stoffgas in die Mutterlauge der genannten Verbindung auch das Dreifach- und Zweifach-Schwefelammonium in fester Form darzustellen. Ich erhielt zwar auf diese Weise noch andere, farblose, grosse Blätter bildende Krystalle, allein diese erwiesen sich bei der Untersuchung als wasserfreies Ammoniumsulfhydrat, welches also auch auf nassem Wege darstellbar ist. Eine von diesen Krystallen abgegossene Flüssigkeit untersuchte ich auf ihren Gehalt an Ammoniak und durch Säure ausscheidbaren Schwefel und setzte derselben noch so viel Schwefel zu, dass sie eine Auflösung von Zweifach-Schwefelammonium darstellte; dennoch aber schoss daraus nur Vierfach-Schwefelammonium an, und es scheint also, als ob der von mir eingeschlagene Weg zur Darstellung der noch in fester Form unbekannten Schwefelungsstufen des Ammoniums nicht geeignet sei.

XLVI.

Ueber die Oxyde des Kobalts und deren Verbindungen mit Kohlensäure.

Von

Beetz.

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Schon Winkelblech, dem wir die letzte ausführliche Arbeit über denselben Gegenstand verdanken, hat gezeigt, dass vier verschiedene Verbindungen von Kobalt und Sauerstoff existiren, nämlich ein Oxydul und ein Oxyd*), analog zusammengesetzt wie die entsprechenden Verbindungen des Eisens, und zwei Zwischenoxyde, ein Oxydoxydul, bestehend aus einem Atom Oxyd und einem Atom Oxydul, ähnlich wie das Magneteisen, und ein Oxyduloxyd, bestehend aus 4 Atomen Oxydul und 1 Atom Oxyd, oder 6 Kobalt und 7 Sauerstoff. Auch hat derselbe schon

*) Diese Nomenclatur statt der früheren (Kobaltoxyd und Superoxyd) zu wählen, hat Winkelblech zuerst vorgeschlagen und Berzelius als passend empfohlen. Jahresbericht XVI. 116.

wahrscheinlich gemacht, dass die durch Ammoniak beim Zutritt der Luft hervorgebrachten rothen Lösungen nicht eine eigne Kobaltsäure, sondern nur Kobaltoxyd enthalten, über dessen Entstehen und Natur in diesen Verbindungen er aber noch keine bestimmte Ansicht ausgesprochen hat. In Betreff dieser Oxydationsgrade haben sich Winkelblech's Angaben bestätigt, über ihr Entstehen hat sich indess herausgestellt, dass das Metall und das Oxydul beim Erhitzen an der Luft bis zum Oxyduloxyd oxydirt werden, dagegen das Oxyd nur bis zum Oxydoxydul reducirt wird, ein Umstand, der in früheren Untersuchungen nicht gehörig beachtet ist und daher zu öfteren Irrungen in den Analysen Veranlassung gegeben hat. Ueberhaupt möchte das Oxyduloxyd sich wegen seiner Constanz am besten eignen, um Kobaltverbindungen in dieser Gestalt quantitativ zu bestimmen. Das Oxydhydrat enthielt fast immer 2 Atome Wasser, nur sehr wenige Versuche ergaben deren 3, ohne dass es möglich gewesen wäre, den Grund für diesen verschiedenen Wassergehalt aufzufinden. Die auf unserem Wege dargestellten Niederschläge durch kaustische Alkalien waren bisher wenig bekannt. Nachdem Hr. Beetz gefunden, dass sehr kleine Quantitäten von Sauerstoff die Farbe derselben verändern, setzte er einen Apparat zusammen, durch den es möglich war, die Auflösungen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ohne allen Luftzutritt zu fällen, die Niederschläge auszuwaschen und sogar zu trocknen. Aus vollkommen reinen Oxydullösungen wird durch kaustisches Kali oder Ammoniak zuerst ein himmelblaues basisches Salz gefällt, das beim Kali schnell, beim Ammoniak langsam in ein rosenrothes Hydrat übergeht. Findet ein Luftzutritt statt, so wirken die Alkalien prädisponirend, indem sie mit dem gebildeten Oxyde Verbindungen eingehen, und zwar so, dass, wenn die Luft Zutritt hat, bevor das rothe Hydrat vollständig gebildet ist, man durch Kali einen grünblauen, durch Ammoniak einen graugrünen Niederschlag erhält, welche beide durch Auswaschen ganz frei von Säure, nicht aber frei von Alkali erhalten werden können. Dieselben Niederschläge bekommt man auch, wenn sauerstoffhaltige Lösungen zur Fällung benutzt werden. Ist das Hydrat aber einmal gebildet, so oxydirt es sich sehr schwierig und langsam. Durch einen Ueberschuss von Kali entsteht sowohl aus diesem als aus dem bei Luftzutritt erhaltenen blaugrünen Niederschläge bei erhöhter Temperatur

eine blaue Lösung von Oxyd in Kali, die durch Kohlensäure oder langes Stehen Oxydhydrat absetzt. Deshalb verwandelt sich das rothe Oxydulhydrat, mit Kali übergossen, auch bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, wiewohl sehr langsam, in braunes Oxydhydrat. Anders als mit dem Kali verhält es sich mit Ammoniak, das, selbst im Ueberschuss angewandt, kein Oxyd auflöst, hingegen bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen eine rothe Auflösung mit dem Oxyde bildet. Diess ist die Lösung, in der man früher Kobaltsäure vermuthet hat und von der Winkelbleich glaubte, dass das Oxyd als Basis in ihr enthalten sei. Es besteht dieselbe jedoch, wie mehrfache Untersuchungen gezeigt haben, aus 1 Atom Co und 4 Atomen Ammoniaksalz.

Da das Kobaltoxyd sich mit dem Kali ohne Gegenwart von Säuren verbindet, da ferner diess Oxyd sich aus dem Oxydulhydrat vorzugsweise bei Gegenwart von Alkalien bildet, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass dasselbe auch in seinen Verbindungen mit Ammoniaksalzen nicht die Stelle der Basis, sondern die einer Säure vertritt. Ueberhaupt scheint das Oxyd sich niemals als Basis zu verbinden, denn unter allen Säuren wird es nur von der Essigsäure aufgelöst, und auch mit dieser bildet es offenbar kein Salz, denn beim Abdampfen der Auflösung scheidet sich Oxydhydrat ab und die Flüssigkeit wird theilweise reducirt. Die Farbenveränderung, welche alle Auflösungen von Kobaltoxydul durch die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft erfahren, könnte glauben lassen, dass sich hier Salze bilden, in denen das Kobaltoxyd als Basis auftritt; aber Hr. Beetz hat gefunden, dass sich durch einen Strom von Wasserstoff alles Sauerstoffgas aus diesen Lösungen wieder entfernen lässt, und glaubt deshalb schliessen zu müssen, dass sich kein Oxyd bilde, sondern dass das Sauerstoffgas nur absorbirt in diesen Lösungen enthalten ist.

Mit der Kohlensäure bildet das Kobaltoxydul drei verschiedene Verbindungen:

- 1) ein schon länger bekanntes rothes Salz, das man erhält, wenn Auflösungen von Kobaltoxydul in der Kälte durch kohlensaure Alkalien gefällt werden, oder wenn dieser Niederschlag in Kohlensäure gelöst und die Lösung gekocht wird, oder wenn die mit doppelt-kohlensaurem Alkali oder mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem

Ammoniak versetzte Lösung, nachdem der Niederschlag abfiltrirt worden, gekocht wird, enthält $5 \text{ Co} + 2 \text{ C} + 4 \text{ H}$;

2) ein noch helleres rothes Salz, das niederfällt, wenn eine Oxydullösung in der Kälte mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzt wird, enthält $4 \text{ Co} + 2 \text{ C} + 5 \text{ H}$;

3) ein in seinem reinen Zustande indigblaues Salz. Diess entsteht beim Fällen einer kochenden Kobaltoxydullösung durch kochendes kohlensaures Natron und enthält $4 \text{ Co} + \text{C} + 4 \text{ H}$. Wird dasselbe beim Zutritt der Luft ausgewaschen, so nimmt es eine grüne Farbe an, indem es sich höher oxydirt, hält dann aber auch Kali zurück.

Ausser diesen 3 Salzen erhält man häufig Mischungen, namentlich aus dem ersten und dritten, die eine violette Farbe zeigen.

XLVII.

Quecksilber-Transport.

Eine neue Methode, Quecksilber zu transportiren, ist jetzt bei der Einfuhr des Quecksilbers aus China gebräuchlich, von woher bekanntlich jetzt eine grosse Menge dieses Metalles nach England geht. Es wird in ausgehöhlte Bambusstäbe von einem Fuss Länge und drei Zoll Dicke eingefüllt, die unten und oben mit Harz verschlossen werden. Diese Art des Transportes ist bequem und bei weitem nicht so kostbar als die gewöhnlichen eisernen Flaschen. Statt dieser werden jedoch sehr oft doppelte Beutel von sämischem Leder angewandt, in denen 50 bis 60 Pfund enthalten sind. (*Athen. No. 860.*)