

Es ist auffallend, dass eine ungerade Anzahl von Chloratomen eingetreten ist, indess liegen viele ähnliche derartige Fälle in der Literatur vor. Einen ganz wesentlichen Unterschied bedingt folglich die Stellung der Hydroxylgruppe zur Stickstoffbindung im Verhalten des Körpers gegen Chlor; während bei Paraazophenol durch Chlor mit Leichtigkeit die Azogruppe total abgespalten wurde, ohne die Stickstoffbindung aufzulösen.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

### 76. A. Potilitzin: Ueber die Hydrate des Kobaltchlorürs und über die Ursache der Farbenverschiedenheit dieses Salzes.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ändert das wässrige Kobaltchlorür,  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bei gewissen Bedingungen, z. B. beim Erwärmen und bei der Anwendung einiger Lösungsmittel, seine rothe Farbe in eine blaue oder dunkelviolette. Einige Gelehrte erklären diese Farbenänderung durch den Verlust des Krystallwassers und die Bildung des blauen, wasserfreien Salzes; nach einer anderen Meinung geht das wässrige Kobaltchlorür beim Erwärmen, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in eine neue, blaue, isomere Modifikation über. Diese letztere Meinung stützt sich fast ausschliesslich auf die Arbeiten von Bersch<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand.

Nach den Angaben von Bersch bildet das Kobaltchlorür drei Hydrate: 1. Das sechsfach gewässerte Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , von rother Farbe bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt bei  $86^\circ$  und beginnt bei  $111^\circ$  das Krystallwasser zu verlieren. 2) Das vierfach gewässerte Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , von rosenrother Farbe, welches sich bei  $116^\circ$  aus dem ersten Hydrate bildet, und 3. das zweifach gewässerte Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches sich aus beiden ersteren beim Erwärmen bis  $121^\circ$  bildet. Das zweifach gewässerte Hydrat existirt in zwei verschiedenen, isomeren Modifikationen, von welchen die eine bei  $121^\circ$  entsteht und eine geschmolzene Krystallmasse von dunkelvioletter Farbe bildet; während die andere sich beim Trocknen des sechsfach gewässerten Hydrats über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bildet und das Aussehen eines Krystall-

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der Wiener Akademie Bd. 56, p. 724.

pulvers von rosenrother Farbe mit einem Stich in's Violette hat. Beim Erwärmen über  $140^{\circ}$  verlieren alle diese Hydrate das Krystallwasser und gehen in das blaue, wasserfreie Salz über. Beim Erwärmen gehen alle drei rothen Hydrate des Kobaltchlorürs in blaue Modifikationen über, welche für die Hydrate mit 4 und mit 6 Molekülen Wasser nur im erwärmten Zustande, für das Hydrat mit 2 Molekülen Wasser dagegen auch bei gewöhnlicher Temperatur existiren.

Der Uebergang der rothen Farbe in die blaue, beim Erwärmen der Hydrate, erfolgt nach der Angabe von Bersch ohne Gewichtsänderung der Substanz, und in diesem Umstande findet Bersch den Hauptbeweis, dass die Erscheinung nicht auf einem Verlust des Krystallwassers und der Bildung des wasserfreien Salzes beruht, sondern durch eine Isomerisation des Kobaltchlorürs selbst, durch die erhöhte Temperatur bedingt, hervorgerufen wird. »Erwärmt man«, sagt Bersch, »die Hydrate des Kobaltchlorürs in einer gewogenen Glasröhre mit ausgezogener Spitze bis der Inhalt der Röhre ganz blau wird, schmilzt hierauf die Röhre zu und wägt von Neuem, so bemerkt man einen Gewichtsverlust.« Es wird nicht erwähnt, bis zu welcher Temperatur man in diesem Falle erwärmen soll.

Als ich für meine Arbeiten wasserfreies Kobaltchlorür durch Trocknen des Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bei  $140^{\circ}$  nach dem Vorschlage von Bersch bereitete, bemerkte ich, dass die Substanz ausser dem Hydratwasser auch einen Theil des Chlors verliert, und dass das resultirende, blaue Salz sich nicht mehr vollständig in Wasser löst. Dieser Umstand, sowie einige andere mit Bersch's Angaben nicht übereinstimmende Erscheinungen, haben mich bewogen, eine Untersuchung der Hydrate des Kobaltchlorürs zu unternehmen, wobei ich zu den folgenden Resultaten gelangte:

Die Krystalle des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs verlieren keine bemerkbare Menge Wasser beim Liegen an offener Luft. Sie trüben sich erst bei einer Temperatur von  $30\text{--}35^{\circ}$  (zum Beispiel wenn das Salz mit Aether, in welchem es unlöslich ist, gekocht wird), und bei  $45\text{--}52^{\circ}$  verwittern sie schon ziemlich schnell. Nach etwa vierstündigem Erwärmen bei dieser Temperatur geht das Salz vollständig in das zweifach gewässerte Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , von rosenrother Farbe, mit einem Stich in's Violette, über. Andere Farbenveränderungen bemerkt man hierbei nicht.

0.377 g des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs wurden in einem Porzellanschiffchen im Luftbade mittelst warmen Wassers auf 45 bis  $52^{\circ}$  erwärmt. Nach 4 Stunden betrug der Gewichtsverlust 0.1135 g, nach weiteren 3 Stunden 0.1140 g, das ist 30.24 pCt. Der Uebergang von  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  erfordert theoretisch 30.25 pCt.

Gewichtsverlust. Das Schiffschen mit dem Salz wurde in einer verschlossenen Röhre gewogen.

In trockener Luft, das heisst unter einer Glocke über Schwefelsäure, erfolgt der Uebergang des sechsfach gewässerten Hydrats in das zweifach gewässerte schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch viel langsamer, als beim Erwärmen. Zur vollständigen Ausscheidung von  $4\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  bedarf es 4–5 Tage.

1.147 g des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs wurden in einen Exsiccator gestellt. Nach 3 Tagen betrug der Gewichtsverlust 0.3435 g, nach weiteren 2 Tagen 0.3465 g und änderte sich nicht mehr bei längerem Verweilen im Exsiccator. Der gefundene Gewichtsverlust entspricht 30.22 pCt.

Das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ist mit dem bei  $50^\circ$  entstandenen vollkommen identisch. Beide Präparate sind rosenrothe, feinkrystallinische Pulver mit einem Stich in's Violette. Beim Liegen an offener Luft zieht das Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Wasser an und geht in das rosenrothe Pulver des sechsfach gewässerten Hydrats über.

0.468 g des zweifach gewässerten Hydrats, in der Form kleiner Stückchen, wurden auf einem Uhrglase an freier Luft stehen gelassen. Nach einem Tage hatte das Gewicht des Salzes um 0.025 g, das heisst um 5.07 pCt., und nach weiteren 4 Tagen noch um 0.1385 g, das heisst im Ganzen um 25.9 pCt. zugenommen. Nach weiteren 3 Tagen betrug die Gewichtszunahme 0.0335 g, folglich im Ganzen in 8 Tagen 0.197 g oder 29.63 pCt. Auch nach weiteren 15 Tagen betrug die ganze Gewichtszunahme nur 29.73 pCt., während der vollständige Uebergang in das sechsfach gewässerte Hydrat 30.25 pCt. erfordert.

Das durch Trocknen bei  $50^\circ$  erhaltene, zweifach gewässerte Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wurde im Porzellanschiffschen allmählich bis auf  $100^\circ$  erwärmt. Während der halbstündigen Erhöhung der Temperatur von  $50$ – $100^\circ$  und während der viertelstündigen Erwärmung bei  $100^\circ$  änderte sich die Farbe und das Gewicht des Salzes nicht. Nach ein-stündigem Erwärmen bei  $100^\circ$  erscheinen auf den rosenrothen Krystallen dunkelviolette Flocken, welche beim Abkühlen im Exsiccator nicht verschwinden, und das Gewicht des Salzes nimmt hierbei um 2.1 pCt. ab. Bei weiterem Erwärmen bei  $100^\circ$  vergrössern sich allmählich die dunkelvioletten Flecken und die Gewichtsabnahme, so dass nach  $4\frac{1}{2}$  Stunden der ganze Inhalt des Porzellanschiffschens dunkelviolett wird und die Gewichtsabnahme 11.04 pCt. beträgt. Diese Gewichtsabnahme entspricht annähernd dem Austritt von 1 Molekül Wasser aus dem zweifach gewässerten Hydrat und der Bildung eines einfach gewässerten Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Theoretisch würde ein solcher Uebergang einen Wasserverlust von 10.84 pCt. erfordern.

Das entstandene dunkelviolette, einfach gewässerte Hydrat des Kobaltchlorürs verliert fast gar nicht mehr an Gewicht beim längeren Verweilen bei 100°. In den nächsten 7 Stunden des Erwärms betrug der Verlust nur 0.0025 g auf 0.280 g des Salzes, entsprechend 0.9 pCt.<sup>1)</sup> Auch beim Trocknen der höheren Hydrate entsteht das einfach gewässerte Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , und bildet stets ein dunkelviolett Pulver, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und rosenroth wird. Aus den alkoholischen Lösungen der höheren Hydrate kann dasselbe einfach gewässerte Hydrat unter bestimmten Bedingungen auch in krystallinischer Form erhalten werden.

Wird eine Lösung von  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  oder auch eines anderen Hydrats in absolutem Alkohol in einem Gläschen langsam im Luftbade bei 90—95° bis zum vollständigen Verjagen des Alkohols erwärmt, so scheidet sich das einfach gewässerte Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , an den Wänden des Gläschens in der Form von hübschen, violetten, nadeligen Krystallen aus. Die Krystalle besitzen einen Seidenglanz<sup>2)</sup>, sie ziehen sich an den Wänden des Gläschens in die Höhe, weshalb es rathsam ist, dasselbe nur bis zu  $\frac{1}{3}$  mit der Lösung zu füllen. Am Boden und an den Wänden des Gläschens gruppieren sich die Krystalle zu sternförmigen Aggregaten, welche aus feinen, strahlig auseinandergelenden Nadeln bestehen. Unter dem Mikroskop zeigt die Masse eine faserige Struktur; sie ist durchsichtig und in sehr dünnen Schichten fast farblos. In dickeren Schichten, wo die Krystalle auf einander liegen, zeigen sie eine violette Färbung von verschiedenen Nüancen, und in noch dickeren Schichten erscheinen die Krystalle in der Längsrichtung beim Durchgehen des Lichtes blau, fast von der Farbe einer concentrirten, alkoholischen Lösung des Kobaltchlorürs. An der Luft ziehen die Krystalle Feuchtigkeit an, wobei sie ihren Seidenglanz verlieren und rosenroth werden. Die Zusammensetzung der Krystalle ist  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , wie es der folgende Versuch ergibt:

0.4292 g des krystallinischen, sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs wurden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung langsam im Luftbade eingedampft, zuerst bei 70°, dann bei 95°, bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 0.1622 g, entsprechend 37.79 pCt. Wasser, was der Bildung des Hydrats,  $\text{CoCl}_2$

<sup>1)</sup> Nach den Angaben von Mils (Jahresbericht 1868, p. 264) kann man bei 100° auch das wasserfreie Salz erhalten. Es sei übrigens bemerkt, dass ich in meinen Versuchen nur die Temperatur des Wassers angebe, welches das Luftbad umhüllte; die Temperatur des Luftraums selbst muss um einige Grade niedriger gewesen sein.

<sup>2)</sup> Beim Abdampfen einer solchen Lösung an freier Luft entsteht ein Gemisch von violetten und rosenrothen Krystallen.

+  $\text{H}_2\text{O}$ , entspricht. Die Abscheidung von 5 g Wasser aus  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  erfordert einen Gewichtsverlust von 37.81 pCt. Die in diesem Versuche erhaltenen, dunkelvioletten Krystalle änderten nicht mehr ihr Gewicht bei weiterem Verweilen bei  $95^\circ$  während einer Stunde.

Die Abscheidung des letzten Krystallmoleküls aus dem Hydrat des Kobaltchlorürs erfolgt bei einer Temperatur von  $110\text{--}120^\circ$  und man erhält hierbei das wasserfreie Salz von blauer Farbe. Jedoch ist auch bei dieser Temperatur die Abscheidung des letzten Krystallwassermoleküls mit einem geringen Chlorverlust, oder richtiger mit einer Ersetzung des Chlors durch Sauerstoff und der Bildung eines basischen Salzes verbunden. Nach längerem Trocknen bei  $120^\circ$  liefert nämlich das Kobaltchlorür beim Lösen in Wasser einen merklichen unlöslichen, braunen Rückstand, wahrscheinlich wässriges Oxyduloxyd.

1.219 g des pulverförmigen, zweifach gewässerten Hydrats, erhalten durch Trocknen von  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  über Schwefelsäure, wurden in einem breiten Probirröhrchen im Luftbade erwärmt. Nach sechsstündigem Trocknen bei  $110^\circ$  betrug der Wasserverlust 0.1805 g, entsprechend 14.87 pCt. Das weitere Trocknen geschah bei  $120^\circ$ , wobei das Gewicht erst nach 13 Stunden constant wurde. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 0.264 g oder 21.66 pCt., während das Hydrat,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , 21.68 pCt. Wasser enthält.

An der Luft zieht das wasserfreie Kobaltchlorür begierig Feuchtigkeit an und wird dabei rosenroth.

Eine kleine Menge des gepulverten, wasserfreien Salzes zeigte beim Liegen an der Luft nach  $\frac{1}{2}$  Stunde eine Gewichtszunahme von 16 pCt., nach  $\frac{3}{4}$  Stunden 20.5 pCt.; nach einer weiteren Viertelstunde betrug die Gewichtszunahme 21.62 pCt., d. h. sie entsprach der vollständigen Bildung des zweifach gewässerten Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Bei noch längerem Liegen an der Luft nahm das Gewicht nur sehr langsam zu.<sup>1)</sup>

Die angeführten numerischen Resultate meiner Versuche berechtigen mich zu folgenden Schlüssen: 1. Die von Bersch angegebenen Temperaturen der Zersetzung und Bildung der verschiedenen Hydrate des Kobaltchlorürs sind durchaus arbiträr und unrichtig.<sup>2)</sup> 2. Es existiren

<sup>1)</sup> Ich beabsichtige, in der Zukunft mich ausführlicher mit der Geschwindigkeit der Hydratbildung aus wasserfreien Salzen im Zusammenhange mit den dabei frei werdenden Wärmemengen zu beschäftigen.

<sup>2)</sup> Die Fehler bei den Versuchen von Bersch lassen sich am wahrscheinlichsten dadurch erklären, dass er bei seinen Krystallwasserbestimmungen die Erscheinungen der Dissociation ausser Acht gelassen hat, und daher die Dauer des Erwärmens der Hydrate bei den verschiedenen Temperaturen nicht genügend

keine zwei isomeren Modifikationen des zweifach gewässerten Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , von welchen das eine dunkelviolet und das andere rosenroth sein soll. Ausser dem sechsfach gewässerten Hydrate,  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , giebt es noch zwei bestimmte krystallinische Hydrate. Das eine,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ist rosenroth, mit einem Stich in's Violette; es bildet sich aus dem sechsfach gewässerten bei 45—50°, oder bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure; das andere,  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , ist dunkelviolet und entsteht aus dem zweifach gewässerten Hydrate beim Erwärmen desselben bei circa 100°, oder aus dem sechsfach gewässerten Hydrate beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung desselben bei 95°. Im letzteren Falle ist das entstehende, einfach gewässerte Hydrat krystallinisch.<sup>1)</sup>

Die beim Erwärmen des Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , eintretende Aenderung der Farbe aus einer rosenrothen, mit violetterm Stich in eine dunkelviolet ist also durch eine Wasserausscheidung und die Bildung des einfach gewässerten Hydrats bedingt, was sich leicht durch folgenden Versuch demonstrieren lässt. Legt man in das eine Ende einer Glasröhre eine kleine Menge des zweifach gewässerten Hydrats, verdünnt die Luft in der Röhre vermittelst der Luftpumpe und schmilzt hierauf die Röhre zu, so bemerkt man, dass beim Erwärmen des Salzes in der Röhre dasselbe seine Farbe ändert und dunkelviolet wird, während sich in dem kalten Theile der Röhre gleichzeitig ein Wasserbeschlag bildet, der deutlich sichtbar ist. Kühlt das Salz in der Röhre wieder ab, so wird es rosenroth und der Wasserbeschlag am entgegengesetzten Ende der Röhre verschwindet vollständig.<sup>2)</sup> Dieser Versuch eignet sich sehr gut zur Demonstration der Dissociationerscheinungen bei Vorlesungen.

berücksichtigt. In der That wird in der Abhandlung von Bersch nirgends angeführt, wie lange die Erwärmung der verschiedenen Hydrate bei den betreffenden Temperaturen dauerte. Es fehlen in der Abhandlung die analytischen Daten, und es wird nur behauptet, dass bei einer bestimmten Temperatur sich dieses oder jenes Hydrat bildet.

1) Bersch behauptet auch die Existenz eines vierfach gewässerten Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , jedoch ist die Individualität desselben durch Nichts bewiesen und die angegebene Bildungstemperatur dieses Hydrats von 116° zeigt direkt auf einen Versuchsfehler. Das sechsfach gewässerte Hydrat verliert 4 Moleküle Wasser leicht und continuirlich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator und noch leichter beim Erwärmen auf 45—50°.

2) Dass Bersch bei diesem Versuche keinen Gewichtsverlust bemerkt hat, beruht wohl darauf, dass er eine lange Röhre mit ausgezogener Spitze anwandte, weshalb das ausgeschiedene Wasser sich nicht aus der Röhre entfernen konnte und nach dem Zuschmelzen und Abkühlen sich von Neuem mit dem wasserfreien Salze vereinigte.

Die Farbenänderung der Krystalle des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs beim Erwärmen wird von einer Schmelzung des Salzes begleitet, wobei die Krystalle, je nach der Dauer des Erwärmens, vollständig schmelzen, oder sich nur an der Oberfläche mit einer Schicht einer dunkelvioletten Flüssigkeit überziehen. Auch diese Erscheinung ist, entgegen den Angaben von Bersch, mit einem Gewichtsverlust, das heisst mit einer Wasserausscheidung verbunden.) Ein gut abgetrocknetes Krystall von  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  verwittert nur, ohne die Farbe zu ändern, beim Erwärmen, und die Farbenänderung beginnt nur gleichzeitig mit dem Schmelzen, das heisst bei circa  $54^\circ$ , also bei einer Temperatur, welche höher ist, als diejenige, bei welcher das sechsfach gewässerte Hydrat 4 Moleküle Wasser verliert und das Hydrat  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet. (Feuchte, theilweise zerflossene Krystalle des sechsfach gewässerten Salzes werden blau schon bei einer niedrigeren Temperatur.)

Die oben angeführten Beobachtungen beweisen zur Genüge, dass die Farbenveränderung des Kobaltchlorürs in der Dissociation des wässerigen Salzes und in der Bildung wasserärmerer Hydrate ihren Grund hat. Die Temperatur der Dissociation des Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , im festen, krystallinischen Zustande liegt bei  $90\text{--}95^\circ$ ; im flüssigen, gelösten Zustande liegt sie viel niedriger und ist durch die Concentration der Lösung und durch andere Umstände bedingt. In der That hat eine in der Kälte gesättigte, wässrige Lösung des Kobaltchlorürs schon bei gewöhnlicher Temperatur im durchgehenden Lichte einen violetten Strich; bei  $37\text{--}40^\circ$  wird sie dunkelviolet und nimmt bei stärkerem Erwärmen eine reine, blaue Farbe an.

Gemäss der ausgesprochenen Ansicht müssen alle wasserentziehenden Mittel, z. B. Alkohol, Salzsäure u. s. w., bei Zugabe zu den wässerigen Kobaltchlorürlösungen ihre Farbenveränderung schon bei niedrigen Temperaturen verursachen, was auch in der That geschieht. Eine Zugabe von Alkohol, Salzsäure u. s. w. bewirkt in der wässerigen Lösung dieselbe Farbenveränderung, wie die Erhöhung der Temperatur. Je verdünnter hierbei die wässrige Lösung ist, um so höher ist die für die Farbenveränderung nöthige Temperatur, und um so mehr Alkohol oder Salzsäure muss man zusetzen, um die Farbenveränderung zu bewirken.

Auch unter dem Einflusse von porösen, hygroskopischen Substanzen, z. B. von Filtrirpapier, dissociiren die höheren Hydrate des Kobaltchlorürs und gehen unter Wasserverlust in wasserärmere Hydrate über. Lässt man einen Tropfen einer concentrirten, wässerigen Kobaltchlorürlösung auf Filtrirpapier fallen, so entsteht nach dem Austrocknen ein dunkelvioletter oder blauer Fleck, je nach der Concentration der Lösung. Ein Tropfen einer verdünnten, wässerigen Lösung giebt nach dem Austrocknen auf Filtrirpapier einen kaum

sichtbaren, rosenrothen Fleck mit dunkelvioletten Rändern. Es erfolgt also an den Rändern des Flecks, wo die Capillarität des noch unbeeuchteten Papiers stärker wirkt, eine bemerkbare Dissociation des Salzes. Poröse, unglasirte Thonplatten wirken in ähnlicher Weise, aber nur in den ersten Momenten nach dem Befeuchten, der blaue Flecken wird aber nach kurzer Zeit wieder rosenroth.

Dieses interessante Beispiel einer chemischen Zersetzung unter dem Einflusse so schwacher, physikalischer Kräfte, wie die Capillarität, deutet zugleich auf die geringe Beständigkeit der Hydrate des Kobaltchlorürs.

In allen diesen Fällen geht wahrscheinlich die Dissociation nicht bis zur Bildung des wasserfreien Salzes in den Lösungen; am wahrscheinlichsten beruht die eintretende Farbenänderung auf der Bildung des einfach gewässerten Hydrats,  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , dessen Krystalle schon in mitteldicken Schichten violett sind, in dicken Schichten aber und im durchgehenden Lichte betrachtet blau erscheinen. Es haben übrigens auch die concentrirten, alkoholischen Kobaltchlorürlösungen, welche allgemein für blau gelten, stets einen merklichen violetten Stich. Es bestehen hier übrigens augenscheinlich dieselben Verhältnisse zwischen den Farben blau und dunkelviolett, wie beim Jod im dampfförmigen Zustande. Der verdünnte Joddampf, gemengt mit Luft, ist violett, während der reine Joddampf von rein blauer Farbe ist.

Warschau, Chemisches Laborat. der Universität, Januar 1884.

## 77. E. Baumann: Zur Oxydation des Kohlenoxyds durch Luft und feuchten Phosphor.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im ersten Hefte<sup>1)</sup> theilen Ira Remsen und Keiser neue Versuche mit über das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Luft und feuchten Phosphor, bei welchen sie zu dem Ergebnisse gelangen, dass zwar geringe Mengen von Kohlensäure gebildet werden, dass letztere aber durch eine Oxydation nicht des Kohlenoxydes, sondern eines Kohlenstoffgehaltes des Phosphors bedingt seien. Remsen und Keiser erkennen an, dass auch jetzt noch das Ergebniss ihrer Versuche in diametralem Gegensatze zu den von Leeds<sup>2)</sup> und von mir<sup>3)</sup> mitgetheilten Beobachtungen stehe; immerhin könnte aber die Meinung er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 83.

<sup>2)</sup> Chem. News 48, 25.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2146.