XI. *Chemische Untersuchung eines Kobalterzes von Tunaberg; von F. Varrentrapp.*

Das genannte Mineral hatte Hr. Prof. G. Rose die Güte mir zur Untersuchung mitzutheilen. Es findet sich in derben Parthien in dem Gemenge von Kalkspath, Chlorit und Kupferkies eingewachsen, worin der krystallisirte Kobaltglanz vorkommt, und alle Krystalle des letzteren enthalten gewöhnlich größere oder kleinere Mengen davon eingeschlossen. Es ist klüftig, aber nicht erkennbar spaltbar, im Bruch kleinformig, stahlgrau in's Zinnweiße, stark metallisch glänzend, von der Härte des Feldspaths, und von 7,131 spec. Gew. Farbe und Glanz zeichnen dieses Kobalterz deutlich von dem mitbrechenden Kobaltglanz aus, so daß es damit nicht zu verwechseln ist. Vor dem Löthrobre verhält es sich ganz wie Speiskobalt; es giebt nämlich, auf der Kohle geröstet, einen starken weißen Arsenikrauch, in einer offenen Glasröhre erhitzt, bildet es ein Sublimat von arseniger Säure, in einem kleinen Kolben liefert es beim Glühen einen Ring von metallischem Arsenik. Mit Borax und Phosphorsalz giebt das geröstete Mineral eine intensiv blaue Perle. Nach der kürzlich von Plattner ¹⁾ beschriebenen Methode zur Auflindung höchst geringer Mengen von Nickel in Kobalt konnte eine sehr geringe Spur von Nickel nachgewiesen werden.

Die Analyse, die ich in dem Laboratorium des Hrn. H. Rose anstellte, wurde auf zweierlei Weisen ausgeführt. Bei dem ersten Versuche wurde das feingepulverte Mineral mit starker Salpetersäure in einem geräumigen Kolben übergossen. Es entstand hierbei eine sehr heftige Einwirkung, die man, als sie abzunehmen be-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVI S. 309.

gann, noch durch Kochen so lange unterstützte, bis Alles aufgelöst war. Es ist hierbei sehr zweckmässig, nur rauchende Salpetersäure, nicht Königswasser als Lösungsmittel anzuwenden, weil durch Salpetersäure das Arsenik fast nur zu arseniger Säure oxydirt wird, und diese alsdann durch Schwefelwasserstoff weit leichter als die höhere Oxydationsstufe vollständig gefällt werden kann. Die noch kochende Lösung wurde sogleich in viel heisses Wasser gegossen, damit sich nicht etwa die arsenige Säure ihrer Schwerlöslichkeit halber ausscheiden könne, da sie, einmal herauskrystallisirt, selbst in Königswasser nur sehr allmählig gelöst wird. Hierauf wurde eine kleine Menge Schwefel, die sich nicht oxydirt hatte, abfiltrirt, alsdann wurde durch Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure niedergeschlagen, und der aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt berechnete Schwefel dem zuerst erwähnten zugezählt. Der überschüssig zugesetzte Baryt wurde durch Schwefelsäure entfernt, und nun Schwefelwasserstoff zur Fällung der arsenigen Säure in die saure Flüssigkeit geleitet. Nachdem alles überschüssige Schwefelwasserstoff durch längeres Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entfernt worden war, wurde das Schwefelarsenik auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, getrocknet und gewogen. Die abfiltrirte, nochmals mit Schwefelwasserstoff versetzte Flüssigkeit gab kein Arsenik mehr zu erkennen. Ein Theil des Schwefelarseniks wurde abgewogen, und zur Bestimmung des darin enthaltenen Schwefels mit Königswasser oxydirt. Ein Theil des Schwefels, der sich ausschied, wurde nach längerer Digestion abfiltrirt und bestimmt, in der Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure gefällt, und durch Abzug der daraus berechneten Menge Schwefel, nebst der zuerst erhaltenen von der abgewogenen Quantität Schwefelarsenik, der Arsenikgehalt in allem erhaltenen Schwefelarsenik berechnet.

Die von dem Schwefelarsenik abfiltrirte stark saure

Flüssigkeit wurde längere Zeit erhitzt, um alles darin enthaltene Eisen, das durch das Schwefelwasserstoff zu Oxydul reducirt war, in Oxyd zu verwandeln. Dann wurde sie mit kohlensaurem Natron gesättigt und durch bernsteinsaures Natron das Eisen gefällt, beim Luftzutritt geglüht, und aus dem erhaltenen Oxyd die in dem Minerale enthaltene Menge Eisen berechnet. Das Eisen war frei von Kobalt, was nur dadurch zu erreichen ist, daß man den Niederschlag schnell filtrirt und ausstüßt. Das Kobalt wurde nun durch kaustisches Kali gefällt, gut ausgesüßt und geglüht. Da aber bei dem Glühen nicht zu vermeiden ist, daß sich ein Theil zu Superoxyd oxydirt, so wurde ein Theil in einer Reductionsröhre abgewogen, unter fortwährendem Darüberleiten von Wasserstoffgas geglüht, und aus der erhaltenen Menge von metallischem Kobalt die ganze, in dem Mineral enthaltene Quantität berechnet.

Vergebens hatte ich mich zwei Mal bemüht, auf die von Scheerer ¹⁾ angegebene Methode, durch genaues Sättigen der eisen- und kobalthaltigen Flüssigkeit mit kaustischem Kali, bis sich basisches Eisenoxydsalz bildet, und durch Kochen die beiden Metalloxyde vollständig zu trennen. Nach dem Auswaschen fand sich stets wieder Eisenoxyd bei der Kobaltlösung. — Um nicht jedesmal das Arsenik vorher durch Schwefelwasserstoff entfernen zu müssen, was sehr langwierig ist, und um noch einmal den Eisen- und Kobaltgehalt mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, wo möglich noch die geringe Spur Nickel, die durch das Löthrohr angezeigt worden war, auf nassem Wege nachzuweisen, schmolz ich bei diesen Versuchen das Mineral mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron. Das hierdurch erzeugte arseniksaure, schwefelsaure und überschüssig angewandte kohlensaure Alkali konnte durch Wasser leicht

1) Poggendorff's Annalen Bd. XXXXII S. 104.

von den Oxyden des Eisens und Kobalts getrennt werden; diesel löste ich alsdann in Chlorwasserstoffsäure und schied sie auf die oben angeführte Weise. Mehrere Versuche, die durch die Löthrohrprobe ange deutete Spur von Nickel auch auf nassem Wege sichtbar zu machen, mißlangen, obgleich ich sowohl auf die von Philipp's angegebene Methode, durch kaustisches Kali aus der viel ammoniakalische Salze enthaltenden Flüssigkeit, als auch auf die von Laugier vorgeschlagene, durch Oxalsäure das Nickeloxyd zu fällen, mich bemühte. Es ist jedoch bekannt, daß beide Methoden nicht genau sind, und da Hr. Plattner selbst die Güte hatte, den gefundenen Nickelgehalt durch eine Löthrohrprobe zu bestätigen, so muß wohl angenommen werden, daß die Scheidungsmethoden auf nassem Wege nicht hinreichend genau sind, um diese kleine Menge anzuzeigen.

Die Zusammensetzung des Minerals ist, nach meinen Analysen, auf Hundert berechnet:

Arsenik	= 69,459
Schwefel	= 0,900
Kobalt	= 23,440
Eisen	= 4,945
	<hr/>
	98,744.

Betrachtet man nun den Schwefel als von einer kleinen Menge eingemengten Glanzkobalts herrührend, und berechnet darnach, wie viel Arsenik und Kobalt damit verbunden seyn müßte, so findet man, daß, um mit 0,9 Schwefel Glanzkobalt zu bilden, 2,025 Arsenik und 1,525 Kobalt nöthig sind. Zieht man diese von den bei der Analyse erhaltenen Mengen ab, und rechnet das den Kobalt ersetzende Eisen zu jenem hinzu (da die Atomgewichte beider Metalle nicht sehr von einander unterschieden sind), so ergibt sich, daß 67,434 Arsenik mit 26,860 Kobalt in dem untersuchten Minerale verbunden sind.

Werden diese Verhältnisse auf Hundert berechnet, so erhält man:

$$67,434 : 26,860 = 71,50 : 28,48.$$

was so nah als möglich mit den Zahlen übereinstimmt, die aus der Formel des Speiskobalts berechnet werden, denn diese verhalten sich wie 71,81 : 28,19.

Es ergibt sich hieraus, daß das Mineral ein grauer Speiskobalt ist, oder ein Biarseniet des Kobalts, in welchem ein Theil des Kobalts durch Eisen ersetzt ist. Der Eisengehalt in dieser Varietät ist etwas größer als in dem von Stromeyer, etwas geringer aber als in dem von Hoffmann ¹⁾ untersuchten Speiskobalt.

XII. *Neues Verfahren, um Silberplatten auf eine sehr gleichförmige Weise mit einer beliebig starken Jodschrift zu überziehen;*
von Dr. Ascherson.

Bekanntlich hat Daguerre als die wesentlichste Unvollkommenheit des von ihm erfundenen Verfahrens, deren Abstellung er lebhaft wünscht, den Glanz der dazu verwendeten Metallplatten und die dadurch entstehenden Reflexe bezeichnet. Wenn gleich diese Reflexe das *Vergnügen*, welches die Betrachtung der Lichtbilder gewährt, einigermaßen stören und vermindern können, so giebt es eine viel wichtigere Unvollkommenheit, die den *Nutzen* seiner Erfindung für wissenschaftliche Zwecke im hohen Grade beeinträchtigt: die Schwierigkeit, man kann wohl sagen die Unmöglichkeit, auf die bisher bekannte Weise die Platten mit einer gleichmäßigen und beliebig starken Jodschrift zu überziehen. Daguerre läßt das Jod in Substanz bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur verdunsten, und setzt die Platten in einem verschlossenen Raume diesen Dämpfen aus. Bei der großen specifi-

1) Annalen, Bd. XXV S. 485.