

The Center for Research Libraries scans to provide digital delivery of its holdings. In some cases problems with the quality of the original document or microfilm reproduction may result in a lower quality scan, but it will be legible. In some cases pages may be damaged or missing. Files include OCR (machine searchable text) when the quality of the scan and the language or format of the text allows.

If preferred, you may request a loan by contacting Center for Research Libraries through your Interlibrary Loan Office.

Rights and usage

Materials digitized by the Center for Research Libraries are intended for the personal educational and research use of students, scholars, and other researchers of the CRL member community. Copyrighted images and texts are not to be reproduced, displayed, distributed, broadcast, or downloaded for other purposes without the expressed, written permission of the copyright owner.

Center for Research Libraries
Scan Date: December 28, 2012
Identifier: d-r-000223

AC
831

P-00186517

WITHDRAW FOR EXCHANGE
LIBRARY OF CONGRESS

Untersuchungen

über

ammoniakalische

Kobalt-Verbindungen.

Als Habilitations-Schrift

der hohen philosophischen Fakultät der Universität Heidelberg

vorgelegt von

Dr. Friedrich Rose.

Heidelberg 1871.

CENTER FOR RESEARCH LIBRARIES

UNTERSUCHUNGEN

über

ammoniakalische

KOBALT-VERBINDUNGEN.



Als Habilitations-Schrift

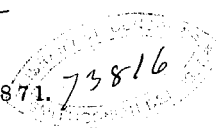
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Heidelberg

vorgelegt von

Dr. Friedrich Rose.



Heidelberg 1871.





Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen.

I. Geschichte ihrer Auffindung und Bearbeitung.

Die Kenntniss von dem Verhalten der Kobaltsalze zu Ammoniak beschränkte sich für längere Zeit auf wenige Thatsachen. *Bergmann* erwähnte erst 1780, Kobalt unterscheide sich von Nickel dadurch, dass es von flüchtigem Alkali mit rother Farbe gelöst werde. *Brugnatelli*¹⁾ glaubte zwar 1798 aus ammoniakalischer Kobatlösung eine Kobaltsäure erhalten zu haben und *Fiedler*²⁾ bestätigte 1800 alle Versuche, durch welche ersterer zu dieser Annahme geführt war. *Darracq*³⁾ zeigte jedoch 1802, dass alle für die Kobaltsäure angegebenen Reactionen der mit Kobalt verunreinigten Arsensäure angehören und *Trommsdorff*⁴⁾ gelangte 1803 zu derselben Ueberzeugung, besonders in Bezug auf saures arsensaures Ammoniak.

1799 fand *Tassaert*⁵⁾, dass eine Lösung von Kobalt in Ammoniaküberschuss eine mahagonibraune Farbe annimmt, welche beim Kochen in die von rothem Wein übergeht. Während aber die frisch bereitete Lösung beim Verdünnen mit Wasser einen grünen Niederschlag ausscheidet, bleibt nach längerem Stehen an der Luft jede beliebige Verdünnung ohne solchen Erfolg. Dass diese grünen und ebenso die braunen Fällungen von Kobaltoxyden, welche Alkalien bei Luftzutritt hervorrufen, ihre Färbung der Aufnahme von Sauerstoff verdanken, wies *Thénard*⁶⁾ 1803 durch die Chlorentwicklung nach, welche bei der Lösung derselben in Salzsäure eintritt. *Proust*⁷⁾ bestätigte 1806 dieses Resultat und

¹⁾ Aus *Annali di Chimica* XVII, 89, Pavia 1798, in *Ann. chim.* [1] XXXIII, 116—124.

²⁾ *Journ. Pharm.* VIII, Stück 2, 43—48.

³⁾ *Ann. chim.* [1] XLI, 66—76.

⁴⁾ *Journ. Pharm.* X, Stück 2, 49—60.

⁵⁾ *Ann. chim.* [1] XXVIII, 95, 106.

⁶⁾ *Ann. chim.* [1] XLII, 211—219.

⁷⁾ *Ann. chim.* [1] LX, 264—267.

fand ferner, dass sich beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösungen schwarzes Oxyd abscheidet.

Trotzdem entging es *Laugier*¹⁾ 1818 bei der Auffindung seiner Trennungsmethode der oxalsäuren Salze des Nickels und Kobalts mit Ammoniak, dass hierbei der Sauerstoff eine Rolle spielt. *L. Gmelin*²⁾ erkannte 1822, dass letzteres der Fall sei und betrachtete desshalb die erhaltenen Krystalle als eine Verbindung der Klee- und der Kobaltsäure mit Ammoniak. *Pfaff*³⁾ vermuthete nun, dass überhaupt eine höhere Oxydation der Kobaltsalze erforderlich sei, wenn dieselben von Ammoniak gänzlich gelöst werden sollen, und zeigte, dass nach der Vermischung beider eine Verminderung des über der Flüssigkeit befindlichen Luftvolumens stattfindet. *L. Gmelin*⁴⁾ mass darauf die Sauerstoffmenge, welche Kobaltoxydul bei der Lösung aufnimmt und fand auf 1 Aeq. desselben eine Absorption von beinahe 1 Aeq. Bei Anwendung von salpetersaurem Kobalt erhielt er durch Abkühlen Krystalle, aus welchen Wasser unter Stickstoffentwicklung Kobaltoxyd ausscheidet und welche er als salpeter- und kobaltsaures Ammoniak bezeichnete.

*E. Dingler*⁵⁾ glaubte 1830 die Existenz der Kobaltsäure CoO^2 dadurch bestätigen zu können, dass er aus oxydirten ammoniakalischen Lösungen ein Schwefelkobalt von der Formel CoS^2 darstellte. Nach langer Einwirkung von Luft erhielt jedoch *Hess*⁶⁾ 1832 die von *Gmelin* angegebene Gasentwicklung, selbst beim Kochen mit ätzendem Kali nicht, *Winkelblech*⁷⁾ 1835 eben so wenig. Letzterer zeigte ferner, dass sich reines Kobaltoxydulhydrat nicht in Ammoniak löst, dass auch reines Oxydhydrat darin unlöslich ist und dass die Fällung durch Kali in oxydirten Lösungen ausschliesslich aus Oxyd $\text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$ besteht. Er bestritt aus diesen Gründen die Existenz der Kobaltsäure und glaubte, dass in den Salzen Kobaltoxyd als Base anzunehmen sei; zumal beim Glühen Ammoniak, neutrale Ammoniaksalze und Kobaltoxydulsalze erhalten wurden. Doch *Beetz*⁸⁾ hielt 1844 die Function des Kobaltoxydes als Säure aufrecht. Er benutzte als Beweis dafür sowohl dessen Bildung bei Gegenwart starker Basen, als auch seine Löslichkeit in Kali und schloss aus der

¹⁾ Ann. chim. [2] IX, 272—281.

²⁾ Handb. theoret. Chemie, 2. Aufl., II, 928.

³⁾ Aus Analytische Chemie II, 422 in Schweigger's Journ. Chem. Phys. XXXV, 486.

⁴⁾ Schweigger's Journ. Chem. Phys. XXXVI, 236.

⁵⁾ Aus Kastner's Archiv XVIII, 249 in Berzelius, Jahresbericht X, 139.

⁶⁾ Pogg. Ann. XXVI, 547.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. XIII, 152, 259—265.

⁸⁾ Pogg. Ann. LXI, 489—498.

Analyse verschiedener oxydirter Lösungen, dass sie Verbindungen von (4 Aeq.) Ammoniaksalzen mit (1 Aeq.) Kobaltoxydhydrat enthalten.

Inzwischen hatte aber *H. Rose*¹⁾ 1830 Verbindungen von wasserfreiem schwefelsaurem Kobaltoxydul und von Chlorür mit Ammoniak, $\text{CoOSO}^3 + 3\text{NH}^3$ und $\text{CoCl} + 2\text{NH}^3$ dargestellt. Diesen entsprechend sah *Berzelius*²⁾ in den Lösungen von *Beetz* Doppelsalze von Kobaltsesquioxid und Ammoniumoxyd, vereinigt mit Ammoniak z. B. $\text{NH}^4\text{OSO}^3 + \text{Co}^2\text{O}^3\text{SO}^3 + 3\text{NH}^3$. Aehnliche Formeln gab auch *Rammelsberg* seinen Verbindungen von Kobaltbromid und bromsaurem Kobaltoxyd³⁾ mit Ammoniak, während er ein unterschwefelsaures Salz⁴⁾ einfach $\text{Co}^2\text{O}^3\text{S}^2\text{O}^5 + 5\text{NH}^3$ schrieb. *L. Gmelin*⁵⁾ änderte jedoch letztere Formel in 3NH^3 , $\text{Co}^2\text{O}^3 + 2\text{NH}^3\text{S}^2\text{O}^5$ um und gab gleichzeitig an, dass eine saure salpetersaure Kobaltlösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf 1 Aeq. Oxydul 3,9 Gew. Th. Sauerstoff aufnimmt. Obwohl dies für die Bildung von Kobaltoxyd spricht, behielt er die Kobaltsäure CoO^2 bei, da er annahm, ein Theil des Kobalts bleibe als Oxydul in Lösung. Er fand nämlich, dass sowohl durch Erhitzen wie durch Zusatz von Kalilauge Stickstoff entwickelt werde, während kalte Schwefel- oder Salpetersäure Sauerstoff frei machte. Derselbe brachte 1848 ferner⁶⁾ Analysen der früher oxal- und kobaltsaures Ammoniak genannten Verbindung, welche jetzt die Formel $12\text{NH}^3 + \text{C}^{12}\text{Co}^4\text{O}^{24} + 6\text{aq.}$ und den Namen oxalsaures Kobaltoxyd mit Ammoniak erhielt.

Erst mit dem Jahr 1851 begann die Veröffentlichung einer Reihe von Abhandlungen, welche eine beträchtliche Erweiterung der Kenntnisse von ammoniakalischen Kobaltverbindungen in Aussicht stellten. *Genth*⁷⁾ zeigte an, dass er schon 1847 in Marburg gut charakterisirte Salze zweier Kobaltbasen erhalten habe, welche Aehnlichkeit mit den Platinbasen von Magnus, Gros und Reiset besitzen. Durch Kochen salmiakhaltiger Lösungen von Kobaltchlorür oder Sulfat in überschüssigem Ammoniak, welche mehrere Wochen an der Luft gestanden hatten, mit Salzsäure, gewann er ein schweres carminrothes Pulver, während ein orange-farbenes Salz in der Mutterlauge blieb. Der rothen, nur in angesäuerten Lösung beständigen Verbindung gab er die Formel

1) Pogg. Ann. XX, 147.

2) Jahresbericht XXV, 169.

3) Pogg. Ann. LV, 74, 246.

4) Pogg. Ann. LVIII, 297.

5) Handbuch der Chemie, 4. Aufl., III, 318, 322.

6) Handbuch der Chemie, 4. Aufl., IV, 860.

7) Aus Nordamerikanischer Monatsbericht für Natur- und Heilkunde II, 8 in Ann. Chem. Pharm. LXXX, 275.

$\text{Co}^2\text{O}^3\cdot 3\text{NH}^4\text{Cl}$ und führte an, dass Silbersalze ihre Säure gegen das Chlor derselben austauschten, andere Chloride aber Doppelsalze mit ihr bildeten (z. B. $\text{Co}^2\text{O}^3\cdot 3\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{PtCl}^2$). Silberoxyd entzog der Substanz den Chlorgehalt und in der Lösung fand sich ein stark alkalisch reagirender Körper, welcher bald in Kobaltoxydhydrat und Ammoniak zerfiel. Das orangefarbene Salz krystallisirte rhombisch oder klinorhombisch, war in Salzsäure schwer löslich und gab mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, verhielt sich überhaupt gegen Reagentien dem rothen Salze höchst ähnlich.

Fremy sagte in einer vorläufigen Notiz¹⁾, dass die Oxyde, welche sich durch Sauerstoffaufnahme aus ammoniakalischen Lösungen von Kobaltoxydulsalzen bilden, sich mit Ammoniak zu neuen Basen vereinigen. Das Kobaltnitrat gab ihm nach einander Krystalle von drei Salzen mit verschiedenem Sauerstoffgehalt, von welchen die zuerst abgesetzten durch kaltes Wasser unter Sauerstoffentwicklung zerlegt wurden. In einer zweiten Note²⁾ zeigte er die Existenz von Salzen an, deren Base Kobalt, mit Sauerstoff und Chlor verbunden, sei und erwähnte noch besonders ein rothes Salz, welches mit Salzsäure erhalten werde und dessen Eigenschaften den von *Genth* angegebenen gleichkämen.

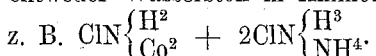
Durch diese Veröffentlichungen wurde *Claudet*³⁾ veranlasst, Resultate zusammenzustellen, welche er bei zweijähriger Untersuchung erlangt hatte. Durch Lösen von Kobaltchlorür mit dem vierfachen Gewicht Salmiak in Wasser, Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Schütteln mit Luft erzeugte er in drei bis vier Tagen eine oxydirte Lösung, welche beim Kochen mit Salzsäure unter schwacher Sauerstoffentwicklung ein rothes Pulver ausschied. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem heissen Wasser wurden aus diesem glänzende rubinrothe Regulär-Oктаeder, dem Chromalaun ähnlich, erhalten. Lösungen in reinem Wasser wurden durch Kochen zersetzt, durch Salzsäure, Salmiak, Kochsalz oder Alkohol aber vollständig gefällt. Schwefelwasserstoff schied alles Kobalt als Zweifach-Schwefelmetall, CoS^2 , aus. Das lufttrockne Salz enthielt weder Wasser, noch Sauerstoff und die Analyse ergab $2\text{Co}, 3\text{Cl}, 5\text{N}, 16\text{H}$. (Die für Kobalt und Chlor gefundenen Daten stimmen vollständig mit den von *Genth* angegebenen überein.) Da beim Glühen der Substanz in einer mit Quecksilber gefüllten Röhre nur Spuren von durch Salzsäure nicht absorbirbarem Gas zurückblieben, wurde angenommen, die Zersetzungsproducte seien $2\text{CoCl} + \text{NH}^4\text{Cl} + 4\text{NH}^3$. Durch die

¹⁾ Compt. rend. XXXII, 509.

²⁾ Compt. rend. XXXII, 808.

³⁾ Phil. Mag. [4] II, 253—260.

von *Wurtz* und *Hofmann* entdeckten Ammoniumverbindungen angeregt, stellte *Claudet* dann Formeln auf, in welchen Kobalt entweder Wasserstoff in Ammoniak oder in Ammonium vertritt,



Ein mit Platinchlorid erhaltenes Doppelsalz ist identisch mit dem von *Genth*, ein Quecksilberchloridsalz wurde $\text{Cl}^3 \begin{Bmatrix} \text{NH}^2\text{Co}^2 \\ 2\text{NH}^3\text{NH}^4 \end{Bmatrix} + 6\text{HgCl}$ formulirt.

*Fremy*¹⁾ reclamirte 1852 die Priorität der Entdeckung gegen *Claudet* und gab an, dass er bereits die Salze einer ganzen Reihe von Säuren mit der Base erhalten habe, welche das von jenem beschriebene Chlorid bilde. In der bald²⁾ folgenden Hauptarbeit beschränkte er sich jedoch auf Nitrate, Sulfate und Chloride. Er zeigte zuerst, dass die Einwirkung des Ammoniaks eine sehr verschiedene, je nach der Concentration der Kobaltsalzlösungen sei. Bei Gegenwart grosser Wassermengen wurden grüne Niederschläge gebildet, welche basische Verbindungen sind und sich sowohl in Säuren, wie in überschüssigem Ammoniak lösen. Wurden die Salze aber unter Luftabschluss mit starker Ammoniakflüssigkeit behandelt, so entstanden Doppelverbindungen, welche rosenrothe Krystalle bildeten und von ihm Ammoniakkobaltsalze genannt wurden. Bei der Berührung mit Luft trat rasche Absorption von Sauerstoff ein und es entstanden neue Salze, in welchen die Säuren durch Basen gesättigt waren, welche aus Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kobalt bestanden, aber mehr Sauerstoff enthielten, als das Oxydul. Diese bezeichnete er durch von der Farbe derselben abgeleitete Namen, welche mit dem Wort Kobaltiak zusammengesetzt wurden.

Von den Ammoniakkobaltsalzen beschrieb er nur das Nitrat und das Chlorür, welche beide ausser dem Oxydulsalz 3 Aeq. Ammoniak und Wasser enthalten sollen. Dass letzteres beim Chlorür der Fall ist, wird durch seine Analyse unwahrscheinlich und wird später widerlegt werden. Von den oxydirten Salzen behandelte er zuerst das schon von *Gmelin* erhaltene salpetersaure, in welchem er eine Base $\text{Co}^2\text{O}^4\cdot 5\text{NH}^3$ annahm, die er Oxykobaltiak nannte. Die Analyse des Salzes ergab die Formel $\text{Co}^2\text{O}^4\cdot 2\text{NO}^5\cdot 5\text{NH}^3\cdot 2\text{HO}$, welche der eines ebenfalls dargestellten Sulfates völlig analog ist. Durch Versetzen dieser Salze mit Wasser entstanden nach wenigen Tagen gelbe Krystalle, die auch durch Einwirkung von Luft auf verdünnte ammoniakalische Kobaltlösungen gebildet wurden. Sie gehörten den Luteokobaltiaksalzen an, wurden durch Alkalien in der Kälte nicht, beim Kochen aber unter Abscheidung

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] XXXIV, 90.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] XXXV, 257—311.

von Oxydhydrat und mit Ammoniakentwicklung zersetzt. Sie enthielten 6 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Kobaltoxyd (Co^2O^3) und 3 Aeq. Säure.

Die braune Farbe, welche durch Luftwirkung auf ammoniakalische Kobaltlösungen hervorgerufen wird, beruht nach ihm auf der Bildung einer neuen Base, des Fuskobaltiaks. Die dargestellten Salze waren alle unkrystallisirbar, wurden durch Fällung mit Alkohol oder Ammoniaküberschuss in fester Form erhalten und gaben bei der Analyse erheblich differirende Daten. Den meisten schrieb er auf 1 Aeq. Kobaltoxyd 4 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Säure zu, jedoch führte er auch Verbindungen, wie $2\text{Co}^2\text{O}^3\text{NO}^55\text{NH}^3$, $\text{Co}^2\text{Cl}^2\text{O}^4\text{NH}^3$ und $\text{Co}^3\text{ClO}^3\text{NH}^3$ (alle mit 3 oder 4 Aeq. Wasser), auf. Durch Kochen derselben mit Ammoniaksalzen erhielt er rothe, sehr beständige Verbindungen, die Roseokobaltiaksalze. In diesen fand er 5 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. Kobaltoxyd und 3 Aeq. Säure, mit Ausnahme des sauren Sulfates, welches 5 Aeq. SO^3 enthielt, und sich dadurch auszeichnete, dass es beim Kochen mit Ammoniak in Luteokobaltiaksulfat und neutrales Roseosulfat überging. Das Chlorid wurde zufällig von *Deherain* erhalten und gab den Anlass zu *Fremy's* Untersuchungen. Während er aber beim Fuskobaltiak sagte, dass dessen Verbindungen durch Salzsäure in Chlor und Kobaltchlorür zerlegt werden, gab er beim Roseokobaltiakchlorid an, dass alle oxydirten Ammoniakkobaltsalze beim Kochen mit Salzsäure diese Verbindung liefern, und erkannte dann deren Identität mit dem Präparat von *Genth* und von *Claudet* an. Doch fand er einen kleinen Wassergehalt und schrieb desshalb die Formel $\text{Co}^2\text{Cl}^35\text{NH}^3\text{HO}$.

*Gregory*¹⁾ berichtete 1853 in einer brieflichen Mittheilung, dass das letzterwähnte Salz nach seiner Analyse $\text{Co}^2\text{Cl}^35\text{NH}^3$ sei und weder mehr Wasserstoff (*Claudet*), noch Wasser enthalte. In Bezug auf das gelbe Chlorid bestätigte er die Formel $\text{Co}^2\text{Cl}^36\text{NH}^3$. Ueber dieses hatte *Rogojski*²⁾ schon vor *Fremy* eine kurze Anzeige gemacht und dieselbe Zusammensetzung angegeben. Seine Arbeit erschien jedoch erst 1854³⁾. Durch ein Missverständniss veranlasst, wiederholte er *Claudet's* Versuche. Er nahm dessen Aufzählung der Zersetzungsproducte für eine Formel und meinte, der Autor nehme Kobaltchlorür in dem Salz an, obwohl sich dies nicht mit den angegebenen Reactionen vertrage. Er liess die Einwirkung der Luft auf concentrirte Lösung von Kobaltchlorür in überschüssigem Ammoniak nur eine Nacht dauern und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 125.

²⁾ Compt. rend. XXXIV, 186.

³⁾ Ann. chim. phys. [3] XLI, 445—460.

fällte dann mit concentrirter Salzsäure. Der ziegelröthe Niederschlag zerfiel in Wasser in schmutzig braun-violettes Pulver und eine tiefrothe Lösung, welche beim Eindampfen *Claudet's* Verbindung ausschied und (wie schon *Genth* angegeben) einen orangerothen Körper in der Mutterlauge zurückliess, identisch mit *Fremy's* Luteokobaltiakchlorid. Er stellte die von *Genth* erwähnte Doppelverbindung dieses Salzes mit Platinchlorid dar, $3\text{PtCl}_2, \text{Co}^2\text{Cl}^3, 6\text{NH}^3 + 3\text{aq.}$, und bewies, dass dieselbe völlig verschieden vom Platinsalmiak ist. Durch Analysen von *Claudet's* Salz bestätigte er die von *Gregory* angegebene Zusammensetzung und wies nach, dass dieser entsprechend beim Erhitzen neben Ammoniak Stickstoff frei wird.

Als Schüler von *Gerhardt* stellte er Constitutionsformeln auf, welche den von diesem den Platinaminen¹⁾ gegebenen gleichen. Er führte als Substitutionsäquivalent des Kobalts das Zeichen $\text{co} = \frac{2}{3}\text{Co}$ ein und nannte nun das Luteokobaltchlorid $\text{ClH}, \text{N}^2\text{H}^5\text{co}$ chlorwasserstoffsäures Dikobaltinamin, während er das rothe Salz als Doppelverbindung von diesem mit Kobaltinamin $2(\text{ClH}, \text{N}^2\text{H}^5\text{co}) + (\text{ClH}, \text{NH}^2\text{co})$ betrachtete.

*Gerhardt*²⁾ selbst formulirte *Gmelin's* oxalsaures Salz $\text{C}^4[\text{NH}^2\text{co}(\text{NH}^4)]^2\text{O}^8 + 2\text{aq.}$, da er dasselbe von einem substituirten Salmiaktypus $\text{Cl}, \text{N} \begin{cases} \text{NH}^4 \\ \text{H}^2 \\ \text{co} \end{cases}$ ableitete.

Diese Formeln wurden noch in demselben Jahr von *Claus*³⁾ angegriffen. Er verwarf zunächst die Substitutionsäquivalente und wies dann darauf hin, dass die Sättigungscapacität der Verbindungen des Ammoniaks mit Metalloxyden abhängig ist von der Zahl Sauerstoffäquivalente der letzteren. Er nahm desshalb an, dass das Ammoniak hier eine passive Rolle spiele und dass die Zahl der in Verbindungen eintretenden Aequivalente desselben sich nur nach der Zahl der Wasseräquivalente richte, welche in den Hydraten der betreffenden Metalloxyde oder Metallsalze enthalten sind.

*Weltzien*⁴⁾ wies dagegen die Annahme passiver Moleküle als unstatthaft zurück. Von *Hofmann's* Theorie der Metallammoniumverbindungen⁵⁾ ausgehend, nahm er zur Erklärung der Sättigungscapacität an, dass sich mehrere Moleküle Ammoniak zu einem Molekül lagern könnten, welches den Typus des Ammo-

¹⁾ Compt. rend. d. trav. d. chim. 1850, p. 273.

²⁾ Lehrb. organ. Chemie. Deutsche Ausg. I, 296.

³⁾ Beitr. zur Chemie d. Platinmetalle. Dorpat 1854, p. 79—85.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVII, 19—33.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXIX, 37.

niums besitze. Als solche Moleküle stellte er das Ammoniumkobaltammonium $N \begin{matrix} H^2 \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}$ und das Biammoniumkobaltammonium $N \begin{matrix} H \\ 2NH^4 \\ Co \end{matrix}$ auf und erhielt nun die Formeln der verschiedenen Basen durch Verbindung von je zwei derselben mit 3 oder 4 Aeq. Sauerstoff.

*Claus*¹⁾ erwiederte hierauf, dass sich durch kein Beispiel die Rechtfertigung der Annahme eines Ammoniums, in welchem H durch NH^4 ersetzt werde, oder eines 3 bis 4 Aeq. Sauerstoff enthaltenden Ammoniumoxydes, nachweisen lasse. Wie *Kolbe* das Kakodyl als gepaartes Methyl $(C^2H^3)^2As$ betrachtete, so nahm er mit Ammoniak gepaarte Metalle als Radikale an, und zeigte, wie leicht sich die beobachteten Reactionen dieser Auffassung anpassen.

*Weltzien*²⁾ bemerkte dagegen, dass er in dem Aufsatz von *Claus* Nichts fände, was die Ansicht über die Passivität des Ammoniaks unterstütze oder der Ammoniumtheorie widerspräche.

1856 wiederholte *Gentle*³⁾ die Versuche *Fremy's*, so weit diese schwefelsaure Salze betreffen. Durch 14 Tage währende Einwirkung der Luft auf eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kobalt in Ammoniak erhielt er purpurrothe Säulen, in welchen er auf je 1 Aeq. Kobaltoxyd 2 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Schwefelsäure fand. Durch Erhitzen der Mutterlauge mit einer grösseren Menge Ammoniak schied sich eine theerähnliche Masse aus, deren Zusammensetzung von jener der ersten Verbindung nur um ein Minus von 1 Aeq. Schwefelsäure abwich. Bei längerem Stehen bildeten sich verschiedene harzähnliche Körper von noch geringerem Schwefelsäuregehalt. Durch freiwillige Verdunstung der Ammoniaklösungen erhielt er Krystalle von *Fremy's* schwefelsaurem Luteokobaltiak, durch Versetzen derselben mit Schwefelsäure das saure Rosekobaltiak. Es scheint ihm durchaus nicht zweifelhaft, dass alle diese Verbindungen ein dem Oxyde Co^2O^3 entsprechendes Kobaltsesquiamid Co^23NH^2 enthalten und er glaubt, dass dieses Amid durch Kali aus seinen Salzen ausgeschieden werde, aber nur bei Gegenwart von viel Ammoniak bestehen könne. Die Formeln der Salze construirte er durch directe Verbindung des Amides mit Säuren und neutralen Ammoniak- oder basischen Kobaltoxydsalzen, z. B. schrieb er die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVIII, 317—333.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. C, 108—110.

³⁾ Journ. prakt. Chem. LXIX, 129—142.

seines ersten Salzes $2(\text{Co}^23\text{NH}^22\text{SO}^3) + \text{Co}^2\text{O}^32\text{SO}^3 + 24\text{HO}$, die des Luteokobaltiaksulfates $\text{Co}^23\text{NH}^23\text{NH}^4\text{OSO}^3 + 4\text{HO}$.

Gemeinschaftlich mit *Gibbs* veröffentlichte *Genth*¹⁾ in diesem Jahre die Resultate seiner seit 1851 fortgeführten Untersuchungen, welche sich durch die Sorgfalt bei allen Beobachtungen und die musterhafte Genauigkeit der Analysen auszeichnen. Beide adoptirten die Nomenclatur *Fremy's*, kürzten aber die Namen, welche das Wort Kobaltiak enthalten, durch Weglassung der Endsilbe desselben. Sie zeigten zunächst, dass mit Roseokobalt die Base zweier Reihen von Salzen bezeichnet wurde, die sich allerdings gemeinschaftlich von $\text{Co}^2\text{O}^35\text{NH}^3$ ableiten, aber dadurch differiren, dass die einen 3, die anderen aber nur 2 Aeq. Säure enthalten. Sie liessen desshalb der dreisäurigen Base den Namen Roseokobalt, führten aber für die zweisäurige eine neue Benennung, Purpureokobalt, ein.

Durch Fällung oxydirter ammoniakalischer Kobaltlösungen mit Salzsäure in der Kälte resultirte fast immer eine Verbindung $\text{Co}^2\text{Cl}^35\text{NH}^3 + 2\text{HO}$, während durch Erhitzen regelmässig ein wasserfreies Salz, $\text{Co}^2\text{Cl}^35\text{NH}^3$, erhalten wurde. Oxalsäures Ammoniak erzeugte in Lösungen des ersteren einen Niederschlag, der 3 Aeq. Oxalsäure enthielt, in solchen des letzteren jedoch eine in Wasser fast unlösliche Verbindung mit nur 2 Aeq. Säure. Die Darstellung eines dieser entsprechenden Nitrats und Sulfats wurde vergeblich versucht, es entstanden immer die von *Fremy* beschriebenen Roseokobaltsalze, doch wurde ein Sulfat mit 4 Aeq. Säure und zwei Oxalo-Sulfate, $5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^32\text{C}^2\text{O}^32\text{SO}^3$ und $5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^3\text{C}^2\text{O}^3\text{SO}^3$, erhalten. In vielen Fällen wurde eine Umwandlung der Purpureokobaltverbindungen in Roseokobaltsalze und umgekehrt dieser in jene beobachtet.

Durch Untersuchung einer grossen Reihe von Luteokobaltverbindungen wurde der dreisäurige Charakter der Base festgestellt; nur ein kohlen-saures Salz mit 4 Aeq. Säure machte eine Ausnahme und wurde desshalb von ihnen als saures, als $6\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^33\text{CO}^2 + \text{HOCO}^2$ angesehen²⁾.

Eine neue Reihe von Verbindungen war schon 1852 von *Gibbs* aufgefunden worden. Diese entstanden durch Einleiten des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke oder Sägespähne entwickelten Gases in Lösungen der Salze von Roseo- oder Purpureokobalt oder in ammoniakalische Lösungen von Kobaltoxydulverbindungen. Ihrer gelbbraunen Farbe wegen erhielten sie den

¹⁾ Researches on the Ammonia-Cobalt Bases, Smithsonian contributions to knowledge, IX. Washington 1856.

²⁾ Analyse und Eigenschaften des Oxalates zeigen, dass dieses identisch ist mit *Gmelin's* oxalsäurem Kobaltoxyd mit Ammoniak.

Namen Xanthokobaltsalze und wurden als Verbindungen einer zweisäurigen Base betrachtet. Säuren wandelten dieselben in Purpureokobaltsalze um, unter Entwicklung von Stickoxydgas, und die Analyse zeigte, dass sie sich nur durch ein Plus von 1 Aeq. NO^2 von letzteren unterschieden. Da aber alle mindestens 1 Aeq. Wasser zu enthalten schienen, ergab sich die Möglichkeit, dass salpetrige Säure und nicht Stickoxyd vorhanden sei. Doch zogen *Gibbs* und *Genth* die Annahme eines Radikals vor, welches NO^2 als Paarling enthält. Ueberhaupt stimmten ihre Anschauungen fast mit denen von *Claus* überein. Sie betrachteten die Kobaltbasen als gepaarte Verbindungen, in welchen Ammoniak und Stickoxyd dazu dienen, dem Oxyd die Beständigkeit zu verleihen, welche es in diesen Körpern besitzt. Um zu erklären, wesshalb die Radikale des Purpureo- und Xanthokobalts zweisäurige Basen bilden, nahmen sie der *Peligo*t'schen Uranyltheorie entsprechende secundäre Radikale an ($5\text{NH}^3.\text{Co}^2\text{O}$ und $\text{NO}^2.5\text{NH}^3.\text{Co}^2\text{O}$) und ordneten die Oxyde auf diese Weise der Regel unter, dass die Zahl der Sauerstoffäquivalente einer Base die Zahl der in ihre Salze eintretenden Säureäquivalente bedingt. Ohne auf die grosse Reihe von Doppelsalzen einzugehen, welche sie untersuchten und als Belege für diese Anschauung aufführten, bleibt noch zu erwähnen, dass *Gibbs* und *Genth* zuerst den fast allen Ammonia-Kobaltverbindungen eigenthümlichen Dichroismus erkannten. Die vielfach in gut ausgebildeten Krystallen erhaltenen Salze wurden durch *Dana* sorgfältigen Messungen unterworfen. Nähere Angaben über eine weitere Reihe von Verbindungen wurden für die Veröffentlichung einer zweiten Abhandlung (die aber bis jetzt nicht erschien) aufgehoben, z. B. die gelben und orangebraunen Producte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Roseo- und Purpureokobaltsalze.

Diese letzteren bildeten 1857 den Gegenstand einer Arbeit von *Künzel* ¹⁾, der jedoch die Untersuchungen von *Gibbs* und *Genth* noch nicht kannte. Derselbe ging von *Fremy*'s Roseokobaltiachlorid, welches er Pentaminkobaltsesquichlorid nannte, aus und mass zunächst die Menge Stickstoff, die beim Glühen desselben frei wird. Er bewies hierdurch die Richtigkeit der von *Gregory* und *Rogojski* angegebenen Zusammensetzung gegen die von *Claudet* behauptete. Durch mehrfachen Wechsel der Umstände, unter welchen die Einwirkung von schwefliger Säure auf das Chlorid erfolgte, gelang ihm die Darstellung von vier verschiedenen Salzen. Zwei derselben sind dreisäurige Verbindungen der Basen $\text{Co}^2\text{O}^3 + 3\text{NH}^3$ und $\text{Co}^2\text{O}^3 + 2\text{NH}^3$, des Triamin-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. LXXII, 209—223.

und Biaminkobaltsesquioxides; die Zusammensetzung des dritten liegt in der Mitte zwischen diesen beiden Salzen und dasselbe könnte als durch Zusammentreten von gleichen Aequivalenten beider gebildet aufgefasst werden. *Künzel* gab ihm den Namen schwefligsaures Pentaminbikobaltsesquioxyd und die Formel

$2\text{Co}^2\text{O}^3 + 5\text{NH}^3 + 6\text{SO}^2 + \text{aq.}$ Das vierte Salz, unter Mitwirkung der Luft entstanden, entwickelte mit verdünnten Säuren keine SO^2 und wurde deshalb als unterschwefelsaures von der

Formel $\text{Co}^2\text{O}^3 + 4\text{NH}^3 + 2\text{S}^2\text{O}^5$ angesehen. Aus oxydirter Lösung von salpetersaurem Kobalt in Ammoniak erhielt er ferner durch Zusatz von salpetersaurem Ammoniak einen gelben krystal-

linischen Niederschlag, dem er die Formel $2(\text{Co}^2\text{O}^3 + 5\text{NH}^3) + 5\text{NO}^5$ zuertheilte. Die angegebenen Reactionen, so wie die Ausführung von salpetriger Säure in einer Bildungsgleichung führten *Kopp*¹⁾ zu der Vermuthung, dass salpetrigsaures Ammoniak verwendet wurde, zumal sich eine nahe Uebereinstimmung von *Künzel's* Analyse mit der des Xanthokobaltnitrates zeigte.

*Carstanjen*²⁾ bestätigte 1861 die Richtigkeit der Analyse *Claudet's* von dessen Quecksilberchloriddoppelsalz. Er zeigte, dass in demselben Purpureokobaltchlorid, nicht, wie *Rogojski* zur Vereinfachung seiner Formeln annahm, Luteochlorid enthalten sei und wies nach, dass die Doppelverbindung nicht bloß wasserfrei, sondern auch mit zwei verschiedenen Krystallwassergehalten existirt. Er fand mit Hülfe derselben, dass oxydirte ammoniakalische Kobaltlösungen neben Purpureokobalt auch Luteokobalt enthalten; ausser dem erwähnten Salz entstand auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu dem durch Salzsäure hervorgerufenen Niederschlage auch $6\text{NH}^3\text{Co}^2\text{Cl}^3 + 4\text{HgCl} + \text{aq.}$ Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Purpureodoppelsalz glaubte er eine dem Tetraäthylammo-

niumjodid ähnlich zusammengesetzte Verbindung $\left. \begin{matrix} 2\text{C}^4\text{H}^5 \\ \text{Co} \\ \text{Hg} \end{matrix} \right\} \text{NJ} + \text{HgJ}$

erhalten zu haben, deren Untersuchung jedoch nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann.

Zu derselben Zeit suchte *Schiff*³⁾ in einer vorläufigen Notiz für die Kobaltbasen neue Constitutionsformeln einzuführen. Er bezog dieselben auf einen polyatomen Ammoniaktypus, liess das Kobalt in der Oxydfunction $\text{Co} = 29,5$ an die Stelle von

¹⁾ Jahresbericht für 1857, p. 245.

²⁾ Dissertatio de connubiis quibusdam novis ammonio-cobalticis. Berlin 1861.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXI, 124—128.

1 Aeq., in der Oxydfuction $\text{Co} = 59$ an die von 3 Aeq. Wasserstoff treten und nahm die Vertretbarkeit von Wasserstoff durch Ammonium an. Von den beiden Ammoniummolekülen NCoH^3

Kobaltosonium und $\text{N}^3 \begin{Bmatrix} \text{Co}^{\text{III}} \\ \text{H}^9 \end{Bmatrix}$ Kobalticonium ausgehend, leitete er Formeln für die von *Fremy* und von *Gibbs* und *Genth* aufgefundenen Verbindungsreihen ab.

*Weltzien*¹⁾ verlangte in Bezug auf diese Formeln die Anerkennung seiner Priorität, da er in der schon 1858 geschriebenen Einleitung zu seiner „Systematischen Zusammenstellung der organischen Verbindungen, Braunschweig 1860“ dieselben Anschauungen entwickelt und auf die Formulirung angewandt habe.

Da *Schiff* die Salze *Künzels* nicht erwähnte, so stellte *Hesse*²⁾ Formeln für dieselben auf, welche er von einem Radikal $\text{N}^2\text{H}^4(\text{Co}^2\text{O})$ Kobaltdiamin ableitete.

In seiner ausführlichen Arbeit wendete sich *Schiff*³⁾ zunächst gegen die Ansichten von *Claus*, da er dessen Formeln nur das Recht rein empirischer zuerkannte. An *Weltzien's* älterer Auffassungsweise tadelte er die Annahme theils unerwiesener, theils bedenklicher und unrichtiger Hypothesen, an seiner neueren den Mangel an Einfachheit, so wie das Ueberschreiten des bis jetzt Erkannten. Er entwickelte dann seine oben angegebenen Ansichten und verlangte, dass die ein- oder mehrbasischen Metalläquivalente M so lange als ein Untheilbares in den ammoniakalischen Verbindungen angenommen würden, als nicht thatsächliche Veränderungen, wie z. B. Oxydationen oder Desoxydationen eintreten. Da diese allmählich vor sich gehen, hielt er die Annahme für berechtigt, dass Zwischenglieder von intermediärer Basicität entstehen könnten. Mit Hülfe derselben legte er bei seinen Untersuchungen das Hauptgewicht auf die Bildung je einer Salzreihe aus der anderen, auf die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Kobaltbasen. Aus dem monotypen Diamikobaltosonium NCoAm^2H (Kobaltammonium) entsteht seiner Ansicht nach durch Vereinigung zweier Aequivalente Oxydul zu CoO und die Oxydation dieser Gruppe ein intermediäres Glied, das Oxykobaltonium (Oxykobaltiak). Da der Substitutionswerth von Co zu $2/3$ durch das diatome O neutralisirt wird, tritt das monatome Radikal (CoO) in

ein ditypes und zweisäuriges Ammonium $\text{N}^2 \begin{Bmatrix} \text{CoO} \\ \text{Am}^3 \\ \text{H}^4 \end{Bmatrix}$. (Versuche, ein

1) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 247—250.

2) Ann. Chem. Pharm. CXXII, 224.

3) Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 1—36, 53—55.

drittes Säureäquivalent einzuführen oder einen Theil derselben zu eliminiren, ergaben negative Resultate.) Aus demselben soll sich unter Entwicklung von Ammoniak das tritype Amikobalticonium

$N^3 \begin{Bmatrix} Co \\ H^8 \end{Bmatrix} Am$ (Fuskobalt) bilden, welches noch die Eigenschaft seiner

Stammsubstanz hat, nur zweisäurige Salze zu liefern. Diese sollen nach der Gleichung

$$N^2(CoOAm^3H^4) \begin{Bmatrix} \\ X^2 \end{Bmatrix} O^2 = N^3(CoAmH^8) \begin{Bmatrix} \\ X^2H \end{Bmatrix} O^3 + NH^3$$

entstehen. *Schiff* glaubte, diesen Uebergang ohne Gasentwicklung realisirt zu haben, und erklärte die oft beobachtete Entbindung von Sauerstoff dadurch, dass er annahm, beim Stehen der Lösungen an der Luft falle ein mit Kobaltoxydul gemengtes basisches Salz aus, welches sich aber bei Luftzutritt in der ammoniakalischen Flüssigkeit wieder auflöse und Roseosalz und Salze anderer bis jetzt nicht näher untersuchter Basen bilde. Er gab dann die Gleichungen für die Entstehung der dreisäurigen Diamikobalticoniumsalze (Roseokobaltverbindungen) aus den Amisalzen durch deren Behandlung mit concentrirten Säuren oder Ammoniaksalzen, meinte aber, der Uebergang der zweisäurigen Base in die dreisäurige finde allmählich statt, das tritype Amikobalticonium bilde zunächst nur zweisäurige Verbindungen, die allerdings schwieriger darstellbar seien, die Purpureosalze $N^3(CoAm^2H^7) \begin{Bmatrix} \\ X^2H \end{Bmatrix} O^3$. Durch

Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Amisulfat erhielt er neben Luteosalz ein rothes Sulfat, welches er für das neutrale Purpureosulfat erklärte. Aus demselben stellte er mit Hülfe von Chlorbarium das Purpureochlorid $N^3(CoAm^2H^7) \begin{Bmatrix} \\ Cl^2H \end{Bmatrix} O + H^2O$ her,

und sprach die Vermuthung aus, das Purpureochlorid von *Gibbs* und *Genth* sei wasserfreies Roseochlorid, welches dieselben nur seiner Farbe wegen (!) für Purpureosalz hielten. Leider hat *Schiff* nur je eine Bestimmung des Kobalts und der Säure in seinen neuen Verbindungen vorgenommen, so dass diese Resultate nicht als völlig gesichert betrachtet werden können.

Die Entstehung der Luteoverbindungen, der Triamikobalticoniumsalze geht nach ihm einfach durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf dreisäurige oder von Ammoniaksalzen auf zweisäurige Diamisalze vor sich. Durch Kochen seines Purpureosulfates mit Salmiaklösung erhielt er in der That das mehrsäurige Doppelsalz $N^3(CoAm^3H^6) \begin{Bmatrix} \\ ClSO^2 \end{Bmatrix} O^2$. *Fremy's* Verfahren der Behandlung von Amisalzen mit verdünnter Salzsäure würde die Elimination von Kobaltoxyd neben der Bildung von Triamialsalz bedingen. Die

Xanthokobaltsalze betrachtete er als zweisäurige nitrirte Salzreihe des Diamikobalticoniums, als Verbindungen des Azodiamikobalticoniums, dessen von den Entdeckern der Base bereits dargestelltes Chlorid seinem zweisäurigen Diamichlorid entspreche.

Gleichzeitig machte *Bödeker* ¹⁾ seine Ansichten über die Kobaltbasen bekannt. Er nahm, um die ihm bedenklich erscheinenden Einschachtelungen von NH^4 zu vermeiden, eine successive Anlagerung von NH^3 an die Kobaltverbindungen an. Aus dem Radikal Kobaltidammonium $\text{N}^{\text{co}}_{\text{H}^3}$ leitete er auf diese Weise ein

zweites, Kobaltid-Disammonium ab $\text{N}^{\text{co}}_{\text{H}^3}(\text{H}^3)$, und da nun stets 3co (welche 2Co repräsentiren) zusammengelagert auftreten, stellte er die Formeln für sämtliche Kobaltbasen durch Combination von je drei dieser Ammoniummoleküle zusammen.

Hiergegen wurde von *Schiff* ²⁾ die Unzulässigkeit einer Theilung des Co in 3co scharf hervorgehoben.

In demselben Jahr begann *C. D. Braun* ³⁾ die Veröffentlichung einer Reihe von Untersuchungen. Derselbe sah mit *Schiff* die Purpureokobaltsalze, als basische Verbindungen des Roseokobaltoxydes an und suchte zuerst das dem letzteren entsprechende Doppelsalz mit Platinchlorid zu erhalten. Durch Fällung des Roseonitrates gewann er eine Verbindung, deren Analyse ihn zu der Formel $3(5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{Cl}^3) + 4\text{PtCl}^2$ führte, welche also keineswegs der von *Gibbs* und *Genth* vermuthungsweise aufgestellten $5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{Cl}^3 + 3\text{PtCl}^2$ entsprach. Jedoch erhielt er beim Eintröpfeln der Lösung von wasserfreiem Roseochlorid (Purpureochlorid von *G. u. G.*) in überschüssige Platinlösung auch nur das bekannte Doppelsalz mit 2 Aeq. PtCl^2 , was ihm die Unrichtigkeit jener Vermuthung zeigte und bewies, dass dieses Salz nicht als Stütze der Annahme, die Purpureosalze seien zweisäurig, dienen könne. Ebenso wenig liess sich aus dem wasserfreien Roseochlorid das einer biaciden Base entsprechende Cyanid

$3(\overbrace{5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{Cy}^2})2\text{Co}^2\text{Cy}^3$ darstellen, sondern nur $5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{Cy}^3 + \text{Co}^2\text{Cy}^3$, eine Reaction, die sich bei der Ferridcyanverbindung wiederholte, wenn auch gleichzeitig Zersetzungsproducte auftraten. Ferrocyanokobalt mit Ammoniak der Luft ausgesetzt, bildete keineswegs eine Verbindung einer Kobaltbase, sondern $\text{Fe}^2\text{Cy}^6\text{Co}^3 +$

¹⁾ Aus „Ammoniak- und Ammonium-Verbindungen“, Göttingen 1862, in Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 56—61.

²⁾ Unters. über metallhalt. Anilinderivate, Berlin 1864, p. 22—25.

³⁾ Dissertation über ammoniakalische Kobaltverbindungen. Göttingen 1862.

2NH^3 , Ferridcyanokobalt-Ammoniak. Das aus dem wasserfreien Roseochlorid entstehende Chromat zeigte sich ebenfalls als dreisäuriges Salz, während aus wasserhaltigem Chlorid durch rothes Kaliumchromat chromsäurereichere Producte gebildet wurden, deren Zusammensetzung sich als sehr schwankend erwies. Pyrophosphorsaures Natron erzeugte die Verbindung $5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^32\text{PO}^5$, Versuche mit Metaphosphat, arsensaurem und arsenigsaurem Ammoniak blieben ohne erwähnenswerthen Erfolg.

*Otto*¹⁾ hatte bereits bemerkt, dass die Xanthokobaltsalze bei der Annahme, es sei salpetrige Säure in ihnen enthalten, als Doppelsalze des Roseokobaltoxydes angesehen werden können (ebenso *Weltzien* und *Geuther* l. c.). *Braun* schloss sich dieser Auffassung auf Grund noch unvollendeter Untersuchungen an.

Durch die Analyse einer Reihe von Luteokobaltverbindungen bestätigte er die dreisäurige Natur dieser Base und gab desshalb an, wie einige abweichend zusammengesetzte Phosphate als Doppelsalze betrachtet werden können. Zugleich erkannte er im Luteokobaltchlorid ein werthvolles Reagens auf Spuren von Pyrophosphorsäure²⁾.

Beim Behandeln der wässrigen Lösungen von Roseochlorid, Luteochlorid und Xanthonitrat mit Natriumamalgam entstanden unter Wasserstoffentwicklung farblose Flüssigkeiten, woraus er schloss, dass das Ammoniak in diesen Verbindungen nicht als Ammonium oder dessen Oxyd fungire, da sonst ein Ammonium- oder Amidamalgam gebildet werden müsse. Diese Versuche dienten ihm desshalb als Stützen der Ansichten von *Claus*, *Gibbs* und *Genth*, welche er in die folgenden Sätze zusammenfasste: 1) die Kobaltaminverbindungen enthalten als Radikal die Verbindung von einem und mehreren Atomen Ammoniak mit 2 At. Kobalt, 2) die Basicität dieser Verbindungen richtet sich nach der Atomigkeit des darin vorhandenen Kobalts. Zur Bezeichnung der Basen adoptirte er *Bödeker's* Ausdruck „Kobalti“ für Co^2 und nannte die durch Verbindung von 1 bis 6 At. Ammoniak mit Co^2 entstehenden Radikale Kobalti-mon- bis hexamin.

*Schiff*³⁾ bemerkte hierauf, dass *Braun's* Versuche nicht gegen die Annahme einer Substitution von Wasserstoff durch Kobalt oder Ammonium sprechen, da es sich nicht um Beweise für die Existenz des Ammoniums, sondern um wirklich vorhandene Analogien handle. *Braun*⁴⁾ erwiderte in einer Auseinandersetzung über rationelle und Constitutions-Formeln, dass die Reihe der ammoniakalischen Kobaltverbindungen in fast keiner Bezie-

1) Ausführl. Lehrb. d. anorgan. Chemie, 4. Aufl., III, 51.

2) Zeitschr. anal. Chemie III, 469.

3) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 357—361.

4) Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 373—376.

hung mit einem „angenommenen Kobalticonium“ oder vermuthe-
ten Ammonium verglichen werden könne und dass *Schiff's* Theorie
weder zur Erklärung aller Reactionen, noch aller Bildungsweisen
ausreiche.

*Geuther*¹⁾, auf dessen Veranlassung *Braun* seine Unter-
suchungen begonnen, hob bald darauf die Analogie zwischen ba-
sischen Metalloxyden und Ammoniak auf der einen und zwischen
Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren auf der anderen Seite her-
vor. Von derselben ausgehend, fasste er die ammoniakalischen
Kobaltoxydsalze als Verbindungen dreisäuriger Wasserstoffbasen
auf. Z. B. nahm er in den Roseo- und Xanthokobaltsalzen die

Base $\overbrace{(\text{Co}^2\text{N}.\text{NH}^3)_3\text{NH}^3}^{\text{III}}$ an. Die Salze *Künzel's* liessen sich hiernach
als schwefligsaure oder unterschwefelsaure Doppelsalze von Roseo-
oder Luteobasis und Kobaltoxyd auffassen. In der That zeigten
durch *Birnbaum* ausgeführte Versuche, dass Kobaltoxydhydrat
von neutralem schwefligsaurem Ammoniak gelöst werde, und
bald die Ausscheidung eines mit *Künzel's* schwefligsaurem Pent-
aminbikobaltsesquioxyd identischen Salzes folge. In der Mut-
terlauge entstanden dunklere Krystalle, aus welchen mit Hülfe
von kochendem Wasser das Triaminsalz abgeschieden wurde. Da
nun Kobaltoxydhydrat mit schwefligsaurem Kali oder Natron
schwefligsaure Kobaltoxyd-Alkalidoppelsalze (unter Freimachung
von Kali oder Natron) bildete, so ergab sich die Möglichkeit und
Richtigkeit der obigen Deutung. Er schrieb demnach die Formel

des Triaminsalzes $\overbrace{(\text{Co}^2\text{N}, 2\text{NH}^3)_3\text{NH}^3}^{\text{III}} \Big| \begin{smallmatrix} \text{H}^3\text{O}^3 \\ 3\text{SO}^2 \end{smallmatrix} + \text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^2$, abge-
leitet von der Luteobase.

1864 trug *Braun*²⁾ seine Erfahrungen über die Darstellung
von Luteokobaltchlorid zusammen, die späterhin Erwähnung finden
müssen, und publizirte ferner die schon erwähnte Untersuchung
der Xanthokobaltsalze³⁾. Er ermittelte durch Bestimmung des auf
Eisenoxydul in saurer Lösung wirkenden Sauerstoffs, dass das
Xanthonitrat 8 Aeq. wirksamen Sauerstoffs enthalte und nicht
7 Aeq., wie die Annahme von NO^2 in der Verbindung verlangt.
Zudem ist ihm die Nachweisung der salpetrigen Säure⁴⁾ in den
Xanthosalzen mit Hülfe einer von ihm aufgefundenen Reaction,
der Bildung von Nitrocyankobalt bei Einwirkung obiger Säure
auf Cyankobalt-Cyankalium⁵⁾, gelungen. Auch die Untersuchung des

1) Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 157—164.

2) Zeitschr. anal. Chem. III, 470—474.

3) Ann. Chem. Pharm. CXXXII, 33—54.

4) Zeitschr. anal. Chem. III, 468.

5) Journ. prakt. Chem. XCI, 107.

oxalsauren Xanthokobalts bestätigte das Vorhandensein der salpetrigen Säure. Die Formel der Ferrocyanverbindung $5\text{NH}^3\cdot\text{Co}^2\text{O}\cdot\text{Cy}^2$, $\text{NO}^3\cdot\text{FeCy}$ führte ihn zu der Vermuthung, dass diese die Doppelverbindung eines dem Berlinerblau correspondirenden Ferrocyan-roseokobalts mit dem neutralen salpetrigsauren Roseokobaltoxyd sei. Ersteres Salz glaubte er für sich erhalten zu haben, während die Darstellung des letzteren durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Roseochlorid versucht wurde, aber nicht zu einem chlorfreien Produkt führte.

Alle Reactionen, Bildung, Umsetzung, Zerlegung durch Säuren sprachen ihm für die Auffassung der Xanthosalze als Roseokobaltoxydverbindungen, welche als constanten Bestandtheil salpetrige Säure enthalten. Denn in Bezug auf die Zerlegung ohne Aufbrausen, welche Schwefelsäure in der Kälte bewirkte, ähnelten sie dem salpetrigsauren Kobaltoxydkali und die starke Verwandtschaft der salpetrigen Säure zu Kobaltoxyd machte es ihm erklärlich, wesshalb die salpetrige Säure nicht substituirt wurde bei der Wechselersetzung eines Xanthosalzes mit einem anderen Salz.

Das Luteokobaltchlorid fand zu dieser Zeit Verwendung durch *Gibbs*¹⁾ zur Trennung verschiedener Platinmetalle, die mit demselben Doppelchloride von derselben Formel wie das Platinsalz bildeten, sich aber durch ihre grössere Löslichkeit von den Verbindungen mit Rhodium- und Iridiumsescuichlorid unterschieden.

Neutrale salpetrigsaure Salze der Kobaltbasen fand *Erdmann*²⁾ erst 1866 auf. Aus ammoniakalischer Lösung von Kobaltchlorür erhielt er durch salpetrigsaures Kali ein Triaminsalz, $3\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^3\text{NO}^3$. Neutrales salpetrigsaures Ammoniak erzeugte in neutraler Lösung von Kobaltchlorür ein Diamin-Doppelnitrit $2\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^3\text{NO}^3 + \text{NH}^4\text{ONO}^3$ und in diesem konnte das salpetrigsaure Ammoniak durch das Kali- oder Silbersalz ersetzt werden.

*Braun*³⁾ revidirte in diesem Jahr die abweichenden Angaben über die Sulfate des Roseokobalts. Er zeigte, dass *Fremy's* saures Salz nichts als mit Schwefelsäure verunreinigtes neutrales Sulfat sei, gelangte aber in Beziehung auf letzteres nicht zur Uebereinstimmung mit *Gibbs* und *Genth*, welche dasselbe für nahezu unlöslich erklärten, während seine Präparate trotz identischer Zusammensetzung sich leicht in Wasser auflösten.

*Terreil's*⁴⁾ Publication einer Methode, das Kobalt von Nickel

1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 57.

2) Journ. prakt. Chem. XCVII, 406—413.

3) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 109—118.

4) Compt. rend. LXII, 139.

und Mangan durch Oxydation mittelst übermangansauren Kalis oder unterchlorigsauren Natrons in ammoniakalischer Lösung und darauf folgende Fällung mit Salzsäure als wasserfreies Roseokobaltchlorid zu trennen, veranlasste *Braun*¹⁾ ferner die Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens nachzuweisen. Zugleich regte sie ihn an, seine Versuche über die Bildungsweise der Kobaltaminverbindungen zu veröffentlichen²⁾. Er hatte schon früher kleine Mengen Roseochlorid erhalten, wenn er eine Lösung von Kobaltnitrat in Ammoniak mit ozonisirtem Terpentinöl schüttelte und dann mit Salzsäure kochte, ferner durch Behandlung von Kobaltoxydhydrat mit Salmiak und Ammoniak. Jetzt berichtete er, dass durch Kochen einer Lösung von Chlorkobalt und Salmiak in starkem Ammoniak mit Bleihyperoxyd und Uebersättigen mit Salzsäure viel Luteokobaltchlorid neben sehr wenig Roseosalz erlangt werde. Auch die Verwendung von Manganhyperoxyd ergab dies Resultat, während der Zusatz von reinem Indigoblau die Bildung des Roseosalzes hervorrief. Aus letzterem Versuch schloss er, dass, wie in der Eisenvitriolküpe, zunächst Oxyd gebildet werde, und dass aus diesem durch gleichzeitige Addition von Ammoniak das Pentaminoxid entstehe.

Durch Erhitzen von Kobaltitetraminoxychlorid (Fuskobaltiakchlorid) mit Hexaminchlorid und Ammoniak bekam er eine Ausscheidung von Pentaminchlorid und Kobaltoxydhydrat. Er glaubte hiernach, dass der Einwirkung von Fuskosalzen auf Luteoverbindungen ein wesentlicher Antheil bei der Bildung von Roseosalzen zuzuschreiben sei. Die Gleichungen, welche die Entstehung von Luteo- und Roseosalz bei der Behandlung von Fuskosalzen mit Säuren erläutern sollen, werden im experimentellen Theil dieser Arbeit aufgeführt werden. In der Erzeugung von Luteosalzen durch Erwärmen der Xanthoverbindungen mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen fand er ferner einen neuen Beweis für die Zugehörigkeit derselben zu den Roseosalzen. Versuche, dem Roseochlorid durch Einwirkung von Wasserstoff Chlor zu entziehen, führten bei der Anwendung von Zink und Salzsäure zu der Abscheidung von Kobaltmetall und Bildung eines gelben Niederschlages, welchen er für ein salpetrigsaures Doppelsalz hielt. Als letzteres glaubte er auch ein gelbes basisches Kobaltsalz *Winkelblech's* zu erkennen³⁾.

Gelegentlich einer Besprechung der Aequivalentgewichtsbestimmung des Kobalts von *Sommaruga*, zu welcher sich derselbe des Roseochlorides bediente, führte *Braun*⁴⁾ noch an, dass ihm beim

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. V, 114—116.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLII, 50—64.

³⁾ Zeitschr. anal. Chem. VII, 336—339.

⁴⁾ Zeitschr. anal. Chem. VI, 345.

Erhitzen dieses Salzes auf 200—300° neue Verbindungen, wahrscheinlich mit niederem Ammoniakgehalt zu entstehen schienen, deren Trennung von unzersetztem Chlorid jedoch nicht gelungen sei.

Durch die Arbeiten von *Schiff* und *Braun* ist *Weltzien*¹⁾ nicht zu der Ueberzeugung geführt worden, dass das Purpureochlorid von *Gibbs* und *Genth* mit dem Roseochlorid identisch sei. Um den gleichen Chlorgehalt beider Salze trotz der zweisäurigen Natur der Base des ersteren, der dreisäurigen des letzteren zu erklären, nahm er unter Verdopplung der Formeln und Vertauschung der Namen beider an, das erstere sei ein Hex-, das letztere aber ein Tetramonium, in welchem zwei Einheiten des Kobaltids übrig blieben und von 1 Atom Sauerstoff oder 2 Atomen Chlor gebunden würden. Diese Combination liess das Tetramonium 6-atomig im Chlorid erscheinen, während es sonst 4-atomig ist.

Auch *E. J. Mills*²⁾ hielt das Vorhandensein verschiedener Basen in den Roseo- und Purpureosalzen aufrecht. Er nannte desshalb das Chlorid der ersten Kobaltic α -Pentammoniatrichlorid, das der zweiten Kobaltic β -Pentammoniatrichlorid und gab Methoden an, beide mit Hülfe von übermangansaurem Kali rein darzustellen. Nach seiner Ansicht entsteht zuerst immer das Roseochlorid, aus diesem das Purpureochlorid und schliesslich aus diesem das Luteochlorid. Letzteres erhielt er aber direct bei der Anwendung von: Chlorkobalt, Salmiak, Ammoniak und: übermangansaurem Kali, saurem chromsaurem Kali oder Braunstein unter Einwirkung von Wärme und Druck, oder: Chlorkalk, Jod oder Brom in der Kälte, so wie bei Digestion von Kobaltoxydhydrat, Salmiak und Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei 70°. Da nun bei dem Erhitzen von Purpureochlorid mit starker Ammoniakflüssigkeit nie die Ausbeute an Luteochlorid die berechnete Menge erreichte, im Filtrat aber immer Salmiak und Kobaltchlorür gefunden wurden, so schloss er, dass eine Zersetzung durch Wasser nothwendig sei, um die Bildung des Luteochlorides zu ermöglichen.

Fremy hatte durch Kochen der Salze von Kobaltbasen mit Kalilösung das Oxydhydrat $\text{Co}^2\text{O}^3\text{HO}$, *Gibbs* und *Genth* durch anhaltendes Sieden einer Lösung von Roseokobaltsulfat $\text{Co}^3\text{O}^43\text{HO}$ bekommen. *Mills* schloss Luteo- und Purpureochlorid mit Wasser in Röhren ein und erhitze auf 70—100° bis die Flüssigkeiten farblos erschienen. Dadurch entstand ein schwarzbrauner Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen in beiden Fällen

¹⁾ Syst. Uebersicht der sog. unorgan. Verb. Heidelberg 1867. Einleitung p. 7.

²⁾ Phil. Mag. [4] XXXV, 245—261.

der Formel Co^4O^5 nahe kam, der aber zwischen 12 und 14 Proc. Kieselsäure enthielt. Da auch hartes Glas hierbei stärker angegriffen wurde, als durch Ammoniak allein, oder eine Mischung von Salmiaklösung und Kobaltoxydhydrat, so glaubte er, dass die, wie von Kali heftige Einwirkung ephemere existirenden Hydraten der Aminchloride zuzuschreiben sei. Er nahm an, dass Salmiak aus Co^2O^3 Kobaltchlorür und Chlor erzeuge, welches letzteres Anlass zur Bildung von Salpetersäure, die wirklich nachgewiesen wurde, Salmiak und Stickstoff gebe. 2CoCl mögen dann mit $\text{Co}^2\text{Cl}^6\text{NH}^3$ (aus Pentammoniochlorid durch Einwirkung des frei gewordenen Ammoniaks entstanden) sich zu einer Zwischenstufe vereinigen (eine solche Mischung wurde durch langes Erhitzen mit Wasser nur unvollständig zerlegt) und diese zerfiel endlich in Co^4O^5 , Ammoniak und Salmiak. Jedoch wurde, als er 1 Aeq. Pentachlorid mit 2 Aeq. CoCl und Wasser erhitzte, nicht wie hiernach zu erwarten Co^3O^4 gebildet, sondern Co^2O^3 , was er einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zuschrieb und wodurch er ebenfalls die Verschiedenheit der Angaben von *Fremy* und von *Gibbs* und *Genth* erklärte. Er suchte nun die Menge von Kobaltchlorür festzustellen, welche veranlasste, dass bei der Zerlegung des Hexammonio-Chlorides kein Ammoniak ungebunden blieb und fand, dass auf 2 Aeq. Chlorid 3 Aeq. Chlorür erforderlich seien; statt des erwarteten Co^5O^6 wurde aber in einem Fall Co^6O^7 , in einem anderen Co^2O^3 erhalten.

Nach diesen Untersuchungen sah *Mills* die Bildung des Luteochlorides durch Erhitzen von Kobaltsesquioxyd mit Salmiak und Ammoniak als die allgemeine Form an, welcher die durch andere Methoden erzielte in ihren wesentlichen Theilen gleich sei. Ferner schloss er aus der Zusammensetzung der erhaltenen Oxyde, dass die Formeln der Kobaltamine verdoppelt werden müssen.

*Gintl*¹⁾ beschrieb in demselben Jahr zwei Verbindungen von Ferrocyanokobalt mit Ammoniak, von welchen nach *Curda's*²⁾ Analysen die eine 6 Aeq. NH^3 , die andere 4 Aeq. enthielt und welche entstanden, wenn Ferrocyankalium zu mehr oder weniger ammoniakreichen Kobaltoxydulsalzlösungen gesetzt wurde.

Auf diese Reihe von Experimentaluntersuchungen folgten nun theoretische Erörterungen von verschiedenen Seiten. *Watts*³⁾ sah die Kobaltbasen als Ammoniumsalze an, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Ammonium, ein anderer durch das sauerstoffhaltige Radikal $(\text{CcoO})^{\text{III}} = 75$, durch $\text{Co} = 29,5$ oder Cco

1) Sitzungsber. Akad. Wien LVII, 399.

2) Sitzungsber. Akad. Wien LVIII, 149—155.

3) A Dictionary of Chemistry, London 1868, I, 1056.

= 59 ersetzt werde. Er wich also nur durch die Verdopplung der Formeln für die Oxykobalt- oder nach seiner Bezeichnung Perkobaltic-Salze von *Schiff* ab. Doch bildete er Formeln und Namen auch auf andere Weise, z. B. schrieb er das Xanthosulfat $(\text{SO}^2)^{\text{II}} \left\{ \text{Co}^3 \text{H} \right\} \text{O}^{3.5} \text{NH}^3 \text{NO}$ Pentammonio-nitroso-cobaltic-sulfat.

*H. L. Buff*¹⁾ sagte zwar, dass man über die Art der Anordnung der Atome in diesen Verbindungen noch keine sichere Kenntniss habe, doch zeigte er, wie sich in den Oxy-salzen Kobaltipentammonium, in den übrigen Dikobaltioct-, deci- oder duodeci-ammonium annehmen lasse. Das Roseokobaltchlorid erhielt von ihm z. B. die Formel $(\text{Cl-NH}^3)^2 \text{Co}_{\text{II}} [\text{N}(\text{NH}^4) \text{H}^2 \text{Cl}]^4 + 2 \text{H}^2 \text{O}$.

*Geuther*²⁾ betrachtete die Kobaltbasen als Ammoniak-Abkömmlinge des Kobalti-perhydroxydes, z. B. Luteokobalt als

$\text{Co}^{\text{III}} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}^2(\text{NH}^4)(\text{OH}) \\ \text{NH}^2(\text{NH}^4)(\text{OH}) \\ \text{NH}^2(\text{NH}^4)(\text{OH}) \end{array} \right\}$. Bei den Oxykobaltsalzen ging er jedoch von einem Kobalto-perhydroxyd aus, worin an Stelle des Wasserstoffs der Hydroxylgruppen sich wieder Hydroxyl befinden soll und schrieb deshalb die Formel des Sulfats $\text{Co}^{\text{II}} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}[\text{NH}(\text{NH}^4)^2 \text{O}] \\ \text{O}[\text{NH}^2(\text{NH}^4) \text{O}] \end{array} \right\} \text{SO}^2$.

Mit diesen Anschauungen über die Metallamine contrastirt diejenige von *Foster*, welcher auf die Annahme der Ersetzung von Wasserstoff im Ammonium durch Ammonium, in dem oben angeführten Bande von Watts' Wörterbuch (Seite 199) den Ausspruch anwendete, „es sind unwissenschaftliche Spielereien, die hier keine Berücksichtigung verdienen.“

*Salet*³⁾ verdoppelte alle Formeln der Kobaltamine und nahm, ohne weiter auf die Constitution einzugehen, an, dass die einzelnen Verbindungsreihen sich eben so durch $n(\text{NH}^3)^{\text{II}}$ unterscheiden, wie die homologen Körper durch $n(\text{CH}^2)^{\text{II}}$. Er nannte Künzel's Diaminverbindungen deshalb Kobaltidtetraminsalze und führte die Reihe bis zu dem Kobaltiddodikamin, dem Luteokobalt, fort.

*Blomstrand*⁴⁾ suchte den Begriff der gepaarten Radikale so zu erweitern, dass dieselben sowohl den elektrochemischen wie den atomistischen Anschauungen Rechnung tragen. Was gemeinschaftlich das Radikal ausmacht, soll der gemeinschaftliche Träger des elektrochemischen Gegensatzes sein und die Sätti-

1) Kurzes Lehrb. d. anorgan. Chemie, Erlangen 1868, p. 265—268.

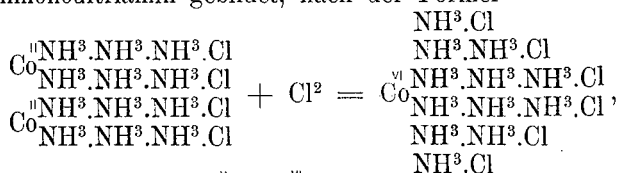
2) Lehrb. d. Chemie, Jena 1870, p. 440—444.

3) Wurtz, Dictionnaire de Chimie, Paris 1869, I, 947.

4) Die Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, p. 280—312.

gungscapacität des Radikals von der besonderen elektrochemischen Natur der mehratomigen Elemente abhängen. Der indifferente Stickstoff bildet mit Wasserstoff das positive Ammoniak und theilt nach seiner Annahme in den Metallbasen seine positive Kraft dem ganzen Complex mit, so dass sich die Verwandtschaft zu den negativen Elementen in hohem Grade steigert. Wiederholt sich aber das Ammoniak im Radikal, so sind dem paarungserregenden Metall näher oder ferner liegende Atome desselben anzunehmen, welche eine Verschiedenheit der Angriffspunkte bedingen.

Blomstrand stellte nach diesen Principien, indem er das Kobalt zwei-, vier- und sechsatomig wirken liess, die von *Freny* angegebenen Bildungsweisen der Kobaltbasen durch Formeln dar. Die Purpureo- und Xanthoverbindungen betrachtete er als einfache Variationen der Roseosalze. Da er durch Einwirkung von Jod auf ammoniakalische Kobaltoxydulsalzlösungen leicht Luteo- und Roseosalze erhielt, so sah er hierin eine Bestätigung seiner Ansicht: aus Kobaltotriamin werde Dikobaltinditriamin und Dikobaltinmonoditriamin gebildet, nach der Formel



denn der Uebergang von Co^{II} in Co^{VI} erkläre sich leicht, da die negativen Haloide die Sättigungscapacität des Metalls erhöhen müssen.

Dieser Anschauungs- und Schreibweise schloss sich neuerdings *Gibbs*¹⁾ an. Dazu führte ihn besonders die Auffindung krystallinischer Verbindungen von Jod und Brom mit Purpureo- und Roseokobaltsalzen. Da aber auch Luteokobaltsalze noch fähig befunden wurden, sich mit Halogenen zu verbinden, so folgerte er, dass die Einheit nicht die Grenze der Atomigkeit des Chlors sei. Er erkannte ferner das Xanthokobalt als Verbindung der salpetrigen Säure an und gab eine vorläufige Notiz über eine neue Base, das Flavokobalt, welche 2 Aeq. salpetriger Säure enthalten soll. Das Chlorid derselben, durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf Purpureochlorid dargestellt, gab mit Silbernitrat, oxalsaurem Ammoniak und Kaliumeisencyanid die bekannten Xanthosalze, das Chlorid, Sulfat und Nitrat bildeten aber eine Reihe schwerlöslicher Doppelsalze mit solchen Verbindungen, welche sich mit Xanthonitrat nicht vereinigten. Mit Hülfe von salpetrigsaurem Silber liess sich aus dem Purpureochlorid das neutrale salpetrigsaure Roseokobalt erhalten.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. III, 42—46.

Von letzterem und dem entsprechenden Luteosalz stellte *Sadtler*¹⁾ Doppelverbindungen mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd dar, *Wing*²⁾ solche von Purpureo- und Luteosulfat mit schwefelsaurem Lauthan, Ceroxydul und Ceroxyd. Die Zusammensetzung derselben entsprach völlig der von den früher beschriebenen Doppelsalzen.

Trotz dieser grossen Reihe von Arbeiten sind die vielfachen Betrachtungen über die Bildungsweise der Kobaltbasen, besonders in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse, theoretische Speculationen geblieben. Ich habe desshalb versucht, in dieser Richtung einige Beiträge zu deren Kenntniss zu liefern, hoffend, die noch in vielen Beziehungen mangelhaften Angaben später vervollständigen zu können.

II. Untersuchungen über die Entstehung der ammoniakalischen Kobaltverbindungen.

Bringt man eine concentrirte Auflösung von Kobaltchlorür in Wasser mit Ammoniak zusammen, so entsteht zunächst, wie *Fremy*³⁾ zeigte, eine Verbindung des Chlorürs mit Ammoniak. Eine Lösung, von der 5 Gew. Th. einen Th. wasserfreies Salz enthalten, erzeugt schon beim Eingiessen in das gleiche Gewicht Ammoniakflüssigkeit von 0,90 sp. G. (mit etwa 25 Proc. NH³) einen schweren krystallinischen Niederschlag. Um daraus die reine Verbindung zu erhalten, erwärmt man bis zur Wiederauflösung desselben, filtrirt rasch von dem Ungelösten (meistens sehr geringen Mengen eines basischen Salzes) ab, und lässt in einem verschlossenen Kolben zwölf Stunden stehen. Es setzen sich an der Glaswand Krystalle an, die durch Schütteln leicht losgelöst werden und durch Filtration von der durch Sauerstoffaufnahme tief braun gefärbten Mutterlauge zu trennen sind. Da dieselben in verdünnten Ammoniaklösungen leicht, in concentrirten schwer, in absolutem Alkohol aber unlöslich sind, so wäscht man erst mit Mischungen der beiden letzteren, dann mit Alkohol allein. Man erhält durchsichtige, hell morgenrothe Krystalle, welche sich in verkorkten Gefässen längere Zeit unverändert halten. Dieselben sind völlig wasserfreies Kobaltchlorür-Triammoniak, wie folgende Analyse zeigt.

¹⁾ Sill. Am. Journ. [2] XLIX, 197—199.

²⁾ Sill. Am. Journ. [2] XLIX, 356—364.

³⁾ Ann. chim. phys. [3] XXXV, 268.

0,5854 Grm. gaben durch Reduction im Wasserstoffstrome 0,1480 Grm-metallisches Kobalt.

0,5302 Grm. (von einer anderen Darstellung) gaben 0,1340 Grm. Kobalt.

0,5668 Grm. gaben durch Fällung der Lösung in Salpetersäure mit Silbernitrat 0,6950 Grm. Chlorsilber.

0,3098 Grm. gaben 1,7873 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

	Berechnet.		Gefunden.	
Co	29,5	25,43	25,28	25,27
Cl	35,5	30,60	30,33	
3 NH ³	51,0	43,97	43,94	
	116,0	100,00	99,55	

Fremy giebt dieser Verbindung die Formel $\text{CoCl}_3\text{NH}^3\text{HO}$, da er zwar 30 Proc. Chlor, aber nur 24,1 Proc. Kobalt gefunden hat. Dies erklärt sich leicht aus seiner Behandlung des Präparates. Er wäscht dasselbe mit Ammoniak und trocknet im Vacuum. Die benetzten Krystalle werden jedoch momentan durch Sauerstoffaufnahme schwarzbraun, erhalten beim Trocknen aber eine röthlichweisse Farbe, und lassen dann beim Lösen in Salzsäure fein zertheiltes Purpurekobaltchlorid zurück. Aus 0,8398 Grm. rasch mit Ammoniak gewaschener und durch Pressen mit Papier getrockneter Substanz wurden 0,2034 Grm. = 24,22 Proc. metallisches Kobalt erhalten, während *Fremy's* Formel 23,60 Proc. Kobalt und 28,40 Proc. Chlor verlangt.

Die Krystalle zeigen nur Oktaederflächen und scheinen dem regulären System anzugehören. Genaue Messungen sind unmöglich, da die Oberfläche an der Luft rasch matt wird. Beim Liegen über Schwefelsäure geht die gelbrothe Farbe unter Ammoniakverlust in eine hellblaue über. Ebenso wird durch Erwärmen Ammoniak ausgetrieben; es bleiben hellblau gefärbte Pseudomorphosen der ursprünglichen Krystalle zurück, die, während letztere ziemlich spröde sind und parallel den Oktaederflächen spaltbar zu sein scheinen, leicht zu Pulver zerdrückt werden können. Durch längeres Erhitzen auf 120° erhält man die Verbindung CoClNH^3 . 0,9395 Grm. Triammoniak lieferten 0,6633 Grm. Monammoniak = 70,60 Proc., während die Berechnung 70,69 Proc. verlangt. Das Gewicht blieb bei mehrstündigem Erhitzen constant; erst als die Temperatur über 130° gesteigert wurde, trat langsam Verminderung ein. Feuchte Luft wandelt die hellblaue Färbung des CoClNH^3 augenblicklich in eine rosenrothe um, ebenso Wasser, aus welchem sich aber bald hellblaues Oxychlorürhydrat abscheidet.

*Bersch*¹⁾ behauptet, dass das Ammoniak-Kobaltchlorür, welches nach seiner Analyse die Zusammensetzung $\text{CoCl} + 3(\text{NH}^3)$ hat, nicht wie *H. Rose*²⁾ angiebt $\text{CoCl} + 2(\text{NH}^3)$, beim Erwär-

¹⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie LVI, 728.

²⁾ Pogg. Ann. XX, 156.

men seine Farbe in dunkles Blau ändere, lange bevor es sich zu zerlegen beginne. Erhitzt man Krystalle von CoCl_3NH^3 unter einer Schicht von geschmolzenem Paraffin, so zeigt sich auf's deutlichste, dass Bläuung erst eintritt, wenn Ströme von Ammoniak entweichen. Bei stärkerem Erwärmen färbt sich jedoch der Rückstand wieder rosenroth und das Austreten einer grossen Ammoniakmenge veranlasst erst bleibende dunkelblaue Färbung.

Enthält Kobaltchlorür kleine Mengen Nickel, so sammelt sich dieses in den Krystallen der Ammoniakverbindung an, und durch Umkrystallisiren bei Luftzutritt gelingt es leicht, prachtvolle tief blau gefärbte Oktaeder zu erhalten, die frei von jeder Spur Kobalt sind. Dieselben lassen sich durch Waschen mit starker Ammoniakflüssigkeit, in welcher sie sehr wenig löslich sind, vollständig von der Mutterlauge befreien und durch Pressen mit Papier trocknen. Sie halten sich in gut verschlossenen Gefässen unverändert, während feuchte Luft sie zerfliessen macht, trockne aber Ammoniakverlust und Zerfallen zu hellgrünem Pulver veranlasst. Da *Erdmann*¹⁾ die Verbindung NiCl_3NH^3 immer in blauen, in's Violette spielenden undurchsichtigen Oktaedern mit abgestumpften Ecken und Kanten erhalten hat, schien eine Analyse der durchsichtigen lasurblauen Krystalle nicht überflüssig zu sein.

I. 0,8741 Grm. gaben beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 0,2180 Grm. metallisches Nickel und beim Einleiten der hierbei entweichenden Gase in Normal-Salpetersäure wurden von dieser 15,1 Cc. neutralisirt.

II. 0,5218 Grm. von einer anderen Darstellung, als Pulver mit Papier abgepresst gaben 0,1318 Grm. metallisches Nickel.

III. 0,4392 Grm. gaben 0,5428 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet.		Gefunden.	
Ni	29,5	25,43	25,26	24,94
Cl	35,5	30,60	30,57	
3 NH ³	51,0	43,97	44,05	
	116,0	100,00	99,88	

Die Zusammensetzung ist also dieselbe, wie die der *Erdmann'schen* Verbindung und der von *H. Rose* durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Nickelchlorür erhaltenen. Durch Erwärmen lassen sich, wie bei der Kobaltverbindung, 2 Aeq. Ammoniak austreiben. 0,3103 Grm. gaben durch längeres Erhitzen auf 120° (bei 100° konnte kein constantes Gewicht erhalten werden) 0,2196 Grm. Rückstand = 70,68 Proc. Dieser konnte zwölf Stunden lang derselben Temperatur ausgesetzt werden, ohne sein Gewicht zu ändern. Die Formel NiClNH^3 verlangt 70,69 Proc. Rückstand.

Aus dem Verhalten dieser Kobalt- und Nickelverbindungen ergibt sich wohl mit Gewissheit, dass dieselben nicht als Substitutionsprodukte des Ammoniums angesehen werden können. *Fremy* definirt

¹⁾ Journ. prakt. Chem. VII, 266 und XIX, 445.

in seiner oben angeführten Arbeit „sels ammoniacobaltiques“ als Doppelverbindungen von Kobaltoxydulsalzen mit Ammoniak. In einer Abhandlung über die Ammoniummoleküle der Metalle stellt

jedoch *Weltzien*¹⁾ für *Fremy's* Chlorür die Formel $N \begin{Bmatrix} H \\ NH^4 \\ NH^4 \\ Co \end{Bmatrix} Cl + aq$

auf und nennt es demgemäss Biammoniumkobaltammoniumchlorür. *H. Schiff*²⁾ ändert diesen Namen in Diamikobaltosonium, während

*Bödeker*³⁾ Kobaltan-Terammonium mit der Formel $N \begin{Bmatrix} N \\ H^3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} N \\ H^3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} N \\ H^3 \end{Bmatrix}$

an dessen Stelle setzt. *Blomstrand*⁴⁾ nimmt ein Radikal Kobaltotriamin an, $Co \begin{Bmatrix} NH^3 - NH^3 - NH^3 \\ NH^3 - NH^3 - NH^3 \end{Bmatrix}$, und sagt, dass diese Formel desselben der wirklichen Anordnung der Atome einen wahren Ausdruck gebe, als die sonst aufgestellten⁵⁾. Dagegen macht *Wiedemann* in seinen magnetischen Untersuchungen⁶⁾ darauf aufmerksam, dass die ammoniakalischen Verbindungen des Kupfers und Nickels nahezu denselben Atommagnetismus besitzen, wie die übrigen einfachen Sauerstoff- und Haloidsalze derselben Metalle, während die sogenannten Kobaltiakverbindungen diamagnetisch sind. Bei seinen Versuchen ergab sich, dass in letzteren das Metallatom seinen Magnetismus gänzlich verloren hat, gerade so, wie dies auch mit dem Eisen in den Doppelcyanüren der Fall ist. Da aber die Bestandtheile zusammengesetzter Körper ihren Atommagnetismus ungeändert beibehalten, wenn sie in binäre Verbindungen eingehen ohne ihre besondere Constitution oder Atomgruppierung zu ändern, so schliesst er, dass in den ammoniakalischen Kupfer- und Nickelverbindungen das Metallatom durchaus nicht mit den Bestandtheilen des Ammoniaks in nähere Beziehung trete. Die Verbindungen des Nickelchlorürs und des Kobaltchlorürs sind nun in ihrem Verhalten so ähnlich, dass die obigen Formeln von *Weltzien*, *Schiff*, *Geuther* und *Blomstrand* erst dann in Betracht kommen können, wenn es gelingt, isomere Körper zu erhalten. Solche wies *Hugo Müller*⁷⁾ bereits für das Palladium (Chlorpalladamin und Palladiumchlorür-Ammoniak) nach.

*H. Rose*⁸⁾ hat schon die auffallende Aehnlichkeit der in so

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVII, 24.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXI, 127 und CXXIII, 16.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 56.

⁴⁾ Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, p. 290.

⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1869, 205.

⁶⁾ Pogg. Ann. CXXXV, 208.

⁷⁾ Dissertation über die Palladamine, Göttingen 1853, p. 8.

⁸⁾ l. c. p. 163.

grosser Zahl von ihm und von *Rammelsberg*¹⁾ dargestellten Ammoniakverbindungen mit den wasserhaltigen Salzen hervorgehoben und *Wiedemann* hat das analoge Verhalten beider Körperklassen auch in magnetischer Beziehung bestätigt.

Die Verbindungen des Kobaltchlorürs mit Ammoniak schmelzen bei rasch gesteigerter Temperatur zu einer tief blau gefärbten Flüssigkeit, wie schon *Th. Vorster*²⁾ angegeben. Da die Chloride aller sogenannten Kobaltiake beim Erhitzen Schmelzen von gleichem Aussehen liefern, so war zu vermuthen, dass sich aus ihnen ein Kobaltchlorür-Ammoniak bildet. Nach längerem vorsichtigem Erhitzen zeigen die Zersetzungsrückstände bei der Abkühlung grosse Neigung zum Krystallisiren und es gelingt leicht, Kuchen zu erhalten, welche aus ein bis zwei Centimeter langen strahlig gruppirten Nadeln bestehen. Ihre Farbe ist weniger schön, als die der Schmelze, da sie mehr in's Blauschwarze zieht; durch Aufnahme von Feuchtigkeit geht dieselbe in schmutziges Rosenroth über.

Die Analyse erwies das Vorhandensein von Salmiak.

0,5019 Grm. gaben 0,1566 Grm. metallisches Kobalt.

0,3838 Grm. gaben 0,8489 Grm. Chlorsilber.

0,3891 Grm. gaben 0,6691 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

Offenbar nähert sich die Zusammensetzung dieser Substanz der Formel $2\text{CoCl}, \text{NH}^4\text{Cl}, \text{NH}^3$.

	Berechnet.		Gefunden.
Co ²	59	29,43	31,20
Cl ³	106,5	53,12	54,79
NH ⁴	18	8,97	8,74
NH ³	17	8,48	4,84
	200,5	100,00	99,57

Es entspricht dieses Präparat dem von *Hautz*³⁾ dargestellten Doppelsalze $2\text{CoCl}, \text{NH}^4\text{Cl}, 12\text{HO}$, dessen Analoga Chlormangan-Chlorammonium und Chlorzink-Chlorammonium bei 100° nur 1 Aeq. Wasser zurückhalten. Ausser durch die Krystallisation wird die Tendenz der Schmelze, eine Verbindung von der angegebenen Formel zu bilden, sehr wahrscheinlich durch das Verhalten des wasserfreien Kobaltchlorürs zu Salmiakdampf. Unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure schmilzt dasselbe zu einer mit der analysirten völlig identischen Masse, und erst bei starkem Erwärmen entweicht mit dem Salmiak zugleich Ammoniak.

Um nun zu den Oxydationsprodukten ammoniakalischer Lösungen von Kobaltoxydulsalzen überzugehen, ist es nothwendig, zunächst hervorzuheben, dass *Fremy* vier Reihen von Verbindun-

¹⁾ Pogg. Ann. XLIV, 545, XLVIII, 151, LV, 63 und 237, LVIII, 259.

²⁾ Dissertation über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde von Nickel und Kobalt, Göttingen 1861, p. 36.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. LXVI, 285.

gen erhalten haben will. Er giebt an, dass bei kurzer, beschränkter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf sehr concentrirte Lösungen Oxykobaltiaxsalze, bei der Anwendung verdünnter Luteokobaltiakverbindungen, durch den Einfluss überschüssigen Sauerstoffs Fuskobaltiake entstehen. Durch schwaches Ansäuern der Lösungen von letzteren oder Kochen derselben mit Ammoniaksalzen, oft auch direct durch die Oxydation werden seine Roseokobaltiaxsalze erhalten. *Gibbs* und *Genth*¹⁾ weisen jedoch nach, dass durch vollständige Oxydation meistens Salze einer dreisäurigen Base, welche sie Roseokobalt nennen, gebildet werden, während nur ausnahmsweise, besonders häufiger bei höherer Temperatur, direct das zweisäurige Purpurekobalt entsteht, dessen Chlorid *Fremy* als salzsaures Roseokobaltiak bezeichnet, obwohl die Reactionen desselben andere sind, als die seiner übrigen Roseokobaltsalze. Nach ihren Erfahrungen wird auch keineswegs immer durch die Sauerstoffaufnahme verdünnter Lösungen Luteokobalt gebildet und trotz ihrer grossen Versuchsreihen gelang es ihnen nicht, eine durchaus sichere Darstellungsmethode dieser Base zu finden. Anderen Chemikern zeigten sich ebenfalls so oft Abweichungen von *Fremy's* Angaben, dass sie von den seinigen völlig verschiedene Wege zur Erlangung der Kobaltiaxsalze suchten. Z. B. sind von *C. D. Braun*²⁾ und *J. Mills*³⁾ Methoden angegeben, die auf Verwendung verschiedener oxydirender Substanzen beruhen.

Alle Betrachtungen über die Entstehung der verschiedenen Kobaltiake fassen aber mehr oder weniger auf *Fremy's* Arbeiten. Ich unternahm desshalb eine theilweise Wiederholung seiner Versuche, zumal mir bei solchen schon früher die Bildung anderer Körper, als der bisher beschriebenen, aufgefallen war.

Um unter möglichst einfachen Verhältnissen zu operiren, benutzte ich das Kobaltchlorür, welches kein festes Oxykobaltiaxsalz aus Lösungen absetzt und suchte zuerst die Produkte der vollständigen Oxydation zu erhalten. Das Chlorür wurde durch Glühen zugleich entwässert und neutral gemacht, dann gewogen und in wässriges Ammoniak eingetragen. Die Oxydation geschah dadurch, dass mittelst einer Wasserluftpumpe Luft durch die Lösung gesaugt wurde und zwar in einer Menge von 60—64 Liter in der Stunde.

Schon nach kurzer Einwirkung der Luft fällt Salzsäure aus Proben der Lösungen, gleichgültig ob erwärmt wird oder nicht, kleine Mengen von Purpurekobaltchlorid. Die gewöhnlich als Zeichen der vollendeten Oxydation angesehene tiefe Rothweinfarbe tritt bei

¹⁾ Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases. Smithsonian contributions to knowledge, Washington 1856, IX, 7.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLII, 52.

³⁾ Phil. Mag. [4] XXXV, 240.

grösseren Mengen erst nach mehreren Tagen ein. Jedoch ist dann noch starker Ammoniakgeruch wahrzunehmen. Führt man nun mit dem Durchleiten von Luft fort, bis dieser völlig verschwindet, so wird die Flüssigkeit wieder braun und erhält sich nun Tage lang unverändert, bis schliesslich braunschwarze Flocken ausfallen. Concentrirte Lösungen setzen nach einiger Zeit dünne Rinden von Purpureo- und Luteokobaltchlorid ab, bei Wasserzusatz geht jedoch Alles in Lösung, und selbst die ausgeschiedenen Flocken lösen sich beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter auf, werden aber durch die Flüssigkeit, in welcher sie entstanden waren, wieder gefällt. Wird zu diesen vereinigten Lösungen Salzsäure hinzugefügt, so entweichen Kohlensäure und Chlor, und es entsteht sogleich ein röthlichgelber Niederschlag. Auf diesem setzen sich bei längerem Stehen mit genügendem Säureüberschuss ebenso wie auch an den Gefässwänden dunkle nadel- und federförmige Krystalle in grösserer Menge ab. Filtrirt man nach vollendeter Ausscheidung und schüttelt das Filtrat mit festem Salmiak, so scheidet sich im Verlauf etwa einer Woche ein schmutzig hellgrünes Pulver ab, und in der Flüssigkeit lassen sich jetzt nur noch Kobaltchlorür, Salmiak und Spuren von Luteo- und Purpureokobaltchlorid nachweisen. Behandelt man den ersten Niederschlag nach und nach mit kleinen Mengen kalten Wassers, so erhält man zuerst eine braungelbe Lösung. Dann werden die Auszüge roth, die helleren Theilchen der Masse verschwinden fast vollständig, und neues Wasser löst jetzt die dunkeln Krystalle mit rein blauer Farbe. Auf dem Filter bleibt jedoch noch ein zwar völlig, aber sehr schwer löslicher Rückstand, der den Waschwassern eine eigenthümliche braunrothe Färbung ertheilt, die am besten mit dem Nelkenbraun der Mineralogen zu vergleichen ist.

Die gleichfarbigen Auszüge wurden vereinigt und eben so grosse Volumen rauchender Salzsäure hinzugefügt. Aus den gelbbraunen und rothen Lösungen fielen pulvrige Niederschläge, welche in ihren Eigenschaften mit Gemengen von Luteo-, Roseo- und Purpureokobaltchlorid übereinstimmten und nach dem Eindampfen der angesäuerten wässrigen Lösung durch Ausziehen mit kaltem Wasser in das erstere und letztere Salz geschieden werden konnten, da das Roseokobaltchlorid durch Erhitzen leicht und vollständig in das schwerlösliche Purpureokobaltchlorid übergeht. Dieses wurde direct getrocknet und gewogen, die Lösung des Luteokobalts auf dem Wasserbade eingedampft, durch Salzsäure von anhängendem Kobaltchlorür und Salmiak befreit und ebenfalls gewogen. Die blauen Auszüge gaben nach dem Vermischen mit Salzsäure beim Stehen dunkelgrüne Krystalle, welche mit kleinen Mengen Purpureochlorid verunreinigt waren, und nur mit erheblichem Verlust durch Waschen mit Wasser davon befreit

werden konnten. Aus den nelkenbraunen Flüssigkeiten fällte Salzsäure schwarzes krystallinisches Pulver, fast völlig unlöslich in säure- oder salmiak-haltigem Wasser. Dasselbe wurde mit dem identischen schwarzen Rückstand von der ersten Fällung vereinigt, nachdem es wie dieser durch Waschen mit schwach angesäuertem Wasser von den drei eben erwähnten Salzen befreit war. Der durch Schütteln mit Salmiak erhaltene hellgrüne Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis der beigemengte Salmiak entfernt war, und wie die übrigen Fällungen lufttrocken gewogen.

Auf die eben angegebene Weise wurden

I. aus 18 Grm. Kobaltchlorür durch Lösen in 250 Grm. Ammoniak von 0,90 spec. Gew. und 7 mal 24 Stunden dauerndes Durchsaugen von Luft 0,72 Grm. schwarzes, 1,78 Grm. dunkelgrünes, 2,71 Grm. Purpureo- und 2,1 Grm. Luteo-Chlorid erhalten.

II. Als jedoch 9 Grm. Kobaltchlorür in 250 Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. gelöst 9 mal 24 Stunden dem Luftstrom ausgesetzt wurden, resultirten 1,06 Grm. schwarzes, 0,09 Grm. hellgrünes, 0,48 Grm. Purpureo- und 0,98 Grm. Luteo-Chlorid.

III. 10 Grm. Kobaltchlorür in 200 Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. und 50 Grm. Wasser gaben nach halb so langer Behandlung mit Luft (4½ mal 24 Stunden) nur 0,46 Grm. schwarzes, 0,3 Grm. Purpureo- und 0,5 Grm. Luteo-Chlorid.

100 Grm. Kobaltchlorür würden also ergeben haben nach Versuch

	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
I	4,0 schwarzes,	9,9 dunkelgrünes,	15,1 Purpureo-,	11,7 Luteo-Chlorid.
II	11,8 „	1,0 hellgrünes,	5,3 „	10,9 „ „
III	4,6 „	„	3,0 „	5,0 „ „

Diese Versuche zeigen, dass zunehmende Verdünnung die Ausbeute erheblich vermindert. Desshalb wurden 45 Grm. Kobaltchlorür mit 225 Grm. Ammoniak von 0,90 spec. Gew. vermischt, zur Auflösung des sich ausscheidenden CoCl_3NH_3 mit dem gleichen Gewicht Wasser versetzt und 15 mal 24 Stunden mit Luft behandelt. Schon nach Ablauf des ersten Tages zeigten sich gelbe Kryställchen an den Gefässwänden, die an Volumen bald zunahmen und schliesslich 9 Grm. wogen. Sie waren fast reines Luteochlorid. Die von ihnen abgessene Lösung wurde in mehrere Theile getheilt.

IV. Eine 3 Grm. Kobaltchlorür entsprechende Portion wurde stark mit Salzsäure angesäuert, kurze Zeit gekocht und nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt. Der Niederschlag gab beim Ausziehen mit Wasser eine braune Lösung, welche beim Eindampfen Luteochlorid mit viel grünem Salz gemengt lieferte. Letzteres wurde bei nochmaliger Behandlung mit Wasser völlig zersetzt und es blieben 0,37 Grm. Luteochlorid. Der Rest des Niederschlages, 0,67 Grm., erwies sich als reines Purpureochlorid.

V. Eine andere Portion, 10 Grm. Kobaltchlorür enthaltend, wurde mit Wasser auf 200 Cc. verdünnt, dann mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Der sich bildende Niederschlag gab 0,84 Grm. schwarzes, 1,20 Grm. Luteo- und 2,36 Grm. Purpureo-Chlorid. Die grünen Salze gingen verloren, da versucht wurde, aus ihrer Lösung das noch beigemengte Roseochlorid mittelst Erwärmen als Purpureochlorid abzuscheiden. Wohl zeigten sich grüne Rinden an den Gefässwänden, aber diese lösten sich in gewöhnlicher Salzsäure beim Auswaschen auf und durch Salmiak wurden daraus nur Spuren von hellgrünem Salz gefällt.

VI. Eine gleiche Portion wurde direct im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, so lange sich noch feste Rinden absetzten, dann filtrirt. Das Filtrat gab mit Salzsäure einen Niederschlag, der schwarzes, grünes und rothes Salz enthielt. Von ersterem wurden 0,35 Grm., vom dunkelgrünen 0,61 Grm. gewonnen. Beide liessen sich sehr leicht verhältnissmässig rein abscheiden, da ihnen nur Roseo-, kein Purpureochlorid beigemischt war. Die erwähnten Rinden enthielten nur Luteo- und Purpureochlorid, von ersterem resultirten im Ganzen 1,21 Grm., von letzterem 2,16 Grm.

VII. Eben so viel Lösung wurde sehr schwach angesäuert und so lange über concentrirte Schwefelsäure gestellt, bis fast alle Flüssigkeit verdampft war. Der Rückstand liess unter der Lupe vier Salze erkennen, besonders reichlich rothe Oktaeder, die mit kleinen grünen Nadeln bedeckt waren. Da jedoch alles Roseochlorid in Purpureochlorid umgewandelt war, liess sich keine Absonderung des grünen Körpers bewerkstelligen. Es wog das schwarze Salz 0,25 Grm., das Luteo- 1,3 Grm., das Purpureochlorid 1,95 Grm.

VIII. Eine Portion Lösung mit 5 Grm. Kobaltchlorür wurde mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols gefällt, filtrirt, in wenig Wasser gelöst und mit rauchender Salzsäure versetzt. Der Niederschlag lieferte 0,29 Grm. schwarzes, 0,60 Grm. Luteo- und 1,15 Grm. Purpureochlorid. Da letzteres als solches ausfiel, waren keine grünen Salze zu erhalten.

Aus 100 Grm. Kobaltchlorür würden gewonnen sein in Versuch

Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
IV — schwarzes,	— dunkelgrünes,	32,3 Luteo-,	22,3 Purpureo-Chlorid.
V 8,4	—	32,0	23,6
VI 3,5	6,1	32,1	21,6
VII 2,5	—	33,0	19,5
VIII 5,8	—	32,0	23,0

Hieraus ergibt sich, dass in dem durch Alkohol erzeugten Niederschlage dieselben Verbindungen in denselben Verhältnissen enthalten sind, welche in der im Vacuum eingedampften Portion und den direct durch die Oxydation erhaltenen vorkommen. Der Niederschlag würde aber nach seiner Darstellung *Fremy's* Chlorfuskobaltiak sein müssen, von welchem der Entdecker an einem Orte¹⁾ behauptet, es gebe beim Behandeln mit verdünnten Säuren Luteokobaltsalze, während er am anderen²⁾ sagt, dasselbe werde von Salzsäure unter Chlorentwicklung in Kobaltchlorür umgewandelt. Nach *C. D. Braun*³⁾ soll nun concentrirte Salzsäure aus 4 Mol. Fuskobaltchlorid 4 Mol. Purpureo- und 2 Mol. Luteochlorid bilden, während verdünnte 10 Mol. in 10 Mol. Luteo- und 4 Mol. Purpureochlorid zerlege. Erstere Annahme setzt auf 1002 Grm. Purpureo- gleichzeitige Bildung von 535 Grm. Luteochlorid, letztere auf 1002 Grm. Purpureo- 2675 Grm. Luteochlorid voraus, während die obigen 5 Versuche trotz der sehr verschiedenen Verfahrungsweisen 32—33 Th. Luteo- auf 20—24 Th. Purpureochlorid ergeben. Auch die jetzt folgenden Versuche machen die Richtigkeit jener Anschauung unwahrscheinlich.

Um verschieden weit oxydirte Lösungen mit einander zu vergleichen, wurden 47 Grm. Kobaltchlorür mit 235 Grm. Ammoniak von 0,90 spec. Gew. zusammengebracht und unter gelindem Erwärmen (zum Lösen des sich abscheidenden CoCl_2NH_3) eine Stunde lang Luft durchgeleitet. Dann wurde

IX. ein 10 Grm. Kobaltchlorür entsprechender Theil der Flüssigkeit in einen Kolben gebracht und luftdicht verschlossen. Nach dreiwöchentlichem Stehen zeigte sich am Boden desselben eine schwache Krystallisation von

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] XXXV, 280.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] XXXV, 291.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLII, 61.

CoCl_3NH^3 und die Fällung mit Salzsäure ergab 0,34 Grm. Luteo- und 8,56 Grm. Purpureochlorid ohne jede Spur anderer Salze.

X. Eine gleiche Quantität der Lösung communicirte 3 Wochen hindurch mittelst einer engen Röhre mit der Luft. An der Gefäßwand setzte sich Luteochlorid im Gewicht von 1,04 Grm. ab. Durch Zusatz von Salzsäure wurde neben Kohlensäure anfangs auch Sauerstoff und später Chlor entwickelt. Gefunden sind 0,52 Grm. schwarzes, 0,45 Grm. dunkelgrünes, 2,79 Grm. Luteo- und 8,96 Grm. Purpureochlorid.

XI. Der Rest der ursprünglichen Lösung — 27 Grm. Kobaltchlorür blieb 20 Tage mit dem Aspirator in Verbindung. Es hatte sich ein krystallinischer Bodensatz während dieser Zeit abgelagert, welcher aus 1,40 Grm. Purpureo- mit 0,06 Grm. Luteochlorid bestand. Die Flüssigkeit lieferte 1,99 Grm. schwarzes, 4,12 Grm. dunkelgrünes, 1,69 Grm. hellgrünes Salz, 2,68 Grm. Luteo- und 21,40 Grm. Purpureochlorid.

XII. Zur Wiederholung von Versuch IX wurden 10 Grm. Kobaltchlorür in 10 Grm. Wasser und 60 Grm. Ammoniak von 0,90 spec. Gew. 12 Stunden dem Luftstrom ausgesetzt und dann in einem mit Kork verschlossenen Kolben der Ruhe überlassen. Während der ersten 24 Stunden wurde der Stopfen abgeworfen und die Flüssigkeit zeigte an der Kolbenwand lebhafte Entwicklung kleiner Gasbläschen. Da letztere mehrere Tage anhielt, blieb der Kolben 2 Wochen locker verstopft stehen. Es hatten sich 0,89 Grm. Luteochlorid abgeschieden und die Flüssigkeit gab durch Fällung mit Salzsäure 1,24 Grm. schwarzes, 2,77 Grm. Luteo- und 9,61 Grm. Purpureochlorid, ohne alles Auftreten von Sauerstoffgas.

Da sich die Gasentwicklung nicht bei Versuch IX, der im März angestellt war, gezeigt hatte, bei dem gleichzeitigen Versuch X aber nach Verlauf von drei Wochen noch Sauerstoff durch Salzsäure frei gemacht wurde, Versuch XII jedoch in den heissesten Tagen des Juli stattfand, so wurde versucht, in einer frisch oxydirten Lösung die Gasentwicklung durch Erwärmen hervorzurufen. 20 Grm. Kobaltchlorür wurden in 40 Grm. Wasser und 100 Grm. Ammoniak von 0,90 spec. Gew. gelöst und 10 Stunden dem Luftstrom ausgesetzt. Eine Hälfte der Lösung wurde

XIII. bis zum beginnenden Kochen erwärmt und das sich reichlich entwickelnde Gas aufgefangen. Dieses betrug 123 Cc. und war fast reiner Sauerstoff. Die Lösung wurde rasch abgekühlt und gefällt, wodurch 1,07 Grm. schwarzes, 0,06 Grm. hellgrünes, 1,63 Grm. Luteo- und 9,12 Grm. Purpureochlorid erhalten wurden.

XIV. Die andere Hälfte ist direct mit Salzsäure versetzt worden und hat 1,20 Grm. schwarzes, 0,10 Grm. hellgrünes, 1,66 Grm. Luteo- und 9,97 Grm. Purpureochlorid ergeben.

XV. Der vorletzte Versuch wurde wiederholt, jedoch so, dass die Einwirkung der Luft auf die mit Schnee gekühlte Lösung bei 0° stattfand. Trotzdem 40 Grm. Wasser und 10 Grm. Ammoniak mehr zugesetzt waren, wie oben, war erst nach Verlauf von fast 20 Stunden die letzte Spur des anfangs ausgeschiedenen CoCl_3NH^3 gelöst. Durch Erhitzen wurden jetzt ungefähr 250 Cc. Sauerstoff ausgetrieben und die Fällung mit Salzsäure lieferte 1,28 Grm. schwarzes, 0,14 Grm. dunkelgrünes, 0,36 Grm. hellgrünes Salz, 0,81 Grm. Luteo- und 10,26 Grm. Purpureochlorid.

XVI. Da bei den letzten Versuchen sehr wenig von den beiden grünen Salzen erhalten war, wurde eine Lösung von 30 Grm. Kobaltchlorür in 60 Grm. Wasser und 150 Grm. Ammoniak bis zum Verschwinden des CoCl_3NH^3 (6 Stunden) mit Luft behandelt, dann bis zum beginnenden Sieden erwärmt und nun noch 24 Stunden dem Luftstrom ausgesetzt. Salzsäure fällte 0,86 Grm. schwarzes, 3,74 Grm. dunkelgrünes, 1,70 Grm. hellgrünes Salz, 4,75 Grm. Luteo- und 24,40 Grm. Purpureochlorid.

In den letzten 8 Versuchen wurden aus 100 Grm. Kobaltchlorür erhalten sein durch

	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
IX	—	schwarzes,	—	dunkel- hellgrünes,	3,4 Luteo-, 85,6 Purpureo-
X	5,2	"	4,5	grünes, —	27,9 " 89,6 Chlorid.
XI	7,4	"	15,3	" 6,3	" 9,9 " 79,3 "
XII	12,4	"	—	" —	" 36,6 " 96,1 "
XIII	10,7	"	—	" 0,6	" 16,3 " 91,2 "
XIV	12,0	"	—	" 1,0	" 16,6 " 99,7 "
XV	12,8	"	1,4	" 3,6	" 8,1 " 102,6 "
XVI	2,9	"	12,5	" 5,7	" 15,8 " 81,3 "

Zwei weitere Versuchsreihen wurden angestellt, um die Einwirkung von Salmiak auf die Bildung der Kobaltbasen zu studiren. 30 Grm. Kobaltchlorür wurden mit 12,3 Grm. = $\frac{1}{2}$ Aeq. Salmiak versetzt und in 150 Grm. Ammoniak von 0,90 spec. Gew. + 150 Grm. Wasser gelöst. Nach fünfständigem Luftdurchleiten wurde die Lösung in 3 gleiche Theile getheilt.

XVII. Portion 1 wurde gekocht, abgekühlt und gefällt. Erhalten 0,3 Grm. schwarzes, kein grünes Salz, 1,49 Grm. Luteo- und 10,08 Grm. Purpureochlorid.

XVIII. Portion 2 blieb zwei Wochen in locker verschlossenem Gefäß stehen und gab dann 0,81 Grm. Luteo- und 14,03 Grm. Purpureochlorid.

XIX. Portion 3 wurde noch 12 Tage dem Luftstrom ausgesetzt und lieferte nachher 0,23 Grm. Luteo-, 9,6 Grm. Purpureochlorid und eine nicht gewogene ziemlich bedeutende Menge hellgrünes Salz.

100 Grm. Kobaltchlorür wurden mit 82 Grm. = 1 Aeq. Salmiak zusammen in 200 Grm. Wasser und 500 Grm. Ammoniak von 0,90 spec. Gew. gelöst und 20 Stunden mit Luft behandelt.

XX. Ein Zehntel gab beim Erhitzen 165 Cc. Sauerstoff und lieferte 0,07 Grm. schwarzes, 0,92 Grm. Luteo- und 11,84 Grm. Purpureochlorid.

Drei Zehntel blieben 3 Monate in einem nicht vollständig verschlossenen Kolben stehen und setzten in dieser Zeit 1,43 Grm. Luteo- und 0,82 Grm. Purpureochlorid ab. Nach dem Lösen beider in Wasser wurden dieselben zur übrigen Flüssigkeit hinzugefügt und diese dann getheilt.

XXI. Ein Zehntel gab bei der directen Fällung durch Salzsäure 2,02 Grm. Luteo- und 15,14 Grm. Purpureochlorid.

XXII. Ein Zehntel wurde gekocht. Die Spur ausgetriebenen Gases war Luft, kein reiner Sauerstoff. Aus dem Salzsäure-Niederschlag erhalten: 2,15 Grm. Luteo- und 15,33 Grm. Purpureochlorid.

XXIII. Ein Zehntel wurde durch dreitägiges Stehen und häufiges Schütteln mit Salmiak gesättigt. Hierdurch schieden sich 1,73 Grm. Luteo- und 1,05 Grm. Purpureochlorid aus. Das Filtrat gab noch 14,47 Grm. Purpureochlorid mit Spuren von Luteochlorid.

XXIV. Der Rest blieb 3 Monate dem Luftstrom ausgesetzt und schied während dem sehr viel Purpureochlorid ab. Er lieferte für je 10 Grm. Kobaltchlorür 0,05 Grm. hellgrünes, 0,35 Grm. Luteo- und 15,34 Grm. Purpureochlorid.

Je 100 Grm. Kobaltchlorür würden also erzeugt haben in

Versuch	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
XVII	3,0	schwarzes,	—	hellgrünes, 14,9	Luteo , 100,8 Purpureo-
XVIII	—	"	—	" 8,1	" 140,3 Chlorid.
XIX	—	"	—	" 2,3	" 96,0 "
XX	0,7	"	—	" 9,2	" 118,4 "
XXI	—	"	—	" 20,2	" 151,4 "
XXII	—	"	—	" 21,5	" 153,3 "
XXIII	—	"	—	" 17,3	" 155,2 "
XXIV	—	"	0,5	" 3,5	" 153,4 "

Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst im Gegensatz zu der Behauptung von *Gibbs* und *Genth*¹⁾, dass es keineswegs gleichgültig ist, ob man die ammoniakalische Lösung des Kobaltchlorürs für sich allein oder vermischt mit Salmiak der Luft aussetzt. Der Berechnung nach können aus 100 Grm. Kobaltchlorür 192,6 Grm. Purpureokobaltchlorid entstehen, während bei Versuchen ohne Salmiakzusatz sich 99,7 bis 102,6 Grm. als höchste Ausbeute ergaben. Die Gleichung $6\text{CoCl} + 15\text{NH}^3 + 3\text{O} = 2(5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{Cl}^3) + 5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^3$ entspricht den angeführten Thatsachen also selbst dann nicht, wenn man annimmt, das Oxyd $5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^3$ werde beim Hinzufügen von Salzsäure zerstört. Ferner scheint die Wirkung des Salmiaks, welcher nach *Gibbs* und *Genth*²⁾ wesentlich die Bildung des Luteokobalts begünstigt, ausschliesslich die zu sein, dass er durch die Ausfällung des letzteren dessen nachherige Zersetzung verhindert. Aus einer Lösung, welche ohne Salmiakzusatz hergestellt war und 0,51 Grm. schwarzes Salz, 1,38 Grm. Luteo- und 3,79 Grm. Purpureochlorid enthielt, wurden durch Sättigung mit Salmiak 1,34 Grm. Luteo- mit 0,87 Grm. Purpureochlorid niedergeschlagen, also dasselbe Resultat wie in Versuch XXIII erhalten. Wahrscheinlich bringt die Verwendung eines Gemenges von Kobaltchlorür und Sulfat denselben Effect hervor, da das Chlorosulfat in Wasser weniger löslich ist, als das reine Chlorid; dasselbe ist von der *Blomstrand'schen* Methode³⁾, der Anwendung von Jod zu vermuthen. Auf die Entstehung des Luteokobalts scheint vielmehr (nach Versuch X, XII, XXI — XXIII) längere Einwirkung concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf die oxydirte Lösung von Einfluss zu sein, wie dies schon von *Braun*⁴⁾ angenommen und durch Versuche von *Mills*⁵⁾ wahrscheinlich gemacht wird. *Fremy* allein empfiehlt die Anwendung verdünnter Lösungen.

Was nun die nöthige Dauer der Oxydation betrifft, so sind die Meinungen sehr verschieden. *Genth* giebt in seiner ersten Veröffentlichung⁶⁾ eine Zeit von 4 bis 5 Wochen an und glaubt, dass alles freie Ammoniak verdampfen müsse. *Claudet*⁷⁾ erwähnt, dass beim Schütteln der ammoniakalischen Kobaltlösung mit Luft in halb gefüllter Flasche die Oxydation in 3 — 4 Tagen vollständig werde, wie dies aus dem Eintreten der tief violettrothen Farbe zu schliessen sei. Ausserdem spricht hierfür das beim Kochen der stark

1) Loc. cit. p. 8.

2) Loc. cit. p. 35.

3) Chemie der Jetztzeit p. 295.

4) Zeitschr. anal. Chem. III, 473.

5) Phil. Mag. [4] XXXV, 247.

6) Aus Keller's und Tiedemann's Nordamerikanischen Monatsberichten II, 8 in Ann. Chem. Pharm. LXXX, 275.

7) Phil. Mag. [4] II, 253.

mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Entwicklung von Sauerstoff eintretende Aufschäumen. *Rogojski*¹⁾ findet, dass die braune Lösung, welche sich innerhalb 24 Stunden durch Lufteinwirkung bildet, völlig in Kobaltiaxsalz umgewandelt ist, da er ebenfalls nach Zusatz von Salzsäure reichliches Austreten von Sauerstoff, ohne Chlor beobachtet, und auf diese Weise reichliche Mengen von Purpureo- und Luteokobaltchlorid erhält. *Fremy* gebraucht einen Monat zur Bildung des Luteokobaltchlorides, während ihm für sein Roseokobalt 2 bis 3 Tage genügen, nach deren Ablauf er beim Sieden mit Salmiak reichliche Sauerstoffentwicklung bekommt. Nach *Gibbs* und *Genth* scheidet sich das Luteochlorid bei Gegenwart von Salmiak in einigen Tagen ab, während *Braun* die Lufteinwirkung 3 Wochen dauern lässt.

Die oben aufgezählten Versuche bestätigen die Angaben *Rogojski's*. Wenn durch Bewegen der Flüssigkeit verhindert wird, dass sich festes Kobaltchlorür-Ammoniak durch Ablagerung an die Gefässwände der Einwirkung der Luft entzieht, so tritt beim Vorhandensein eines genügenden Luftvolumens in den grössten Mengen von Kobaltlösung nach wenigen Stunden die Beendigung der Oxydation ein. Geht nun die tief braunschwarze Farbe allmählich in eine rothe über, so ist dies kein Beweis für weiter fortschreitende Oxydation, wie von *Claudet*, *Gibbs* und *Genth* angenommen wird, sondern im Gegentheil für stattgefundene Abgabe von Sauerstoff. Welche Verbindung aber bei der Oxydation entsteht, und nachher durch ihr Zerfallen den Anlass zur Bildung der verschiedenen Kobaltiaxsalze giebt, lässt sich bei der Anwendung von Kobaltchlorür leider nicht feststellen. Mag' der Sauerstoff durch Erwärmen oder durch Zusatz von Salzsäure ausgetrieben werden, letztere wird immer nach einiger Zeit bei erfolgter Uebersättigung Entwicklung von Chlor und wahrscheinlich auch Stickstoff hervorrufen, also eine eingetretene tiefere Zersetzung anzeigen. Ferner ist eine hinreichend genaue Trennung und Bestimmung der ausser Luteo- und Purpureochlorid vorhandenen Körper wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben unmöglich, wie sich schon daraus ergibt, dass der beim Fällen oxydirter Lösungen mit Salzsäure entstehende Niederschlag auch nach dem vollständigsten Auswaschen mit Säure wässrige Lösungen giebt, die nach neuem Ausfällen der Salze erhebliche Mengen von Kobaltchlorür und Salmiak enthalten. Jedenfalls wird mehr Sauerstoff aufgenommen, wie zur Umwandlung des vorhandenen Kobaltoxyduls in Oxyd erforderlich ist, (*L. Gmelin*²⁾) fand bei seiner ersten Untersuchung schon nahezu $\frac{1}{2}$ Aeq. O mehr), aber die obigen Versuche lassen nicht ent-

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] XLI, 446.

²⁾ Schweigger's Journ. Chem. Phys. XXXVI, 235.

scheiden: ob eine Kobaltsäure Co^3O^5 , deren Kaliverbindung *Schwarzenberg*¹⁾ darstellte, oder ein Körper von den Formel CoO^2 sich mit dem Ammoniak verbindet (*Fremy's* Oxydkobaltiak).

Nach *Claudet's* Angabe werden oxydirte Lösungen nach dem Kochen mit Salzsäure nahezu farblos, da der ganze Kobaltgehalt in Form von Purpureochlorid abgeschieden werden soll. Auch *Gibbs* und *Genth* führen an, dass die Mutterlauge farblos erscheint. Dieselbe enthält jedoch noch erhebliche Mengen von Kobaltchlorür, aber es stellt sich bei Zusatz von Salzsäure zu verdünnten Lösungen, ehe durch grossen Ueberschuss die bekannte blaue Färbung hervorgerufen wird, ein Punkt ein, in welchem nur dicke Schichten der Mischung sich schwach grau-violett gefärbt zeigen. Von *Mills* ist bereits die Ueberzeugung ausgesprochen, dass keine der bis jetzt vorgeschlagenen Methoden es ermöglicht, Kobaltchlorür auf einmal und gänzlich in eins der Kobaltiaksalze zu verwandeln.

Gibbs und *Genth* stellen endlich die Vermuthung auf, durch verschieden hohe Lufttemperaturen während der Oxydation sei veranlasst worden, dass sie bei ihren Versuchen bald nur Purpureochlorid, bald ein Gemenge desselben mit Roseochlorid, bald letzteres allein erhalten haben. *Geuther*²⁾ macht darauf aufmerksam, dass das Purpureochlorid reichlich in Ammoniak löslich ist, und dass beim Uebersättigen dieser Lösung mit Salzsäure bei niedrigerer Temperatur und unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung Roseochlorid niederfällt. Das in ammoniakalischer Lösung stabile Roseochlorid geht aber in wässriger Lösung bei Gegenwart irgend anderer Chloride bald in Purpureosalz über und dieses fällt wegen seiner Schwerlöslichkeit nieder. Dem entsprechend zeigt sich bei allen Oxydationsversuchen, welche mit concentrirten Flüssigkeiten angestellt werden, dass die Ausscheidung von Purpureochlorid beginnt, sobald fast alles Ammoniak verflüchtigt ist. Das Purpureochlorid wird nicht in dem Maasse, wie, nach der Ansicht von *Gibbs* und *Genth*, die Oxydation fortschreitet, gebildet, sondern Bildung und Ausscheidung halten gleichen Schritt mit der Verdampfung des Ammoniaks.

Aus diesem Grunde wurde bei der Darstellung des schwarzen und der grünen Salze die fast immer völlig ammoniakfreie Lösung erst schwach angesäuert und nach Verlauf einer Stunde, (während welcher von den übrigen Salzen noch keine Spur ausfällt, wenn nicht sehr viel Salmiak zugegen ist) von dem ausgeschiedenen Purpureochlorid abfiltrirt. Dann aber wurde sie zur Verhinderung jeder weiteren Bildung dieses schwer löslichen Körpers mit Hülfe eines capillaren Hebers tropfenweise in das gleiche Volumen mit Eis gekühlter rauchender Salzsäure gebracht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVII, 215.

²⁾ Lehrbuch der Chemie, Jena 1870, p. 442.

Schwarzes Salz.

Bei allen in der Kälte stattfindenden Fällungen oxydirt Kobaltlösungen scheidet sich, das schwarze Salz gemeinschaftlich mit den anderen Chloriden aus. Langes Stehen der ammoniakfreien Lösungen oder längeres Erwärmen der ammoniakhaltigen zerstört dasselbe allmählich. Es ist in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser sehr schwer löslich und desshalb von den übrigen Salzen leicht zu trennen, wenn nicht grössere Mengen Purpureochlorid gegenwärtig sind. In diesem Falle wird es mit dem letzteren nach und nach aufgelöst und ist dann nicht mehr abzuscheiden, wenn auch vorher das Vorhandensein deutlich erkennbar war. Es löst sich wenig in kaltem Wasser zu einer schwach nelkenbraunen Lösung, welche anfangs Lakmuspapier nicht verändert, sich jedoch bald roth färbt und dann saure Reaction zeigt. Da bei dieser Einwirkung des Wassers Purpureochlorid entsteht, ist es nothwendig, jedesmal vor dem Trocknen oder Aufheben des Salzes die wässrigen Waschflüssigkeiten durch absoluten Alkohol zu verdrängen, der das Salz weder löst noch verändert. Beim Erwärmen des letzteren mit Wasser wird sogleich eine saure tief rothe Lösung gebildet, schwacher Geruch nach Chlorstickstoff tritt auf und bald scheiden sich braune Flocken von Kobaltoxydhydrat aus, während die Reaction alkalisch wird.

Verdünnte Salzsäure zerstört die Verbindung in der Wärme unter Chlorentwicklung, beim Erkalten scheidet sich ein wenig Purpureochlorid ab und die Flüssigkeit enthält nur Salmiak und Kobaltchlorür. Starke Salzsäure verändert das feste Salz kaum, färbt sich jedoch beim Kochen schwach blau. Salpetersäure zersetzt in der Wärme vollständig unter Entwicklung von salpetriger Säure. Verdünnte Schwefelsäure löst in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen entsteht eine tief rothe Lösung, aus welcher Salzsäure wieder schwarzes Salz fällt, jedoch wird, wie aus der Farbe der überstehenden Flüssigkeit zu schliessen ist, ein grosser Theil desselben zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Erwärmung unter starker Salzsäureentwicklung zu einer braunschwarzen Lösung, aus welcher durch viel Salzsäure die Chlorverbindung wieder abgeschieden wird. Ammoniak löst leicht bei gelindem Erwärmen, Salzsäure fällt daraus, selbst nach längerer Zeit, wieder schwarzes Salz, jedoch entsteht gleichzeitig viel Purpureochlorid.

Unter dem Mikroskop erweist sich das Salz als aus kleinen, im durchfallenden Licht grau violetten Krystallen bestehend, welche bald mehr prismatische, bald mehr schief octaedrische Formen zeigen. Im polarisirten Licht erscheint dasselbe bei paralleler Stellung der Nicol'schen Prismen blau, bei gekreuzter gelbbraun. Durch Trocknen im Vacuum oder bei 100° wird schwer ein ganz constantes

Gewicht erhalten, da die Substanz sehr hygroskopisch ist; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein, indem der Körper erst grünlich wird (bei etwa 120°) und dann blaugrau (bei 150°) und sich nun bei Wasserzusatz nur unter Abscheidung grösserer Mengen von Kobaltoxydhydrat löst.

Analyse des direct erhaltenen, bei 100° getrockneten Salzes:
0,9702 Grm. gaben durch Reduction im Wasserstoffstrome 0,2760 Grm. metallisches Kobalt, = 28,45 Proc. Kobalt.

0,3018 Grm. gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,5102 Grm. Chlorsilber, = 41,82 Proc. Chlor.

0,9702 Grm. gaben durch Erhitzen in einem Gefäss, welches mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe verbunden war

16,80 Cc. Stickstoff, 2,89 Cc. Sauerstoff, 0,13 Cc. Wasserstoff, =
2,18 Proc. „ 0,43 Proc. „ 0,001 Proc. „

Da es möglich erscheinen konnte, dass dem angewandten Salz Kobaltoxyd beigemengt sei (obwohl die ammoniakalische Lösung direct in rauchende Salzsäure hinein filtrirt wurde), so diente zu den folgenden Analysen eine Substanzmenge, die mehrere Tage mit rauchender Salzsäure digerirt war. Dieselbe wurde nach dem Waschen mit Alkohol 48 Stunden im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

0,4082 Grm. gaben 0,3037 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 28,32 Proc. Kobaltmetall.

0,4632 Grm. gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,7786 Grm. Chlorsilber, = 41,58 Proc. Chlor.

0,5009 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer 92,41 Cc. Stickstoff = 23,18 Proc. Stickstoff.

0,3368 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer 0,1685 Grm. Wasser = 5,56 Proc. Wasserstoff.

0,4107 Grm. verloren bei sechsständigem Trocknen bei 100° 0,0025 Grm. Hieraus berechnen sich für getrocknetes Salz:

28,48 Proc. Co, 41,84 Proc. Cl, 23,33 Proc. N, 5,53 Proc. H.

Eine neue Portion des Salzes wurde in Wasser von 3° gelöst und durch Salzsäure gefällt. 3,82 Grm. bedurften beinahe 1500 Cc. Wasser zur Lösung und lieferten 1,24 Grm. schwarzes Salz und 0,21 Grm. Purpurechlorid zurück. Das schwarze Salz wurde durch vierwöchentliches Stehen über concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

0,3823 Grm. gaben 0,2848 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 28,36 Proc. Kobalt.

0,4148 Grm. gaben 0,6917 Grm. Chlorsilber = 41,25 Proc. Chlor.

0,4429 Grm. gaben 82,93 Cc. = 23,53 Proc. Stickstoff.

0,3823 Grm. verloren bei 100° 0,0010 Grm.

Gleichfalls durch Fällen aus wässriger Lösung gereinigtes Salz wurde in einem durch Chlorcalcium entwässerten Luftstrom bei 100° getrocknet.

0,4814 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,2396 Grm. Wasser = 5,53 Proc. Wasserstoff.

1,0550 Grm. gaben durch Reduction mit Wasserstoff 0,3012 Grm. metallisches Kobalt = 28,55 Proc.

1,0550 Grm. gaben beim Erhitzen im Vacuum:

21,70 Cc. Stickstoff, 4,23 Cc. Sauerstoff, 0,10 Cc. Wasserstoff, =
2,58 Proc. „ 0,57 Proc. „ 0,001 Proc. „

Aus diesen analytischen Daten lässt sich keine Formel mit genügender Sicherheit ableiten. Zusammenstellungen, welche zu

Procentgehalten führen, die den gefundenen nahe kommen und die Thatsache berücksichtigen, dass bei der Zerlegung durch Erhitzen im luftleeren Raum 2 Proc. Stickstoff frei werden, ergeben I. $\text{Co}^9\text{Cl}^{11}\text{ON}^{16}\text{H}^{45}$ oder II. $\text{Co}^9\text{Cl}^{11}\text{O}^2\text{N}^{16}\text{H}^{46}$.

	Berechnet.					
	I.	II.	G e f u n d e n.			
Kobalt	28,46	28,19	28,45	28,48	28,36	28,55
Chlor	41,85	41,46	41,82	41,84	41,25	
Sauerstoff	0,86	1,70				
Stickstoff	24,01	23,78		23,33	23,53	
Wasserstoff	4,82	4,87		5,53		5,53
	100,00	100,00				

Auch durch Fällung aus ammoniakalischer Lösung wurden Produkte erhalten, welche 28,44 Proc. Kobalt, 41,69 Proc. Chlor, 23,11 Proc. Stickstoff und 5,49 Proc. Wasserstoff lieferten. Um jedoch sicher zu constatiren, dass die Präparate nicht ein mit Kobaltoxyd oder Oxychlorid gemengtes Chlorkobaltiak sind, wurde eine Quantität Salz in concentrirter Schwefelsäure gelöst, filtrirt und durch Salzsäure wieder gefällt.

0,3056 Grm. gaben 0,2128 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul. = 26,51 Proc. Kobalt.

0,3214 Grm. gaben 0,5126 Grm. Chlorsilber = 39,46 Proc. Chlor.

0,4064 Grm. gaben 70,28 Cc. = 21,73 Proc. Stickstoff.

Auf 28,45 Grm. Kobalt sind 42,35 Grm. Chlor und 23,32 Grm. Stickstoff vorhanden; dem Salz hängt jedoch noch Schwefelsäure an, die nicht durch Waschen mit Salzsäure und Alkohol entfernt wird.

Dunkelgrünes Salz.

Wenn Lösungen von Kobaltchlorür in Ammoniak so lange der Luft ausgesetzt werden, dass alles Ammoniak verdampft oder (nach geschehener Oxydation) so lange erhitzt werden, bis eine Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat beginnt, so ruft längeres Stehen mit überschüssiger Salzsäure eine Krystallisation von dunklen Schuppen oder federförmigen Krystallen hervor. Wie diese von den immer zugleich mit ihnen ausgeschiedenen Körpern zu trennen sind, wurde bereits oben angegeben. Zu ihrer völligen Reinigung ist es erforderlich, mit einer zur Auflösung unzureichenden Wassermenge eine ganz gesättigte Lösung herzustellen und diese durch langsame Verdunsten in der Kälte (über Schwefelsäure) krystallisiren zu lassen. Nur so gelingt es, erhebliche Mengen von Purpureochlorid und hellgrünem Salz zu entfernen, welche beide in Wasser bedeutend weniger löslich sind, aber bei der Fällung mit Salzsäure immer in die Krystalle eingeschlossen werden.

Ganz neutrale Lösungen scheiden an der Oberfläche zu-

sammenhängende Platten ab, welche aus aneinander gereihten, gut ausgebildeten Hexagonaldodekaedern bestehen. Kleine Exemplare derselben sind mit tief grüner Farbe durchsichtig, während grössere ganz schwarz erscheinen. Angesäuerte Lösungen geben dagegen federartig gestreifte zackige Tafeln, welche bei nicht zu grosser Dicke eine rothbraune Farbe zeigen. Dieser Dichroismus lässt sich am besten mit dem Mikroskop beobachten. Zerdrückt man einen grösseren Krystall, so wird man leicht gewahr, dass sich Splitter von ganz verschiedener Farbe bilden. Lässt man einen Tropfen der Lösung auf dem Objectträger krystallisiren, so entstehen an den Rändern zuerst feder- und nadelartige Figuren, erstere röthlichbraun, letztere grün. Dann bilden sich isolirte Krystalle, von welchen alle die röthlich erscheinen, welche sich als regelmässige Sechsecke mit hellen sternförmig von der Mitte aus nach den Ecken verlaufenden Linien zeigen. Alle übrigen sind grüne, sechsseitige Säulen, mit der zugehörigen Pyramide und seltener der Endfläche combinirt. Dass diese Krystalle dem hexagonalen System angehören, ergibt sich aus ihrem Verhalten im polarisirten Licht. Die als Pyramiden aufzufassenden Sechsecke wechseln die Farbe nicht, da man in der Richtung der Hauptkrystallaxe durch sie hindurch sieht, während alle in anderer Stellung befindlichen Krystalle beim Durchfallen des ordinären Strahles roth, beim Durchgang des extraordinären Strahles aber grün erscheinen und in Zwischenlagen eine Mischfarbe zeigen. Die Mutterlauge liefert beim Eintrocknen Formen, welche den vom Schnee bekannten stern- und blumenartigen Gebilden gleichen. Leider treten schliesslich Zersetzungsprodukte als nadel- und wetzsteinartige Körper von tiefviolettrother Farbe auf, und diese verunreinigen auch die am Boden oder den Wänden von Krystallisirgefässen angeschossenen Krystalle.

Das Salz löst sich sehr leicht in reinem Wasser, mit anfangs grünlichblauer Farbe, die bald in reines Lasurblau und bei längerem Stehen in Violett übergeht. Beim Erwärmen tritt gleich letztere Farbe auf, und erst bei längerem Kochen entweicht Ammoniak unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat. Verdünnte Säuren und wasserhaltiger Alkohol lösen ebenfalls leicht, ebenso concentrirte Schwefelsäure. Aus letzterer fällt wenig Salzsäure grüne Nadeln, die beide Säuren enthalten, viel Salzsäure aber die ursprüngliche Verbindung. Erwärmte salzsaure Lösungen scheiden bald Purpleochlorid ab, ebenso Lösungen in Ammoniak nach dem Uebersättigen mit Salzsäure; in beiden Fällen wird das grüne Salz zerstört. Jedoch zeigen salzsaure Lösungen beim Eindampfen grüne Ränder, welche von concentrirter Säure nur ganz allmählich gelöst und zersetzt werden.

Da die Identität der grünen Krystalle und der braunen Schup-

pen anfangs nicht vermuthet wurde, so sind beide Körper getrennt analysirt worden.

Der erstere wurde als Pulver 18 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2134 Grm. gaben 0,0536 Grm. metallisches Kobalt = 25,12 Proc.

0,3997 Grm. gaben 0,2645 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 25,19 Proc. Kobalt.

0,4707 Grm. gaben 0,8605 Grm. Chlorsilber = 45,23 Proc. Chlor.

0,3004 Grm. gaben 0,5495 Grm. Chlorsilber = 45,25 Proc. Chlor.

0,3086 Grm. gaben 0,1423 Grm. Wasser = 5,12 Proc. Wasserstoff.

0,4346 Grm. gaben 62,20 Cc. = 17,99 Proc. Stickstoff.

Die braunen Schuppen wurden 3 Stunden im Vacuum getrocknet.

0,2996 Grm. gaben 0,1979 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 25,14 Proc. Kobalt.

0,2134 Grm. gaben 0,3895 Grm. Chlorsilber = 45,16 Proc. Chlor.

0,5456 Grm. gaben 78,07 Cc. = 17,98 Proc. Stickstoff.

0,5058 Grm. verloren in 4 Stunden bei 100° — 0,0024 Grm. Durch neunstündiges Erhitzen auf 102—104° gingen 1,65 Proc., in 48 Stunden zwischen 110 und 120° — 4,16 Proc. Wasser fort, erst nach 48-stündigem Trocknen zwischen 130 und 140° wurde das Gewicht constant 0,4681 Grm. 0,0377 Grm. Verlust entsprechen 7,45 Proc. Wasser.

0,4031 Grm. wasserfreies Salz gaben durch Erhitzen im Vacuum 6,38 Cc. = 1,99 Proc. Stickstoff.

Hieraus ergibt sich die Formel $\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^3\text{H}^9,2\text{HO}$.

	Berechnet.		Gefunden in den	
			grünen Krystallen.	braunen Schuppen.
Co ²	59	25,16	25,12	25,19
Cl ³	106,5	45,42	45,23	45,25
N ³	42	17,91	17,99	
H ¹¹	11	4,69	5,12	
O ²	16	6,82		
	234,5	100,00		

Der Wassergehalt berechnet sich zu 7,68 Proc. Durch Zerlegung des Salzes im luftleeren Raum müssten nach der Gleichung $3(\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^3\text{H}^9) = 6\text{CoCl} + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{NH}_3 + \text{N}$, frei werden 2,15 Proc. Stickstoff, gefunden wurden 1,99 Proc.

Ob diese Verbindung, $\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^3\text{H}^9,2\text{HO}$, das Chlorid der von *Erdmann* Triamin-Kobaltoxyd genannten Base ist, von welcher derselbe¹⁾ das salpetrigsaure und *Künzels*²⁾ das schwefligsaure Salz dargestellt hat, lässt sich nur durch besondere Versuche entscheiden. Auffallend ist, dass sich das Krystallwasser nicht, wie bei den später zu erwähnenden Verbindungen, bei 100° austreiben lässt. Da die Constitution der Kobaltbasen noch keineswegs so weit aufgeheilt ist, dass sich rationelle Formeln und Namen anders als versuchsweise geben lassen, so ziehe ich vor, analog den üblich gewordenen Bezeichnungen, für die obige Verbindung den Namen Dichrokobaltchlorid in Vorschlag zu bringen. Es sind zwar nach *Gibbs* und *Genth* alle Kobaltiaxsalze in geringem Grade

1) Journ. prakt. Chem. XCVII, 412.

2) Journ. prakt. Chem. LXXII, 213.

dichroitisch, jedoch zeigt keins der bis jetzt beobachteten diese Eigenthümlichkeit in so auffallender Weise, wie das hier beschriebene.

Hellgrünes Salz.

Die Filtrate fast aller Niederschläge, welche direct durch Salzsäure in der Kälte aus oxydirten Kobaltlösungen gefällt werden, geben beim Sättigen mit Salmiak grüne Abscheidungen. Diese werden jedoch sehr gering, wenn die Lösungen schon viel Salmiak enthalten, oder mehrere Tage mit sehr grossem Salzsäureüberschuss gestanden haben, oder durch das Zubringen der Säure erwärmt worden sind. Gewöhnlich fällt eine gute Ausbeute mit der an dem dunkelgrünen Salz zusammen. Unter dem Mikroskop erkennt man leicht, dass die grünen Niederschläge keineswegs homogen sind. Mit feinen Nadelchen und Säulchen von gelbgrüner Farbe sind reichliche Mengen rother Oktaeder, Purpureochloridkrystalle, gemengt. Zur Trennung beider ist es erforderlich, zunächst durch Waschen mit Alkohol alle anhängende Säure und Feuchtigkeit zu entfernen, dann bei ganz gelinder Wärme zu trocknen und das Pulver in sein doppeltes Volumen concentrirter Schwefelsäure einzutragen. Die Lösung geschieht langsam, ohne dass die Masse sich erhitzt, unter Entweichen von Salzsäureströmen. Bei Anwesenheit von viel grünem Salz bleibt dieses theilweise ungelöst, das rothe verschwindet jedoch im Verlauf einiger Stunden gänzlich. Setzt man nun sehr allmählich Salzsäure zu, indem man erst dann wieder einen neuen Tropfen zugiebt, wenn das Aufschäumen beim Umrühren und die Temperaturerhöhung unmerklich geworden sind, und fährt man fort, bis das Aufschäumen, ohne jedoch ganz aufzuhören, schwach wird, so findet man nach 12 bis 24 Stunden einen rein grünen Niederschlag unter einer tief rothen Flüssigkeit. Da das Gemenge der beiden Säuren Papier zerstört, eine Verdünnung aber ganz unzulässig ist, so muss eine in Glas eingeschmolzene Bimsteinplatte ¹⁾ als Filter benutzt werden. Man wäscht den Niederschlag nach dem völligen Abtropfen des Filtrates zuerst mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis diese nicht mehr violett oder blau (letzteres bei Anwesenheit von dunkelgrünem Salz), sondern ganz schwach rosenroth gefärbt abläuft, verdrängt dieselbe dann durch mit Salzsäure angesäuertem Wasser, und schliesslich dieses mit absolutem Alkohol. Das Filtrat, welches natürlich nicht mit den Waschflüssigkeiten vereinigt werden darf, setzt nach Zugabe kleiner Mengen von Salzsäure häufig noch mehr grünen Niederschlag ab, dem aber meist rothes Pulver beigemischt ist. Durch über-

¹⁾ Bunsen, Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 290.

schüssige Salzsäure wird, wie schon *Gibbs* und *Genth*¹⁾ angeben, alles vorhandene Purpureochlorid wieder ausgeschieden.

Zur völligen Reindarstellung dieses grünen Salzes löst man dasselbe in Eiswasser und fällt es möglichst rasch durch Zusatz von wenig Salzsäure. Man erhält so glänzende grüne Kryställchen, welche das Feuer der Farbe und denselben Farbenton besitzen, wie das Schweinfurter Grün. Im polarisirten Licht erscheinen die kleinen Nadeln je nach ihrer Lage zur Polarisationssebene bald mehr gelb, bald mehr blaugrün. Grössere Krystalle, aber selten bis zu 1 Millimeter lang, werden zuweilen in der ersten durch Salzsäure in oxydirten Kobaltlösungen hervorgerufenen Fällung gefunden, oder beim Versetzen des Filtrats hiervon mit viel rauchender Salzsäure gebildet. Scheiden sie sich in rundlichen Körnern aus, so sind diese undurchsichtig und von tief saftgrüner Farbe; bilden sich Nadeln, meist an den Gefässwänden, so bleiben diese in der Mutterlauge mit rein grasgrüner Farbe durchsichtig, werden aber beim Abwaschen mit verdünnter Säure oder Wasser matt und lauchgrün. Letzteres führt dazu, sie für identisch mit der von *Gibbs* und *Genth*²⁾ durch Zersetzung von Roseokobaltsulfat erhaltenen, aber nicht näher untersuchten Substanz anzusehen, welche von ihnen Praseokobalt genannt ist.

Das Salz löst sich in Wasser mit rein grüner Farbe; diese geht aber bald, besonders rasch bei höherer Temperatur, durch Violett in Rosenroth über, und aus dieser Lösung fällt dann durch stärkere Salzsäure hauptsächlich Purpureochlorid, dem nur Spuren der ursprünglichen Substanz beigemengt sind. Zersetzung ist auch in der Kälte nicht zu vermeiden.

2,56 Grm. gebrauchten 700 Cc. Wasser von 0° zu ihrer Lösung und durch 70 Cc. Salzsäure von 20 Proc. wurden nur 1,64 Grm. Salz wieder gefällt.

Durch Kochen der wässrigen Lösung findet bald Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat unter Auftreten von Ammoniak statt. Verdünnte Salzsäure löst nur Spuren, concentrirte mehr und durch Erwärmen und Abkühlen der letzteren lassen sich grössere Kryställchen erhalten, jedoch nur mit gleichzeitiger Bildung von Purpureochlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst wenig, die rothe Färbung scheint Umwandlung in Purpureosalz anzudeuten, concentrirte veranlasst in der Kälte die Bildung einer tief violetten Lösung, aus welcher Salzsäureflüssigkeit die unveränderte Substanz ausfällt; schwache Erwärmung, z. B. durch Zusatz einiger Tropfen Wasser, führt gänzliche Zerstörung herbei. Aus der rothen Lösung in Ammoniak oder Salmiak lässt sich nur Purpureochlorid wieder gewinnen.

Das Salz enthält 2 Aeq. Krystallwasser.

¹⁾ Researches, loc. cit. p. 24.

²⁾ Researches, loc. cit. p. 13 u. 42.

3,5915 Grm. direct von der Fällung aus Schwefelsäure herrührendes über Chlorcalcium getrocknetes Salz verloren bei 100° $-0,2566$ Grm. = $7,15$ Proc. HO.

2,3890 Grm. aus Wasser gefälltes Salz, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° $-0,1715$ Grm. = $7,18$ Proc. Berechnet $7,16$ Proc.

Zur Analyse wurde nur wasserfreies Salz verwendet.

0,3159 Grm. gaben	0,0799 Grm. metallisches Kobalt	= 25,29 Proc.
0,3171 " "	0,2102 " schwefelsaures Kobaltoxydul	= 25,23 Proc.
0,1847 " "	0,3399 " Chlorsilber	= 45,53 Proc. Chlor.
0,5166 " "	0,9473 " Chlorsilber	= 45,37 Proc. Chlor.
0,4302 " "	0,2086 " Wasser	= 5,39 Proc. Wasserstoff.
0,3275 " "	62,24 Cc. =	23,88 Proc. Stickstoff.
0,4219 " "	79,91 " =	23,80 Proc. Stickstoff.
0,3159 " "	durch Erhitzen im Vacuum	5,13 Cc. = 2,04 Proc. Stickstoff.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel $\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^4\text{H}^{12}$.

	Berechnet.		Gefunden.	
Co ²	59	25,27	25,29	25,23
Cl ³	106,5	45,61	45,53	45,37
N ⁴	56	23,98	23,88	23,80
H ¹²	12	5,14	5,39	
	233,5	100,00		

Aus der Gleichung $3(\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^4\text{H}^{12}) = 6\text{CoCl} + 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SNH}_3 + \text{N}$ ergeben sich für den bei der Zersetzung frei werdenden Stickstoff $2,00$ Proc., gefunden $2,04$ Proc.

Das Praseokobaltchlorid $\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^4\text{H}^{12} \cdot 2\text{HO}$ correspondirt also mit *Künzels*'s¹⁾ unterschwefelsaurem Tetraminkobaltoxyd $\text{Co}^2\text{O}^3 + 4\text{NH}_3 + 2\text{S}^2\text{O}^5$. Da in den Lösungen, aus welchen Salmiak Praseochlorid fällt, immer schwache Chlorentwicklung zu bemerken war, so konnte vermuthet werden, dass dasselbe durch Einwirkung des Chlors auf Purpleo- oder Luteochlorid entstehe. In neutrale wässrige Lösungen beider wurde desshalb erst einige Stunden, dann mehrere Tage lang Chlor eingeleitet. Wegen Bildung von Salzsäure fielen allmählich kleine Mengen von beiden nieder. Durch Ausfällen mit Salzsäure und Behandlung des Filtrates mit Salmiak konnte jedoch keine Spur Praseochlorid erhalten werden. Bei der Darstellung der grünen Salze resultirte ferner immer relativ wenig Luteoverbindung. Desshalb wurde Luteochlorid und durch Fällung mittelst Chlorkalk hergestelltes Kobaltoxydhydrat in ein starkes Rohr gebracht, eine dünnwandige Kugel mit Salzsäure hineingestellt und das Ganze nach dem Zuschmelzen mehrere Tage auf 100° erwärmt. Die einzige bemerkbare Veränderung bestand aber nur in der Abscheidung einer Spur Purpleokobaltchlorid. Dieselben Resultate wurden erzielt, als wässrige Lösungen von Purpleo- oder Luteochlorid bis zur mehr oder minder vollständigen Zersetzung gekocht und nach dem Abkühlen mit rauchender Salzsäure behandelt wurden.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. LXXII, 218.

Roseokobaltchlorid.

Die einfachste Darstellung dieses leider so wenig haltbaren Salzes ist die aus dem reinen Purpureochlorid. Man bringt Wasser zum Kochen, fügt das gleiche Volumen 10procentiger Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt mit dieser Mischung (ohne weiter zu erwärmen) fein gepulvertes Purpureochlorid. Nach dem Filtriren lässt man abkühlen und bringt dann die Lösung tropfenweise in ihr gleiches Volumen rauchender Salzsäure. Da bei längerem Stehen sich Purpureochlorid bildet, muss der Niederschlag nach 2 bis 3 Stunden abfiltrirt und erst mit rauchender Salzsäure, dann mit Alkohol ausgewaschen werden. War bei der Behandlung mit Ammoniak eine Erwärmung über 70 bis 80° vermieden, so lassen sich kaum Spuren von entstandenem Luteokobalt nachweisen.

Das Roseochlorid ist in rauchender Salzsäure etwas löslich, aus dem Liter Filtrat oder Waschflüssigkeit lässt sich durch Erwärmen immer etwas mehr als 1 Grm. Purpureochlorid abscheiden. Gewöhnliche Salzsäure (von 20 Proc.) löst erhebliche Mengen mit rein rother Farbe. Salmiak bewirkt in der ammoniakalischen Lösung nur beim Kochen oder langen Stehen die Abscheidung von Purpureochlorid. Erwärmt man mit Salmiak, bis die Ausscheidung des letzteren beginnt, lässt dann erkalten und setzt zum Filtrat rauchende Salzsäure, so fällt noch Roseochlorid aus. In reinem Wasser ist das Salz in hohem Grade löslich. 13,9354 Grm. bei 10°1 gesättigter Lösung gaben nach dem Ansäuern durch Eindampfen 2,2425 Grm. Purpureochlorid. 100 Theile Wasser lösen also bei 10°1 — 20,84 Th. Roseochlorid, oder 1 Th. desselben bedarf 4,8 Th. Wasser zur Lösung. Bei derselben Temperatur gebraucht 1 Th. Purpureochlorid aber 287 Th. Wasser um gelöst zu werden. Es lässt sich daher die vielfach behauptete Identität des Roseo- und Purpureochlorides nur dann aufrecht erhalten, wenn man annimmt, ein und dasselbe Salz könne sowohl in wasserfreiem, wie in wasserhaltigem Zustand in Lösungen von gleicher Temperatur vorhanden sein. Hiergegen sprechen jedoch die vielfachen Beobachtungen von *Rüddorff*¹⁾ und *Wüllner*²⁾. Jedenfalls verträgt es sich mit den gefundenen Thatsachen nicht, wenn *H. L. Buff*³⁾ die Eigenschaften des Purpureochlorides dem Roseosalz zuschreibt und mit den dem letzteren eigenthümlichen vermengt.

18 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Roseochlorid, welches 6,58 Proc. Wasser enthielt, da 0,4056 Grm. bei 100° 0,0267 Grm.

1) Pogg. Ann. CXIV, 72.

2) Pogg. Ann. CIII, 529 und CX, 564.

3) Lehrbuch der anorganischen Chemie p. 266.

verloren (ber. 6,70 Proc. HO), wurde im Vacuum durch Erhitzen zersetzt. 1,3512 Grm. (0,2971 Grm. Kobalt liefernd = 21,99 Proc., ber. 21,97 Proc.) gaben 18,31 Cc. = 1,70 Proc. Stickstoff. Die Formel $3(\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^5\text{H}^{15}\text{O}) = 6\text{CoCl} + 3\text{NH}^4\text{Cl} + 11\text{NH}^3 + 6\text{HO} + \text{N}$ verlangt 1,74 Proc. Stickstoff.

Purpureokobaltchlorid.

Fremy hat bei der Zersetzung des Purpureochlorides resp. seines Roseochlorides durch Erhitzen Wasser und ein Gas erhalten, „welches ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff zu sein schien.“¹⁾ Von *Rogojski*²⁾ wurde jedoch nachgewiesen, dass der nicht absorbirbare Rückstand der Zersetzungsgase nur Stickstoff ist, gebildet nach der Formel $3(\text{Co}^2\text{Cl}^3\text{N}^5\text{H}^{15}) = 6\text{CoCl} + 3\text{NH}^4\text{Cl} + 11\text{NH}^3 + \text{N}$. *Künzel*³⁾ zeigte später, dass im Kohlensäurestrom die Reaction wirklich im Sinn obiger Gleichung verläuft. Da die Anwendung der Kohlensäure den Uebelstand im Gefolge hat, dass durch Bildung von carbaminsaurem Ammoniak leicht Verstopfung der Röhren eintritt, habe ich den Gebrauch der *Sprengel*'schen Quecksilberluftpumpe in der einfachen Form, welche *Graham*⁴⁾ beschrieben hat, vorgezogen.

Aus 1,2064 Grm. bei 100° getrocknetem Purpureochlorid erhielt ich 17,70 Cc. Stickstoff = 1,84 Proc. und 0,2838 Grm. metallisches Kobalt = 23,53 Proc. Die Rechnung verlangt 1,86 Proc. Stickstoff und 23,55 Proc. Kobalt.

Sorgfältige vollständige Analyse des Gases zeigte hier so gut, wie bei den Bestimmungen in den oben beschriebenen Salzen, dass keine, die Grenzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler übersteigenden Mengen Wasserstoff frei werden, wenn die Zerlegung langsam bei der Temperatur, welche durch eine einfache Weingeistlampe hervorgebracht werden kann, geschieht. Die Messung des beim Glühen frei werdenden Stickstoffs bietet übrigens eine werthvolle Controle für die Menge des in den Salzen gefundenen Wasserstoffs, da die directen Bestimmungen des letzteren noch fehlerhafter sind, wie bei gewöhnlichen Elementaranalysen. *Clau-det* und *Braun* geben an, dass sie den Wasserstoff durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd bestimmt haben. Die bei diesem Verfahren reichlich auftretende salpetrige Säure macht jedoch die Wasserstoffbestimmung sehr misslich. Wie gross die Menge der ersteren wird, kann daraus ersehen werden, dass es mir nicht gelang, trotzdem die vorgelegte Schicht von metallischem (frisch reducirtem) Kupfer mehr als ein Fuss lang war, mit Hülfe von chromsaurem Bleioxyd mehr als 20,96 Proc. von den im Purpureo-

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] XXXV, 303.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] XLI, 457.

³⁾ Journ. prakt. Chem. LXXII, 212.

⁴⁾ Pogg. Ann. CXXIX, 564.

chlorid enthaltenen 27,97 Proc. Stickstoff zu gewinnen, und bei Zusatz des von *Gibbs* und *Genth* empfohlenen Quecksilberoxydes fiel der in unverbundenem Zustand erhaltene Antheil auf 12,69 Proc. Letztere erwähnen schon, dass vorgelegtes frisch reducirtes Kupfer nicht im Stande ist, die in grosser Menge gebildete salpetrige Säure vollständig zu zersetzen. Desshalb sind die in dieser Arbeit angeführten Bestimmungen von Wasserstoff und Stickstoff alle nach *Winkelblech's*¹⁾ Methode, durch Verbrennung mit einer Mischung von gleichen Volumen feinpulvrigen Kupferoxyds und bei möglichst niedriger Temperatur mit Wasserstoff reducirten Kupfers ausgeführt. Das Uebergehen von Kupferchlorür wurde durch Vorlegen einer 3 Zoll langen Spirale von Silberblech verhindert.

Da die Trennung des Luteo- und Purpureochlorides auf die verschiedene Löslichkeit beider Salze basirt ist, so wurden einige Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen.

17,3544 Grm. Purpureochloridlösung, bei 10°2 gesättigt, liessen beim Abdampfen 0,0603 Grm. Salz zurück.

25,4580 Grm., bei 10°5 gesättigt, 0,0941 Grm.

24,7962 " " 11°5 " 0,0969 "

Es lösen sich also:

bei 10°2 in 100 Th. Wasser 0,349 Th. Purpureokobaltchlorid,

" 10°5 " " " 0,371 " "

" 11°5 " " " 0,392 " "

oder:

bei 10°2 gebraucht 1 Th. Salz 287 Th. Wasser zur Lösung,

" 10°5 " 1 " " 270 " " " "

" 11°5 " 1 " " 255 " " " "

Claudet fand

bei 15°5 " 1 " " 244 " " " "

Es mag hier noch angefügt werden, dass der lilafarbige Rückstand, welcher so häufig beim Auflösen des Roseochlorides in Wasser zurückbleibt, nicht, wie *Gibbs* und *Genth* annehmen, Roseochlorid, sondern, wie schon die Löslichkeit ergiebt, Purpureochlorid ist.

23,0624 Grm. Luteochloridlösung, bei 10°5 gesättigt, liessen beim Abdampfen 1,2750 Grm. Salz zurück.

15,3560 Grm., bei 11°4 gesättigt, 0,8624 Grm.

19,8056 " " 12° " 1,1331 "

Demnach lösen sich

bei 10°5 in 100 Th. Wasser 5,85 Th. Luteokobaltchlorid,

" 11°4 " " " 5,95 " "

" 12° " " " 6,07 " "

oder:

bei 10°5 erfordert 1 Th. Salz 17,09 Th. Wasser zur Lösung.

" 11°4 " 1 " " 16,81 " " " "

" 12° " 1 " " 16,48 " " " "

¹⁾ Dissertation „De Oxydis Cobalticis“, Marburg 1835, p. 22.

Dass das verwandte Salz rein war, geht daraus hervor, dass 1,3113 Grm. bei der Reduction mit Wasserstoff 0,2896 Grm. metallisches Kobalt lieferten, also 22,09 Proc., während die Rechnung 22,06 Proc. verlangt.

Luteokobaltnitrat.

Die im Verlauf der Arbeit so häufig erhaltenen Rückstände, welche Kobaltchlorür mit viel Salmiak gemengt enthielten, wurden von dem letzteren dadurch befreit, dass nach dem Verflüchtigen der Salzsäure Salpetersäure zugefügt und völlig eingedampft wurde. Regelmässig zeigten sich in dem syrupartigen Rückstand von salpetersaurem Kobalt kleine Nadeln, die, in Salpetersäure unlöslich, sich durch Waschen mit letzterer vom Kobaltnitrat befreien liessen. Durch Lösen in Wasser und Fällen durch Salpetersäure waren dieselben leicht von Spuren eines beigemengten Purpureosalzes zu reinigen. Schliesslich wurden sie in Wasser gelöst und durch Abdampfen im Vacuum umkrystallisirt. Die hell ledergelben Nadeln wandelten sich hierdurch in rothgelbe Octaeder um, welche durch stark ausgebildete Endflächen tafelfartig verkürzt wurden.

0,4670 Grm. gaben 0,2094 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 17,07 Proc. Kobalt.

0,2280 Grm. gaben 66,01 Cc. = 36,38 Proc. Stickstoff.

Dies entspricht dem Luteokobaltnitrat.

	Berechnet.		Gefunden.
Co ²	59	17,00	17,07
N ⁹	126	36,31	36,38
O ¹⁸	144		
H ¹⁸	18		
	347		

Das Auftreten dieses Salzes gibt den Beweis dafür, dass das Chlorid leicht durch Abdampfen mit Salpetersäure in das Nitrat übergeht und ferner, dass das Chlorid selbst in rauchender Salzsäure nicht unerheblich löslich ist.

Herr *Dr. Klein* war so gütig, die Messung und Untersuchung der Krystalle zu übernehmen, welche ich von den beiden letzterwähnten Salzen erhalten habe. Ich füge seine Arbeit bei, indem ich ihm für dieselbe meinen Dank ausspreche.

Herrn Geheimerath *Bunsen* bin ich im höchsten Grade verpflichtet für die Freundlichkeit, mit welcher er mir während der zweijährigen Dauer dieser Untersuchungen sein Laboratorium und die von ihm geschaffenen reichen Hilfsmittel desselben zu Gebot stellte.

Krystallographische Untersuchungen

von Dr. C. Klein.

1. Luteokobaltnitrat.

Die Krystalle dieses Salzes sind von schön orangegelber Farbe, ihre Flächen glänzen lebhaft und geben gute Spiegelbilder. Der optischen Untersuchung waren die mir vorliegenden Exemplare nicht zugänglich, da sie einen trüben Kern besaßen. Das Krystallsystem ist nach *Dana*¹⁾ quadratisch; er beobachtete 0P, P, 3P, zu denen noch die von mir aufgefundene Pyramide $\frac{3}{2}P\infty$ tritt. — Da die Winkel, welche ich durch Messungen mit dem gewöhnlichen Wollaston'schen Goniometer erhalten habe, mit den von *Dana* gegebenen gut stimmen, so habe ich sein Axenverhältniss beibehalten. Es lautet: $a : a : c = 1 : 1 : 1,0161$.

Die Krystalle zeigen folgende Winkel:

1. P : P (Randk.)	110°20'	<i>Dana</i>	110°21'	Kl. n. M.
2. 0P : P	124°50'	"	124°48'	" " "
3. 3P : 3P (Randk.)	153°52'	"	153°50'	" " "
4. 0P : 3P	103°4'	"		" " "
5. 0P : $\frac{3}{2}P\infty$			123°10'	" " "
6. 0P : $\frac{3}{2}P\infty$			123°5'54"	n. R.
7. $\frac{3}{2}P\infty : \frac{3}{2}P\infty$ (Randk.)			113°48'12"	" "

2. Luteokobaltchlorid.

Dies Salz ist ebenfalls von *Dana* gemessen und in dem oben genannten Werke (p. 35 u. f.) beschrieben worden. Er sieht es als rhombisch mit Hemiedrie an und gibt den Krystallen die in Figur 1 wiedergegebene Stellung.

x und P bilden ein rhombisches Prisma mit einem stumpfen Winkel von 113°16' (vorn), M wird zur Basis, z ist das Brachydoma P ∞ ; M : z misst 145°55'.

Legt man diese beiden Winkel:

$$\infty P : \infty P = 113^\circ 16'$$

$$0P : P\infty = 145^\circ 55'$$

der Rechnung zu Grunde, so ergibt sich das Axenverhältniss $a : b : c = 0,65854 : 1 : 0,67663$.

Dana gibt nun noch folgende Winkel:

$$M : T = 116^\circ 13',$$

$$z : z \text{ über } M = 112^\circ 2',$$

$$T : T \text{ über } M = 52^\circ 26',$$

$$T : T \text{ anliegende} = 127^\circ 34',$$

$$M : o = 118^\circ 35'.$$

¹⁾ Vergl. *Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases* by Gibbs and Genth, Washington 1856, p. 45.

Von diesen Winkeln ist $z : z = 112^{\circ}2'$ offenbar nicht richtig, denn, wenn $M : z = 145^{\circ}55'$ ist, folgt für

$$z : z = 111^{\circ}50'.$$

Aus diesen Winkeln ergeben sich für T und o folgende Werthe:

$$T = 3P\infty$$

$$o = \frac{3/2P}{2}.$$

Die hälftflächig auftretende Säule y wird zu $\frac{\infty P\frac{3}{2}}{2}$ angegeben, die Ableitung fusst jedoch auf keinem gemessenen Winkel.

Dies ist nun auch nicht unumgänglich nöthig, da y in zwei bekannte Zonen fällt. Zur Deduction der Fläche projicire man sämtliche bis jetzt benannte Flächen auf $OP = M$, dann fällt y in die Zonen T : o und T' : o' (vergl. Figur 2), woraus sich das Zeichen $a : 1/3b : \infty c = \infty P\frac{3}{2}$ ableitet.

Zwei weitere Flächen, die noch nicht bekannt waren, und von denen jede wiederum in zwei bekannte Zonen fällt, lassen sich nun sofort deduciren.

Es sind $n = 4/3a : 4/3b : c = \frac{3/4P}{2}$, in den Zonen M : P und T, y, o liegend, ferner $g = 1/3a : \infty b : c = 3P\infty$, bestimmt durch die Zonen o : P und n, z.

Die Krystalle kommen in zwei Haupttypen vor, der erstere ist tafelförmig durch Vorherrschen von P und Zurücktreten der Zone M, z, T, der andere ist säulenförmig durch Vorherrschen letztgenannter Zone, P und x treten mehr ins Gleichgewicht, während bei den tafelförmigen Krystallen P stets sehr vorherrscht.

Die Krystalle des letzteren Typus haben eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit gewissen Krystallen des Feldspaths, wovon man sich durch den Anblick der Fig. 3 leicht überzeugt. Und in der That gestattet auch der schöne Zonenzusammenhang sämtlicher Flächen der Fig. 3 eine Deduction derselben aus wenigen bekannten und bei Annahme schiefwinkliger Axen eine Zurückführung auf Flächen mit Axenschnitten, wie sie beim Feldspath beobachtet sind. Nimmt man nämlich o als $+P$, T als ∞P und P als OP an, so können hieraus durch Projection und Deduction sämtliche andere Flächen, unabhängig von allen Winkeln, entwickelt werden. Aus der Projection, Fig. 4, die auf OP ausgeführt ist, folgen:

$$\begin{aligned} o &= +P \\ T &= \infty P \\ x &= +P\infty \\ y &= +2P\infty \\ M &= \infty P\infty \\ n &= 2P\infty \\ z &= \infty P\frac{3}{2} \\ g &= +1/2P \end{aligned}$$

Diese auffallende Analogie ladet zu einer eingehenden Prüfung aller übrigen Verhältnisse ein; man gelangt schliesslich zu dem Resultat, dass die Krystalle weder rhombisch mit Hemiedrie

in der *Dana'schen* Stellung, noch in einer solchen sind, die übrigens auch naturgemässer wäre und T als ∞P , P und x als vorderes und hinteres Doma $P\infty$ ansähe, sondern dem monoklinen Systeme angehören.

Die Gründe sind:

1. P und x zeigen verschiedenen physikalischen Charakter. x ist stets kleiner als P, sehr glänzend, eben gebaut und gut spiegelnd, P ist fast immer grösser als x, weniger glänzend, vielfach geknickt und gebogen und in Folge dessen schlechte Bilder gebend.

2. Die optischen Axen treten in P aus. Die Fläche P kann daher keine rhombische Säulenfläche sein und müsste einem Pinakoide entsprechen. Unter der Annahme aber, dass P und M rhombische Pinakoide seien, würden die einfachen Axenausdrücke ganz verschwinden.

3. Die Rechnung weist endlich nach, dass P unter einem anderen Winkel zur Kante T : T' geneigt ist, als x; dies ist aber monokliner Charakter und steht in directem Widerspruch mit den Forderungen eines rechtwinkligen Axensystems.

Man ist sonach berechtigt, für die Krystalle ein monoklines Axensystem anzunehmen.

Leider ist nun ein solches nicht in aller Schärfe zu erhalten, da die Winkel verschiedener Krystalle schwankend sind, oft 5 bis 15 Minuten von einander abweichen; ich war jedoch bemüht, das Axenverhältniss so genau, als es die Flächenbeschaffenheit der Krystalle nur eben gestattete, zu ermitteln. Die drei Fundamentalwinkel wurden daher mit erreichbar grösster Genauigkeit vermöge eines Mitscherlich'schen Goniometers gemessen, welches mit einem Fernrohre versehen war und einen Apparat zum genauen Centriren und Justiren der Krystallkante besass.

Es wurden folgende Mittelwerthe gefunden:

1. $0P : +P\infty = 113^{\circ}16'$
2. $+P : +P\infty = 151^{\circ}55'$
3. $\infty P : \infty P = 127^{\circ}32'$

Aus diesen Winkeln berechnet sich das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1 : 1,72173 : 1,11846$$

$$L = 58^{\circ}2'28''.$$

Die Basis ist also um $2^{\circ}49'16''$ mehr gegen die Hauptaxe geneigt, als $+P\infty$.

Ich will hierbei nicht unterlassen zu bemerken, dass die Fundamentalwinkel Nr. 1 und 3 viel weniger schwankend befunden wurden, als Nr. 2. Nimmt man aber selbst den geringsten Werth desselben in Rechnung, den einzelne, aber nicht so gut gebildete Krystalle zeigten, nämlich:

$$+P : +P\infty = 151^{\circ}42'$$

so zeigt es sich doch, dass OP noch um $1^{\circ}10'36''$ mehr gegen c geneigt ist, als $+P\infty$. Es resultirt aber alsdann ein Axenverhältniss, was zu verwerfen ist, weil die aus demselben berechneten Winkel zu grosse Differenzen mit den gemessenen zeigen.

In folgender Tabelle sind die wichtigsten Winkel der Kristalle des Luteokobaltchlorids zusammengestellt:

Winkel von	Dana.	Klein.	
		Nach Messung	Nach Rechnung
1. $OP : +P\infty$	$113^{\circ}16'$	$113^{\circ}16'$	$113^{\circ}16'$
2. $+P : +P\infty$	—	$151^{\circ}55'$	$151^{\circ}55'$
3. $\infty P : \infty P$ vorn	$127^{\circ}34'$	$127^{\circ}32'$	$127^{\circ}32'$
4. $\infty P_3 : \infty P_3$ vorn	$68^{\circ}10'$	—	$68^{\circ}9'4''$
5. $\infty P_3 : \infty P\infty$	$145^{\circ}55'$	$145^{\circ}56'$	$145^{\circ}55'28''$
6. $2P\infty : 2P\infty$ über OP	—	—	$84^{\circ}25'36''$
7. $2P\infty : \infty P\infty$	—	$137^{\circ}45'$	$137^{\circ}47'12''$
8. $+P : +P$ klin. Hauptsch.	—	—	$123^{\circ}50'$
9. $+P : \infty P\infty$	$118^{\circ}35'$	—	$118^{\circ}5'$
10. $OP : +2P\infty$	—	$84^{\circ}22'$	$84^{\circ}27'51''$
11. $+P : +\frac{1}{2}P$	—	$148^{\circ}12'$	$148^{\circ}21'3''$
12. $OP : \infty P\infty$	—	$90^{\circ}3'$	$90^{\circ}0'$

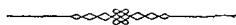
Was die optischen Eigenschaften dieses interessanten Salzes anlangt, so treten, wie schon gesagt, die optischen Axen in OP aus. Die Mittellinie, welche den spitzen Axenwinkel halbirt, ist daher normal auf OP , ferner steht, wie aus der Beobachtung hervorgeht, die Ebene der optischen Axen normal auf $\infty P\infty$, die den stumpfen Axenwinkel halbirende Mittellinie fällt daher in die Orthodiagonale.

Sehr selten erhält man Platten, die dick genug sind, um die optischen Axen deutlich zu beobachten; fast nie gehören die Platten einem Individuum an, da Verwachsungen, wie es scheint aber regelloser Natur, häufig sind und eine wirre Durchkreuzung der Axenbilder zur Folge haben. Ausser diesen regellosen Verwachsungen kommen aber auch, wenngleich viel seltener, regelmässige vor, schöne Contact- und Durchkreuzungszwillinge bildend. Das Gesetz derselben lautet:

Zwillingsaxe die Normale von $+\frac{1}{2}P\infty$.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Dana das Luteokobaltchlorid als isomorph mit dem Luteokobaltsulfat ansieht. Vielleicht ist dieser Isomorphismus nicht fallen zu lassen, da das

Sulfat auch klinorhombisch zu sein scheint, wenigstens zeigen die von *Dana* (l. c. p. 42) gegebene Figuren 11 und 12 genau den Typus und die Flächen der Krystalle des Chlorids. — Entscheiden über diese Frage kann jedenfalls nur die Untersuchung, die ich nicht vornehmen konnte, weil mir keine Krystalle des Sulfats zu Gebote standen.



In *Carl Winter's* Universitätsbuchhandlung in Heidelberg sind erschienen:

Jørgensen, Dr. S. M., Lector der Chemie an der Universität zu Kopenhagen, **Das Thallium**. Eine Zusammenstellung der vorhandenen Beobachtungen. 1871. gr. 8°. brosch. 20 sgr.

Gmelin-Kraut's anorganische Chemie in drei Bänden. 6. Aufl. von Dr. Karl Kraut, Professor an der polytech. Schule in Hannover. Erster Band. Zweite Abtheilung. 1./2. und 3./4. Lief. Dritter Band. 1./2. Lief. 1871. gr. 8°. brosch. 3 Thlr.

Gmelin's organische Chemie. Vierte Aufl. in Verbindung mit Lehmann, Rochleder, Carius, Ritter, Schwanert, Hallwachs bearbeitet und herausgegeben von Dr. K. List in Hagen und Dr. K. Kraut in Hannover. Fünf Bände in sieben Abtheilungen und zwei Supplementbände nebst ausführlichem Register complet. gr. 8°. brosch. 40 Thlr. 4 sgr.

Blomstrand, C. W., Professor an der Universität zu Lund, **Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung nach Berzelius' Lehre** entwickelt. gr. 8°. brosch. 2 Thlr. 12 sgr.

Mayer, Dr. A., Privatdozent der Agrikulturchemie an der Universität Heidelberg, **Lehrbuch der Agrikulturchemie** in vierzig Vorlesungen zum Gebrauch an Universitäten und höheren landwirthschaftlichen Anstalten, sowie zum Selbststudium. I. Die Ernährung der grünen Gewächse. H. Die Theorie des Feldbaues. 1871. gr. 8°. brosch. 5¹/₃ Thlr.

Desselben, **Untersuchungen über die alkoholische Gährung, den Stoffbedarf und den Stoffwechsel der Hefepflanze mit Berücksichtigung des neuesten Liebig'schen Einwurfs gegen die Pasteur'schen Anschauungen**. gr. 8°. brosch. 1 Thlr.

Fig. 1.

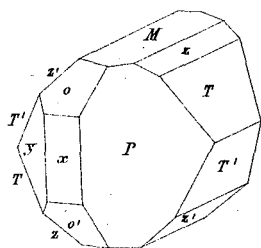


Fig. 2.

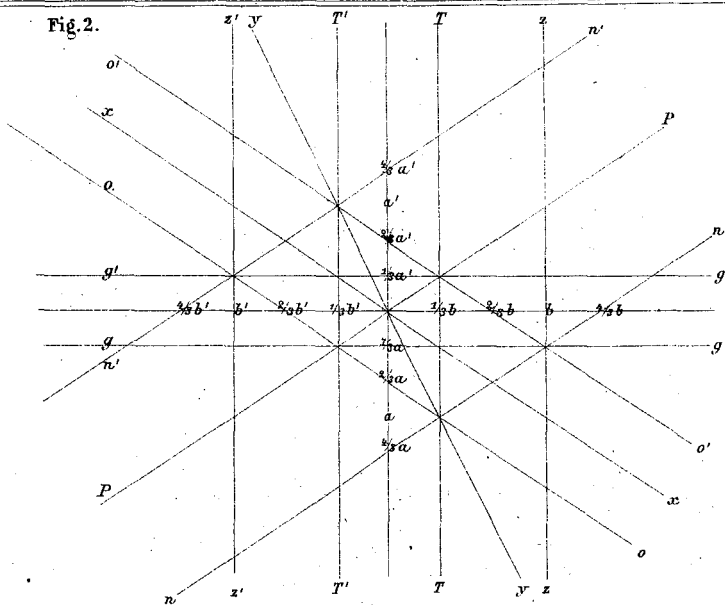


Fig. 3.

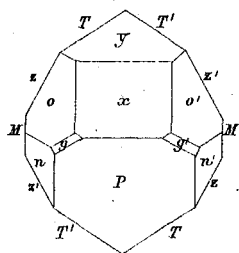
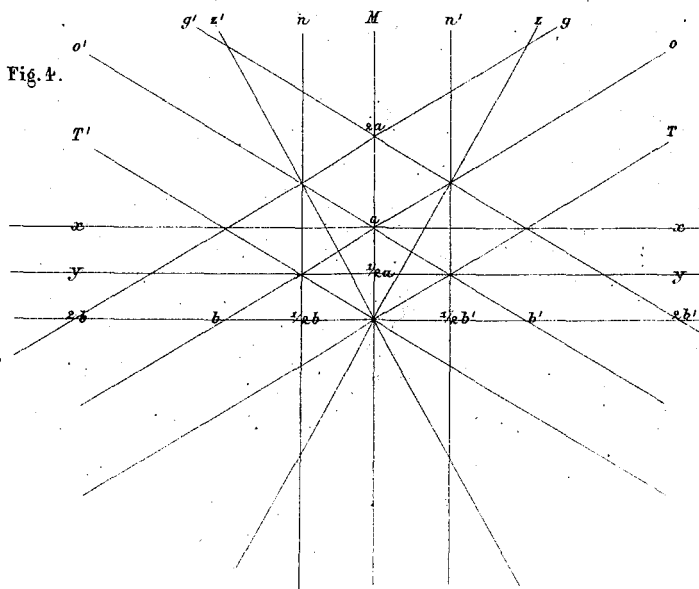
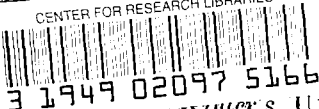


Fig. 4.





3 1949 02097 5166

Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg sind erschienen:

Jørgensen, Dr. S. M., Lector der Chemie an der Universität zu Kopenhagen, **Das Thallium**. Eine Zusammenstellung der vorhandenen Beobachtungen. 1871. gr. 8°. brosch. 20 Sgr.

Gmelin-Kraut's anorganische Chemie in drei Bänden. 6. Aufl. von Dr. Karl Kraut, Professor an der polytechn. Schule in Hannover. Erster Band. Zweite Abtheilung. 1/2. und 3/4. Liefg. Dritter Band. 1/2. Liefg. 1871. gr. 8°. brosch. 3 Thlr.

Gmelin's organische Chemie. Vierte Aufl. in Verbindung mit Lehmann, Rochleder, Carius, Ritter, Schwanert, Hallwachs bearbeitet und herausgegeben von Dr. K. List in Hagen und Dr. K. Kraut in Hannover. Fünf Bände in sieben Abtheilungen und zwei Supplementbände nebst ausführlichem Register. Complet. gr. 8°. brosch. 40 Thlr. 4 Sgr.

Blomstrand, C. W., Professor an der Universität zu Lund, Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung nach Berzelius' Lehre entwickelt. gr. 8°. brosch. 2 Thlr. 12 Sgr.

Mayer, Dr. A., Privatdozent der Agrikulturchemie an der Universität Heidelberg, Lehrbuch der Agrikulturchemie in vierzig Vorlesungen zum Gebrauch an Universitäten und höheren landwirthschaftlichen Anstalten, sowie zum Selbststudium. I. Die Ernährung der grünen Gewächse. II. Die Theorie des Feldbaues. 1871. gr. 8°. brosch. 5 1/3 Thlr.

Desselben, Untersuchungen über die alkoholische Gährung, den Stoffbedarf und den Stoffwechsel der Hefepflanze mit Berücksichtigung des neuesten Liebig'schen Einwurfs gegen die Pasteur'schen Anschauungen. gr. 8°. brosch. 1 Thlr.