

Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniak- verbindungen;

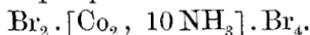
von

S. M. Jörgensen.

II. Ueber die Bromopurpureokobaltsalze.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die aus dem sog. Purpureokobaltchlorid abgeleiteten Verbindungen als Chloropurpureokobaltsalze beschrieben. Denselben ganz analog verhalten sich die hier zu beschreibenden Bromverbindungen, von welchen gar keine früher bekannt ist. Ich fange mit dem Salz an, welches zum Ausgangspunkt der ganzen Reihe gedient hat, nämlich das Bromopurpureokobaltbromid, und lasse dann die Beschreibung der übrigen folgen. Die ausserordentliche Analogie mit der Chlororeihe lässt es als ganz unzweifelhaft erscheinen, dass auch in den Bromverbindungen 2 Atome Brom als radical auftreten, obwohl dieselben für Silbersalze leichter zugänglich sind, als die entsprechenden Chloratome in der Chlororeihe. So ist ja aber fast immer das Verhältniss zwischen radicalem Chlor und Brom.

Bromopurpureokobaltbromid.



1) Das Salz kann dem Chloropurpureokobaltchlorid ganz ähnlich dargestellt werden, indem man kohlen-saures Kobalt-oxydul in sehr überschüssiger Bromwasserstoffsäure auflöst, von etwa vorhandenem Kobaltoxydhydrat abfiltrirt und das Filtrat stark mit Ammoniak übersättigt. Ohne Rücksicht auf das sich hierbei abscheidende blassrothe, aus Oktaedern bestehende Krystallpulver (aller Wahrscheinlichkeit nach von $6 \text{NH}_3, \text{CoBr}_2$)²⁾, welches sehr schwer löslich in Ammoniak erscheint, leitet man Luft durch die Flüssigkeit, bis dieselbe

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 209.

²⁾ Vergl. über die analoge Chlorverbindung, Gmelin-Kraut III, S. 477.

kirschroth geworden ist und das blassrothe Krystallpulver sich grossentheils gelöst hat. Dann wird filtrirt. Der ungelöste Rückstand von blassrothem Krystallpulver, Kobaltoxydhydrat, Kobaltoxybromidammoniak u. m. a. wird in Bromwasserstoffsäure gelöst und bei der nächsten Darstellung mitgenommen. Das oxydirte Filtrat aber wird mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt und dann, ohne Rücksicht auf sich zuweilen abscheidendes Roseokobaltbromid, ein paar Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich fast alles vorhandene (oder richtiger bei dem Erhitzen gebildete) Bromopurpureobromid abscheidet. Die Flüssigkeit wird noch heiss abfiltrirt. Sie enthält Luteokobaltbromid, das sich grossentheils beim Erkalten abscheidet, aber sehr wenig Bromopurpureobromid.¹⁾ Das Bromobromid wird auf dem Filtrum mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein blauviolett erscheint, dann mit Weingeist von 90° T. Das so erhaltene, als blauviolettes Krystallpulver erscheinende Bromopurpureobromid ist fast chemisch rein und zu den meisten Zwecken verwendbar. Es lässt sich aber reinigen beim Einfliessenlassen der kalt gesättigten Lösung in verdünnte Bromwasserstoffsäure (1 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure + 2 Vol. Wasser), wo es sich vollständig abscheidet, oder durch Auflösen auf dem Filtrum in fast siedendem, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser, Einfiltriren der Lösung in eiskalte conc. Bromwasserstoffsäure, Erhitzen des Niederschlags mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und dann säurefrei mit Weingeist von 90° T. Auch lässt sich das Salz aus heissem Wasser umkrystallisiren, worüber weiteres unten.

1) Das Filtrat vom Luteobromid enthält grosse Mengen Bromammonium, etwas Luteobromid u. a. m. Es wird zum Trocknen verdampft und dann mit 1 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser destillirt, wo conc. Bromwasserstoffsäure, welche nur leicht zu beseitigende Spuren von Schwefelsäure enthält, übergeht. Anfangs ist dieselbe durch Brom ein wenig gefärbt, wird aber sehr bald farblos. Sie wird vortheilhaft zu späteren Darstellungen verwendet. So habe ich mehrere Kgrm. conc. Bromwasserstoffsäure gewonnen.

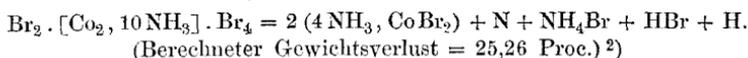
Schneller wird das Bromobromid auf zwei andere Weisen erhalten. So kann man 2) gewöhnliches Roseokobaltsulfat¹⁾ in heissem Wasser unter Zusatz von ein wenig Bromwasserstoffsäure auflösen, die Lösung mit 1 bis 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure versetzen und das Ganze auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzen, wo sich fast alles Kobalt als Bromopurpureokobaltchlorid abscheidet. Dasselbe ist nach Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (1:2) dann einige Mal mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist, schwefelsäurefrei. Noch besser löst man das Roseosulfat in Ammoniak, das es sehr reichlich aufnimmt, und kocht mit sehr überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Oder man kann 3) das Chloropurpureochlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd und etwas kaltem Wasser zersetzen. Hierbei erhält man ein Filtrat, das hauptsächlich Roseokobalthydrat²⁾ enthält, und welches mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt und erhitzt wird. Das abgeschiedene Bromobromid ist wie das aus Roseosulfat dargestellte zu reinigen.

Das Bromopurpureobromid bildet ein blauvioletttes Krystallpulver von mikroskopischen Oktaedern. Die Oktaeder zeigen Dichroismus: || der Oktaederaxe violett, + gelblich-roth. Aus heissem, mit ein wenig Bromwasserstoff angesäuertem Wasser lässt es sich umkrystallisiren und tritt dann in grösseren, dunkelvioletten, fast schwarzen Oktaedern auf. Dabei ist so zu verfahren, dass man das heisse angesäuerte Wasser auf das auf einem Filtrum befindliche Bromid giesst, weil das Salz so möglichst kurze Zeit dem zersetzenden Einfluss des heissen Wassers ausgesetzt bleibt. Auch die schwach saure Lösung wird nämlich noch weit leichter als die des Chlorochlorids durch Erhitzen unter Bil-

1) D. h. das gewöhnliche Salz, welches sich nach Gibbs (Amer. Acad. Proc. 11, 12; 1876) in etwa 58 Th. Wasser von 27° löst, womit meine Löslichkeitsbestimmungen fast ganz genau übereinstimmen.

2) Dasselbe enthält zwar ein wenig Chlor; jedoch ist das erhaltene Bromobromid (s. die dritte Analyse desselben) chlorfrei oder enthält doch so wenig Chlor, dass es bei der quantitativen Analyse nicht erkennbar ist. Selbst aus einer Roseochloridlösung erhält man beim starken Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure, und indem man übrigens wie oben verfährt, ein chlorfreies Bromobromid.

ung von Roseosalz zersetzt. Ueber diesen merkwürdigen, bisher gar nicht beachteten Uebergang von Purpureo- in Roseosalze, welcher zu nicht unerheblichen Fehlschlüssen Veranlassung gewesen ist, werde ich aber später eingehend berichten. Hier will ich nur hervorheben, dass es aus diesem Grunde nothwendig ist, zur Darstellung der Bromo- wie der Chloropurpureosalze¹⁾ durch Doppelersetzung mit kalten oder doch nur mit schwach erwärmten Lösungen zu operiren. — Das spec. Gewicht des Salzes mit dem des Wassers bei 4° = 1 ist bei 17,8° 2,483. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur schwache Spuren hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen, bei Weitem nicht zum Glühen, schmilzt die Verbindung zu einer blauen Masse unter 24,3 Proc. Gewichtsverlust, wenn nur eben bis zum Schmelzen erhitzt wurde, wahrscheinlich unter folgender Zersetzung:



Die Analyse des Bromobromids ergab folgende Resultate³⁾:

0,5253 Grm. gaben 0,2132 Grm. CoSO_4 .

0,4444 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6524 Grm. AgBr (= 62,46 Proc. Brom).

0,6130 Grm. (Darst. 3) gaben 0,8995 Grm. AgBr (= 62,46 Proc. Brom, welche in 0,687 Grm. AgCl verwandelt wurden (= 62,45 Proc. Brom).

0,5342 Grm. lieferten 84 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 755,3 Min. und 13°.

Rechnung.		Gefunden.	
		1.	3.
10 N	18,23	18,39	—
2 Co	15,37	15,45	—
6 Br	62,50	62,47	62,46

Das Bromopurpureobromid löst sich weit schwieriger in Wasser als das Chlorchlorid, und zwar mit blauvioletter

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 18, 219.

²⁾ Vergl. Guélin-Kraut III, S. 477.

³⁾ Zur Analyse wurde dieses Salz so wie alle folgenden, wo nicht anders bemerkt ist, bei 100° getrocknet, wo die lufttrocknen wasserfreien Salze gewöhnlich eine Spur hygroskopischen Wassers verlieren.

Farbe. Bei 16° braucht es etwa 530 Thle. Wasser zur Lösung, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht.

34,925 Grm. der bei 16,5° gesättigten Lösung verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 6,15 Cem. $\frac{1}{10}$ normale Lösung von Silbernitrat; 1 Thl. Salz löst sich in 526 Thln. Wasser.

33,329 Grm. der bei 15,8° gesättigten Lösung wurden mit Bromwasserstoffsäure gefällt; das niedergeschlagene, mit Weingeist gewaschene und bei 100° getrocknete Bromobromid wog 0,0624 Grm.; 1 Thl. braucht 533 Thle. Wasser zur Lösung.

In Weingeist, Bromammonium- und Bromkaliumlösung ist das Salz unlöslich, so auch in wässrigem Bromwasserstoff, und zwar scheidet schon $\frac{1}{2}$ Vol. verdünnter Bromwasserstoffsäure das Salz sofort und vollständig aus der wässrigen Lösung ab. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Behandelt man dagegen das Salz mit kalter verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser, so erhält man eine erheblich concentrirtere Lösung, mit welcher sich verschiedene Reactionen beobachten lassen (so z. B. die unten erwähnte wichtige mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure), welche die wässrige Bromobromidlösung wegen zu grosser Verdünnung nicht zeigen. Die kalt und frisch bereitete wässrige Lösung des Bromobromids zeigte folgendes Verhalten gegen verschiedene Reagentien.

1 Vol. schwache Salpetersäure (aus 1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser bereitet) scheidet sofort ausgezeichnet schön violett gefärbtes, krystallinisches Bromonitrat ab. Die Fällung ist nach kurzem Stehen vollständig.

1 Vol. verdünnte Salzsäure (aus 1 Vol. Säure von 1,19 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser bereitet) fällt sofort und vollständig krystallinisches Bromochlorid, etwas röthlicher violett als das Bromobromid.

Beim Schütteln mit festem Jodkalium scheidet sich alles Kobalt aus der Flüssigkeit als graubraunes Bromojodid, welches bei starker Vergrößerung ganz die Formen des Chloropurpleokobaltchlorids zeigt; jedoch treten seltener reine Oktaëder auf, gewöhnlich sind die Krystalle prismenähnlich ausgebildet. Auch 1 Vol. $\frac{1}{4}$ normale Jodkaliumlösung fällt sogleich, jedoch kaum vollständig.

Natriumquecksilberchlorid fällt einen reichlichen Niederschlag von lilafarbenen millimeterlangen Nadeln.

Kaliumquecksilberbromid giebt eine prachttvoll glänzende Fällung von helllilafarbenen, halbcentimeterlangen Nadeln, jedoch weniger vollständig als das vorhergehende Salz.

Kaliumquecksilberjodid fällt nicht, erst nach langem Stehen erscheinen spärliche braune Nadeln, mit rothen Jodquecksilberkrystallen gemischt.

Wasserstoffplatinchlorid erzeugt sofort einen graubraunen krystallinischen Niederschlag. Die Krystallaggregate sind denen des Chloropurpureokobaltplatinchlorids sehr ähnlich, jedoch weniger regelmässig ausgebildet. Die Fällung ist eine fast ganz vollständige. Die überstehende Flüssigkeit scheint keinen Bromplatinwasserstoff zu enthalten, so dass wahrscheinlich alles Brom in den Niederschlag eingeht.

Natriumplatinbromid giebt einen schön rothbraunen grosskrystallinischen Niederschlag von Bromopurpureokobaltplatinbromid.

Kaliumchromat fällt sofort braunes Bromopurpureokobaltchromat.

Giesst man die Bromidlösung in diphosphorpentamolybdänsaures Ammon, so löst sich der entstehende Niederschlag anfangs, scheidet sich aber bald als violette Kryställchen wieder aus.

Ueberschüssige Pikrinsäure fällt kleine schmutziggelbe Nadelsterne.

Ferrocyankalium und Schwefelammonium verhält sich wie gegen das Chloropurpureochlorid.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser geschüttelt, wird das Bromopurpureobromid sofort in Roseokobalhydrat verwandelt. Silbernitrat scheidet aus der Lösung des Bromobromids sehr bald, beim Erwärmen sofort, alles Brom als Bromsilber ab, und das Filtrat enthält Roseonitrat. Auch mit überschüssigem, frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser geschüttelt liefert das Salz ein völlig bromfreies alkalisches Filtrat, welches nur Roseokobaltcarbonat enthält. Mit sehr überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser geschüttelt verliert das Bromobromid dagegen nur

die 4 extraradicalen Bromatome, und das Filtrat enthält Bromopurpureochlorid.

Wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Bromobromids sind mehrere charakteristische Verbindungen der Reihe nicht unmittelbar aus demselben darzustellen. Die betreffenden Reactionen sollen daher bei dem Bromochlorid erwähnt werden.

Das wichtige Verhalten des Bromobromids gegen concentrirte Schwefelsäure wird bei dem Bromosulfate auseinandergesetzt.

Bromopurpureokobaltchlorid. $\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot \text{Cl}_4$.

Aus der kalt bereiteten Lösung des Bromobromids schlägt, wie schon erwähnt, verdünnte Salzsäure das Bromochlorid als blauviolettes Krystallpulver nieder, das jedoch etwas röthlicher als das Bromobromid erscheint. Behandelt man das Bromobromid auf dem Filtrum mit Wasser von etwa 40° und lässt die Lösung in kalte stärkere Salzsäure einfiltriren, so wird etwas leichter dieselbe Verbindung erhalten. In beiden Fällen ist der Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist von 90° säurefrei zu waschen. Das Salz besteht aus mikroskopischen Oktaedern, wesentlich von denselben optischen Eigenschaften wie das Bromobromid. Es lässt sich, wie letztere Verbindung, aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird dann in stecknadelkopfgrossen dunkelvioletten Oktaedern erhalten. Das spec. Gewicht derselben (mit dem des Wassers von 4° als Einheit) ist bei 16,8° 2,095. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

0,5091 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,8209 Grm. Ag (Br, Cl), welche in 0,7448 Grm. AgCl verwandelt wurden.

0,5497 Grm. lieferten 0,239 Grm. CoSO_4 .

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	20,00	20,06
2 Br	27,12	26,88
4 Cl	24,07	24,27

Das Salz löst sich ziemlich schwierig, jedoch viel leichter als das Bromobromid in kaltem Wasser. Die Lösung liefert

mit verdünnter Bromwasserstoffsäure sofort das Bromobromid. Dieses eigenthümliche Verhalten, dass die wässrige Lösung des Bromobromids mit Salzsäure das Bromochlorid und die Lösung des letzteren wieder mit Bromwasserstoffsäure das Bromobromid liefert, ist, wie es scheint, ein recht gewöhnliches in diesen Reihen (vergl. die Chloropurpureosalze) und vielleicht gewöhnlicher, als man allgemein annimmt. So ist der aus Chlorbariumlösung durch Salpetersäure abgeschiedene salpetersaure Baryt nach Waschen mit Salpetersäure absolut chlorfrei, und umgekehrt, das aus salpetersaurem Baryt durch Salzsäure gefällte Chlorbarium nach Waschen mit Salzsäure ganz salpetersäurefrei. — In verdünnter Salzsäure und in Weingeist ist das Bromochlorid ganz unlöslich.

Die wässrige Lösung giebt mehrere Reactionen, welche als charakteristisch für die Reihe bezeichnet werden müssen, aber welche die grosse Verdünnung der kalt bereiteten Bromobromidlösung nicht auszuführen gestatten. Dieselben Reactionen finden sich auch bei dem Bromonitrate wieder; da aber letzteres Salz etwas schwerlöslicher als das Bromochlorid erscheint, so treten sie nicht so schnell und vollständig ein.

Starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure liefert mit der kalt gesättigten und kalt bereiteten Lösung des Bromochlorids fast augenblicklich einen glänzenden violetten Niederschlag von Bromopurpureokobalt-Siliciumfluorid (s. u.).

Oxalsaures Ammoniumoxyd giebt beim Schütteln sofort violette Nadeln des Bromopurpureokobaltoxalats (s. u.). Die Fällung ist nach einigen Stunden vollständig, die überstehende Flüssigkeit farblos.

Ganz entsprechend verhält sich dithionsaures Natron.

Nach kurzem Stehen und besonders schnell beim Schütteln liefert dichromsaures Kali braune, mehrere Millimeter lange Nadeln, zuweilen rectangulär, noch häufiger aber schräg abgeschnitten. Bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit scheinen sie sich ähnlich wie das Chloropurpureodichromat¹⁾ zu verändern.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 235.

Kaliumquecksilberjodid scheidet nach einigem Stehen braune, glänzende, oftmals federförmige Nadelaggregate aus. Versetzt man die Bromochloridlösung zuerst mit etwas Jodkaliumlösung, dann mit Kaliumquecksilberjodid¹⁾, so setzen sich sehr allmählich einige grössere Krystallkörner ab, wie es scheint, von dem Bromojodid.

Bromopurpureokobalt-Quecksilberchlorid.



Diese Verbindung wird in schönen violetten Nadeln erhalten beim Einfliessenlassen der lauwarmen Lösung des Bromonitrats (s. u.) in eine kalte Lösung von überschüssigem Natriumquecksilberchlorid. Die Nadeln sind wasserfrei und schwer in kaltem Wasser löslich, daher schnell mit kaltem Wasser unter Saugen zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen.

0,9695 Grm. wurden schwach erhitzt, bis alles Quecksilber verdunstet²⁾, dann mit Vitriolöl befeuchtet und schwach geglüht. So wurden 0,1363 Grm. CoSO_4 erhalten.

0,8934 Grm. gaben 0,1263 Grm. CoSO_4 .

0,4590 Grm. wurden mit Zink und Wasser gekocht u. s. w.³⁾ und lieferten 0,5534 Grm. Ag (Br, Cl), welche in 0,5353 Grm. Chlorsilber verwandelt wurden.

0,9529 Grm. lieferten auf dieselbe Weise 1,1433 Grm. Ag (Cl, Br) und 1,1056 Grm. AgCl.⁴⁾

1) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 228 und oben (S. 53).

2) Sonst entsteht beim späteren Verdampfen mit Vitriolöl plötzlich ein gewaltsames Stossen, und die Bestimmung geht unvermeidlich verloren.

3) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 227.

4) Bei diesen indirecten Analysen, wo bekanntlich verhältnissmässig sehr kleine Ungenauigkeiten grosse Fehler in dem Resultate veranlassen, möchte ich auf einige Vorsichtsmaassregeln aufmerksam machen, welche, wie es scheint, nicht immer beobachtet werden. Das Filtriren und Auswaschen ist beim Lampenlicht auszuführen, der sich vom Filtrum leicht abtrennende Niederschlag ist für sich zu schmelzen, und weil der Tiegel während des Erkaltes nicht selten springt, stellt man ihn während des Schmelzens und Erkaltes in einen anderen, etwas grösseren, mitzuwiegenden Tiegel. Das schwache Glühen im Chlorstrome ist äusserst zweckmässig nach Gibbs unter einer dünnen

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	5,33	5,35	5,38
2 Br	7,22	7,09	7,11
16 Cl	25,53	25,76	25,56

Versucht man die Verbindung aus dem Bromobromid darzustellen, so erhält man zwar immer Salze von Bromopurpureokobalt, welche auf 2 Atome Kobalt 6 Atome Quecksilber enthalten, aber das Verhältniss zwischen Chlor und Brom variirt erheblich nach den Darstellungsbedingungen. Im Aeusseren sind die so erhaltenen Salze nicht sehr unter einander und von dem obigen reinen Bromopurpureokobaltquecksilberchlorid verschieden. Ich habe 4 solcher Salze untersucht, welche alle heller oder dunkler violett gefärbte, glänzende, kleinere oder grössere Nadeln darstellen.

Filtrirt man lauwarmer Bromobromidlösung in überschüssiges Natriumquecksilberchlorid, so enthalten die Krystalle sehr nahe:



0,9009 Grm. lieferten nach Auflösen in lauwarmer Cyankaliumlösung und Fällung mit Schwefelwasserstoff 0,5426 Grm. HgS.

0,8393 Grm. gaben 1,0022 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,9522 Grm. AgCl

0,7227 Grm. einer anderen Darstellung lieferten 0,8572 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,8129 Grm. AgCl.

Rechnung.		Gefunden.	
6 Hg	53,09	52,78	—
3 Br	10,62	10,71	11,03
15 Cl	23,56	23,31	23,00

Verfährt man wie oben, aber wendet überschüssiges Quecksilberchlorid (8 Mol.) an, so hat das gebildete Salz sehr annähernd die Zusammensetzung:



1,168 Grm. lieferten 0,1583 Grm. CoSO_4 .

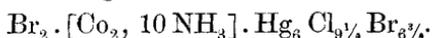
0,6561 Grm. gaben 0,7804 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,7309 Grm. AgCl.

Platte von künstlichem Binstein vorzunehmen. Das Filtrum wird in einem besonderen Tiegel eingäschert und der Rückstand erst nach dem Glühen im Chlorstrome gewogen. Aus dem aus dem eigentlichen Niederschläge erhaltenen Ag (Cl, Br) und AgCl berechnet man, wie viel Ag (Cl, Br) diesem Rückstande, nach Abzug der Filterasche, entspricht.

0,8785 Grm. einer anderen Darstellung mit unbestimmtem, jedoch reichlich überschüssigem Quecksilberchlorid lieferten 1,0425 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,9773 Grm. Ag Cl.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	5,12	5,16	—
4 Br	13,88	13,57	13,34
14 Cl	21,56	21,50	21,60

Versetzt man die lauwarme Bromidlösung mit nicht hinreichendem Quecksilberchlorid, so erhält man nach kurzem Stehen prachtvolle, dunkelviolette, ziemlich grosse Nadeln von je nach der zugesetzten Quecksilberchloridmenge verschiedener Zusammensetzung. Bei 4 Mol. Quecksilberchlorid waren sie zusammengesetzt:



1,0633 Grm. lieferten 0,1314 Grm. CoSO_4 .

0,8101 Grm. gaben 0,9518 Grm. Ag (Br, Cl) und 0,8272 Grm. Ag Cl.

Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	4,69	4,70	
$6\frac{3}{4}$ Br	27,82	27,71	
$9\frac{1}{4}$ Cl	13,05	12,99	

Bei Anwendung von 3 Mol. Quecksilberchlorid hatten die Krystalle die Zusammensetzung:



0,7260 Grm. gaben 0,8435 Grm. Ag (Cl, Br) und 0,7021 Grm. Ag Cl.

Rechnung.		Gefunden.	
$6\frac{1}{3}$ Cl	8,53	8,39	
$11\frac{2}{3}$ Br	35,26	35,01	

Das Bromopurpureokobalt scheint daher nicht geeignet, Quecksilberdoppelsalze mit 4 oder $4\frac{1}{2}$ Atomen Quecksilber zu bilden, wie solche bei dem Chloropurpureokobalt vorkommen.¹⁾ Dass alle obigen Salze Bromopurpureokobalt enthalten, geht daraus hervor, dass sie alle, mit kalter verdünnter Salzsäure geschüttelt, Bromopurpureokobaltchlorid liefern, während alles Quecksilber in Lösung geht.

¹⁾ Vergl. Gibbs (Proceed. Amer. Acad. **10**, 34) und dies. Journ. [2] **18**, 224, 226.

Bromopurpureokobalt-Quecksilberbromid.



Selbst dieses Salz gehört noch demselben Typus an wie die obigen. Es wird als prachtvoll seidenglänzende, lilafarbene, lange Nadeln aus der kalt gesättigten oder lauwarmen Lösung des Bromobromids durch Kaliumquecksilberbromid abgeschieden und ist leichter löslich als das Chloriddoppelsalz.

1,0497 Grm. lieferten 0,1129 Grm. CoSO_4 .

0,4892 Grm. gaben 0,2323 Grm. HgS .

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	4,03	4,08
6 Hg	40,98	40,94

Bromopurpureokobalt-Platinchlorid.



In der kalt gesättigten Lösung des Bromochlorids oder des Bromonitrats erzeugt überschüssiges Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich ganz vollständige havannabraune oder graubraune Fällung des fraglichen Doppelsalzes. Unter dem Mikroskop zeigen die Krystallaggregate sich denen des Chlorpurpureokobaltplatinchlorids ganz ähnlich. In kaltem Wasser fast oder ganz unlöslich. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

0,6073 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron geschmolzen und lieferten so 0,2625 Grm. $\text{Pt} + \text{Co}_6 \text{O}_7$ (oder 43,22 Proc.; Rechn. 43,41) und ferner 1,0039 Grm $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl})$ und 0,9620 Grm. AgCl . Aus dem Gemisch von Platin und Kobaltoxyd wurden 0,1887 Grm. Platin erhalten.

Rechnung.		Gefunden.
2 Co	9,21	9,23
2 Pt	31,18	31,07
2 Br	12,60	12,40
12 Cl	33,54	33,68

Bromopurpureokobalt-Platinbromid.



Wird wie das vorhergehende Salz erhalten nur aus der kalt gesättigten Bromobromidlösung und Natriumplatin-

bromid. Schön rothbrauner, glänzender, krystallinischer Niederschlag, schwer, aber etwas in kaltem Wasser löslich, wasserfrei. Zeigt unter dem Mikroskop genau dieselben Formen wie das Chloropurpureokobaltplatinchlorid.

0,4562 Grm. lieferten, wie oben, 0,1378 Grm. Pt + Co₆O₇ und 0,6665 Grm. AgBr.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co + 2 Pt	28,49	28,26
14 Br	62,08	62,17

Bromopurpureokobalt-Siliciumfluorid.



Uebergiesst man das Bromnitrat oder das Bromchlorid auf dem Filtrum mit durch ganz wenig verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser von ca. 35° und filtrirt die Flüssigkeit in kalte, am besten ziemlich starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort das Bromsiliciumfluorid als prachtvoller, dunkelvioletter Niederschlag ab. Derselbe besteht aus stark glänzenden, oftmals millimetergrossen rhombischen Tafeln von sehr nahe 73°; häufig sind es reine Rhomben, am häufigsten sind die stumpfen, jedoch auch oft die spitzen Winkel gerade abgeschnitten. Das Salz ist folglich mit dem entsprechenden Chlorosalz¹⁾ isomorph und wie dieses dichroistisch: || der langen Diagonale violett, + röthlichgelb. Die Fällung ist nicht ganz vollständig. Jedoch ist das Salz in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in Weingeist löst es sich nicht, und ist daher zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist zu waschen. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl und bei 100° nur schwache Spuren. Mit kalter verdünnter Salpetersäure zusammengerieben wird es zu Bromnitrat, mit kalter verdünnter Salzsäure giebt es auf dieselbe Weise Bromchlorid.

0,4585 Grm. (bei 100°) wurden erhitzt, jedoch nicht bis zum Glühen, dann wiederholt mit Flusssäure und Schwefelsäure abgedampft; so wurden 0,1937 Grm. Co SO₄ erhalten.

0,5740 Grm. (desgl.) wurden mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt, das gebildete Bromnitrat auf dem Filtrum mit kalter ver-

1) Dies. Journ. [2] 18, 230.

dünnter Salpetersäure gewaschen, dann säurefrei mit Weingeist. Das auf dem Filtrum getrocknete Salz wurde dann in kochendem, durch etwas verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, und die Lösung in Natron einfiltrirt, wo sich sofort Kobaltoxydhydrat abschied. Nach Kochen mit Natron und Filtriren vom Kobaltoxydhydrat wurde das Brom wie gewöhnlich bestimmt. Ich erhielt 0,2970 Grm. AgBr.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	16,12	16,08
2 Br	21,86	22,02

Bromopurpureokobaltnitrat. $\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10\text{NH}_3](\text{NO}_3)_4$.

Man übergiesst das Bromobromid auf dem Filtrum mit Wasser von 30 bis 40° unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche das Auflösen sehr erleichtert, und filtrirt die Lösung in mit seinem Volum Wasser verdünnte, kalte, starke Salpetersäure, wo sich das Bromnitrat sehr vollständig als ausgezeichnet schön und klar violettes Krystallpulver abscheidet; dasselbe ist mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen. Unter dem Mikroskop dem Chloronitrate ganz ähnlich, nur von anderer Farbe. In verdünnter Salpetersäure und Weingeist ganz unlöslich, in Wasser leichter löslich als das Bromobromid, etwas schwieriger als das Bromochlorid, lässt es sich aus heissem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf dieselbe Weise wie das Bromobromid umkrystallisiren, und tritt dann in stecknadelkopfgrossen, dunkelvioletten Oktaedern auf von 1,956 spec. Gew. bei 17,1° (spec. Gew. des Wassers bei 4° = 1). Aus der Lösung wird das Salz durch verdünnte Salpetersäure unverändert gefällt, verdünnte Bromwasserstoffsäure scheidet Bromobromid, verdünnte Salzsäure Bromochlorid ab. Gegen Reagentien verhält es sich wie das Bromobromid und das Bromochlorid, nur treten die bei dem letzteren ausgeführten Fällungen wegen der etwas geringeren Löslichkeit des Nitrats etwas langsamer und weniger vollständig ein. Silbersalpeter fällt nicht sofort die kalt bereitete Lösung; aber schon nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit zu opalisiren. Beim kurzen Erwärmen scheidet sich reichlich Bromsilber ab, und die Lösung hat jetzt die Farbe der Rosekobaltsalze. Das Salz ist wasserfrei.

0,5202 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2800 Grm. Ag Cl.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Br	22,99	22,91

Bromopurpureokobaltdithionat.



Scheidet sich beim Einfiltriren der lauwarmen Lösung des Bromchlorids oder des Bromnitrats in eine kalte Auflösung von unterschwefelsaurem Natron allmählich, aber fast vollständig, als schöne, glänzende, violette Prismen ab. Dieselben sind vier- oder sechsseitig, gewöhnlich gerade abgeschnitten und erreichen zuweilen Centimeterlänge. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und in Wasser fast unlöslich.

0,5374 Grm. gaben, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,2632 Grm. Ag Br.

0,4336 Grm. hinterliessen beim schwachen Glühen 0,1746 Grm. CoSO_4 , welche nach Befeuchten mit Schwefelsäure und wiederholtem schwachem Glühen das Gewicht nicht änderten.

	Rechnung.	Gefunden.
2 Co	15,36	15,33
2 Br	20,83	20,84
$\text{S}_2 \text{O}_6$	20,83	20,78

Bromopurpureokobaltsulfat

wird nur mit einiger Schwierigkeit aus dem Brombromid erhalten. Zerreibt man 1 Mol. des letzteren Salzes (7,7 Grm.) mit etwa 12 Mol. conc. Schwefelsäure, so entweicht zwar reichlich Bromwasserstoff, das Vitriolöl oxydirt jedoch einen Theil desselben, so dass der Rückstand, mit 50 Ccm. Wasser von 70° behandelt, sich nur theilweise löst, während unverändertes Brombromid mit ziemlich viel einer braunrothen Verbindung zurückbleibt. Die letztere besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Bromosulfatperbromid; denn versetzt man das saure, tief violette Filtrat, welches saures Bromosulfat mit überschüssiger Schwefelsäure enthält, mit einer Lösung von Brom in Bromkalium, so scheidet sich fast augenblicklich ein rothbrauner Niederschlag einer solchen

Verbindung in glänzenden, rechtwinkeligen, jedoch häufig zer-rissenen dünnen Blättchen ab.¹⁾ Indessen setzt jenes saure, tiefviolette Filtrat für sich beim Stehen einen violetten, kry-stallinen Niederschlag ab, theilweise aus Nadeln bestehend, welche sicherlich das saure Bromosulfat repräsentiren, welche ich aber nicht rein habe erhalten können. Daher habe ich jenes saure Filtrat sofort mit Wasser verdünnt und dann mit Weingeist gefällt. Hierbei bildet sich ein blauvioletter Niederschlag, welcher, mit Weingeist säurefrei gewaschen, das normale Bromosulfat darstellt.²⁾

0,4169 Grm. (bei 100° getrocknet) hinterliessen nach schwachem Glühen 0,2025 Grm. CoSO_4 , welche mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder schwach geblüht 0,2023 Grm. CoSO_4 wogen.

Rechnung für		Gefunden.
$\text{Br}_2 \cdot [\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3] \cdot (\text{SO}_4)_2$.		
2 Co	18,44	18,47
2 SO_3	25,00	25,07

Dieses Salz zeigt selbst unter dem Mikroskope kaum Spuren von Krystallisation. Wird es aber auf dem Filtrum mit heissem, schwefelsaurem Wasser behandelt, so krystal-lisiren beim Stehen bald kleine, tief violette, fast schwarze, glänzende oktaëdrische Krystalle des wasserfreien Bromo-sulfats, bald und besonders bei niedriger Temperatur grössere, dunkelviolette, an der Luft rasch verwitternde Krystalle des gewässerten Salzes, bald und gewöhnlich ein Gemisch von beiden.³⁾

Von einer Probe des wasserfreien Salzes, welche in luft-trocknem, unverwittertem Zustande bei 100° nur eine Spur hygroskopischen Wassers verlor, ohne Spur von Verwitte-rung zu zeigen, lieferten

0,4325 Grm. (bei 100° getrocknet) 0,2566 Grm. AgBr.

1) Auch eine Lösung von Chloropurpleokobaltchlorid in schwacher Schwefelsäure liefert mit Brom in Bromkalium einen prachtvoll kry-stallinen, tief zimberrothen Niederschlag von der entsprechenden Chlorverbindung (mikroskopische, rechtwinkelige Tafeln). Beide Salze sind wenig stabil.

2) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 214.

3) Dasselbst S. 213.

Rechnung für		
Br. [Co ₂ , 10 NH ₃]. (SO ₄) ₂ .		Gefunden.
2 Br	25,00	25,25

Dieses Salz entspricht folglich gänzlich dem wasserfreien Chlorosulfat. Dagegen scheint das gewässerte Salz mehr Wasser (6 Mol. gegen 4) als das gewässerte Chlorosulfat zu haben. Die Analysen sind jedoch zu wenig, um hierüber ganz sicher entscheiden zu können.

1) 0,675 Grm. (lufttrocken, noch nicht verwittert) verloren bei 100° 0,0689 Grm. Wasser. Nach Kochen mit Natron wurde das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt; der eine lieferte 0,2256 Grm. Ba SO₄, der andere 0,1786 Grm. AgBr.

2) 0,7448 Grm. (lufttrocken, schon ein wenig verwittert) verloren bei 100° 0,1029 Grm. H₂O.

3) 0,5655 Grm., aus dem Bromochlorid (s. u.) dargestellt, lieferten in völlig trockenem, aber noch unverwittertem Zustande 0,0805 Grm. H₂O und 0,2856 Grm. AgBr, welche letztere in 0,2187 Grm. AgCl verwandelt wurden.

		Gefunden.		
	Rechn. f. entwässertes Salz.	1.	2.	3.
	2 Br	25,00	—	25,15
	2 SO ₃	25,00	—	—
	Rechn. f. 6 H ₂ O in gewäss.	14,55	10,21	13,83
				14,24

Dabei muss bemerkt werden, dass 1. ziemlich viel wasserfreies Salz enthielt, was erst nach dem Trocknen sichtbar wurde, 3. nur unerhebliche Spuren, 2. zwar ebenfalls nur Spuren, das letzte war aber schon etwas verwittert. 4 Mol. Wasser entsprechen 10,11 Proc.

Weit leichter werden diese Sulfate aus dem Bromochlorid gewonnen, welches beim Behandeln von 1 Mol. (5,9 Grm.) mit 12 bis 14 Mol. conc. Schwefelsäure in der Kälte alles oder doch fast alles Chlor als Chlorwasserstoff entweichen lässt, während alles Brom unverändert bleibt. Dies ist ein sehr wichtiger Beweis für die eigenthümliche Stellung der zwei Bromatome in diesen Verbindungen. Versetzt man, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, die halbflüssige Masse mit ca. 30 Ccm. Wasser von 70°, so löst sich fast Alles, und die schnell filtrirte Flüssigkeit erstarrt sehr bald zu einem Magma von feinen, blauviolettten Nadeln

des sauren Bromosulfats, welches sich jedoch auch hier kaum rein erhalten lässt. Wendet man statt 30 Ccm. 50 Ccm. Wasser von 70° an, so entstehen bald in dem Filtrat violette Krystallkrusten und die hiervon decantirte Flüssigkeit setzt ein Gemenge ab von dem sauren Salze (in durch Wasser zersetzbaren Nadeln), von grossen, anscheinend monoklinischen, leicht verwitternden Krystallen des normalen gewässerten Salzes und von kleinen, schwarzen, nicht verwitternden Oktaëdern des normalen wasserfreien Bromosulfates. Es wird daher auch hier am zweckmässigsten sein, die ursprüngliche saure Flüssigkeit zu verdünnen, mit Weingeist zu fällen und wie oben zu verfahren.¹⁾

Die ursprüngliche saure Lösung liefert mit Jod in Jodkalium einen grosskrystallinischen, schwarzen, glänzenden Niederschlag, ganz von dem Ansehen des Chlorosulfatperjodids, welches ja auch auf analoge Weise erhalten wird²⁾, und wie dieses aus rechteckigen Tafeln bestehend, welche kräftig polarisiren: ¶ hell olivengrau, + tief indigoblau, fast undurchsichtig. Liegen zwei Tafeln senkrecht über einander, so zeigt sich die schneidende Fläche in gewöhnlichem durchfallenden Lichte blutroth. In dem lufttrocknen Salze habe ich gefunden: 12,04 Proc. Kobalt, 42,09 Jod und 16,05 Brom; wahrscheinlich ist die Zusammensetzung daher der des Chlorosalzes analog (Rechn. 12,13; 39,16; 16,44), aber der wenig stabile Charakter des Salzes macht die Reindarstellung schwierig.

Bromopurpureokobaltchromat.



Schon aus der kalt gesättigten Lösung des Bromobromids, weit reichlicher aus der des Bromochlorids, scheidet normales chromsaures Kali das Bromochromat als havannabraunes Krystallpulver, in Wasser fast ganz unlöslich, ab. Unter dem Mikroskop zeigt es sich als sehr kleine Krystall-

¹⁾ Eine Analyse des so dargestellten gewässerten Salzes ist S. 65 unter 3. aufgeführt.

²⁾ Siehe dies. Journ. [2] 15, 419.

körner, häufig zu sechsstrahligen Aggregaten vereinigt. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und verliert nur Spuren bei 100°.

0,5094 Grm. gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2837 Grm. Ag Br.

0,4188 Grm. hinterliessen beim Glühen zuerst an der Luft, dann in Wasserstoff 0,1675 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Co}$.

Rechnung.		Gefunden.
2 Br	23,50	23,70
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Co}$	39,79	40,00

Bromopurpureokobaltoxalat.



Wird sehr leicht erhalten beim Einfiltriren der 30 bis 40° warmen Lösung des Bromochlorids oder Bromonitrats in eine kalte Lösung von oxalsaurem Ammoniak. Schöne, mehrere Millimeter lange, violette Nadeln, in Wasser ganz oder fast ganz unlöslich. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz als rechteckige Prismen, häufig mit den langen Seiten convex ausgebildet, häufig hohlmeisselförmig gebaut. Besonders etwas dickere Exemplare zeigen deutlichen Dichroismus: || der Längsseite tief violett, fast violettblau, + gelblich rosa. Wasserfrei.

0,4743 Grm. ergaben 0,2850 Grm. AgBr.

Rechnung.		Gefunden.
2 Br	25,64	25,57

Im Vorhergehenden habe ich verschiedene Gründe hervorgebracht, welche unzweifelhaft darthun, dass in den Chloro- und Bromopurpureokobaltverbindungen zwei Chlor-, resp. Bromatome eine eigenthümliche (radicale) Stellung einnehmen. So das Verhalten der Salze bei Doppelzersezungen, wo in der Kälte jene zwei Chlor- oder Bromatome unverändert bleiben und zwar in dem Maasse, dass lösliche und sogar unlösliche Silbersalze (Silbercarbonat in der Chlorreihe, Silberchlorid in der Bromreihe) dieselben nicht abscheiden, und dass conc. Schwefelsäure aus dem Chlorochlorid nur die 4 Chloratome, aus dem Bromochlorid nur das Chlor, aus dem Bromobromid nur die 4 Bromatome als

Wasserstoffsäuren entwickelt. So auch das Verhalten bei Bildung von Doppelchloridsalzen, wo nur die extraradicalen, keineswegs aber auch die radicalen Chlor- oder Bromatome sich zur Bildung solcher Salze betheiligen: die Platinhaloiddoppelsalze enthalten nur 2 und nicht $3PtX_6$ (wo $X = Cl$ oder Br), und selbst bei den Quecksilbersalzen, unter welchen es solche giebt, die $6HgX_2$ enthalten, geht es besonders aus dem Verhalten der Bromopurpureosalze gegen kalte verdünnte Salzsäure unzweifelhaft hervor, dass die Bromopurpureogruppe unversehrt geblieben, indem durch jene Reaction unverändertes Bromopurpureochlorid zurückgebildet wird. Hier möchte ich noch ein Verhalten erwähnen, welches zweifellos in dieselbe Richtung zeigt, nämlich das Verhältniss zwischen den Molecularvolumina dieser Verbindungen. Zu diesem Zwecke habe ich das spec. Gew. (mit dem des Wassers bei $4^\circ = 1$) von 4 hier besonders in's Gewicht fallenden Verbindungen bestimmt, und zwar habe ich gefunden:

	das spec. Gew. des Chloropurpureokobaltchlorids	bei $15^\circ = 1,802$ und $1,808$ ¹⁾
" "	" " Chloropurpureokobaltbromids	bei $17^\circ = 2,161$ und $2,165$
" "	" " Bromopurpureokobaltchlorids	bei $17^\circ = 2,094$ und $2,096$
" "	" " Bromopurpureokobaltbromids	bei $18^\circ = 2,482$ und $2,483$.

Hieraus folgt als mittleres Molecularvolum für:

$Cl_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Cl_4$	277,7	} Diff. $\div 3,9$	} und daraus im Mittel für
$Br_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Cl_4$	281,6		
$Cl_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Br_4$	313,9	} Diff. $+ 4,6$	} (Cl—Br) im Radical $+ 0,4$.
$Br_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Br_4$	309,3		

Dagegen erhält man aus den Molecularvolumina für

$Cl_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Cl_4$	277,7	} Diff. $\div 36,2$	} im Mittel für (Cl—Br) ausser-
$Cl_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Br_4$	319,9		
$Br_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Cl_4$	281,6	} Diff. $\div 27,7$	} halb des Radicals $\div 8,0$.
$Br_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot Br_4$	309,3		

¹⁾ Gibbs und Genth fanden dasselbe 1,803 bei 23° .

Während der Unterschied im Molecularvolumen des radicalen Chlors und Broms so gering ist, dass er fast innerhalb der Beobachtungsfehler fällt, so zeigt sich bei dem extraradicalen Chlor und Brom ein erheblicher Unterschied, und zwar fällt derselbe in dieselbe Richtung, wie die gewöhnliche Differenz zwischen den Molecularvolumina fester Metallchloride und -Bromide¹⁾, und zeigt annähernd dieselbe Grösse, wie bei den Chlor- und Bromalkalimetallen.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, Januar 1879.

Ueber die chemische Affinität;

von

C. M. Guldberg und P. Waage.

§ 1. Einleitung.

Im Jahre 1867 haben wir unter dem Titel: „Etudes sur les affinités chimiques“ eine Arbeit über die chemische Affinität veröffentlicht²⁾, in welcher wir uns vorzüglich mit der chemischen Massenwirkung beschäftigten. Wir sprachen es als unsere Anschauung aus, dass das Resultat eines chemischen Processes nicht allein von denjenigen Stoffen abhängt, welche in die neue chemische Verbindung eingehen, sondern auch von allen anderen bei dem Prozesse gegenwärtigen Stoffen, welche letztere wir mit einem gemeinschaftlichen Namen als fremde Stoffe bezeichneten, insofern dieselben einen merkbaren Einfluss ausüben, obschon sie selbst keine chemische Veränderung während des Processes erleiden. Zu diesen fremden Stoffen rechneten wir namentlich auch die Auflösungsmittel.

Die chemischen Kräfte, welche zwischen den Stoffen in

¹⁾ Vergl. Topsøe's vorzügliche Zusammenstellung in Tidsskrift for Physik og Chemi. Bd. 8, 12.

²⁾ Als Universitätsprogramm erschienen. 1. Semester 1867.