider Metalle beruht.

Es besteht also in diesen Beziehungen keine Analogie zwischen beiden Metallen.

Wenn man trocknes Kobaltchlorür in einem Strom von trockenem Sauerstoffgas oder von Luft glüht, so entweicht das Chlor, und das Kobalt bildet mit dem Sauerstoff eine nicht krystallinische Verbindung, welche sich in heisser Salzsäure unter Chlorentwicklung auflöst, und welche ich bei einem zweiten Versuch auch mit microscopischen Krystallen gemengt erhielt, die sich ganz ebenso wie die oben beschriebenen verhielten.

Auch durch Glühen mit chlorsaurem Kali oder Braunstein verliert das Kobaltchlorür sein Chlor, indem sich das Kobalt oxydirt.

Wenn man aber ein trocknes Gemenge von Kobaltchlorür und Salmiak in trockenem Sauerstoffgas oder trockner Luft glüht, so entweicht Salzsäure, und mit

derselben verflüchtigt sich eine Kobaltverbindung, während ein anderer Theil des Kobalts, mit Sauerstoff verbunden, wiederum als Krystalle mit obigen Eigenschaften zurückbleibt, von denen man das damit gemengte amorphe Oxyd durch Ausziehen mit concentrirter Salzsäure trennen kann. Dabei muss der Wasserstoff zur Bildung der Salzsäure aus dem Ammoniak genommen sein.

Auch bei diesem Versuch entwich eine geringe Menge Chlor, vielleicht weil die Menge des beigemischten Salmiaks nicht genügend war.

Glüht man ein mit Salmiak gemengtes Kobaltoxyd in Sauerstoffgas, so erhält man dasselbe Endresultat, indem zuerst bei mässiger Erwärmung das Kobalt, — unter gleichzeitiger Entweichung von Ammoniak — Chlorkobalt bildet.

Bei diesen Versuchen erhielt ich keine genügende Menge der krystallisirten Verbindung, um eine Analyse derselben zu machen, und bin verhindert, diesen Gegenstand für jetzt weiter zu verfolgen.

Indessen scheint es wohl unzweifelhaft, dass die angeführten Thatsachen die Entstehung der oben beschriebenen analysirten Krystalle erklären, die wohl sicher durch denselben Process gebildet wurden. Noch muss ich bemerken, dass die Temperatur von wesentlichem Einfluss hierbei ist, indem man bei Anwendung einer zu geringen Hitze alles Kobalt mit Sauerstoff verbunden, nicht krystallisirt, sondern amorph und in concentrirter heisser Salzsäure mit Chorentwicklung löslich, erhält.

In Wasserdampf geglüht liefert das Kobaltchlorür unter Entweichung von Salzsäure amorphes Oxydul, welches sich leicht in concentrirter Salzsäure auflöst.

2) Kobaltsaures Kali.

Wenn man das oben beschriebene Kobaltoxydoxydul oder Kobaltoxydul oder kohlenaures Kobaltoxydul u. s. w. in reines schmelzendes Kalihydrat einträgt, so löst es sich — so lange das Kalihydrat noch einen Ueberschuss von Wasser enthält, — wie bekannt, mit schön blauer Farbe auf. Lässt man die geschmolzene blaue Masse erkalten und löst in Wasser, so bleibt ein Oxyd des Kobalts in braunen Flocken zurück.

Wird die geschmolzene Masse im offenen Silbertiegel weiter erhitzt, so wird sie alsbald braun, und wenn man sie kurze Zeit auf der Temperatur hält, bei welcher das Kali verdampft, so sieht man beim Erkalten deutlich die aufgelöst gewesene Kobaltverbindung herauskrystallisiren, welche dann bei der Lösung des überschüssigen Kalis in Wasser als vollkommen ausgebildete, sehr dünne, sechsseitige Tafeln und andere verwandte Formen, die wahrscheinlich zum rhombischen System gehören, zurückbleibt.

Becquerel, der diese Thatsache schon früher beobachtete, hielt diese Krystalle für Kobaltoxydul. Sie sind aber eine Verbindung von Kobalt, Sauerstoff, Kali, und — obwohl in schwacher Glühbitze entstanden — Wasser.

Hatte man lange genug an der Luft erhitzt, so bleibt bei der Behandlung mit Wasser alles Kobalt in Gestalt dieser Verbindung zurück, während sich das, nicht in die Verbindung eingegangene, Kali mit Sauerstoffgasentwicklung auflöst, also theilweise oder ganz in Kaliumhyperoxyd verwandelt war.

War dagegen die Zeit der Glühung nicht genügend, um dem Kobalt die Aufnahme des nöthigen Sauerstoffs

zu gestatten, so erhält man entweder nur einen Theil des Kobalts in Krystallen und einen andern in braunen Flocken, oder selbst alles Kobalt in braunen Flocken ausgeschieden, und das Kali löst sich dann ohne Sauerstoffgasentwicklung in Wasser auf.

Hieraus folgt, dass die Hyperoxydation des Kalis erst dann eintritt, wenn alles Kobalt den zur vollständigen Bildung der krystallisirten Verbindung nöthigen Sauerstoff aufgenommen hat.

Der Silbertiegel, in welchem man die Operation vornimmt, wird erst angegriffen, nachdem ein Theil des Kalis in Hyperoxyd verwandelt ist, woraus sich erklärt, dass bei den unten folgenden Analysen einmal Silber in den Krystallen gefunden wurde, das andere Mal nicht.

Bei Anwendung von 6 bis 8 Theilen Kalihydrat auf 1 Theil kohlen-saures Kobaltoxydul, und bei nicht zu langem Schmelzen (so dass bei der Lösung in Wasser nur eine geringe Sauerstoffgasentwicklung stattfand) erhielt ich die grössten und am besten ausgebildeten Krystalle. Wird das Schmelzen beim Zutritt der Luft längere Zeit fortgesetzt, so scheiden sich die Krystalle in dem Maasse, als sich das Kali in Hyperoxyd verwandelt, schon während der Schmelzung aus, so dass also nur das Kalihydrat, nicht aber das Kaliumhyperoxyd ein Lösungsmittel für dieselben zu sein scheint.

Die Krystalle sind schwarz, metallglänzend, dem Eisenglimmer sehr ähnlich, weich, geben einen schwarzen Strich, werden vom Magnet nicht angezogen, reagiren nicht alkalisch, sind vollständig unlöslich in Wasser, lösen sich leicht in concentrirten Säuren, und zwar in Salzsäure mit starker Chlorentwicklung. Durch sehr verdünnte Salzsäure werden sie in der Kälte nicht zersetzt, und es wird ihnen dadurch das Kali nicht entzogen, was

daraus hervorgeht, dass bei den unten angeführten Analysen die zu III verwendeten Krystalle, welche den grössten Kaligehalt hatten, einige Zeit mit verdünnter Salzsäure macerirt worden waren, während die zu den andern Analysen verwendeten nur mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen wurden.

Zwischen 120 und 130° C. verlieren die Krystalle einen Theil (in dem beobachteten Falle circa 18 Procent) ihres Wassers. Bei einer Temperatur, die etwas unter 200° C. liegt, behalten sie nur soviel davon zurück, als erforderlich ist, um mit dem Kali der Verbindung Kalihydrat zu bilden.

Nach diesem Wasserverlust reagirt die Verbindung noch nicht alkalisch. Es ist also dadurch noch keine Zersetzung derselben eingetreten.

In stärkerer Hitze zersetzt sich die Verbindung, so dass sie nachher stark alkalisch reagirt, und das Kali nun mit Wasser ausgezogen werden kann. Wird die Erhitzung bis 200° C. nicht plötzlich, sondern nach und nach im Luftbad vorgenommen, so behalten die Krystalle, selbst bei nachfolgendem Glühen ihre Form, verlieren aber ihren Glanz, und wenn man nun das Kali durch Wasser auszieht, so bleibt oxydirtes Kohalt (wahrscheinlich Oxydoxydul) in Afterkrystallen zurück.

Da die Reduction der Verbindung durch Wasserstoffgas, deren Wasser und Sauerstoff nicht getrennt gibt, so wurde, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln, ein trocknes Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas zur Reduction angewendet, wobei das Kali in kohlen-saures Kali verwandelt wird und alles Wasser entweicht.

Das Wasser wurde im Chlorcalciumrohre aufgefan-

gen und durch directe Wägung bestimmt, — der Sauerstoff aber aus dem Verlust berechnet.

Der nach der Reductiou bleibende Rückstand enthält das Kobalt, das Kali als koblensaures Kali, dann etwas Kohle, welche in starker Glühbitze aus dem Gasgemenge aufgenommen wird, und in den Fällen, in welchen durch längeres Schmelzen der Silbertiegel angegriffen worden war, etwas Silber.

Nachdem das Gewicht dieses Rückstandes genommen, wurde das koblensaure Kali durch Auflösen in Wasser und vollständiges Auswaschen ausgezogen, dann mit Schwefelsäure gesättigt und als schwefelsaures Kali, welches in einer Atmosphäre von koblensaurem Ammoniak geglüht wurde, bestimmt. Das, nun noch Kohle und Silber enthaltende, Kobalt wurde über Schwefelsäure getrocknet, und, um das hierbei an der Oberfläche oxydirte wieder zu reduciren, abermals in Wasserstoffgas stark geglüht und dann gewogen. Darauf wurde es (stets auf demselben Platinblech unberührt liegen bleibend) durch längeres Glühen an der Luft oxydirt, dann wiederum in Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die Differenz beider Wägungen gab das Gewicht der verbrannten Kohle. Das Silber wurde als Chlorsilber bestimmt.

Die Analysen der bei vier verschiedenen Schmelzungen erhaltenen Krystalle gaben folgende Resultate :

I. 0,332 Grm. der bei 120—130° C. getrockneten Verbindung im Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlen- säure reducirt gaben :

0,0115 Grm. Wasser und einen Verlust von	0,0710 Grm.
Der Rückstand wog	0,2610 »
	<hr/>
	0,3320 Grm.



Dessen weitere Analyse ergab :

0,078 Grm. schwefelsaures Kali =	0,0619 Gr. kohlenst. Kali
	0,1900 » Kobalt
	0,0085 » Kohle
	0,0006 » Verlust
	<hr/>
	0,2610 Grm.

0,0619 Grm. kohlenst. Kali enthalten 0,0422 Grm. Kali und 0,0197 Grm. Kohlensäure; der Sauerstoffgehalt der Verbindung ergibt sich durch Addition des bei der Reduction erlittenen Gewichtsverlustes, der im kohlenst. Kali enthaltenen Kohlensäure, der aufgenommenen Kohle, und durch Subtraction des gefundenen Wassers; es waren also  $0,0710 + 0,0197 + 0,0085 - 0,0115 = 0,0877$  Grm. Sauerstoff darin enthalten.

Hiernach wurde folgende Zusammensetzung gefunden :

	in 100 Theilen.	
Kobalt	0,1900	. . . 57,23
Sauerstoff	0,0877	. . . 26,42
Kali	0,0422	. . . 12,71
Wasser	0,0115	. . . 3,46
Verlust	0,0006	
	<hr/>	
	0,3320	. . . 99,82

II. 1,024 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung wurden eine Stunde lang im Luftbad bis 130° C. erwärmt und verloren dabei an Gewicht 0,0105 Grm. Ferner 2 Stunden lang bis auf 200° C. im Luftbad erhitzt verloren sie weiter . 0,0265 Grm. der Gesamtgewichtsverlust war also . 0,0370 Grm. und das Gewicht der zurückgebliebenen Verbindung . . . . . 0,9870 »

---

1,0240 Grm.

Bei der Temperatur von 200° C. trat nun nach längerer Zeit kein weiterer Gewichtsverlust mehr ein.

a. Von der auf eben beschriebene Weise behandelten Verbindung wurden 0,5720 Grm. im Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure reducirt, und gaben 0,0115 Grm. Wasser und einen Verlust von 0,1260 Grm.

Der Rückstand wog 0,4460 »  
0,5720 Grm.

Dessen weitere Analyse ergab :

0,1110 Grm. schwefels. Kali = 0,0881 Grm. kohlens. Kali.  
0,3510 » Kobalt u. Silber.  
0,0068 » Kohle.  
0,0001 » Verlust.  
0,4460 Grm.

0,0881 Grm. kohlensaures Kali enthalten 0,0601 Grm. Kali und 0,0280 Grm. Kohlensäure, und wir finden also hier  $0,1260 + 0,0280 + 0,0068 - 0,0115 = 0,1493$  Grm. Sauerstoff.

Aus vorstehenden Zahlen berechnet, erhalten wir für die ganze Menge der Verbindung, nämlich

	für 0,987 Grm. bei 200° C. entwässert.	oder für 1,0240 Grm. bei 100° C. getrocknet.	
Kobalt u. Silber	0,6056 Grm.	0,6056 Grm.	
Sauerstoff	0,2576 »	0,2576 »	
Kali	0,1037 »	0,1037 »	
Wasserverlust			} = 0,0566 Grm.
bei 130° C.	—	0,0105 »	
Wasserverlust			
bei 200° C.	—	0,0265 »	
Wasserverlust			
beid. Reduction	0,0196 »	0,0196 »	
	<u>0,9865 Grm.</u>	<u>1,0235 Grm.</u>	
Verlust	0,0005 »	0,0005 »	
	<u>0,9870 Grm.</u>	<u>1,0240 Grm.</u>	

Nun vereinigen sich 0,1037 Kali mit 0,0197 Wasser zu Kalihydrat. Die Verbindung hatte also bei der Temperatur von 200° C. gerade so viel Wasser zurückbehalten, als erforderlich ist, um mit dem in ihr enthaltenen Kali, Hydrat zu bilden.

Das Silber, welches wahrscheinlich als Silberoxyd in der untersuchten Verbindung enthalten war, und nicht in deren Zusammensetzung gehört, wurde aus der ganzen Menge der Verbindung zusammenbestimmt und gab 0,059 Grm. Chlorsilber = 0,0444 Grm. Silber, welche mit 0,0033 Grm. Sauerstoff 0,0477 Grm. Silberoxyd bilden.

Hiernach ergibt sich also, bei dessen Ausscheidung, für das Kobalt 0,6056 — 0,0444 = 0,5612 Grm.  
für den Sauerstoff 0,2576 — 0,0033 = 0,2543 »  
und für die angewendete Menge der bei 100° getrockneten Verbindung 1,0240 — 0,0477 = 0,9763 Grm.

Um die Zusammensetzung der bei 130° getrockneten Verbindung zu ermitteln, muss der bei dieser Temperatur erlittene Wasserverlust vom Gewicht der bei 100° getrockneten Verbindung und vom gesammten Wassergehalt derselben in Abzug gebracht werden. Dadurch erhält man das Gewicht der bei 130° getrockneten Verbindung = 0,9763 — 0,0105 = 0,9658 Grm. und den Wassergehalt = 0,0566 — 0,0105 = 0,0461 Grm. Die übrigen Zahlen bleiben unverändert.

Nach Obigem ergibt sich folgende Zusammensetzung :

	für die bei 100° getrocknete Verbindung,		für die bei 130° getrocknete Verbindung,	
		in 100 Theilen.		in 100 Theilen.
Kobalt	0,5612	57,48	0,5612	58,11
Sauerstoff	0,2543	26,05	0,2543	26,33
Kali	0,1037	10,62	0,1037	10,74
Wasser	0,0566	5,80	0,0461	4,77
Verlust	0,0005		0,0005	
	0,9763	99,95	0,9658	99,95

b. Zur Controlle wurden von der bei 200° C. entwässerten Verbindung noch 0,393 Grm. in Wasserstoffgas reducirt, welche gaben 0,0744 Grm. schwefels. Kali = 0,0402 Grm. Kali und 0,2420 Grm. Kobalt und Silber.

Hieraus berechnet, erhalten wir für die ganze Menge der Verbindung 0,1010 Grm. Kali gegen oben gefundene 0,1037 Grm., und 0,6077 Grm. Kobalt und Silber gegen oben gefundene 0,6065 Grm. Kobalt und Silber, welches also genügend übereinstimmt.

III. a. 0,657 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung wurden im Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure reducirt und gaben :

0,0285 Grm. Wasser und einen Verlust von	0,1450 Grm.
Der Rückstand wog . . . . .	0,5120 »
	0,6570 Grm.

Dessen weitere Analyse ergab :

0,1695 Grm. schwefels. Kali =	0,1345 Grm. kohlens. Kali.
	0,3650 » Kobalt.
	0,0090 » Kohle.
	0,0035 » Verlust.
	0,5120 Grm.

0,1345 Grm. kohlensaures Kali enthalten 0,0917 Grm. Kali, und 0,0428 Grm. Kohlensäure; und es ergibt sich also hier  $0,1450 + 0,0428 + 0,0090 - 0,0285 = 0,1683$  Grm. Sauerstoff.

Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung der Verbindung wie folgt:

		in 100 Theilen.
Kobalt . . . . .	0,3650	55,55
Sauerstoff . . . . .	0,1683	25,62
Kali . . . . .	0,0917	13,96
Wasser . . . . .	0,0285	4,34
Verlust . . . . .	0,0035	
	0,6570	99,47

b. Zur Controlle wurden 0,172 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung von derselben Schmelzung in Wasserstoffgas reducirt und gaben :

	In Procenten.
	0,0960 Grm. Kobalt. 55,81
0,0450 Grm. schwefels. Kali = 0,0243 » Kali.	14,13

welches also mit obigem Resultat genügend übereinstimmt.

IV. 1,073 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung wurden im Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure bei geringer Hitze reducirt, und nachdem alles Wasser entwichen, das Kali in kohlen-saures Salz verwandelt, das Chlorcalciumrohr abgenommen und gewogen war, im Strom von Wasserstoffgas noch eine Zeitlang stark geglüht. Dies Verfahren bezweckte, die Aufnahme von Kohle aus dem Gasgemenge zu vermeiden, welche, wie ich vermuthet hatte, erst bei sehr hoher Temperatur stattfindet. Dieser Versuch gab :

0,0650 Grm. Wasser und einen Verlust von	0,2830 Grm.
Der Rückstand wog . . . . .	0,7900 »
	1,0730 Grm.

Dessen weitere Analyse ergab :

0,0725 Grm. schwefels. Kali = 0,1802 Grm. kohlen-s. Kali.	
	0,6000 » Kobalt.
0,0111 Grm. Chlorsilber = 0,0084 » Silber.	
	0,0014 » Verlust.
	0,7900 Grm.

0,1802 Grm. kohlen-s. Kali enthalten 0,1229 Grm. Kali und 0,0573 Grm. Kohlensäure; wir finden also hier 0,2830 + 0,0573 — 0,0650 = 0,2753 Grm. Sauerstoff.

Da nun 0,0084 Silber sich mit 0,0006 Sauerstoff

zu 0,0090 Silberoxyd verbinden, welches aus der Zusammensetzung auszuschneiden ist, so ergibt sich:  
 das Gewicht d. Verbindung  $1,073 - 0,009 = 1,064$  Grm.  
 und d. » d. Sauerstoffs  $0,2753 - 0,0006 = 0,2747$  »

Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung der Verbindung wie folgt:

	in 100 Theilen.	
Kobalt . . . . .	0,6000	56,39
Sauerstoff . . . . .	0,2747	25,82
Kali . . . . .	0,1229	11,55
Wasser . . . . .	0,0650	6,11
Verlust . . . . .	0,0014	
	1,0640	99,87

Die vorstehenden Analysen gaben also auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

für die bei  $130^{\circ}$  getrocknete Verbindung,

	I.	II.
Kobalt . . . . .	57,23	58,11
Sauerstoff . . . . .	26,42	26,33
Kali . . . . .	12,71	10,74
Wasser . . . . .	3,46	4,77
	99,82	99,95

für die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Verbindung,

	II.	III.	IV.
Kobalt . . . . .	57,48	55,55	56,39
Sauerstoff . . . . .	26,05	25,62	25,82
Kali . . . . .	10,62	13,96	11,55
Wasser . . . . .	5,80	4,34	6,11
	99,95	99,47	99,87

Betrachten wir nun das Verhältniss des Kobalts zum Sauerstoff, so sehen wir, dass es bei allen Analysen gleich gross gefunden wurde, denn es war:

	I.	II.	III.	IV.
Kobalt	57,23	57,48	55,55	56,39
Sauerstoff	26,42	26,05	25,62	25,82
	83,65	83,53	81,17	82,21
oder auf 100 Theile berechnet :				
Kobalt	68,42	68,81	68,44	68,59
Sauerstoff	31,58	31,19	31,56	31,41
	100,00	100,00	100,00	100,00

Hiernach berechnet sich das Verhältniss  $\text{Co}_3\text{O}_5$ , welchem folgende Zahlen entsprechen ;

3 Aeq. Kobalt	88,5	68,87
5 » Sauerstoff	40,0	31,13
	128,5	100,00

Der hiergegen mögliche Einwurf, dass das Silber zum Theil als Metall und nicht als Oxyd der Verbindung beigemischt sein könne, wodurch sich bei II und IV, die allein silberhaltig gefunden wurden, ein anderer Sauerstoffgehalt für die Verbindung berechnen würde, wird durch folgende Betrachtung beseitigt.

Bei II sind 0,0033 Grm. Sauerstoff für das Silberoxyd abgerechnet worden, und bei der unwahrscheinlichen Annahme, dass alles Silber als Metall der Verbindung beigemischt wäre, würde also statt 0,2543 Grm. Sauerstoff eine Menge von 0,2576 Grm. = 26,49 Procent der Verbindung, zu rechnen sein. Daraus würde sich folgendes Verhältniss ergeben :

Kobalt	57,48	68,53
Sauerstoff	26,39	31,47
	83,87	100,00

Auch bei obiger Annahme würde also die Uebereinstimmung mit den Resultaten der anderen Analysen bleiben.

Bei IV, wo nur 0,0006 Grm. Sauerstoff für das Silberoxyd in Rechnung kamen, würde die Aenderung noch weit geringer sein, als bei II.

Auch die an und für sich schon unwahrscheinliche Annahme, dass das Kalium in der Verbindung als Hyperoxyd enthalten sein könne, erscheint unstatthaft, wenn man in Erwägung zieht, dass in diesem Falle bei grösserem Kaliumgehalt auch eine entsprechend grössere Menge von — bei der Reduction entweichendem — Sauerstoff hätte gefunden werden müssen.

Wir müssen daher das obige Verbindungsverhältniss von 3 Aeq. Kobalt zu 5 Aeq. Sauerstoff als feststehend annehmen, und haben folglich eine höhere Oxydationsstufe als das Kobaltoxyd, also eine Kobaltsäure in der Verbindung, deren Existenz bisher noch problematisch war, und nur nach den wenigen in L. Gmelins Handbuch angeführten Thatsachen vermuthet werden konnte.

Aus dem Resultat der Analyse II berechnet sich für die bei 100° C. getrocknete Verbindung das Verhältniss  $\text{Co}_9\text{O}_{15} + \text{KO} + 3\text{HO}$ . — Diesem entsprechen folgende Zahlen :

	Berechnet.		Gefunden.
9 Aeq. Kobalt	265,5	57,75	57,48
15 » Sauerstoff	120,0	26,11	26,05
1 » Kali	47,2	10,27	10,62
3 » Wasser	27,0	5,87	5,80
	459,7	100,00	99,95

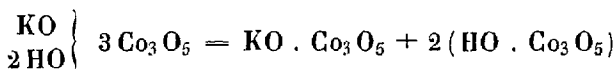
Für die bei 130° C. getrocknete Verbindung gibt dieselbe Analyse, nach Abzug des bei dieser Temperatur entwichenen Wassers, das Verhältniss  $\text{Co}_9\text{O}_{15} + \text{KO} + 2\text{HO}$ , welchem folgende Zahlen entsprechen :



	Berechnet.		Gefunden.
9 Aeq. Kobalt	265,5	58,91	58,11
15 » Sauerstoff	120,0	26,62	26,33
1 » Kali	47,2	10,47	10,74
2 » Wasser	18,0	4,00	4,77
	450,7	100,00	99,95

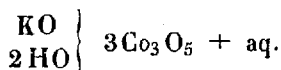
Wir haben also die Formeln  $\text{KO} \cdot 3\text{Co}_3\text{O}_5 + 3\text{HO}$  für die bei  $100^\circ$  getrocknete, und  $\text{KO} \cdot 3\text{Co}_3\text{O}_5 + 2\text{HO}$  für die bei  $130^\circ$  getrocknete Verbindung.

Hiernach sind die drei Wasseräquivalente offenbar nicht gleichwerthig. Das bei  $130^\circ$  zurückgehaltene Wasser beträgt gerade so viel, dass, wenn man dasselbe als Substitut für Kali, oder als Hydratwasser der Säure ansieht, sich die Formel



ergibt. Die Verbindung wäre also ein dreifach kobalt-saures Salz, wenn man die Atomgruppe  $\text{Co}_3\text{O}_5$  als Kobaltsäure bezeichnet.

Das bei  $130^\circ$  entweichende Wasser würde unter diesen Verhältnissen als Krystallwasser angesehen werden müssen, und die Zusammensetzung der bei  $100^\circ$  getrockneten Verbindung wäre ausdrückbar durch die Formel



Bei meinen Versuchen hat es sich herausgestellt, dass — je nach der Schmelzdauer — Schwankungen im Kali- und Wassergehalt eintreten, indem bei längerem Schmelzen ein Theil des Kalis (wahrscheinlich in Folge von Hyperoxydation), austritt, und dagegen der Wassergehalt der Verbindung zunimmt. Aus diesem Grunde

entspricht auch der aufgefundenen Gehalt an Kali und Wasser nicht immer genau den oben entwickelten Formeln; je höher der Kaligehalt der Verbindung stieg, um so geringer zeigte sich deren Wassergehalt\*); eliminiert man aber das zuviel gefundene Kali, und ersetzt dasselbe durch die äquivalente Menge Wasser, so stellt sich eine Uebereinstimmung der Analysen heraus, die nichts zu wünschen übrig lässt.

Die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{KO} \\ 2\text{HO} \end{matrix} \right\} 3\text{Co}_3\text{O}_5 + \text{aq.}$  verlangt 10,27 Procent Kali; bei Analyse II wurde aber 10,62, bei III 13,96 und bei IV 11,55 Procent Kali gefunden.

Wenn man nun die durch höhere Rechnung ermittelten Werthe, welche zur Gleichstellung des gefundenen Kaligehalts mit dem berechneten, von ersterem in Abzug gebracht werden müssen, nämlich bei Analyse II 0,39, bei III 4,08 und bei IV 1,41 abzieht, und dagegen die, diesen Kalimengen äquivalenten, Mengen Wasser, nämlich bei II 0,074, bei III 0,778 und bei IV 0,269 zum gefundenen Wassergehalt addirt, so ergeben sich folgende Zahlenverhältnisse:

	II.	III.	IV.
Kobalt . . .	57,48	55,55	56,39
Sauerstoff . .	26,05	25,62	25,82
Kali . . . . .	10,23	9,88	10,14
Wasser . . . .	5,874	5,118	6,379
	<hr/> 99,634	<hr/> 96,168	<hr/> 98,729

\*) Eine Abweichung zeigt sich nur bei Analyse IV; hier war indess nicht gleiche Sorgfalt auf die Austreibung des hygroskopischen Wassers verwendet, wie bei den übrigen Analysen.

oder auf 100 Theile berechnet :

	II.	III.	IV.	berechnet.
9 Aeq. Kobalt	57,69	57,77	57,12	57,75
15 » Sauerstoff	26,15	26,64	26,15	26,11
1 » Kali	10,27	10,27	10,27	10,27
3 » Wasser	5,89	5,32	6,46	5,87
	100,00	100,00	100,00	100,00

Um dieselbe Berechnung für die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{KO} \\ 2\text{HO} \end{matrix} \right\} 3\text{Co}_3\text{O}_5$ , welche der bei 130° getrockneten Verbindung entspricht, zu machen, steht uns noch die Analyse I zu Gebot.

Bei derselben wurden 12,71 Proc. Kali gefunden, während die Formel 10,47 Proc. Kali verlangt. Es muss hier zur Gleichstellung eine Menge von 2,47 vom gefundenen Kaligehalt abgezogen, und dagegen die derselben äquivalente Menge Wasser, also 0,471 zum gefundenen Wassergehalt addirt werden. Dadurch ergibt sich folgendes Verhältniss :

	I.		Berechnet.
9 Aeq. Kobalt	57,23	58,50	58,91
15 » Sauerstoff	26,42	27,01	26,62
1 » Kali	10,24	10,47	10,47
2 » Wasser	3,931	4,02	4,00
	97,821	100,00	100,00

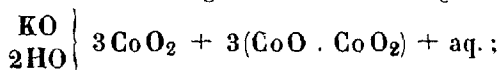
Nach obigen Rechnungsergebnissen erscheint in der That die Annahme, dass die Schwankungen im Gehalt an Kali und Wasser, durch Vertretung äquivalenter Mengen dieser Körper verursacht sind, und damit auch die Annahme obiger Formeln, als genügend gerechtfertigt.

Will man aber das Verhältniss  $\text{Co}_3\text{O}_5$  für Kobaltsäure nicht zulassen, weil (soviel mir bekannt) nur die Analogie

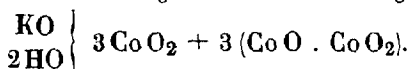
der Trithionsäure dafür vorhanden ist, sondern statt dessen (nach Gmelin) die Atomgruppe  $\text{CoO}_2$  als Kobaltsäure betrachten, so muss  $\text{Co}_3\text{O}_5$  als 1 Aeq. Kobaltoxydul mit 2 Aeq. Kobaltsäure =  $\text{CoO} + 2\text{CoO}_2$  angesehen werden.

Statt der obigen Formeln erhält man in diesem Falle

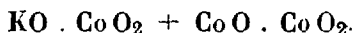
- 1) für die bei  $100^\circ$  getrocknete Verbindung :



- 2) für die bei  $130^\circ$  getrocknete Verbindung :



Nimmt man ferner an, dass 2HO die äquivalente Menge Kali vertreten haben, so verwandelt sich die zweite Formel in den noch einfacheren Ausdruck :



Die Verbindung wäre mithin kobaltsaures Kobaltoxydul-Kali.

Da diese letzteren Formeln, dieselben Elemente in denselben Proportionen wie die oben aufgestellten, beanspruchen, so konnten die analytischen Resultate natürlich weder für die eine noch für die andere Ansicht entscheidend sein.

Ich glaube mich indess für die zuerst aufgestellten Formeln aussprechen zu müssen, weil ich es für unwahrscheinlich halte, dass kobaltsaures Kobaltoxydul in schmelzendem Kali aufgelöst sein könne, ohne dass es zersetzt, und das Kobaltoxydul bei Luftzutritt alsbald höher oxydirt werden würde.

### {3) Kobalthaltige Schwefelkiese.

Bei der Untersuchung von Schwefelkiesen, die in den Hornblendegesteinen der Walliser Hochalpen vor-

kommen, fand ich in mehreren derselben einen Kobaltgehalt von zirka  $\frac{1}{4}$  Procent, und kein Nickel. Dagegen enthalten die in den Dioriten Deutschland's vorkommenden Schwefelkiese häufig Nickel. Da diese Verschiedenheit nicht ohne einiges Interesse für die Geologie sein dürfte, so gebe ich darüber diese kurze Notiz.

---

### **Philipp Schwarzenberg. — Ueber die Trennung des Nickeloxyduls vom Eisenoxyd.**

Mit der Untersuchung nickelhaltiger Mineralien beschäftigt, bemerkte ich, dass kleine Mengen von Nickeloxydul, welche mit vielem Eisenoxyd zusammen in Lösung waren, durch kohlensauren Baryt nicht vollständig vom Eisenoxyd getrennt, sondern theilweise mit ausgefällt wurden, obgleich der kohlensaure Baryt frei von alkalischer Reaction war, und mit Beobachtung des von Demarçay empfohlenen Verfahrens ohne Erwärmung angewendet wurde.

Diess veranlasste mich, das in H. Rose's ausführlichem Handbuch der analytischen Chemie. 1851. S. 111 erwähnte, von Herschel in den Philosophical Transactions. 1821. vorgeschlagene Trennungsvorfahren durch kohlensaures Ammoniak, welches wenig Anwendung gefunden zu haben scheint, zu versuchen.

Da dasselbe etwas abgeändert werden muss, und da die Untersuchung von Verbindungen, welche Nickel und Eisen zusammen enthalten, häufig vorkommt, so mag es wohl gerechtfertigt erscheinen, dass ich in Folgendem das Verfahren, wie es mir gute Resultate gab, beschreibe.

Zu der Auflösung, welche Eisenchlorid und Nickel-