

## Über einige basische Salze.

Von **J. Habermann.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

In der Sitzung vom 19. Juli vorigen Jahres habe ich in einer vorläufigen Mittheilung eine Untersuchung über einige basische Sulfate angekündigt, deren Erscheinen sich, entgegen der damaligen Voraussetzung, deshalb verzögert hat, weil ich das Thema seither wesentlich erweitert, d. h. ausser den Sulfaten auch basische Nitrate und Chloride (Oxychloride) der betreffenden Metalle dargestellt und untersucht habe.

Die Darstellung basischer Verbindungen auch innerhalb dieses erweiterten Umfanges, gelingt, wie mehrfache Versuche gezeigt haben, ausser durch Fällung mit verdünnter Ammoniaklösung noch mittelst, zur vollständigen Umsetzung nicht ausreichenden Mengen von Lösungen der kohlensauren Alkalien, und wie ich hinzufügen kann, des kohlensauren Ammons. Doch ist Ammoniaklösung den anderen Substanzen als Fällungsmittel vorzuziehen, weil die Reindarstellung der neuen Verbindungen mit ihr leichter gelingt.

Übrigens sind manche der Verbindungen, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen, seit längerer Zeit bekannt, und wenn sie trotzdem in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, so findet das seine Rechtfertigung darin, dass in einigen Fällen Angaben über die quantitative Zusammensetzung fehlten, oder aber die von mir erzielten analytischen Resultate nicht die wünschenswerthe Übereinstimmung mit jenen zeigten, welche Andere gefunden hatten.

Dargestellt wurden die basischen Sulfate, Nitrate und Chloride des Kupfers, des Nickels, des Cobaltes, des Zinkes und des Cadmiums und wurde bei ihrer Gewinnung im Allgemeinen so verfahren, dass eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes in einem Becherglase zum Sieden erhitzt und in die kochende Lösung

sehr stark verdünnte Ammoniaklösung unter fleissigem Umrühren so lange eingetröpfelt wurde, als ein Niederschlag entstand. Die sich zuerst ausscheidenden Antheile des Niederschlages, welche sich manches Mal verunreinigt zeigten, wurden in der Regel beseitigt und die Fällung in der Art zu Ende geführt, dass von Zeit zu Zeit filtrirte Proben der Flüssigkeit auf das Verhalten gegen Ammoniaklösung, respective auf die Bildung eines Niederschlages geprüft und je nach dem Ergebnisse der Prüfung die Fortsetzung der Arbeit geregelt wurde.

Die Abscheidung der Metalle nach der angegebenen Methode als basische Salze, ist in den einzelnen Fällen sehr ungleich vollständig. Während zum Beispiele im gegebenen Momente beim Kupfersulfat die siedend heisse, filtrirte Lösung kaum Spuren von Kupfer enthält, entsteht beim Nickelsulfat selbst in einer Lösung kein Niederschlag mehr, welche noch überaus reiche Mengen der Nickelverbindung enthält.

Zur Darstellung muss weiter gesagt werden, dass während des Erhitzens und Fällens, wie bereits erwähnt, fleissig umgerührt werden muss, um das sehr lästige Stossen, welches namentlich beim Nickelsulfat unter Umständen einen explosionsartigen Charakter annehmen kann, zu verhindern. Die Ursache dieser Erscheinung kann darin gesucht werden, dass sich ein Theil des Niederschlages leicht als festhaftender Überzug an die Gefässwände ansetzt.

Nach beendigter Fällung und vollständigem Erkalten wurde das basische Salz durch Decantation mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gewaschen, schliesslich auf einen Trichter mit einem kleinen Platinkonus gebracht, mit einer Wasserstrahlpumpe gut abgenutzt und mit Rücksicht darauf, dass einige der Verbindungen aus der Luft begierig Kohlensäureanhydrid anziehen, das Präparat auf einem Uhrglas unter einer Glocke über gebranntem Kalk getrocknet. Die so vorbereiteten Substanzen sollen in dem Folgenden stets als lufttrockene bezeichnet werden, wobei es selbstverständlich erscheint, dass das Trocknen unter den angegebenen Umständen bis zur Gewichtsconstanz fortgesetzt wurde.

Wie beim Fällern, so auch beim Waschen etc. zeigen die basischen Salze ein sehr ungleiches Verhalten. So lassen sich

alle die früher genannten Operationen beim Kupfersulfat ohne alle besondere Vorsichtsmassregel zu Ende führen, weil sich der im Wasser so gut wie unlösliche Niederschlag rasch und gut absetzt, im nassen, wie im trockenen Zustande ganz unverändert bleibt, aus der Luft weder Feuchtigkeit noch Kohlendioxyd anzieht u. s. w.

Beim Kupfernitrat hingegen bleibt ein Theil des Niederschlages selbst nach mehrtägigem Stehen, die Flüssigkeit milchig trübend, in derselben suspendirt, während der abgeschiedene Schlamm sich nach einigen Tagen zu schwärzen beginnt, so dass das Waschen rasch durchgeführt werden muss und es ganz unmöglich ist, diese Operation ohne erheblichen Verlust zu vollenden.

Ähnlich verhalten sich alle drei Nickelverbindungen, welche überdies aus der Luft begierig Kohlendioxyd anziehen und theilweise im Wasser in nachweisbarer Menge löslich sind.

Was die Eigenschaften der basischen Salze, die hier in Betracht kommen, anbelangt, so kann angeführt werden, dass sie im Allgemeinen die für die betreffenden Metalle charakteristischen Färbungen zeigen, und zwar sind die Kupfersalze, wie viele wasserhaltige Cupridverbindungen in verschiedenen Nuancen grün, die Nickelverbindungen gelblichgrün, die Cobaltverbindungen theils blau, theils pfirsichblüthroth, die Zink- und die Cadmiumverbindungen hingegen ungefärbt.

Mehrere der in Rede stehenden Verbindungen lassen, mit dem Mikroskope angesehen, deutlich, andere nur undeutlich krystallinische Structur erkennen. Zu den ersteren gehören namentlich die Zink- und Cadmiumsalze. Die lufttrockenen Substanzen verlieren alle bei höherer Temperatur Wasser. Doch ist die Temperatur, bei welcher vollständige Entwässerung erfolgt, wenn auch für die verschiedenen Verbindungen verschieden, im Allgemeinen eine hohe. Die höchsten Temperaturen verlangen nach allen Wahrnehmungen die Sulfate, die niedrigsten, die Nitrate.

Die beim vollständigen Entwässern hinterbleibenden Rückstände sind bei den gefärbten Verbindungen schwarz und sie repräsentiren gegenüber den ursprünglichen Körpern die Anhydrosalze derselben. Für einige Salze, welche nach dem vollständigen Entwässern noch die ganze ursprüngliche Menge Säure besitzen,

scheint mir das unzweifelhaft festzustehen. Selbstverständlich sind die basischen Salze in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure löslich und erfolgt diese Lösung bei einigen Verbindungen unter bemerkenswerthen Farbenänderungen.

Die basischen Salze derjenigen Metalle, deren Oxyhydrate in Kalilauge überhaupt unlöslich sind, werden durch concentrirte Lauge in Oxyhydrate übergeführt, welche zum Theil namentlich in Beziehung auf Beständigkeit sich wesentlich anders verhalten, als jene, die man durch Fällung der neutralen Salzlösungen darstellt.

Endlich sei bemerkt, dass die Verbindungen fast durchgehends wiederholt, einige sogar sehr oft dargestellt wurden, und dass die Formeln in der Regel aus den analytischen Daten von Präparaten verschiedener Darstellung abgeleitet wurden, und zwar auch dann, wenn sich in dem Folgenden nur einige quantitative Analysen finden.

#### A. Verbindungen des Kupfers.

1. Sulfat. Basische Kupfersulfate sind mehrere seit längerer Zeit bekannt und wurde zur Darstellung einiger derselben auch Ammoniaklösung benützt. So wurde von Vogel und Reischauer (Gmelin-Kraut, Hdbch. d. anorg. Ch. 3. Bd. 626) mittelst Ammoniak eine Verbindung dargestellt und beschrieben, welche dieselbe Zusammensetzung zeigt wie eine von Kühn (G. K. wie oben) mit Kalilösung dargestellte, deren Analyse zu der Formel  $4\text{CuO}, \text{SO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$  führte. Nach derselben Quelle hat Reindel durch Fällen einer siedend heissen Lösung von Kupfervitriol mit Ammoniak die Verbindung  $6\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  erhalten, während ich nach einer durchaus ähnlichen Methode ein Präparat erhalten habe, welches in seiner Zusammensetzung nicht unwesentlich verschieden ist von jenem Product, obwohl es in manchen Eigenschaften mit ihm übereinstimmt.

In ersterer Richtung mögen die folgenden Angaben den Beleg bilden:

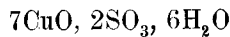
1. 0·6806 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·3781 Grm. Baryumsulfat.
2. 0·5097 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0·2908 Grm. Baryumsulfat und 0·6960 Grm. Kupfersulfat.

3. 0·5762 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·3190 Grm. Baryumsulfat.
4. 0·5104 Grm. des Salzes gaben 0·3453 Grm. Kupfersulfür.
5. 0·6927 Grm. des Salzes verloren beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz 0·0822 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten lassen sich die folgenden Procentgehalte berechnen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupferoxyd . . . . .	—	67·95	—	67·85	—
Schwefeltrioxyd . . . . .	19·07	19·59	19·00	—	—
Wasser . . . . .	—	—	—	—	13·31

Diese Werthe stimmen befriedigend mit denjenigen, welche die Formel



verlangt, keineswegs aber mit der Verbindung Reindel's, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	$6\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$	$7\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	Gefundene Mittelwerthe
Kupferoxyd . . . . .	65·62	67·43	67·90
Schwefeltrioxyd . . . . .	22·00	19·44	19·22
Wasser . . . . .	12·38	13·13	13·31.

Viel besser ist die Übereinstimmung in der Zusammensetzung mit jenem Product, welches Brunner und Kühn auf wesentlich verschiedenem Wege dargestellt haben und dem sie die Formel  $7\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  beilegen. Doch ist die Verschiedenheit gross genug, um die neue Formel zu rechtfertigen:

	$7\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$
Kupferoxyd . . . . .	66·05
Schwefelsäureanhydrid . . . . .	18·99
Wasser . . . . .	14·96

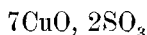
Die Verbindung repräsentirt ein feinkörniges, bläulich-grünes Pulver von angenehmem Farbenton, welches unter dem Mikroskope selbst bei mehr als dreihundertfacher Vergrösserung nur undeutlich krystallinische Structur erkennen lässt. Sie ist gänzlich unlöslich in kaltem, wie in kochendem Wasser, so dass

sich in keinem Falle in der filtrirten Flüssigkeit Kupfer, und zwar weder durch Ammoniak, noch durch gelbes Blutlaugensalz nachweisen liess. Das über gebranntem Kalke getrocknete Salz verlor weder bei 100° im Vacuo, noch bei 127° unter gewöhnlichem Luftdruck an Gewicht. Bei 190° ging 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Wasser weg, ohne dass sich die Farbe des Salzes merklich geändert hätte.

Unter fortdauerndem Gewichtsverluste beginnt sie bei 280—290° missfarbig zu werden, wird bei 320 unschön dunkelgrün und endlich beim Erwärmen über freiem Feuer im Plantintiegel, bis zur dunklen Rothgluth desselben, wird sie schwarz. In diesem Zustande enthält die Substanz fast genau die ursprüngliche Menge Schwefeltrioxyd, wie die folgenden analytischen Resultate beweisen:

0·6927 Grm. lufttrockener Substanz gaben nach dem Erhitzen bis zum Schwarzwerden 0·3798 Grm. Baryumsulfat, was, bezogen auf die lufttrockene Substanz, 18·82<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Schwefeltrioxyd entspricht, während die früher aufgestellte Formel 19·44<sup>o</sup>/<sub>10</sub> verlangt.

Man wird demnach der vollständig entwässerten Substanz die Formel



beilegen müssen, welche 22·38<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Schwefelsäureanhydrid verlangt, während sich aus der früher angegebenen Menge von Baryumsulfat, bezogen auf das Gewicht der wasserfreien Substanz per 0·5996 Grm., 21·74<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Schwefeltrioxyd rechnen lassen. Überdies wird man aus dem Verhalten beim Trocknen noch weiters folgern dürfen, dass die Verbindung die ganze Menge Wasser als Constitutionswasser enthält.

Zweifellos endlich wird der Brochantit mancher Fundorte auf diese Verbindung zurückzuführen sein. (Siehe Handbuch d. Mineralchemie von Rammelsberg, 2. Aufl., 2. Theil, 265.)

---

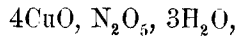
2. Nitrat. Aus einer concentrirten, siedend heissen Lösung von neutralem Kupferniträt kann durch stark verdünnte Ammoniaklösung das Kupfer so gut wie vollständig gefällt werden. Der Niederschlag bleibt, wie bereits erwähnt wurde, zum Theil lange

Zeit in der Flüssigkeit suspendirt und beginnt sich nach einiger Zeit beim Stehen unter Wasser zu schwärzen. Die Verbindung ist hellblau gefärbt, überaus feinkörnig und ohne erkennbar krystallinische Structur. Sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, und kann in einer mit diesem Lösungsmittel erzeugten, filtrirten Lösung, Kupfer, weder durch Ammoniak, noch durch gelbes Blutlaugensalz nachgewiesen werden.

Kocht man das Salz mit Wasser, so wird es zuerst missfärbig, dann grau und endlich schwarz, und in der heissfiltrirten Lösung lässt sich nun mit den genannten Reagentien das Kupfer deutlich, aber keineswegs in solcher Menge nachweisen, dass daraus gefolgert werden könnte, dass durch das Kochen eine Spaltung des basischen Salzes in neutrales Kupfernitrat, Kupferoxyd und Wasser bewirkt wurde.

Das lufttrockene Salz verändert sich beim Aufbewahren nicht.

Nach den Resultaten der quantitativen Analyse kommt der Verbindung die Formel



d. h. also dieselbe Zusammensetzung, wie jenem basischen Kupfernitrate zu, welches man durch Erhitzen des neutralen Salzes, sowie durch Fällung einer Lösung des letzteren mit wenig Kali- oder Natronlauge etc. erhalten hat. (G. K., 3. Bd., S. 651.)

1. 0·5005 Grm. lufttrockenes Salz gaben beim Glühen 0·3325 Grm. Kupferoxyd.
2. Von 0·2968 Grm. Substanz wurden 31 CC. Stickoxyd von 21° Temperatur und 731·7 Mm. Barometerstand erhalten.

Die aus diesen Daten abgeleiteten Procentgehalte stimmen in befriedigender Weise mit den aus obiger Formel gerechneten, wie die folgende Zusammenstellung lehrt:

	$4\text{CuO}, \text{N}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Kupferoxyd . . . . .	66·19	66·43
Salpetersäureanhydrid . . . . .	22·54	21·98

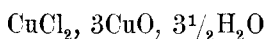
---

3. Chlorid (Oxychlorid). Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, wie die von mir neuerlich dargestellte, war bereits mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen (G. K., 3. Bd., 644) und habe ich dieselbe allein in Hinblick auf die, für die Darstellung der in Rede stehenden basischen Verbindungen benützte einheitliche Methode neuerlich untersucht.

Die Verbindung lässt sich nur schwer und mit Verlust auswaschen, weil sie schlecht sedimentirt und die Waschflüssigkeit, selbst nach mehrtägigem, ruhigem Stehen, milchig trübe erscheint.

Sie ist im trockenen Zustande ein dem basischen Kupfersulfat ähnliches, doch weniger schön gefärbtes bläulich grünes Pulver, welches sich unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung aufbewahren lässt und sich auch beim Kochen nicht zersetzt. Weder durch Digeriren mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, noch mit kochendem Wasser, geht so viel des Salzes in Lösung, dass sich in der filtrirten Flüssigkeit durch Ferrocyankalium oder Ammoniak das Kupfer nachweisen liesse. Die Substanz gibt beim Trocknen im luftverdünnten Raume bei 100° nur Spuren von Feuchtigkeit ab und verliert unter sonst gleichen Umständen bei 140 bis 155° nur wenig an Gewicht. Wenig über 155° wird sie missfärbig, doch schwarz erst bei wesentlich höherer Temperatur.

0·5009 Grm. der bei 100° im Vacuo getrockneten Verbindung gaben 0·3330 Grm. Chlorsilber und 0·3670 Grm. Kupfersulfür. Aus diesen Zahlen lassen sich Procentgehalte berechnen, welche mit den aus der Formel



abgeleiteten in befriedigender Weise stimmen, wie das Folgende lehrt:

	$3\text{CuO}, \text{CuCl}_2, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Kupfer . . . . .	58·20	58·47
Chlor . . . . .	16·29	16·39

Diese Werthe stimmen in bemerkenswerther Weise mit den Zahlen überein, welche Reindel (G. K., 3. Bd., 644) für ein mittelst Kupfervitriol, Kochsalz und Ammoniak dargestelltes Präparat, und mehrere Forscher, wie Debray, Kraut u. A.



(G. K., 3. Bd., 644) für verschiedene Atakamitvorkommen gefunden haben, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	Präparat	Atakamit	analysirt
	von Reindel	von Debray	von Kraut
Kupfer . . . . .	58·21	58·4	58·71
Chlor . . . . .	16·13	16·3	16·76

### B. Verbindungen des Nickels.

4. Sulfat. Nach dem mehrfach citirten Handbuche von Gmelin-Kraut (3. Bd., 547) erhielt Berzelius beim Fällen einer wässerigen Lösung von neutralem, schwefelsaurem Nickeloxydul mit einer unzureichenden Menge von fixem Alkali ein basisches Nickelsulfat als „grünes, sehr wenig in Wasser lösliches und alkalisch reagirendes Pulver“. Andere Angaben über die Substanz sind in dem genannten Werke nicht enthalten und fehlen alle analytischen Belege. Gleichwohl scheint es mir kaum zweifelhaft, dass jenes Salz mit der von mir dargestellten Verbindung übereinstimmt, wofür insbesondere auch die Thatsache spricht, dass ich das Sulfat, ausser durch verdünnten Salmiakgeist, auch durch Lösungen von Natrium- und Ammoniumcarbonat abgeschieden habe.

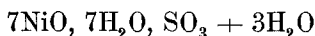
Von den bei der Darstellung gemachten Wahrnehmungen verdient insbesondere hervorgehoben zu werden, dass, wie bereits erwähnt wurde, es niemals gelingt, die Fällung des Nickels vollständig zu machen und dass sich vielmehr, neben dem basischen Sulfat als zweites Umsetzungsproduct die Doppelverbindung, Nickelammoniumsulfat bildet, auf welches die Ammoniaklösung keine weitere fällende Wirkung unter den gegebenen Verhältnissen übt. Wenigstens erscheint die vom Niederschlag filtrirte Lösung satt blaugrün, wie Lösungen von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak etc. Bei der Ausführung der Fällung operirt man zweckmässig so, dass man die Lösung des neutralen Sulfates bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünntem Ammoniak so lange versetzt, bis die Lösung deutlich und bleibend getrübt erscheint, worauf man unter fleissigem Umrühren zum Sieden erhitzt u. s. w.

Auf diese Art kann man eine zweite und auch eine dritte Fraction des Niederschlages erzeugen.

Das basische Nickelsulfat repräsentirt ein gelblich-grünes Pulver von angenehmem Farbentone, welches unter dem Mikroskope, selbst bei starker Vergrößerung, die krystallinische Structur nur schlecht erkennen lässt. Die Substanz ist, wenn auch schwer, so doch nicht unlöslich im Wasser, so zwar, dass eine damit bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte Lösung durch Schwefelammonium schwach, eine bei Kochhitze dargestellte hingegen stark gebräunt wird, ohne dass sich ein Niederschlag bildete. Die Verbindung reagirt alkalisch und zieht aus der Luft ziemlich energisch Kohlenoxyd an, wesshalb das Trocknen derselben mit besonderer Aufmerksamkeit erfolgen muss. Die über gebranntem Kalk getrocknete Substanz verliert beim Trocknen im Vacuum bei 100°, 7% und bei wesentlich höherer Temperatur 15—16% Wasser.

Die Analyse lieferte die folgenden Resultate:

1. 0·5057 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2669 Grm. metallisches Nickel und 0·1614 Grm. Baryumsulfat.
  2. 0·4127 Grm. Sulfat verloren 0·0302 Grm. Wasser bei 100°.
- Hieraus lässt sich die Formel



ableiten, und stimmen die aus der Formel gerechneten Werthe mit den bei der Analyse gefundenen in nachstehender Weise:

	<u>7NiO, 7H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O</u>	<u>Gefunden</u>
Nickeloxydul . . . . .	66·79	67·05
Schwefeltrioxyd . . . . .	10·22	10·25
Constitutionswasser . . . . .	16·12	15·38
Krystallwasser . . . . .	6·92	7·32

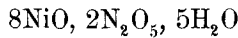
5. Nitrat. Ähnlich wie beim Sulfat, beschränken sich die vorliegenden Angaben über basische Nickelnitrate auf eine Mittheilung von Proust (G. K., 3. Bd., 555), welcher eine derartige Verbindung „durch Erhitzen des neutralen Salzes bis zu einem gewissen Punkt“ erhalten hat.

Das von mir durch Fällung dargestellte Präparat setzt sich ausserordentlich langsam ab. Es ist, im lufttrockenen Zustande bröcklich, sehr hell weissgrün von Farbe und in kaltem, wie in heissem Wasser so vollständig unlöslich, dass sich in keinem Falle in der filtrirten Flüssigkeit mittelst Schwefelammonium Nickel nachweisen liess.

Beim Erwärmen schwärzt sich die Verbindung viel leichter als das Sulfat, während sie sich in mancher anderen Richtung diesem ähnlich verhält.

1. 0·5609 Grm. Substanz gaben 0·3714 Grm. Nickeloxydul.
2. 0·3010 Grm. Sulfat lieferten 33·3 CC. Stickoxyd von 21·5° Temperatur und 740·6 Mm. Barometerstand.

Aus diesen Daten lässt sich die Formel



berechnen, und stimmen die von ihr verlangten Werthe mit den bei der Analyse gefundenen gut überein.

	$8\text{NiO}, 2\text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Nickeloxydul . . . . .	66·13	66·22
Salpetersäureanhydrid . . . .	23·91	23·54

6. Chlorid. Die überaus schwach grün gefärbte, fast weisse Verbindung übertrifft im unangenehmen Verhalten beim Auswaschen etc., kurz in allen für die Reindarstellung lästigen Eigenschaften alle anderen hier in Betracht kommenden Substanzen, so dass ich darauf verzichtet habe, ihre quantitative Zusammensetzung zu ermitteln und nur sagen kann, dass sie nach dem Waschen relativ geringe Mengen von Chlor enthält, in Wasser so unlöslich ist, wie das Nitrat, Kohlendioxyd anzieht und rothes Lackmuspapier blau färbt.

### C. Verbindungen des Cobalts.

7. Sulfat. Berzelius erhielt beim Fällern einer Lösung von Cobaltvitriol mit ungenügenden Mengen von Alkali einen fleischrothen Niederschlag, über dessen Zusammensetzung keine

Angaben mir zu Gebote standen. Nach dem von mir eingehaltenen Verfahren ist das neutrale Sulfat sehr vollständig in ein basisches Salz überführbar, welches keinen rothen, sondern einen blauen, flockigen Niederschlag bildet, sich ziemlich rasch absetzt und gut waschen lässt.

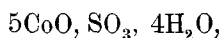
Nach dem Trocknen über gebranntem Kalke ist ihre Farbe weniger satt und weniger schön, die ganze Masse bröcklich und im Wasser so weit löslich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte filtrirte Lösung schwach, die mit kochendem Wasser dargestellte durch Schwefelammonium ziemlich stark gebräunt wird.

Die Verbindung ist beständig bei gewöhnlicher Temperatur und es muss insbesondere im Hinblick auf das Verhalten des Nitrates hervorgehoben werden, dass sie allem Anscheine nach im lufttrockenen Zustande aus der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt, was insbesondere daraus gefolgert werden kann, dass ihr Farbenton ungeändert bleibt.

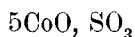
Sie gibt bei 150° Wasser in geringer Menge ab, verliert dasselbe vollständig zwischen 288 und 292°, wobei die blaue Farbe durch blaugrau in braunschwarz übergeht.

In diesem Zustande und auch nach dem andauernden Erhitzen auf 297° enthält die Substanz noch die Gesammtmenge der ursprünglichen Schwefelsäure, so dass sie, gleich der correspondirenden Kupferverbindung, als ein basisches Anhydrosalz angesehen werden muss.

Nach den bei der Analyse erhaltenen Zahlen kommt der lufttrockenen Verbindung die Formel



der bei 292° getrockneten Substanz der Ausdruck



zu, wie die folgenden Daten lehren mögen:

1. 0·4395 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·1980 Grm. Baryumsulfat.
2. 0·4886 Grm. lufttrockenes Salz gaben nach dem andauernden Trocknen bei 288—297° 0·226 Grm. Baryumsulfat und hatten 0·0702 Grm. Wasser verloren.

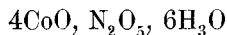
	$5\text{CoO}, 4\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3$	Gefunden	
		im lufttrockn. Zustande	im bei 297° getrockn. Zustande
Schwefeltrioxyd	15·26	15·46	15·87
Wasser . . . . .	13·70	—	14·70

8. Nitrat. Winkelblech hat ein basisches Cobaltnitrat analysirt und beschrieben, welches er durch Fällung von ausgekochter neutraler Cobaltnitratlösung mit überschüssigem Ammoniak dargestellt hat. Nach ihm wird der blaue Niederschlag beim geringsten Luftzutritt unter Sauerstoffaufnahme grün und diese Farbe besitzt auch die trockene Substanz (G. K., 3. Bd., 458).

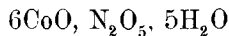
Die von mir mit ungenügenden Mengen Ammoniak dargestellte Substanz zeigt zwar ein ähnliches Verhalten, ist aber gegen Sauerstoff keineswegs in dem gleichen Grade empfindlich, so dass grössere Stücke nach dem Auswaschen, Pressen und Trocknen äusserlich zwar grün gefärbt erscheinen, im Innern aber stets noch ihre ursprüngliche, keineswegs schöne, blaue Farbe beibehalten haben. Überdies sind die beiderlei Substanzen, wie später gezeigt werden soll, auch in der Zusammensetzung sehr verschieden.

Löst man die grün gewordene Verbindung in Salzsäure auf, so ist der Geruch nach Chlor deutlich wahrnehmbar. Im Wasser, und zwar in kaltem wie in kochendem, scheint das Präparat etwas löslicher als das Sulfat.

Die Analyse führte zu der Formel



während Winkelblech für seine Verbindung die Formel



aufgestellt hat.

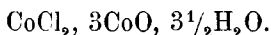
1. 0·5093 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2334 Grm. Cobalt.
2. 0·3976 Grm. lufttrockene Substanz lieferten bei 25° Temperatur und 747·2 Mm. Barometerstand 39·5 CC. Stickoxyd

Die daraus berechneten Procentgehalte sind nachfolgend mit den aus den beiden Formeln gerechneten, zusammengestellt.

	$6\text{CoO}, \text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$ Winkelblech	$4\text{CoO}, \text{N}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Cobaltoxydul . . . . .	69·30	58·14	58·25
Salpetersäureanhydrid	16·50	20·93	20·95

9. Chlorid. Wenn man in eine siedende Lösung von neutralem Cobaltchlorid verdünnte Ammoniaklösung eintröpfelt, so erzeugt jeder Tropfen einen blauen Niederschlag, der sich indessen rasch vertheilt und eine schöne pfirsichblüthrothe Farbe annimmt. Es gelingt auf diese Weise, das Cobalt fast quantitativ abzuschcheiden. Der Niederschlag ist flockig, setzt sich indessen in der Hauptmenge gut ab, während ein kleiner Theil in der Flüssigkeit beharrlich suspendirt bleibt. Nach dem Waschen, Filtriren, Pressen und Trocknen erscheint der Körper immer noch schön pfirsichblüthroth, ist bröcklich und leicht zerreiblich. Die Verbindung scheint ziemlich hygroskopisch, ist aber in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in solchem von Kochhitze so wenig löslich, dass die filtrirten Lösungen durch Schwefelammonium nur schwach gebräunt werden.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel



Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus der Formel berechneten Werthen ist zwar, namentlich beim Cobalt keine ganz befriedigende; doch dürfte der Fehler weniger in der Substanz als vielmehr in der angewendeten analytischen Methode zu suchen sein.

1. 0·3243 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·1860 Grm. metallisches Cobalt.
2. 0·4212 Grm. Chlorid lieferten 0·2805 Grm. Chlorsilber.

	$\text{CoCl}_2, 3\text{CoO}, 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Cobalt . . . . .	56·36	57·35
Chlor . . . . .	17·00	16·47

### D. Zinkverbindungen.

10. Sulfat. Man kennt basische Zinksulfate, welche den Formeln  $8\text{ZnO}, \text{SO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $6\text{ZnO}, \text{SO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{ZnO}, \text{SO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{ZnO}, \text{SO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. (G. K., 3. Bd., 21 und 22.)

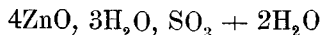
Das von mir dargestellte Salz ist von diesen Verbindungen ebenso verschieden in der Darstellung wie in der Zusammensetzung.

Es repräsentirt ein blendend weisses, unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erscheinendes Pulver, welches sich bei der Darstellung zum grössten Theile in Flocken ausscheidet, sich gut waschen lässt, ohne Schwierigkeit filtrirt werden kann und sich, einmal lufttrocken, in kaltem, wie in kochendem Wasser kaum löst. Wenigstens konnte in keiner dieser Lösungen mit kohlen-saurem Natron oder mit Schwefelammonium Zink nachgewiesen werden. Die Substanz verliert bei  $100^\circ$  im luftverdünnten Raume einen Theil des Wassers und den Rest bei wesentlich höherer Temperatur, wobei sie in ein fettig anzufühendes, glanzloses Pulver übergeht, welches allem Anscheine nach die Schwefel-säure noch in der ursprünglichen Menge enthält.

Die Ergebnisse der Analyse sind die folgenden:

1. 0·5810 Grm. über gebranntem Kalke getrocknetes Sulfat gaben 0·4555 Grm. Schwefelzink.
2. 0·4946 Grm. Substanz lieferten 0·2385 Grm. Baryumsulfat.
3. 0·6750 Grm. Salz verloren bei  $100^\circ$  im Vacuo 0·0548 Grm. Wasser.

Diese Daten führen zu der Formel



Der Grad der Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der von der Formel verlangten Werthe ergibt sich aus dem Folgenden:

	$\underbrace{4\text{ZnO}, 3\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}}$	$\underbrace{\text{Gefunden}}$
Zinkoxyd . . . . .	65·59	65·43
Schwefeltrioxyd . . . . .	16·20	16·54
Constitutionswasser . . . . .	10·92	9·94
Krystallwasser . . . . .	7·29	8·09

---

11. Nitrat. Dieselben Bemerkungen, welche ich in Bezug auf die Verschiedenheit des von mir dargestellten Zinksulfates gegenüber den bisher bekannten derartigen Verbindungen gemacht habe, muss ich für das Nitrat wiederholen, d. h. auch das neue basisch-salpetersaure Zinkoxyd ist von jenen, welche man seit längerer Zeit kennt, durch Darstellung und Zusammensetzung verschieden.

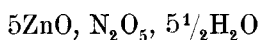
Die Gewinnung des reinen Präparates bereitet keinerlei Schwierigkeiten und bietet nichts Auffälliges.

Das Salz ist rein weiss, erscheint unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch, ist wasserhältig, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem hingegen so weit löslich, dass die filtrirte Lösung durch Schwefelammonium und ebenso durch kohlen-saures Natron schwach, aber deutlich getrübt wird und sich beim Kochen der mit dem letztgenannten Reagens versetzten Lösung deutlich wahrnehmbare Flöckchen bilden.

Die Analyse ergab das Folgende:

1. 0·512 Grm. lufttrockene Substanz lieferten beim Glühen 0·3379 Grm. Zinkoxyd.
2. Von 0·2987 Grm. Salz wurden bei 22·5° Temperatur und 743·8 Mm. Barometerstand 24·8 CC. Stickoxyd erhalten.

Die aus diesen Resultaten berechneten Procentgehalte stimmen, wie die folgende Zusammenstellung darthut, in sehr befriedigender Weise mit jenen überein, welche sich aus der Formel



ergeben.

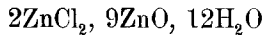
	$5\text{ZnO}, \text{N}_2\text{O}_5, 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Zinkoxyd .....	66·18	66·00
Salpetersäureanhydrid .....	17·65	17·66

12. Chlorid. Das von mir dargestellte Zinkoxychlorid ist in der Zusammensetzung verschieden von den bis jetzt dargestellten Zinkoxychloriden überhaupt und insbesondere auch von jenem, welches Schindler (G. K., 3. Bd., 31) mittelst Ammoniak dargestellt hat.



Das Product ist ein rein weisses Pulver, welches in kaltem, wie in kochendem Wasser so gut wie unlöslich ist. In der heiss-gesättigten Lösung erzeugt Natriumcarbonat eine sehr undeutliche Trübung.

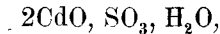
1. 0·3886 Grm. lufttrockenes Salz gaben beim Titiren nach der Volhard'schen Methode 0·04623 Grm. Chlor.
2. 0·266 Grm. Substanz lieferten 0·2308 Grm. Schwefelzink. Diesen Werthen entspricht ein Zinkoxychlorid von der Formel



	Aus der Formel gerechnet	Gefunden
Zink .....	58·77	58·13
Chlor.....	11·65	11·90

### E. Cadmiumverbindungen.

13. Sulfat. Nach der von mir eingehaltenen Methode erhält man in sehr einfacher Weise die Verbindung von der Formel



welche bereits Stromeyer durch Glühen des neutralen Sulfates und Kühn durch vollständiges Fällen von einem Drittel der Lösung des neutralen Salzes mit Kali und Kochen des Niederschlages mit den anderen zwei Dritteln Flüssigkeit erhalten hat.

Die Verbindung ist weiss, mit einem gelben Stich, der insbesondere deutlich hervortritt, wenn man die Substanz mit basischem Zinksulfat vergleicht. Sie ist sehr deutlich krystallinisch und in Wasser so wenig löslich, dass in der heiss gesättigten Lösung durch Natriumcarbonat nur einige Flöckchen abgeschieden werden.

Bei der Analyse wurde das Nachstehende sichergestellt.

1. 0·5184 Grm. lufttrockenes Salz lieferten 0·4240 Grm. Schwefelcadmium.
2. 0·5030 Grm. der Verbindung gaben 0·3287 Grm. Baryumsulfat.

Die aus den vorstehenden Daten berechneten Procentgehalte stimmen in befriedigender Weise mit den aus der Formel gerechneten Werthen, wie die folgende Zusammenstellung darthut.

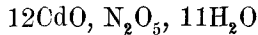
	$\underbrace{2\text{CdO}, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}}$	$\underbrace{\text{Gefunden}}$
Cadmiumoxyd . . . . .	72·30	72·67
Schwefeltrioxyd . . . . .	22·61	22·43

---

14. Nitrat. In den von mir benützten Werken findet sich keinerlei Angabe über ein basisches Cadmiumnitrat.

Das von mir dargestellte Salz scheidet sich in weissen Flocken ab, welche sich durch Decantation und Filtration gut reinigen lassen. Die Verbindung ist sehr schwer, doch reichlicher in Wasser löslich als das Sulfat und lässt sich das Cadmium schon in der kaltgesättigten Lösung mittelst kohlensauren Natron nachweisen.

Die Analyse führte zu der Formel



und ist die Übereinstimmung zwischen den aus der Formel gerechneten und den bei der Analyse erhaltenen Werthen wie Nachstehendes darthut, eine befriedigende:

1. 0·5010 Grm. lufttrockenes Salz lieferten 0·4178 Grm. Cadmiumoxyd.
2. 0·4987 Grm. Substanz gaben bei 747·2 Mm. Barometerstand und 22·5° Temperatur 13·9 CC. Stickoxyd.

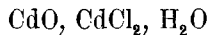
	$\underbrace{12\text{CdO}, \text{N}_2\text{O}_5, 11\text{H}_2\text{O}}$	$\underbrace{\text{Gefunden}}$
Cadmiumoxyd . . . . .	83·39	83·38
Salpetersäureanhydrid . . . . .	5·86	5·94

---

15. Chlorid. Angaben über Oxychloride des Cadmiums finden sich in den von mir benützten Quellen nicht.

Das mittelst verdünnter Ammoniaklösung dargestellte Präparat, welches sich in, allem Anscheine nach, krystallinischen Flocken abscheidet, zeigt durchaus dem Sulfat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und besitzt eine reinweisse Farbe.

Nach den Ergebnissen der Analyse kommt der Verbindung die Formel



zu, und ist die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Analyse und den aus der Formel abgeleiteten Werthen durchaus befriedigend.

1. 0·3000 Grm. Substanz lieferten 0·06338 Grm. Chlor.
2. 0·5021 Grm. Oxychlorid gaben 0·6349 Grm. Cadmiumsulfat.

	$\text{CdO, CdCl}_2, \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Chlor . . . . .	21·58	21·13
Cadmium . . . . .	68·08	68·07

---

Für mehrere der im Vorstehenden beschriebenen Salze liessen sich in einfacher Weise im Sinne der modernen Theorien Constitutionsformeln aufstellen. Ich unterlasse es indessen, dies zu thun, weil es für andere Verbindungen ohne willkürliche Annahmen heute nicht möglich ist.

Brünn, Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule.

---