

Ein Stück Messing, welches 0,935 Grm. wog, wurde in Salzsäure mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure gelöst, dann noch einmal stark erhitzt und mit Zink reducirt. Das Kupfer wog 0,648 Grm. = 69,412 pC.

Ein Stück Argentan wog 0,8 Grm. und gab 0,45 Grm. = 56,25 pC. Kupfer.

Diese Zahlen stimmen denn auch mit der anderweitig bekannten Zusammensetzung dieser Legirungen.

---

### Ueber das salpetrigsaure Kobaltoxydkali; von August Stromeyer.

---

Dieses Salz, das beim Vermischen von Kobaltsalzen mit salpetrigsaurem Kali sich als schön gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet, ist bekanntlich \*) von Fischer entdeckt worden. Er hat es als Probe auf Kobalt, und zur Trennung desselben von Nickel und anderen Metallen empfohlen. Die Reaction ist, wie auch Rose \*\*) gefunden hat, sehr empfindlich, und geeignet zur Auffindung geringer Mengen Kobalt im Nickel. Ich habe damit Kobalt in aus Serpentin ausgeschiedenem Nickeloxyd auffinden können.

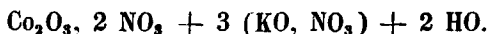
Versuche zur quantitativen Scheidung gaben mir zuerst indefs keine günstigen Resultate. Das Salz ist in reinem Wasser doch in dem Grade auflöslich, daß das Waschwasser mit der zuerst abgelaufenen Flüssigkeit sich trübt und wieder einen gelben Niederschlag absetzt. Dies führte mich darauf, Salzaufösungen zum Auswaschen zu versuchen. Kochsalz und Salmiak gelangen nicht, im Gegentheil lösten sie mehr

---

\*) Pogg. Annalen Bd. LXXIV, S. 115.

\*\*) Rose, analytische Chemie Bd. I, S. 653.

als reines Wasser. Dagegen war es in etwas concentrirten Lösungen von Kalisalzen ganz unlöslich, selbst beim Kochen. Ich versuchte schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Salpeter und essigsäures Kali mit gleich gutem Erfolg. Da nun auch Alkohol von 80 pC. es nicht löst, so könnte man mit einer Lösung von essigsäurem Kali auswaschen und diese dann mit Spiritus entfernen. Da das salpetrigsaure Kali außerdem nur noch Gold-, Silber- und Quecksilbersalze fällt, so würde es ein sehr anwendbares Trennungsmittel abgeben, besonders wenn keine weitere Bestimmung des Kobalts im Niederschlag erforderlich wäre. Fischer hat keine Analyse davon gemacht, dagegen hat ihn St. Evre \*) für  $N_2O_{10}CoKa$ , also für untersalpetersaures Kobaltoxydalkali,  $KO, NO_4 + CoO, NO_4$  erklärt. Die analytischen Data sind nicht angegeben. Indessen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, daß diese Ansicht nicht richtig sein kann. Aetzkali wirkt zwar, auffallend genug, schwierig und erst bei starker Concentration darauf, aber Aetznatron und Barytwasser zersetzen es ganz leicht bei gelindem Erwärmen, und zwar beim Ausschlufs der Luft unter Ausscheidung von braunem hydratischem Kobaltoxyd (Sesquioxid  $Co_2O_3$ ). Ich habe es nicht analysirt, aber die Auflöslichkeit in Essigsäure mit brauner und in Kleesäure mit grüner Farbe zeigen wohl hinlänglich diese Oxydationsstufe an. Enthielte das Salz Kobaltoxydul, so würden Alkalien dieses als rothes Hydrat abscheiden. Untersalpetersäure zerfällt mit Alkalien in salpetersaure und salpetrigsaure Salze, deren Auflösung Kobaltoxydulhydrat nicht höher oxydirt, wovon ich mich durch den Versuch überzeugt habe. Ich halte es daher für ein Kobaltoxydsalz, und zwar nach den unten folgenden Versuchen für :




---

\*) Diese Annalen Bd. LXXX, S. 274.

Vermischt man neutrale Lösungen von Kobaltoxydulsalzen und salpetrigsaurem Kali, so zeigt sich nicht sogleich ein Niederschlag. Er bildet sich erst allmählig, und zwar an der Oberfläche. Verbindet man das Glas mit einem unter einen Cylinder mit Luft oder Sauerstoff tauchenden Rohr, so bemerkt man eine ziemlich rasche Absorption des letzteren.

2 (CoO, SO<sub>3</sub>) und 5 (KO, NO<sub>3</sub>) geben unter Aufnahme von O und 2 HO — Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 NO<sub>3</sub> + 3 (KO, NO<sub>3</sub>) + 2 HO und 2 (KO, SO<sub>3</sub>).

Setzt man dagegen etwas verdünnte Salpetersäure oder besser Essigsäure zu, so entbindet sich, wie schon St. Evre beobachtet hat, Stickstoffoxyd und das Kobalt ist bald vollkommen ausgefällt. Hier hat also die frei gemachte salpetrige Säure den Sauerstoff zur Bildung des Salzes hergegeben, wonach auf 2 (CoO, SO<sub>3</sub>) 6 (KO, NO<sub>3</sub>) und 1 Atom Säure erforderlich sind und NO<sub>2</sub> entweicht.

Das gelbe Salz mit Wasser gekocht, löst sich, wiewohl nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten nichts absetzt und aus der Alkalien Kobaltoxydulhydrat fallen. Das Oxyd ist also zu Oxydul reducirt worden, wahrscheinlich unter Bildung von Salpetersäure.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Salz war aus neutralem Kobaltvitriol und etwas alkalischem salpetrigsaurem Kali bereitet nach einem weiterhin beschriebenen Verfahren, unter Zusatz von wenig Essigsäure dargestellt, mit einer Auflösung von *neutralem* essigsäurem Kali von 10 pC. und dann mit Alkohol von 80 pC. ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

1) 1,055 Grm. wurden in Salzsäure durch Erwärmen gelöst, zur Trockne abgeraucht, wieder aufgelöst und mit Barytwasser gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag von Kobaltoxydulhydrat ward, da er sich dabei etwas höher oxydirt hatte, mit schwefliger Säure und Schwefelsäure behandelt,

das Filtrat abgedampft und gelinde geglüht, wodurch 0,375 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1814 Kobaltoxydul = 17,19 pC. erhalten wurden.

Aus der gefällten Flüssigkeit ward der Baryt durch ätzendes und kohlen-saures Ammoniak entfernt, dann abgedampft und geglüht, wodurch 0,547 Chlorkalium erhalten wurden = 0,345 Kali = 32,76 pC.  $17,19 : 32,76 = 37,5$  (Atomgew. von CoO) : 71. Also 2 Atom Co auf 3 Atom KO, da  $47,2$  (Atomgew. des Kalis)  $\times 1\frac{1}{2} = 70,8$ .

2) 1,25 Grm. ebenso behandelt gaben 0,445 CoO,SO<sub>3</sub> = 0,215 CoO = 17,2 pC. und 0,635 Chlorkalium = 0,4012 KO = 32,08 pC.

3) 1,035 Grm. in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und durch Schwefelammonium gefällt. Das Schwefelkobalt geglüht, in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht gab 0,37 CoO, SO<sub>3</sub> = 0,179 CoO = 17,29 pC.

Die Bestimmung des Kalis verunglückte.

4) 1,06 Grm. auf etwa 200° C. erhitzt gaben viel rothe Dämpfe und liefsen 0,835 schwarze halbgeschmolzene Masse = 78,77 pC. und 21,23 Verlust. Dieser besteht aus Wasser und den an das Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebundenen 2 NO<sub>3</sub>, und es bleiben Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und KO, NO<sub>3</sub>. Diese liefsen sich durch Wasser nicht genau trennen. Nachdem das meiste Kalisalz ausgewaschen war, lief nämlich ein bedeutender Theil des Kobaltoxyds als eine braune Emulsion durchs Filter und schlug sich beim Vermischen mit der zuerst durchgelaufenen Salzlauge wieder in Flocken nieder. Ich dampfte sie mit Salpetersäure ein und schmolz. Jetzt liefs das Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich auswaschen. Da aber beim Schmelzen im Tiegel Verlust durch Spritzen stattgefunden hatte, wiederholte ich den Versuch in einem Glaskolben mit :

5) 1,125 Grm. Das ausgewaschene  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ward eingäschert und dann mit Wasserstoff reducirt, wodurch 0,154 metallisches Kobalt erhalten wurden, das mit Wasser befeuchtet nicht alkalisch reagirte.

$$0,154 \text{ Co} = 0,1957 \text{ CoO} = 17,39 \text{ pC.}$$

Das Filtrat mit Schwefelsäure abgedampft und mit kohlen-saurem Ammoniak geglüht, gab 0,675 schwefelsaures Kali  $= 0,3649 \text{ KO} = 32,43 \text{ pC.}$

6) Borax schmilzt mit dem Kobaltsalz leicht zu einem rein blauen Glase, wobei sich Wasser, salpetrige Säure und der überschüssige Sauerstoff des Kobaltoxyds verflüchtigen. Ich versuchte dadurch die gefundenen Mengen von KO und CoO zu controliren. Der Verlust war indess immer um einige Procen-te zu groß, wohl durch Spritzen der sehr schäumenden Masse, da am Tiegeldeckel Spuren von Borax zu bemerken waren. Dagegen liefs er sich zur Bestimmung des Sauerstoffs benutzen. Es wurden 1,04 Grm. Kobaltsalz mit 5 Grm. geschmolzenem und gepulvertem Borax gemengt in eine Glasröhre gebracht und damit eine mit durch Wasserstoff reducirtem Kupfer und eine andere mit Chlorcalcium verbunden. Das Rohr mit Kupfer ward zuerst ins Glühen gebracht und dann allmählig das Salz mit dem Borax. Der Versuch mißlang durch Schmelzung des letzteren Rohrs, doch liefs sich das Wasser bestimmen, das sich gleich zu Anfang verflüchtigt. Es betrug  $0,045 = 4,3 \text{ pC.}$

7) Der Versuch ward wiederholt mit 1,09 Grm. auf dieselbe Weise, nur ward dem Borax etwas reiner Quarzsand zugesetzt. Die Glasröhren waren in Kohlenpulver eingebettet. Für Austreibung der atmosphärischen Luft war zwar keine Vorkehrung getroffen, aber die Röhren waren fast ganz angefüllt. Es wurden 0,05 Wasser  $= 4,5 \text{ pC.}$  erhalten und das Kupfer hatte 0,31 Sauerstoff aufgenommen  $= 28,44 \text{ pC.}$

8) Da es schwer hielt, diesen Versuch glücklich auszuführen, wegen Schmelzung der Röhre, veränderte ich ihn auf folgende Art :

1,015 Kobaltsalz wurden mit 2 Grm. feinem Glaspulver und 8 Grm. Kupferpulver gemengt in eine Glasröhre gebracht, eine Lage Kupfer noch vorgelegt, die zuerst ins Glühen gebracht ward. Der Verlust des Glasrohrs betrug  $0,2 = 19,7$  pC. und das Chlorcalcium hatte  $0,04$  Wasser aufgenommen  $= 3,94$  pC., wonach also  $15,76$  für Stickstoff bleiben.

Es sind also gefunden :

	1)	2)	3)	5)	6)	7)	8)
Kobaltoxydul	17,19	17,20	17,29	17,39	—	—	—
Kali	32,76	32,08	—	32,43	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	4,3	4,5	3,94
Sauerstoff	—	—	—	—	—	28,44	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	15,76

Darnach berechnet sich folgende Zusammensetzung :

1 Atom $\text{Co}_2\text{O}_3$	83	19,18	=	17,33	$\text{CoO}$	und	1,85	0
3 „ $\text{KO}$	141,6	32,73						
5 „ $\text{NO}_3$	190	43,92	=	16,16	N	und	27,76	0
2 „ $\text{HO}$	18	4,17					29,61	0
							432,6	100,00

Dafs die gefundenen Mengen Stickstoff und Sauerstoff damit nicht genauer übereinstimmen, ist wohl der Schwierigkeit der Analyse zuzuschreiben. Um den Stickstoff als Gas zu bestimmen, was wohl genauere Resultate geben würde, fehlten mir die erforderlichen Apparate. Ich versuchte die salpetrige Säure indirect durch verschiedene Oxydationsmittel zu bestimmen, welche sie zu Salpetersäure oxydiren. Zuerst versuchte ich das von Peligot \*) bei der Untersuchung der untersalpetersauren und salpetrigsauren Bleisalze angewandte

\*) Diese Annalen Bd. XXXIX, S. 338.

Bleihyperoxyd. Das Kobaltsalz ward mit caustischem Natron zersetzt und das Filtrat kalt mit dem Oxyd und Essigsäure versetzt, allein die aufgelöste Menge = 162 pC. entsprach nur 10,8 aufgenommenem Sauerstoff, während 43,92 NO<sup>3</sup> davon 18,5 erfordern. Etwas besser fiel das Resultat aus mit doppelt-chromsaurem Kali, wovon eine mit Salpetersäure versetzte Auflösung gelinde mit dem Kobaltsalz erwärmt ward. Das erzeugte Chromoxyd ward dann nebst dem Kobaltoxydul durch Erhitzen mit Aetzkali ausgefällt und nun die noch übrige Chromsäure mit Bleizucker bestimmt. Daraus berechnete der aufgenommene Sauerstoff sich auf 13,7 pC. Bei dieser Methode trägt der Sauerstoff des Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das zu Oxydul reducirt wird, mit zur Oxydation der NO<sub>3</sub> bei, es waren also nur 18,5 — 1,85 = 16,65 nöthig, woran also noch 2,95 fehlen. Der Grund liegt wohl am Entweichen von NO<sub>3</sub>.

Gut gelang dagegen die Anwendung des Natriumgoldchlorids. In überschüssiger säurefreier Lösung angewandt reducirte das Kobaltsalz daraus beim gelinden Erwärmen Gold ohne Gasentwicklung.

0,662 Kobaltsalz gaben 0,915 Gold = 0,1103 Sauerstoff = 16,66 pC.

0,637 Kobaltsalz gaben 0,907 Gold = 0,1093 Sauerstoff = 17,15 pC.

Da auch hier der Sauerstoff des Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mitwirkt, hätten es ebenfalls 16,65 sein sollen. Damit stimmen die erhaltenen Zahlen wohl so genau, als von der Art Versuchen zu erwarten ist.

Dafs in diesem Salz Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 NO<sub>3</sub> enthalten ist, folgt noch aus folgendem Versuche.

1,055 Kobaltsalz wurden mit Barytwasser erhitzt. Das Filtrat mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, gab mit Schwefelsäure 0,53 schwefelsauren Baryt = 0,173 NO<sub>3</sub> = 16,4 pC. Es hätten 17,5 sein sollen =  $43,92 \times \frac{1}{3}$ ,

doch waren auch die kleinen Krystallkörnchen des Salzes nicht bis ins Innere zersetzt, da sie nachher beim Erhitzen noch rothe Dämpfe ausstießen, weshalb ich auch die auf diesem Wege beabsichtigte Analyse nicht weiter fortsetzte.

Im oben angeführten Versuch Nr. 4 erlitt das Kobaltsalz beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$  C. 21,23 Verlust. Nun sind 17,5  $\text{NO}_3$  und 4,1  $\text{HO} = 21,6$ , was also recht gut stimmt. Aus dem Rückstande zog Wasser ganz neutral reagirendes und schwefelsaure Talkerde nicht fällendes salpetrigsaures Kali aus. Stärker als eben nöthig darf man freilich dabei nicht erhitzen, sonst ist der Verlust größer und das rückständige Salz stark alkalisch.

Da sich nun aus diesen Versuchen ergab, daß das salpetrigsaure Kobaltoxydkali bei einiger Vorsicht von constantem Kobaltgehalt erhalten wird, stellte ich einige Trennungspuben an.

Das Kobalt ward als reines geglühtes  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3$  angewandt, die andern Substanzen in durch Abdampfen von Säure befreiter Lösung. Es ist gut, nicht mehr Wasser zu gebrauchen, daß auf 1  $\text{CoO}$  nur etwa 300 Wasser kommen. Bei großer Verdünnung bildet der Niederschlag sich zu langsam und setzt sich dann leicht zu fest an die Wände. Dann wird eine etwas concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali zugesetzt und etwas mehr Essigsäure, als nöthig ist, um den durch einen Gehalt von kohlensaurem Kali darin erzeugten Niederschlag von Carbonaten wieder zu lösen. Das Becherglas wird mit einer concaven Glasplatte bedeckt 12 oder 24 Stunden stehen gelassen, worauf filtrirt und ausgewaschen wird, wie ich schon oben angegeben habe. Aus dem Filtrat ließen die andern Stoffe sich durch die gewöhnlichen Methoden bestimmen.

1)  $0,387 \text{ CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,187 \text{ CoO}$  und  $0,252 \text{ Nickeloxyd}$  in Salzsäure gelöst und abgedampft. Es wurden erhalten 1,08



Kobaltsalz mit 17,33 pC.  $\text{CoO} = 0,187$ . Das Filtrat mit kohlensaurem Kali eingetrocknet und geglüht liefs 0,247 Nickeloxyd.

0,42  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,203$   $\text{CoO}$  und 1,05 schwefelsaures Nickeloxydkali  $= 0,179$  Nickeloxyd gaben 1,188 Kobaltsalz  $= 0,205$   $\text{CoO}$  und dann mit Aetzkali 0,175 Nickeloxyd.

2) 0,53  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,256$   $\text{CoO}$  und 0,6 geglühtes schwefelsaures Manganoxydul  $= 0,282$   $\text{MnO}$  gaben 1,455 Kobaltsalz  $= 0,252$   $\text{CoO}$  und dann mit kohlensaurem Natron 0,308 Manganoxydroxydul  $= 0,286$   $\text{MnO}$ .

3) 0,34  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,164$   $\text{CoO}$  und 0,27 Zinkoxyd in Essigsäure gelöst und abgedampft gaben 0,94 Kobaltsalz  $= 0,1629$   $\text{CoO}$  und dann mit kohlensaurem Natron 0,263 Zinkoxyd, das kaum merkbar grünlich war.

4) 0,337  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,163$   $\text{CoO}$  und 1,035 krystallisirter Eisenvitriol  $= 0,292$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , der mit etwas Schwefelsäure versetzt, mit Salpetersäure oxydirt, eingetrocknet und gelinde geglüht war. Erhalten 0,975 Kobaltsalz  $= 0,168$   $\text{CoO}$  und dann mit Ammoniak 0,3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

5) 0,242  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,117$   $\text{CoO}$  und 1,0 Kalialaun  $= 0,108$  Thonerde gaben 0,675 Kobaltsalz  $= 0,1169$   $\text{CoO}$  und nun mit kohlensaurem Ammoniak 0,108 Thonerde mit schwach bläulichem Stich.

6) 0,37  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,179$   $\text{CoO}$  und 0,505 geglühte schwefelsaure Talkerde  $= 0,17$  Talkerde gaben 1,02 Kobaltsalz  $= 0,176$   $\text{CoO}$  und dann mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak 0,483 phosphorsaure Talkerde  $= 0,175$  Talkerde.

7) 0,615  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3 = 0,297$   $\text{CoO}$  wurden mit Aetznatron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit 0,415 kohlensaurem Kalk in Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft. Es wurde dann daraus erhalten 1,753 Kobaltsalz  $= 0,303$   $\text{CoO}$  und dann mit kleesaurem Ammoniak 0,42 kohlensaurer Kalk.

8) Kobaltvitriol mit Chromalaun vermischt liefs sich daraus durch salpetrigsaures Kali vollständig fällen. In dem Filtrat hinderte aber das überschüssige  $\text{KO}$ ,  $\text{NO}_3$  die Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak, das erst einwirkte, nachdem durch Erhitzen mit Salzsäure die salpetrige Säure vertrieben war. Aufser diesem Falle habe ich keinen solchen hindernden Einflufs bemerkt.

9) Da Salmiak- und Kochsalzlösungen, wie ich zu Anfang angeführt habe, das Kobaltsalz stärker als reines Wasser lösen, ist es wohl gerathen, die Gegenwart von Natron und Ammoniaksalzen bei dieser Fällung zu vermeiden, obgleich sich doch von denselben das Kobalt auf diese Art trennen läfst, wie folgender Versuch zeigt :

0,555  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3$  = 0,268  $\text{CoO}$ , 1,2 Salmiak und 0,4 Kochsalz gaben 1,58 Kobaltsalz = 0,273  $\text{CoO}$ .

10) Die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle wird es wohl immer vorzuziehen sein dadurch vom Kobalt zu trennen; ich habe deshalb nur wenig Versuche damit angestellt. Vom Kupfer liefs es sich indefs gut trennen.

0,405  $\text{CoO}$ ,  $\text{SO}_3$  = 0,1959  $\text{CoO}$  und 0,335 Kupferoxyd in Salzsäure gelöst und abgedampft gaben 1,132 Kobaltsalz = 0,196  $\text{CoO}$  und dann mit Aetzkali 0,34  $\text{CuO}$ .

11) Arseniksaures Kobaltoxydul in Salpetersäure gelöst giebt einen reichlichen Niederschlag von Kobaltsalz, doch wegen Gegenwart der starken Säure nicht vollständig. Man könnte essigsaures Kali zusetzen, wodurch das arseniksaure Kobalt nicht gefällt wird, aber damit ist wenig gewonnen, da bei Gegenwart von Eisen arseniksaures Eisenoxyd dadurch gefällt wird, und zwar nicht rein, sondern mit viel arseniksaurem Kobalt, so dafs man es nicht vorher abfiltriren kann. Da sich Arseniksäure leicht durch eine hinreichende Menge Eisenoxyd abscheiden läfst, könnte das salpetrigsaure Kali zur technischen Bestimmung des Gehaltes der Kobalterze be-

quem sein. Um zugleich zu versuchen, wie weit die Metalle, mit denen das Kobalt in der Natur oder in Hüttenproducten zusammen vorkommt, dabei hinderlich sind, nahm ich 0,345 CoO,  $\text{SO}_3 = 0,166 \text{ CoO}$ , 0,3 arsenige Säure, 0,3 Eisenoxyd, 0,2 Nickeloxyd, 0,2 Kupfer, 0,2 Antimon, 0,2 Wismuth, 0,2 Zinn und 0,7 Blei, löste theils in Salpetersäure, theils in Königswasser, dampfte Alles zusammen zur Trockne ab, weichte wieder auf, setzte 0,5 schwefelsaures Kali und einige Grammen essigsäures zu, und dampfte nochmals ab. Darauf ausgelaugt wurden 0,945 Kobaltsalz erhalten  $= 0,1637 \text{ CoO} = 98,7 \text{ pC.}$  der angewandten Menge. Also eine ganz brauchbare Methode. Die zweite Abdampfung möchte zu entbehren sein, da dadurch nur basisch-essigsäures Kupferoxyd gefällt zu werden schien.

12) Bleiaufösungen mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure versetzt färben sich gelb, geben aber keinen Niederschlag. Setzt man Kobaltsalze dazu, so erfolgt ein gelbgrüner, und wenn er sich bei verdünnteren Lösungen etwas langsam bildet, braunschwarzer, stark krystallinischer Niederschlag, der beim Zerreiben ein gelbgrünes Pulver giebt.

In einer Glasröhre erhitzt giebt er Wasser und salpetrige Säure. Wasser zieht aus dem schwarzen Rückstand bleihaltiges salpetrigsaures Kali und läßt Kobaltoxyd und Bleioxyd.

Mit Natronlauge gekocht bleibt ein braunes flockiges Kobaltoxydhydrat, das sich in Kleesäure mit grüner Farbe löst. Das Natron hält Bleioxyd gelöst.

Mit viel Wasser gekocht löst er sich zu einer rothen Flüssigkeit. Säuren lösen ihn beim Erhitzen mit Entwicklung salpetriger Säure. Zur Bereitung vermischte ich Kobaltvitriol mit überschüssigem Bleizucker (3 Atome auf 1 Atom) und ein anderes Mal mit salpetersaurem Blei, filtrirte ab vom schwefelsauren Blei und versetzte mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure oder Salpetersäure. Das Auswaschen geschah nur mit Wasser. Getrocknet bei  $100^\circ \text{ C.}$

1) 1,235 mit salpetersaurem Blei bereitet wurden mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wo 0,519 schwefelsaures Bleioxyd  $= 0,3818 \text{ PbO} = 30,91 \text{ pC.}$  blieben. Darauf ward das Kobalt mit Baryt gefällt. Der Niederschlag mit Schwefelsäure und schwefliger Säure digerirt gab  $0,352 \text{ CoO, SO}_3 = 0,1703 \text{ CoO} = 13,789 \text{ pC.} = 15,25 \text{ Co}_2\text{O}_3$ . Das Filtrat mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, abgedampft und mit kohlensaurem Ammoniak geglüht gab  $0,305 \text{ KO, SO}_3 = 0,1648 \text{ KO} = 13,34 \text{ pC.}$

2) 1,05 mit Bleizucker bereitet, ebenso behandelt gaben :

$0,43 \text{ PbO, SO}_3 = 0,3163 \text{ PbO} = 30,12 \text{ pC.}$

$0,308 \text{ CoO, SO}_3 = 0,149 \text{ CoO} = 14,189 \text{ pC.} = 15,7 \text{ Co}_2\text{O}_3$ .

$0,261 \text{ KO, SO}_3 = 0,141 \text{ KO} = 13,42 \text{ pC.}$

3) 0,965 ebenso bereitet wurden mit Glaspulver und metallischem Kupfer geglüht, wodurch 0,035 Wasser erhalten wurden  $= 3,6 \text{ pC.}$

4) 0,488 von derselben Bereitung mit Goldchloridnatrium erwärmt gaben  $0,58 \text{ Gold} = 0,07 \text{ Sauerstoff} = 14,34 \text{ pC.}$

0,545 mit salpetersaurem Blei bereitet gaben auf gleiche Weise  $0,665 \text{ Gold} = 0,0802 \text{ Sauerstoff} = 14,7 \text{ pC.}$

Es waren also erhalten :

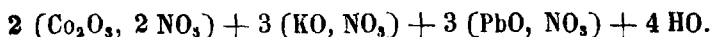
	1)	2)	3)
$\text{Co}_2\text{O}_3$	15,25	15,70	—
KO	13,34	13,42	—
PbO	30,92	30,12	—
HO	—	—	3,6.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

2 At. $\text{Co}_2\text{O}_3$	$= 166$	$= 150 \text{ CoO}$	$= 15,66 \text{ Co}_2\text{O}_3$	$= 14,15 \text{ CoO}$
3 „ KO	$= 141,6$		13,36	
3 „ PbO	$= 336$		31,71	
10 „ $\text{NO}_3$	$= 380$		35,86	
4 „ HO	$= 36$		3,41	
	<hr/>		<hr/>	
	1059,6		100,00.	

Die 10 Atome  $\text{NO}_3$  erfordern, da die 2 Atome  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 2 O dazu liefern, 18 Atome, um zu  $\text{NO}_3$  oxydirt zu werden = 144 oder 13,58 pC. Gefunden 14,34 und 14,7.

Die Formel wäre :



Es wird dadurch die Zusammensetzung des salpetrigsauren Kobaltoxydkalis  $(\text{Co}_2\text{O}_3, 2 \text{NO}_3) + 3 (\text{KO}, \text{NO}_3) + 2 \text{HO}$  wohl bestätigt, dessen Kaligehalt in dem neuen Salz zur Hälfte durch Bleioxyd vertreten ist. — Die angestellten Trennungsversuche erweisen nun wohl die Anwendbarkeit und hinlängliche Genauigkeit des Verfahrens, und augenscheinlich ist es sehr wenig umständlich. Es fehlte nur noch eine bequemere Darstellung des salpetrigsauren Kalis, und die ist es mir, wie ich glaube, geglückt, auszumitteln.

Man schmilzt in einer eisernen Pfanne 1 Theil Salpeter, setzt dazu 2 Theile Blei, oder genauer 101 (1 Atom) Salpeter und 208 (2 At.) Blei, und rührt beständig mit einem etwas langen eisernen Stabe um. Schon bei ganz dunkler Glühhitze oxydirt sich das Blei und vertheilt sich bald zu einem gelben Pulver. Aber die Körnchen enthalten noch einen Kern von Blei. Man muß dann die Hitze zum sichtbaren Glühen verstärken, wo gewöhnlich, nämlich wenn man nicht sehr sorgfältig umgerührt hat, eine Feuererscheinung eintritt, die indeß, wenigstens bei nicht größeren Mengen als  $\frac{1}{4}$  Pfund Salpeter, ganz gefahrlos ist. Das Blei ist dann vollkommen oxydirt. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge hält ein wenig Bleioxyd, das sich fast gänzlich durch Kohlensäure fällen läßt. Indeß bleibt noch eine geringe Menge gelöst, die durch ein wenig Schwefelammonium entfernt wird. Dann wird eingetrocknet, und, um etwa gebildetes unterschwefligsaures Kali zu zerstören, bis zum Schmelzen erhitzt, worauf man eine concentrirte Auflösung davon macht. 100 Grm. Salpeter und 208 Blei gaben 0,23

kohlensaures Bleioxyd und eine Spur Schwefelblei. Aus der circa 200 Cubikcentimeter betragenden Auflösung krystallisirte *kein* Salpeter heraus.

Salpetrigsaures Natron läßt sich eben so darstellen. Ich vermischte Kobaltauflösung damit und mit essigsaurem Kali, aber es entstand kein salpetrigsaures Kobaltoxydkali, das also als Kalireaction nicht zu benutzen ist.

---

### Nachweisung des Harnstoffs im diabetischen Harn; von *E. E. Schmid* in Jena.

---

Zuckerhaltigen Harn erhält das Laboratorium des hiesigen physiologischen Instituts theils aus der Privatpraxis befreundeter Aerzte, theils aus den Landesheilanstalten fast jährlich von mehreren Individuen. Obgleich die damit angestellten Untersuchungen nur in einer Beziehung zum Abschlufs gekommen sind, so nehme ich doch keinen Anstand sie mitzutheilen, in der Absicht Andere, denen ein reichlicheres Material zu Gebote steht, die Ausfüllung der Lücken zu empfehlen.

Die äufseren Kennzeichen des Zuckerharns sind nicht minder sicher, als die des Eiweifsharns. Wie dem letzten die Opalescenz, so ist dem ersten diejenige Art der Durchsichtigkeit eigenthümlich, welche man beim Biere mit „Glanz“ zu bezeichnen pflegt. Man wird diese Vergleichung treffend finden, trotz der viel leichteren Farbe des Harns.

Die Nachweisung des Zuckers ist nach Trommer's Methode so untrüglich, dafs ich kaum eine Bemerkung dazu zu machen habe. Minder Geübten, die das practische Interesse zur Anwendung dieser Methode führt, ist zu empfehlen, nach dem Zusatze des Kupfervitriols und Kalis zu filtriren und erst die filtrirte, mehr oder weniger lasur-