

Diese Roseokobaltquecksilberverbindungen sind violettroth gefärbt; sie zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sehr rasch, so dass bei ihrer Darstellung die Lösungen in einer Kältemischung abgekühlt werden müssen, was auch bei der Bereitung der entsprechenden Purpureokobaltsalze nothwendig ist.

Die Untersuchung der vorstehend beschriebenen und anderer diesen ähnlichen Verbindungen wird fortgesetzt.

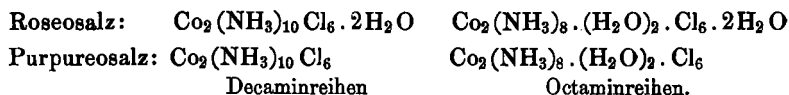
Aachen, im October 1889.

476. G. Vortmann und O. Blasberg: Zur Kenntniss der Kobaltoctaminsalze.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Von den Kobaltammoniumverbindungen, welche 8 Moleküle Ammoniak auf 2 Atome Kobalt enthalten, sind mehrere Reihen bekannt, die sich durch ihre Eigenschaften wesentlich von einander unterscheiden. Zwei derselben bieten viel Aehnlichkeit mit den Roseo- und Purpureodecaminsalzen und wurden desshalb als Roseo- und Purpureokobaltoctaminsalze bezeichnet. Die Chloride enthalten 2 Moleküle fester gebundenes Wasser, welches 2 Moleküle Ammoniak der Decaminreihen vertritt:



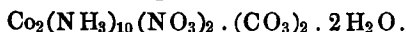
Sowohl in der Decaminreihe, als auch in der Octaminreihe lassen sich das Roseo- und Purpureosalz in einander überführen. Die dritte Reihe bilden die Praseokobaltsalze, von denen bisher nur wenige bekannt sind. Das Praseokobaltchlorid ist mit dem Purpureokobaltoctaminchlorid isomer und können beide leicht in einander übergeführt werden. Ausser diesen gesättigten, sechssäurigen Verbindungen sind noch basische oder viersäurige Octaminsalze bekannt, welche zwei neue Reihen bilden, deren Salze mit einander isomer sind. In die erste derselben gehören die Fuskokobaltsalze, von der zweiten ist bisher nur das Sulfat bekannt gewesen, welches von Jörgensen und

fast gleichzeitig von Einem von uns aufgefunden wurde. Diese beiden Reihen viersäuriger Salze lassen sich nicht in einander überführen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, unsere Kenntniss von den Octaminsalzen durch Darstellung neuer Verbindungen zu erweitern und festzustellen, in welcher Beziehung die Reihen mit 4 Säureradicalen im Molekül zu den anderen Reihen der Octaminsalze stehen. Es hat sich hierbei ergeben, dass die gesättigten Octaminsalze ebenfalls Verbindungen geben, welche den von Jörgensen eingehend untersuchten Nitrate-, Sulfate-, Chloro- u. s. w. Purpureosalzen der Decaminreihe entsprechen; doch hat es den Anschein, als ob in den Octaminsalzen nicht zwei, sondern vier Säureradicaler fester gebunden sind, als die übrigen. Es ergibt sich dies schon aus der Betrachtung der von Gibbs im Jahre 1874 dargestellten Verbindungen, welche als Nitrito-Octaminsalze $(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{Co}_2 (\text{NH}_3)_8 \cdot \text{X}_2$ aufgefasst werden können.

Was die Darstellung der gesättigten Octaminsalze anbetrifft, so wurde zuerst ¹⁾ vom Kobaltoxydulcarbonat ausgegangen; später ²⁾ wurde Purpureokobaldecaminchlorid angewandt, welches beim Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung mit viel Ammoniumcarbonat in Octaminsalz übergeht. Wir haben nun gefunden, dass man auch direct von Kobaltoxydulsalzen ausgehen kann. Man löst Kobaltnitrat, -sulfat oder -chlorür in wenig Wasser auf und giesst die Lösung in eine concentrirte, mit starkem Ammoniak versetzte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat; es bildet sich hierbei eine schön violett-roth gefärbte Flüssigkeit, durch welche man, behufs Oxydation des Kobaltsalzes, mehrere Stunden in der Kälte einen mässigen Luftstrom einleitet. Nach beendiger Oxydation dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade auf einen kleinen Rest ein und lässt dann die Octaminsalze auskrystallisiren.

Bei der Oxydation der ammoniakalischen Lösung entstehen zunächst Kobaldecaminsalze, welche erst beim Eindampfen in Salze der Octaminreihe übergehen. Die Decaminsalze scheiden sich auch bisweilen, wenn die Salzlösung concentrirt ist, in Krystallen aus. Sie sind keine reinen Carbonate, sondern Nitrate-, Sulfate- oder Chlorocarbonate. Die Löslichkeit ist beim Nitratocarbonat geringer, als bei den anderen Salzen und scheidet es sich daher leicht in Krystallen ab; das Sulfatocarbonat konnte nur schwer, durch Fällung mit Alkohol, erhalten werden, während das Chloridcarbonat nicht dargestellt werden konnte. Die Zusammensetzung des Nitratocarbonates ist folgende:

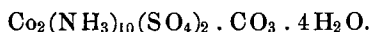


¹⁾ Diese Berichte X, 154, 1451.

²⁾ Diese Berichte XV, 1890.

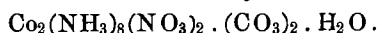
	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	20.68	20.74	20.70 pCt.
Ammoniak	30.01	29.31	29.47 »
Kohlensäure (CO ₃)	21.12	21.20	20.93 »
Salpetersäure (NO ₃)	21.84	20.49	— »

Das Sulfatocarbonat enthält weniger Kohlensäure und besitzt die Formel:



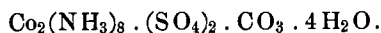
	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	19.19	18.98	pCt.
Ammoniak	27.35	27.61	»
Schwefelsäure	31.38	29.47	»
Kohlensäure	9.80	nicht bestimmt.	
Wasser	11.76	10.51	pCt.

Die beim Eindampfen der oxydirten ammoniakalischen Kobaltlösung auskrystallisirenden Octaminsalze enthalten ebenfalls zweierlei Säureradiale; das Nitratocarbonat ist auch hier weniger löslich, als das Sulfatocarbonat, während das Chloridcarbonat wegen seiner Löslichkeit nur schwer zur Krystallisation gebracht werden kann. Das Nitratosalz bildet kleine kirschrothe Krystalle und besitzt die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	22.77	22.83	22.76 pCt.
Ammoniak	26.44	26.40	26.34 »
Kohlensäure (CO ₃)	23.25	24.57	24.65 »
Salpetersäure (NO ₃)	24.05	23.31	— »
Wasser	3.49	3.72	3.59 »

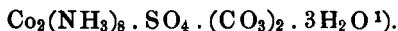
Bei Anwendung von Kobaltsulfat wurden zwei Sulfatocarbonate der Octaminreihe erhalten. War die Menge des beim Eindampfen der oxydirten ammoniakalischen Kobaltlösung zugesetzten Ammoniumcarbonats zu gering, so erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem aus feinen, langen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Diesem Salz kommt folgende Formel zu:



	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	20.33	19.83	pCt.
Ammoniak	23.60	24.02	»
Schwefelsäure (SO ₄)	33.24	32.16	»
Kohlensäure (CO ₃)	10.38	—	»
Wasser	12.46	11.35	»

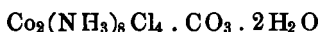
Hat man jedoch einen genügenden Ueberschuss von Ammoniumcarbonat angewandt, so scheiden sich beim Erkalten lange, dunkelroth

gefärbte, prismatische Krystalle ab, deren Analyse folgende Zusammensetzung ergab:



	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	22.42	22.46	22.51 pCt.
Ammoniak	26.03	25.86	26.03 »
Kohlensäure (CO ₃)	22.90	23.61	— »
Schwefelsäure (SO ₄)	18.33	18.73	— »
Wasser	10.31	10.29	10.76 »

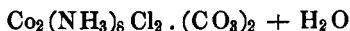
Wie das Sulfat verhält sich auch das Kobaltchlorür; bei diesem konnte jedoch nur das Salz



aus der ganz concentrirten Lösungen in Form krystallinischer Krusten erhalten werden.

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	23.89	24.45	24.74 pCt.
Ammoniak	27.74	28.45	— »
Kohlensäure (CO ₃)	12.20	nicht bestimmt »	
Chlor	28.84	28.17	26.78 »
Wasser	7.32	7.72	— »

Das Salz



wurde durch Erhitzen des oben beschriebenen Nitratocarbonats mit concentrirter Salmiaklösung und Ausfällung durch Alkohol erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	25.38	24.57 pCt.
Ammoniak	29.47	38.50 »
Kohlensäure (CO ₃)	25.92	nicht bestimmt.
Chlor	15.32	17.23 pCt.
Wasser	3.89	2.80 »

Durch Austreibung der Kohlensäure aus dem Nitratocarbonat durch andere Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) können Salze erhalten werden, welche als Nitrato-Verbindungen angesehen werden können.

Nitratokobaltoctaminsulfat entsteht, indem man das Nitratocarbonat in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure löst, zum Kochen erhitzt und dann durch Zusatz von Alkohol das Salz ausfällt; es hat die Formel: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Dasselbe Salz wurde schon früher einmal (diese Berichte X, 1458) in Form kleiner Blättchen erhalten.

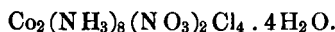
	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	19.38	19.78	18.99 pCt.
Ammoniak	22.50	21.56	— »
Schwefelsäure (SO ₄)	31.69	30.82	— »
Salpetersäure (NO ₃)	20.47	nicht bestimmt	
Wasser	5.94	5.89	»

Lässt man die Schwefelsäure auf das Nitratocarbonat in der Kälte einwirken und fällt ohne vorher zu erwärmen mit Alkohol, so entsteht dasselbe Salz jedoch mit 4 Molekülen Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	18.29	18.37 pCt.
Ammoniak	21.24	20.14 »
Schwefelsäure (SO ₄)	29.92	29.54 »
Wasser	11.21	11.79 »

Bei der Fällung der Nitratocarbonatlösung mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte erhält man das Nitratokobaltoctaminnitrat, $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dessen Analyse bereits früher¹⁾ veröffentlicht worden ist.

Durch Fällung der Nitratocarbonatlösung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte wurde das Nitratokobaltoctaminchlorid dargestellt.



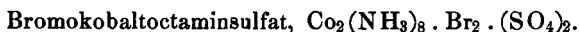
	Berechnet	Gefunden
Kobalt	19.85	19.02 pCt.
Ammoniak	23.03	24.07 »
Chlor	23.96	22.80 »
Wasser	12.17	11.35 »

Das Nitratjodid bildet sich, wenn man eine Lösung des Nitratonitrats mit Jodkalium fällt; es hat die Formel:

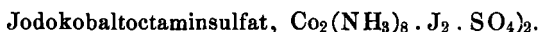


	Berechnet	Gefunden
Jod	55.07	54.77 pCt.

Ausser diesen Verbindungen wurden durch Fällung von neutralem Kobaltoctaminsulfat mit Brom- und Jodkalium Salze erhalten, welche als Bromo- und Jodopurpleoocetaminsalze betrachtet werden können.



	Berechnet	Gefunden
Brom	26.39	26.79 pCt.



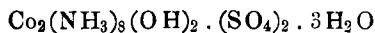
	Berechnet	Gefunden
Jod	36.26	36.52 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1893.

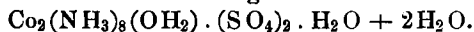
Bei der Fällung einer Purpureokobaltoctaminchloridlösung mit Jodkalium entstand ein braungefärbter, blättrig-krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{J}_2 \cdot \text{Cl}_4$.

	Berechnet	Gefunden
Jod	37.01	36.69 pCt.

Vor einigen Jahren ¹⁾ beschrieb der Eine von uns ein Salz, welchem die Formel



beigelegt wurde; dieses Salz ist in Wasser und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe auf. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung, so geht das Salz in das normale, violett gefärbte Sulfat der Octaminreihe über. Dasselbe unlösliche Sulfat hat auch Jörgensen ²⁾ erhalten, nach einer vorläufigen Analyse fand er jedoch nur 2 Moleküle Krystallwasser in demselben. Wir haben das Salz mehrmals dargestellt und gefunden, dass es bei 100° nur 2 Moleküle Wasser abgibt, das dritte Molekül entweicht erst gegen 140° C. Das Salz bildet entweder kleine sechsseitige Blättchen oder prismatische Kryställchen von schwarzbrauner, richtiger bräunlichvioletter Farbe; es löst sich in mässig concentrirter Salzsäure mit grünlichbrauner Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure als dunkelgrün gefärbtes Chlorid, durch Sublimatlösung vollständig als olivenbraunes Quecksilberdoppelsalz ausgefällt. Bisweilen besitzt das unlösliche Sulfat eine rothe Farbe (wie Roseokobaltdecaminsulfat) und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellrother Farbe auf; die Zusammensetzung desselben ist aber dieselbe wie jene des dunkelbraun gefärbten Salzes, auch zeigt es gegen Salzsäure und Quecksilberchlorid dasselbe Verhalten. Die Analyse des unlöslichen Sulfates ergab die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	22.00	22.13	22.48 pCt.
Ammoniak	25.54	25.26	— >
Schwefelsäure	35.97	36.11	35.50 >
Wasser (bei 100°)	6.74	6.85	6.53 >

Das entsprechende Chlorid wurde durch Auflösung des Sulfates in verdünnter Salzsäure und Fällung mit concentrirter Salzsäure erhalten; es ist ein dunkelgrünes Pulver und besitzt die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Chlor	30.44	29.82 pCt.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 1885, VI, 412.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 1885, N. F., 31, 70.

Durch Fällung der salzsauren Lösung des Sulfates mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid wurden die betreffenden Doppelsalze erhalten.

Quecksilberdoppelsalz, $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	12.08	12.62 pCt.
Quecksilber	41.20	40.89 »
Chlor	29.18	29.57 »

Platindoppelsalz, $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2 \cdot \text{Cl}_4 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	14.98	14.33 pCt.
Platin	24.83	24.04 »
Chlor	36.16	35.98 »
Wasser	2.29	2.67 »

Es ergibt sich mithin aus diesen Verbindungen, dass dieselben einer neuen Reihe von Octaminsalzen angehören, deren Radical $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{OH})_2$ vierwerthig ist und zwei Hydroxylgruppen enthält, welche nicht durch Säureradiale ersetzt werden. Erst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure tritt diese ein unter Bildung von Purpurekobaltoctaminsulfat.

Das mit dem braunen, in Wasser unlöslichen Sulfat isomere Fuskokobaltsulfat wurde nach der von dem Einen von uns angegebenen Methode ¹⁾ dargestellt. Es lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe ein basisches Salz der Roseoctaminreihe wäre. In der That nimmt es bei Behandlung mit verdünnten Säuren (Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure) dieselben auf, es entstehen aber keine Octaminsalze, sondern es findet ein Zerfall des Moleküls statt, indem unter gleichzeitiger Bildung von Kobaltoxydulsalz, Verbindungen der Rosekobaltdecaminreihe entstehen.

Diese leichte Zersetzbarkeit der Fuskosalze macht es wahrscheinlich, dass in denselben das Ammoniak dieselbe Stellung einnimmt, wie in den Oxykobaltiaken, aus welchen sie ja auch entstehen. Da in diesen letzteren und den Fuskokobaltsalzen von dem Einen von uns vor einigen Jahren angenommen wurde, dass die Hydroxylgruppen direct mit dem Kobalt verbunden seien, wodurch der leichte Zerfall in Kobaltoxydulsalz zu erklären wäre, sind wir der Ansicht, dass in den übrigen beständigeren Kobaltoctaminsalzen sämtliche sechs Affinitäten des Kobaltdoppelatoms mit Ammoniak direct in Verbindung stehen. In dem unlöslichen Sulfat könnte man, um seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zu erklären, eine innere Anhydridbildung annehmen und seine Formel in folgender Weise

¹⁾ Monatsh. für Chem. 1885, VI, 418.

schreiben: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot \text{O} \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{aq}$. Es würde, wie das Purpureokobaltoctaminchlorid 2 Moleküle Wasser enthalten, welche erst bei der beginnenden Zersetzung des Salzes entweichen. Welche Stellung diese 2 Moleküle Wasser im Molekül einnehmen und ob der Sauerstoff in diesen Fällen als vierwerthiges Element wirkt, wie dieses Jörgensen bei den Roseokobaldecaminsalzen annimmt, darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

Aachen, im October 1889.

477. J. Formánek: Beitrag zur Kenntniss des Rubeanwasserstoffs.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen]
(Eingegangen am 15. October.)

Gelegentlich einer qualitativen Analyse wurde bemerkt, dass bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine durch Cyankalium entfärbte ammoniakalische Kupferlösung die Flüssigkeit sich roth färbte; bisweilen schied sich nach längerem Stehen ein rother pulveriger Niederschlag aus, der, unter dem Mikroskop betrachtet, sich als krystallinisch erwies. Zur Darstellung dieses rothen Körpers verfährt man am Besten in folgender Weise: Man versetzt eine concentrirte Kupfervitriollösung mit Ammoniak, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag eben gelöst hat; hierauf kühlt man die Lösung ab und tropft, unter fortwährendem Umrühren, eine concentrirte Cyankaliumlösung, bis zur Entfärbung der blauen Flüssigkeit, ein. Ein Ueberschuss an Cyankalium ist zu vermeiden, da dieses die Abscheidung des rothen Körpers beeinträchtigt. Man filtrirt nun von einem etwa gebildeten weissen Niederschlage ab und leitet in das Filtrat einen raschen Schwefelwasserstoffstrom ein. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb, dann roth und nach einiger Zeit scheiden sich kleine rothe Krystalle ab. Sobald die Flüssigkeit sich zu färben beginnt, muss man dieselbe gut abkühlen. Die abgeschiedenen Krystalle filtrirt man rasch ab, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und krystallisirt sie aus Alkohol um.

In Wasser ist der rothe Körper schwer löslich, leicht hingegen in Alkohol, Aether und warmer Cyankaliumlösung; er enthält Kohlen-