

No. 1060. L. Moud, „Farnworth“. „Benutzung von Sodarrückständen.“ Datirt 7. April 1869.

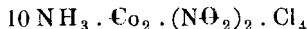
Dies Patent bezieht sich auf die Benutzung des Rückstandes, welcher bleibt, nachdem Sodarrückstände zur Gewinnung von Schwefel oxydirt und ausgelaugt sind. Der Patentinhaber schlägt vor, mit diesem Rückstand einen Theil des kohlen. Kalks in der Rohsodamischung zu ersetzen.

15. W. Gibbs aus Cambridge (Amerika) am 27. December 1869.

Ich habe neuerdings das Studium der Ammoniakcobalt-Basen aufgenommen und hoffe, dass die bereits gewonnenen Resultate genug Interesse haben werden, um meinen Vorsatz, sie zum Gegenstande eines Briefes zu machen, zu rechtfertigen.

In der gemeinsamen Abhandlung von Geuth und mir, haben wir dargethan, dass Xanthokobalt nicht das einzige Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ammoniakalische Kobaltlösung, oder auf eine ammoniakalische Lösung von Rosekobalt und Purpureokobalt ist, sondern dass höchst wahrscheinlich gleichzeitig eine andere Base gebildet wird. In einer der Amerikanischen Societät der Wissenschaften vorgelesenen Abhandlung, die in den Verhandlungen dieser Gesellschaft für das Jahr 1858 veröffentlicht ist, habe ich einen kurzen Bericht über die Constitution und Eigenschaften der Schwefelverbindung dieser Base gegeben, welcher ich der Kürze wegen den Namen Flavokobalt gebe. In Hinsicht auf die Zusammensetzung von Xanthokobalt nahm ich — nur vorläufig — an, dass Flavokobalt die Gruppe NO und nicht die Gruppe NO₂ enthielte, und liess die Entscheidung der Frage, bis weitere Untersuchungen hierüber gemacht wären, offen.

Mit Befriedigung theile ich jetzt mit, dass das Chlorid des Xanthokobalts folgende Formel hat:



und mithin betrachtet werden kann wie das Chlorid von Purpureokobalt, indem 2 Atome Chlor durch 2 Atome NO₂ ersetzt sind. Ob nun Xanthokobalt als ein Radical betrachtet werden muss oder nicht, wird natürlich von der Definition des Begriffs Radical abhängen.

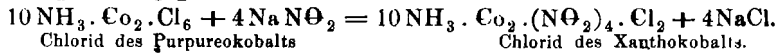
Jedenfalls ist es sicher, dass der Atomcomplex, $10 \text{NH}_3 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$ von einer Verbindung in die andere umgeformt werden kann und es wird daher angemessen sein, ihm einen besonderen Namen zu geben — sei es auch nur der Abkürzung wegen.

Wird eine heisse Lösung von Purpureokobalt-Chlorid in eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium, NaNO₂, der einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt sind, eingetragen, so bildet sich eine tief orange-farbene Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle ausscheiden

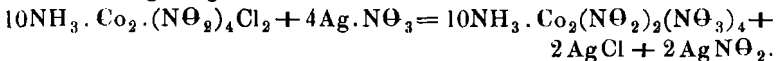
welche aus dem Chlorid von Flavokobalt bestehen und folgende Formel haben:



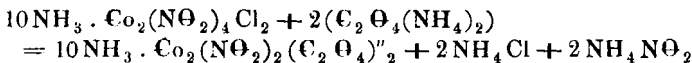
Die in diesem Falle stattfindende Reaction kann durch die Gleichung wiedergegeben werden:



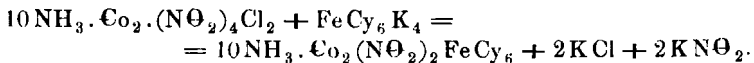
Das Flavokobalt-Chlorid gleicht sehr dem Xanthkobalt-Chlorid. Es giebt eine Reihe schön krystallisirter Doppelsalze mit den Chloriden von Gold, Platin, Zinn, Quecksilber und anderen Metallen. Wird das Chlorid mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Silber behandelt, so bildet sich das Nitrat von Xanthkobalt. Die Reaction wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Mit oxalsaurem Ammonium giebt es das oxalsaure Salz des Xanthkobalt:

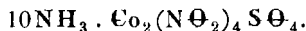


Mit Kaliumeisencyanid giebt es die Eisencyanidverbindung von Xanthkobalt:

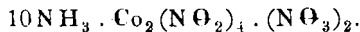


Diese letzte Reaction ist namentlich interessant, weil von Genth und mir erwähnt ist, dass das Xanthkobalt-Chlorid nicht das Ferrocyanid von Xanthkobalt giebt, wenn es mit Kaliumeisencyanid behandelt wird.

Das Sulfat von Flavokobalt hat die Formel:

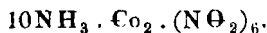


Das Nitrat ist wasserfrei und hat die Formel:

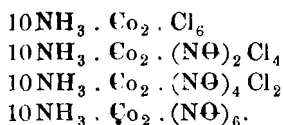


Das Chlorid, das Sulfat und Nitrat sind krystallinisch, haben eine tiefe orange Farbe und sind leicht löslich in heissem Wasser, sie geben flockichte Niederschläge mit den Cyan-Alkalien und salpetersaurem Platin, Kobalt, Nickel und Cadmium; das salpetersaure Xanthkobalt giebt mit keinem dieser Reagentien Niederschläge.

Wenn Purpurekobalt-Chlorid mit salpetersaurem Silber behandelt wird, erhält man eine braun orangefarbene Lösung, aus welcher sich nach dem Verdunsten ein Salz in oktaëdrischen Krystallen abscheidet von der Formel:

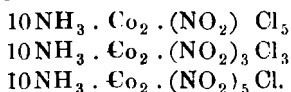


Die Existenz dieses Salzes setzt die Beziehungen des Xanthkobalts und Flavokobalts zum Purpurekobalt in das klarste Licht; denn wir haben die Reihen:



Ich bemerke hier ausdrücklich, dass ich dies nur als erfahrungsgemäss gefundene Formeln betrachte und völlig die alte Ansicht verlasse, nach welcher diese Körper wie „gepaarte Verbindungen“ betrachtet werden müssen.

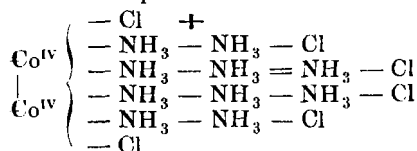
Da in den obigen Verbindungen Co_2 6 Verwandtschaftseinheiten hat, so müssen wir erwarten, dass wir im weiteren Verlauf unserer Arbeit mit Verbindungen bekannt werden von der Formel:



Diese Formeln sind gewiss theoretisch möglich, aber ich habe bis jetzt noch keinen Beweis für ihre Existenz erhalten, in der That neige ich mich, ohne die Gefahr zu verkennen, Schlüsse von negativer Beweiskraft zu ziehen, doch zu der Ansicht hin, dass in den Purpureokobalt-Verbindungen die sechs Verwandtschaftseinheiten auf je zwei vertheilt sind, während sie in den Roseokobalt-Verbindungen auf je drei vertheilt sind.

Wenn man von der Thatsache ausgeht, dass in den Salzen des Luteokobalts zwei Atome Ammoniak mehr enthalten sind als in denen des Roseokobalts und Purpureokobalts, könnten in den beiden letztgenannten Basen zwei oder vier Verwandtschaftseinheiten ungesättigt sein. Ich habe, nun übereinstimmend damit, gefunden, dass einige, wenn nicht alle, Salze dieser beiden Basen Brom und Jod durch directe Addition aufzunehmen und damit krystallinische Verbindungen bilden, die äusserst unbeständig sind und nicht leicht ohne Zersetzung getrocknet werden können.

So verbindet sich das Nitrat von Purpureokobalt in Lösung (das sogenannte wasserfreie salpetersaure Roseokobalt) direct mit Brom zu schönen orangefarbenen Krystallen. Ihre Fähigkeit, solche Verbindungen zu bilden, erscheint sehr klar, wenn wir Blomstrand's Ansicht über die Constitution der Ammoniak-Kobalt-Basen folgen, nach welcher das Chlorid von Purpureokobalt die rationelle Formel hat:



und wenn wir ferner annehmen, dass Chlor ebenso gut dreiatomig als einatomig oder wenigstens, dass die Einheit nicht die Grenze

seiner Atomigkeit ist. Nach derselben Auffassung sollten dann die Salze von Luteokobalt ebenfalls im Stande sein, sich noch weiter mit den Halogenen zu verbinden und ich habe gefunden, dass dies in der That der Fall ist.

In einem weiteren Briefe hoffe ich fernere Resultate mitzuthellen, da die Verbindungen des sechsatomigen Kobalts sicherlich sehr zahlreich sind.

Herr F. W. Clarke hat mir eine Methode der Trennung des Zinns von Antimon, Arsen und Molybdän mitgetheilt, die wohl Beachtung zu verdienen scheint. Dieselbe stützt sich auf die Thatsache, dass Schwefelzinn SnS_2 durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird bei Gegenwart von viel freier Oxalsäure, während andererseits Schwefelarsen und -Antimon unter denselben Bedingungen vollständig gefällt werden. Schwefelantimon löst sich beim längeren Kochen mit Oxalsäure in geringer Menge, wird aber durch etwas Schwefelwasserstoff leicht wieder gefällt. Um nun Zinn von Arsen und Antimon zu trennen, fügt Herr Clarke zu der Lösung Oxalsäure im Verhältniss von ungefähr 20 Grm. auf 1 Grm. Zinn, indem er dabei concentrirte Lösungen vermeidet. Die Flüssigkeit wird dann gekocht, mit SH_2 gesättigt und eine halbe Stunde an einem warmen Ort stehen gelassen; worauf dann noch einige Blasen Gas durchgetrieben werden und die Flüssigkeit filtrirt wird. Das Filtrat ist völlig frei von Antimon und Arsen, während es Sb_2S_3 und As_2S_3 auf dem Filter beinah absolut frei von Zinn enthält.

Schwefelantimon reisst immer eine Spur von Zinn mit, während Schwefelarsen unter denselben Umständen völlig frei davon ist. Das Filtrat muss dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit genügend Schwefelammonium versetzt, um den geringen Niederschlag zu lösen, der entsteht, und dann Essigsäure in grossem Ueberschuss zugefügt werden. Der Niederschlag wird ungefähr vier Stunden an einem warmen Ort stehen gelassen, abfiltrirt, mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak gewaschen, endlich bei freiem Luftzutritt geglüht und als Zinnsäure (SnO_2) gewogen.

Bei zwei Versuchen, bei denen bekannte Mengen von Zinn mit Antimon und Arsen gemischt waren, erhielt Herr Clarke 99,93 Proc. und 99,57 Proc. des Zinns wieder.

Wenn ein Ueberschuss von Schwefelalkali zu einer Lösung eines molybdänsauren Salzes gesetzt, dann ein Ueberschuss von verdünnter Salzsäure hinzugefügt und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen wird, fällt jede Spur von Molybdän als Schwefelverbindung nieder, die sich leicht mit einer Mischung von Chlorammonium und verdünnter Salzsäure auswaschen lässt. Um Zinn von Molybdän zu trennen, werden die beiden Metalle zusammen als Sulfide gefällt und dann eine Stunde

lang mit Oxalsäure in dem oben angegebenen Verhältniss gekocht, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure.

Jede Spur von Zinn löst sich und das Filtrat von Schwefelmolybdän ist vollständig frei von Molybdän. Herr Clarke ist nicht so glücklich gewesen, Wolfram durch diese Methode von Zinn zu trennen.

Nächste Sitzung: Montag, den 24. Januar.

Diejenigen Herren Mitglieder, deren Adressen in dem beifolgenden Verzeichnisse nicht richtig angegeben sind, werden höflichst ersucht, dieselben berichtigen zu wollen.