Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniak- verbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

IV. Ueber die Roseokobaltsalze.

Der Namen Roseokobaltsalze rührt bekanntlich von Fremy her, welcher jedoch unter dieser Bezeichnung Salze zusammenstellte, die, wie spätere Untersuchungen gelehrt haben, verschiedenen Reihen angehören. So ist Fremy's Roseochlorid Chloropurpureochlorid, sein Roseonitrat ist Nitratopurpureonitrat, und nur seine Roseosulfate gehören der Reihe von Salzen an, welche Gibbs und Genth unter dem Namen Roseosalze zusammenfassten, und von denen sie noch das Chlorid, das Nitrat, das Oxalat, das Kobaltid- und Ferridcyanid und das Hydrat beschrieben. Aber auch Gibbs und Genth vermochten nicht zwischen Roseo- und Purpureosalzen scharf zu unterscheiden, weshalb auch mehrere spätere Verfasser die Purpureosalze nur als wasserfreie Roseosalze betrachteten. Letztere Auffassung wurde jedoch unhaltbar, als F. Rose nachwies, dass die Auflöslichkeit des Purpureo- und des Roseokobaltchlorids in Wasser eine ganz verschiedene ist. Die nähere Ursache der Verschiedenheit der zwei Salzreihen blieb aber noch immer räthselhaft, obwohl die Roseokobaltsalze wiederholt, besonders von Braun, Krok und Gibbs, untersucht wurden, bis es mir gelang einen wesentlichen Unterschied in ihrer Constitution nachzuweisen. Die Purpureosalze zeigten sich dadurch charakterisirt, dass sie zwei Aequivalente elektronegatives Radical eigenthümlich gebunden enthalten. Die Roseosalze zeigen nicht dies Verhalten, enthalten aber zwei Mol. Constitutionswasser, welche sie nicht verlieren können, ohne gleichzeitig in Purpureosalze über zu gehen. Sie sind, wie ich vor kurzem angab, als Lutesalze zu betrachten, welche 2OH_2 statt 2NH_3 haben. Was ich aber dort nur kurz andeuten konnte, soll hier durch eine ausführliche Darlegung des Verhaltens

der Roseokobaltsalze im Einzelnen nachgewiesen werden. Der Zweck gegenwärtiger Untersuchung war eben, jene eigenthümliche Analogie zu constatiren, und ich werde daher die Roseokobaltsalze in derselben Ordnung beschreiben, wie ich kürzlich die Luteochromsalze beschrieb, und wie ich später, wenn auch weit kürzer, die Luteokobalt- und Roseorhodiumsalze beschreiben will.

Roseokobaltnitrat, $(\text{Co}_2, 10 \text{ NH}_3, 2 \text{ OH}_2) \cdot 6 \text{ NO}_3$.

Die beste Darstellungsweise ist die, welche Gibbs¹⁾ schon angegeben hat, nämlich das Nitrato-purpureonitrat in (warmem) Ammoniak zu lösen und die Lösung unter Abkühlen durch concentrirte Salpetersäure zu fällen. Zweckmässig werden 10 Grm. Nitratonitrat mit 100 Ccm. Wasser und 25 Ccm. verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist, und die filtrirte und kalte Lösung durch einen grossen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung mit Eis gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit eiskalter concentrirter Salpetersäure decantirt, auf das Filter mittelst eines Gemisches von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Salpetersäure gebracht, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. So werden unschwer 9 Grm. reines Roseonitrat erhalten. Gibbs und Genth, welche das Salz analysirten, bestimmten nicht den Wassergehalt direct. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, das so getrocknete aber schon in einer Stunde bei 100° alles Wasser (gef. 5,18; Rechn. 5,17 Proc.) und dann nicht mehr selbst nach 24stündigem Verweilen bei dieser Temperatur. Indem das Salz sein Wasser verliert, wird es zu Nitrato-purpureonitrat. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser geworden; die kaltwässrige Lösung wird annähernd vollständig durch ein paar Volume halbverdünnter Salzsäure gefällt. Dieser Niederschlag mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen, giebt, an der Luft getrocknet, eine kaltwässrige Lösung, welche mit unter-

¹⁾ Proc. of the Amer. Acad. 11, 2 (1876).

schwefelsauren Natron sofort und fast vollständig das charakteristische Nitratopurpleodithionat¹⁾ abscheidet. Derselbe Uebergang zu Nitratonitrat geschieht auch, obschon langsam, beim Aufbewahren des Roseonitrats. Im Verlauf eines Jahres ist derselbe fast vollständig.

Das Roseonitrat löst sich bei 15° in etwa 20 Thle. Wasser. Die Reactionen habe ich schon früher²⁾ angegeben, um dieselben mit denen des Nitratonitrats zu vergleichen. Hier füge ich nur noch hinzu, dass der Niederschlag, welchen die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure liefert, nicht, wie dort angenommen, aus Roseosulfat, sondern aus Roseonitratsulfat (s. u.) besteht; dass der Niederschlag mit Kieselflussssäure Salpetersäure hält, und dass eine einigermaßen concentrirte Lösung des Roseonitrats mit verdünnter Salpetersäure das unveränderte Salz in glänzenden quadratischen Tafeln oder als ein Gemisch von solchen und Prismen, dass dagegen die ziemlich verdünnte Lösung mit ein paar Volumen concentrirter Salpetersäure das Salz in langen, häufig zu vier oder sechs unter Winkeln von annähernd 60° oder 120° zusammengewachsenen Prismen abscheidet (vgl. Luteochromnitrat).³⁾

Roseokobaltnitratsulfat, $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot 2 \text{NO}_3 \cdot 2 \text{SO}_4$.

1) 2 Grm Roseonitrat wurden auf dem Filter durch wiederholtes Zurückgiessen des Durchgelaufenen in 50 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Auf Zusatz von reichlich 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure schied sich fast sogleich ein rother krystallinischer Niederschlag ab, von dem Roseosulfat in Farbe und Gestalt (scharf ausgebildete Oktaëder) nicht zu unterscheiden. Die Fällung war annähernd, aber nicht ganz vollständig. Das Salz wurde mit Weingeist von 50° Tr. säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. — 2) 5 Grm. reines gepulvertes Roseosulfat lösen sich bei Erwärmen leicht in 50 Ccm. normaler Salpetersäure und 10 Ccm. Wasser.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 243.

²⁾ Das. 233 ff.

³⁾ Das. [2] 30, 6.

Beim Erkalten scheidet sich das Nitratsulfat in grösseren, jedoch nur mikroskopischen, diamantglänzenden, hochrothen Oktaëdern aus, nach Decantation der Mutterlauge wie oben zu reinigen.

Das Salz verliert auch bei 24stündigem Verweilen bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers und verhält sich auch dann gegen die Reagentien wie ein Roseosalz, keineswegs aber als ein Nitratopurpureosalz.

0,4746 Grm. (nach 1, bei 100° getr.) gaben bei vorsichtigem Erwärmen, zuletzt bis zum schwachen Glühen 0,2808 Grm. CoSO_4 , die nach Befeuchten mit Schwefelsäure und erneutem schwachen Glühen, 0,2309 Grm. wogen.

0,4629 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Barythydrat u. s. w. eine Lösung von Bariumnitrat, welche 0,1710 Grm. BaSO_4 (=17,12% N_2O_5) lieferte.

0,4869 Grm. (nach 2; bei 100° getr.) lieferten 0,2401 Grm. und nach Behandeln mit Schwefelsäure 0,2415 Grm. CoSO_4 .

0,4891 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3623 Grm. BaSO_4 .

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Co	118	18,44	18,51	18,46
N_2O_5	108	16,88	17,12	—
2 SO_3	160	25,00	25,10	25,35

Roseokobaltnitratplatinchlorid,

1) Man erhitzt 3 Grm. Nitratopurpureonitrat mit 150 Ccm. Wasser und 5 Ccm. verdünnter Salpetersäure schnell zum vollen Sieden und lässt dasselbe einige Minuten andauern.¹⁾ Nach 24stündigem Stehen hat sich dann gewöhnlich ein wenig Nitratonitrat abgeschieden, das abfiltrirt wird, während das übrige als Roseonitrat gelöst bleibt. In die Lösung werden 5 Grm. H_2PtCl_6 , 6 H_2O (wenig mehr als 2 Mol.), in 100 Ccm. Wasser gelöst, einfiltrirt, wo sich gleich das gesuchte Salz als reichlicher, deutlich krystallinischer, bräunlich rother Niederschlag absetzt, nach Decantiren der Mutterlauge zuerst ein paar Mal mit kaltem Wasser, dann bis zu

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 23, 232.

farblosem Filtrat und neutraler Reaction mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop sind es häufig zu vier verwachsene Aggregate, welche bisweilen an Chloropurpureokobaltplatinchlorid, besonders aber an die Luteonitratplatinchloride erinnern. Ausbeute 5,1 Grm., somit, in Betracht des als Nitratonitrat abfiltrirten Kobaltsalzes, fast die berechnete (5,9 Grm.). — 2) 2,5 Grm. reines Roseonitrat werden in 150 Ccm. kalten Wassers gelöst und wie oben gefällt. Die Krystalle sind etwas kleiner, sonst ganz von demselben Aussehen.¹⁾ Auf die letztere Weise hat Braun²⁾ das Salz dargestellt, aber die Salpetersäure darin übersehen und daher, nach einer sehr unvollständigen Analyse, demselben die an und für sich unwahrscheinliche Zusammensetzung $3(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, \text{Cl}_6)$, 4PtCl_4 , $4 \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben. Die Mittheilung Krok's von einem ähnlichen Salze habe ich schon bei dem isomeren, aber wasserfreien Nitratopurpureokobaltplatinchlorid erwähnt.³⁾

Dass das Salz Salpetersäure enthält, lässt sich leicht nachweisen nach Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung scheidet dann beim Erkalten Roseosulfatplatinchlorid (s. u.), und die davon abfiltrirte Flüssigkeit, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, entfärbt erhebliche Mengen Indigosolution und giebt starke Reaction mit Eisenvitriol.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur Spuren. Nach etwa zweistündigem Verweilen bei 100° verliert es 2 Mol. Wasser, dann erst in 48 Stunden bei 100° die übrigen 2 Mol. und jetzt nichts mehr in noch 48 Stunden bei 100° oder 24 Stunden bei 110° . Das so getrocknete Salz ist in Nitratopurpureokobaltplatinchlorid übergegangen; denn beim Schütteln mit kalter halbverdünnter Salzsäure, so lange dieselbe gelb gefärbt wird, geht jetzt alles Platin in die Lösung, während Nitratopurpureokobaltchlorid zurückbleibt, welches mit Wein-

¹⁾ Werden zu der Lösung vor der Fällung 5 Ccm. verdünnter Salpetersäure gesetzt (vergl. 1), ist gar kein Unterschied von dem nach (1) dargestellten wahrzunehmen.

²⁾ Unters. über Ammon. Cobalt-Verbind. Göttingen 1862, 14.

³⁾ Dies. Journ. [2] 23, 243.

geist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, eine kaltwässrige Lösung liefert, welche vollständig durch unterschwefelsaures Natron gefällt wird in der für das Nitrato-dithionat charakteristischen Gestalt. Hiermit ist zugleich dargethan, dass das Salz 2NO_3 enthält.

0,6029 Grm. (nach 1; neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0166 Grm.; in noch 2 Stunden kaum Merkbares, in 48 Stunden noch 0,0174 Grm.; in noch 48 Stunden nichts.

0,5204 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,2188 Grm. Co_3O_7 + Pt, welche in 0,2798 Grm. CoSO_4 + Pt verwandelt wurden, worin 0,1569 Grm. Pt gefunden wurden, und ein Filtrat, das 48,4 Ccm. $\frac{1}{10}$ normales Silbernitrat verbrauchte.

0,6347 Grm. (nach 2; neben Vitriolöl getr.) verloren in 4 Stunden bei 100° 0,0176 Grm., in 48 Stunden noch 0,0178 Grm.; in noch 48 Stunden nichts.

0,5885 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,2482 Grm. Co_3O_7 + Pt, 0,3183 Grm. CoSO_4 + Pt, 0,1776 Grm. Pt und verbrauchten 54,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ AgNO_3 .

0,5191 Grm. (nach 2, aber aus salpetersaurer Lösung; neben Vitriolöl getr.) verloren in 48 Stunden bei 100° 0,0287 Grm., in noch 24 Stunden bei 110° nichts.

Rechnung.			Gefunden.		Braun fand	
2Co	118	9,08	9,00	9,10	} 38,5	39,11
2Pt	390	30,00	30,15	30,18		
12Cl	426	32,77	33,03	32,87		
2H ₂ O	36	2,77	2,75	2,76	} 5,33	2,68
2H ₂ O	36	2,77	2,89	2,73		
2CoSO ₄ + 2Pt	100	53,85	53,77	54,08	—	—

Roseokobaltchlorid, $(\text{Co}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_6$.

Wird am leichtesten ganz analog mit dem Nitrat erhalten, nur mit Anwendung von concentrirter Salzsäure statt Salpetersäure. Auch in diesem Salz haben Gibbs und Genth den Wassergehalt nicht direkt bestimmt, wohl aber F. Rose, dessen Angabe ich ganz bestätigen kann. Indem das Wasser fortgeht, wird das Salz zu Chloropurpureochlorid; so auch schon bei längerem Aufbewahren, und zwar verläuft dieser Uebergang weit schneller als die entsprechende des Nitrats.

Die Reactionen sind theilweise diejenigen des Nitrats, so gegen Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff-

säure, Schwefelammonium, Ferro-, Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyankalium, Ammoniumoxalat, Natriumpyrophosphat, Natriumquecksilberchlorid, ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Wasserstoffplatinchlorid. Gegen viele andere Reagentien aber verhält sich das Chlorid eigenthümlich. So sind verdünnte Schwefelsäure so wie Kieselflussssäure ohne fällende Wirkung, Wasserstoffgoldchlorid liefert einen Niederschlag von 6 seitigen Tafeln; gegen Wasserstoffplatinchlorid, Natriumplatinchlorid, Natriumplatinbromid und gegen Quecksilberchlorid verhält das Chlorid sich ganz anders als das Nitrat (vgl. dies. Journ. [2] 23, 234 und unten).

Roseokobaltplatinchlorid.

a. $(\text{Co}_2, 10 \text{ NH}_3, 2 \text{ OH}_2) \cdot 3 \text{ PtCl}_6, 6 \text{ H}_2\text{O}$. — Schon in ihrer ersten Abhandlung¹⁾ über Kobaltammoniaksalze bemerken Gibbs und Genth, dass sie das Roseokobaltplatinchlorid noch nicht vollständig untersucht haben, dass es aber wahrscheinlich obige Zusammensetzung hat. Später theilt Gibbs²⁾ mit, dass es ihm später nicht gelang, dieses Salz darzustellen, führt aber zugleich die Analysen desselben an, welche ihn und Genth bewogen, obige Formel aufzustellen. Braun³⁾ glaubt letztere verwerfen zu können, weil er aus Wasserstoffplatinchlorid und Roseonitrat ein anderes Salz erhielt. Wie es sich aber hiermit verhält, habe ich schon oben beleuchtet. Das Salz von Gibbs und Genth existirt wirklich und ist leicht darzustellen, wenn man in neutralen Lösungen operirt.

Zur Darstellung löste ich 3,7 Grm. reines Roseochlorid in 50 Ccm. kaltem Wasser und filtrirte die Lösung zu 12 Grm. neutralen Natriumplatinchlorids (volle 3 Mol.), in 100 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Hierbei scheidet sich sogleich, ganz wie bei Luteochrom-⁴⁾ und Luteokobaltchlorid, ein glänzender krystallinischer Niederschlag von dünnen Blättern ab, welche

¹⁾ Researches on the ammonia-cobalt bases S. 11 (1856).

²⁾ Proceed. of the Amer. Acad. 11, 17, 1876.

³⁾ Unters. S. 14.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 30, 14.

unter dem Mikroskop als quadratische und achtseitige sehr dünne Tafeln erscheinen; dieses Salz lässt sich aber eben so wenig wie die entsprechenden Luteosalze rein darstellen, weil es sich, bevor noch alles Roseosalz zufiltrirt worden ist, zu verändern anfängt. Im Verlauf einer Stunde war die Veränderung sicher vollständig und die dünnen Blätter in einen glänzenden rothbraunen, weit weniger voluminösen Niederschlag von kurzen, sechsseitigen, gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen verwandelt. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltrirt, das Salz mit kaltem Wasser, worin es jedoch nicht unlöslich ist, gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist nur etwa 6 Grm., weil viel Salz in der Mutterlauge gelöst bleibt. Ich erinnere hier daran, dass ich schon früher gefunden hatte¹⁾, dass Roseokobaltchlorid durch eine Platinchloridlösung von gewöhnlicher Stärke nicht gefällt wird, dass man aber, bei vorsichtigem Zusatz von Weingeist, auf der Grenze der wässrigen und weingeistigen Schicht einen seideglänzenden, fast weissen Niederschlag von äusserst dünnen achtseitigen Tafeln, beim Vermischen mit Weingeist dagegen einen chamoisfarbenen, undeutlich krystallinischen Niederschlag erhält, welcher letzterer unter der Flüssigkeit sich allmählich in ziemlich grosse, gerade abgeschnittene, sechsseitige Prismen verwandelt. Das quadratische Salz ist offenbar mit den oben erwähnten dünnen Blättern identisch und mit dem unten beschriebenen Platinbromiddoppelsalz mit 3PtBr_4 analog, das hexagonale mit dem hier beschriebenen identisch.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren. Bei 100° verliert es leicht $5\text{H}_2\text{O}$, dann nichts mehr, auch bei 48stündigem Erwärmen. Es behält somit bei 100° $3\text{H}_2\text{O}$ ganz wie die analogen Luteosalze.

Das Salz löst sich unschwer in Wasser beim Erwärmen. Die Lösung liefert mit Magnesiumsulfat sogleich das Roseokobaltplatinchloridsulfat in 6seitigen Tafeln (s. u.). Schichtet man Weingeist über die abgekühlte wässrige Lösung des Salzes, so scheidet sich auch hier der weisse seideglänzende

¹⁾ Dies. Journ. [2] 20, 120.

Niederschlag von dünnen achtseitigen Blättchen ab. Beide Reactionen kennzeichnen das Salz als unzweifelhaftes Roseosalz.

0,5927 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0326 Grm. und lieferten nach Schmelzen mit Soda ein Rückstand von 0,2657 Grm. Co_3O_7 + Pt, woraus 0,2109 Grm. Pt und 0,1108 Grm. CoSO_4 erhalten wurden, und ein Filtrat, das 64,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ Silbernitrat verbrauchte.

0,6028 Grm. (desgl.) ergaben 0,2696 Grm. Co_3O_7 + Pt, 0,2188 Grm Pt und 0,1125 Grm. CoSO_4 .

	Rechnung.		Gefunden.		Gibbs u. Genth fanden
2 Co	118	7,12	7,09	7,12	7,07
3 Pt	585	35,33	35,47	35,58	35,45
18 Cl	639	38,59	38,73	—	38,50
5 H ₂ O	90	5,44	5,50	—	—

b. $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{PtCl}_6, \text{H}_2\text{O}$.

Sieht man von dem Wasser ab, so sind früher zwei Salze von dieser Zusammensetzung von Gibbs ¹⁾ beschrieben. Das erste, welchem er die Formel $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3) \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_6, 5 \text{H}_2\text{O}$ giebt, ist indessen aus einem Roseonitrat dargestellt, nämlich aus dem, das aus dem leichtlöslichen Roseosulfat durch Bariumnitrat erhalten wird. Weil aber diese Art Roseosalze, welche ich bisher nicht Gelegenheit hatte, zu untersuchen, jedenfalls in Zusammensetzung mit den gewöhnlichen übereinzustimmen scheinen, so kommt es mir im hohen Grade wahrscheinlich vor, dass dieses Platindoppelsalz in der That ein Nitratplatinchlorid darstelle von derselben Zusammensetzung wie das gewöhnliche (Seite 52). Hiermit stimmen nämlich die Bestimmungen von Gibbs ganz gut (gef. 31,12 Proc. Pt; 9,39 Co; 5,41 H₂O; Rechn. 30,00; 9,08; 5,54), und darauf deutet auch stark, dass, wie Gibbs mittheilt, das Salz über 140° unter einer schwachen Explosion zersetzt wird. Das andere Roseoplatinchlorid, welchem Gibbs nach einer Platin- und Chlorbestimmung die Formel $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3) \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{PtCl}_6, 12 \text{H}_2\text{O}$ giebt, stellte er dar beim Fällen der Roseochloridlösung mit Wasserstoffplatinchlorid. Schon in ihrer ersten Abhandlung ²⁾ geben Gibbs und Genth

¹⁾ Proceed. of the Amer. Acad. 11, 17, 18.

²⁾ Researches S. 11.

an, dass Roseokobaltchlorid mit Platinchlorid einen blass-orangerothern Niederschlag liefert. Wie ich aber früher¹⁾ hervorhob, dass dies nicht der Fall ist bei Anwendung von Lösungen von gewöhnlicher Stärke, so wiederhole ich es hier, dass selbst eine fast gesättigte Lösung von Roseochlorid (1:5) nicht durch eine Lösung von Wasserstoffplatinchlorid von gewöhnlicher Stärke (1:20) gefällt wird; erst nach längerem Stehen erscheinen einige spärliche Krystalle. Wendet man dagegen das Wasserstoffplatinchlorid in sehr concentrirter Lösung an (1 Thl. krystall. Salz in 3 bis 5 Thln. Wasser), so wird ein reichlicher Niederschlag von einem völlig homogenen Salze erhalten. In diesem habe ich aber nur 3 Mol. Wasser gefunden²⁾ bei Analyse verschiedener Präparate.

1) 2 Grm. reines Roseochlorid, in 20 Ccm. kaltem Wasser gelöst, wurden mit 4,5 Grm. H_2PtCl_6 , 6 H_2O (2 bis 3 Mol.), in 20 Ccm. Wasser gelöst, versetzt, wo sich sogleich ein schön rothbrauner, krystallinischer Niederschlag abschied, welcher zuerst ein Mal mit einem Gemisch von 3 Vol. Weingeist von 95° Tr. und 1 Vol. 3,5 procentiger Salzsäure (die Mutterlauge gab nämlich mit dem Weingeist allein Niederschlag), dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. — 2) 2 Grm. Roseochlorid, in 20 Ccm. kaltem Wasser + 10 Ccm. 3,5 procentiger Salzsäure gelöst, wurden mit 5 Grm. krystallisirten Platinchlorids, in 15 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt. Beim Zusatz der Waschflüssigkeit zu der Mutterlauge schied sich noch ein Antheil krystallisirtes Salz ab, unter (3) analysirt.

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als wohlausgebildete, ziemlich kurze Prismen, häufig gerade, häufig schief unter einem Winkel von 118° abgeschnitten, häufig durch ein Doma von 123° beendigt.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur schwache

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 220, 20, 120.

²⁾ In dies. Journ. [2] 25, 422 steht durch einen Schreib- oder Druckfehler $4\text{H}_2\text{O}$.

Spuren; bei 100° verliert es leicht alles Wasser und wird zu chokoladebraunem Chloropurpureokobaltplatinchlorid. Denn während das nicht getrocknete sich in verdünnter Salzsäure leicht auflöst und mit concentrirter Salzsäure Roseokobaltchlorid abscheidet (nach Waschen mit Weingeist und Lufttrocknen in Wasser leicht löslich und die bekannten Reactionen zeigend), giebt das bei 100° getrocknete an halbverdünnte Salzsäure beim Schütteln alles Platinchlorid ab, während Chloropurpureochlorid als in der Säure unlöslich zurückbleibt, durch alle Reactionen erkennbar.

Wird das Salz mit nicht zu viel Wasser übergossen, so geht Roseochlorid in die Lösung, und das Salz verändert sich bald, ganz wie die analogen Luteosalze¹⁾ in Salz a. Bei dieser Zersetzung, die sich im Verlauf von 1—2 Stunden vollendet, scheint das quadratische Salz (S. 56) ein Uebergangsglied zu bilden.

1) 0,5178 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0223 Grm. 0,4963 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda ein Filtrat, das 56,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ AgNO₃ verbrauchte, und einen Rückstand, von 0,2211 Co₃O₇ + Pt, aus welchem 0,1578 Grm. Pt und 0,1245 Grm. CoSO₄ erhalten wurden.

2) 0,5117 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0226 und ergaben wie oben ein Filtrat, welches 58,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ AgNO₃ verbrauchte, und einen Rückstand von 0,2266 Grm. Co₃O₇ + Pt, woraus 0,1628 Grm. Pt und 0,1268 Grm. CoSO₄ erhalten wurden.

3) 0,5161 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0230 Grm., ergaben wie oben 0,2288 Grm. Co₃O₇ + Pt, 0,1642 Grm. Pt, 0,1267 Grm. CoSO₄ und verbrauchten 58,75 Ccm. $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

Rechnung.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
2Co	118	9,60	9,55	9,43	9,40
2Pt	390	31,73	31,79	31,80	31,81
14Cl	497	40,44	40,41	40,58	40,41
3H ₂ O	54	4,39	4,31	4,42	4,42

c. (Co₂, 10 NH₃, 2 OH₂) Cl₄ . PtCl₆, 2 H₂O.

Wird aus saurer Lösung auf Zusatz von etwas Weingeist erhalten. Zweckmässig kann man 1 Grm. Roseochlorid

¹⁾ S. z. B. dies. Journ. [2] 30, 16 oben.

in 50 Ccm. kaltem Wasser lösen, zuerst mit 50 Ccm. halbverdünnter Salzsäure, dann mit 1 Grm. krystallisirten Wasserstoffplatinchlorids, in 10 Ccm. Wasser gelöst, versetzen und filtriren, falls dabei ein Niederschlag entsteht, was der Fall sein wird, wenn das Roseochlorid ein wenig Chloropurpureochlorid enthält. Zum Filtrat werden jetzt unter Umrühren 50 Ccm. Weingeist von 95° Tr. in Antheilen gesetzt, wo sich ein ziegelrothes glänzendes Krystallpulver absetzt. Nach Decantiren der obenstehenden Flüssigkeit wird das Salz zuerst mit einem Gemisch von gleichen Volumen Wasser, halbverdünnter Salzsäure und Weingeist von 95° Tr., dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist gering, weil man in so saurer Lösung operiren muss. Das Salz bildet mikroskopische, scharf ausgebildete, sehr kurze, schief abgeschnittene Säulen oder rhombische Tafeln. Die Formen erinnern sehr an die der analogen Luteosalze¹⁾, sind aber gewöhnlich besser ausgebildet. Von reinem Wasser wird das Salz wie das vorhergehende zersetzt.

Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl, aber bei 100° ziemlich schnell 3 H₂O und wird dunkelbraun. Dann verliert es zwar stetig, aber sehr langsam an Gewicht, und bei fortgesetzter Erwärmung, welche dann 10 bis 15 Tage andauern muss, geht auch das letzte Mol. Wasser fort, und das Gewicht wird constant. Schüttelt man jetzt das Salz mit halbverdünnter Salzsäure, so bleibt Chloropurpureochlorid zurück, während Wasserstoffplatinchlorid in die Lösung geht.

0,5134 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 14 Stunden bei 100° 0,0315 Grm., dann sehr langsam mehr (etwa 0,2 % in je 24 Stunden), ergaben 0,1983 Grm. Co₃O₇ + Pt, 0,1108 Grm. Pt, 0,1756 Grm. CoSO₄, und verbrauchten 56,5 Ccm. $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

0,5217 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) verloren in 12 Stunden bei 100° 0,0319 Grm., ergaben 0,203 Grm. Co₃O₇ + Pt, 0,1125 Grm. Pt, 0,1768 Grm. CoSO₄ und verbrauchten 57,6 Ccm. $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

0,4308 Grm. (3. Darst.) verloren in 12 Stunden bei 100° 0,0268 Grm., dann in 12 Tagen noch 0,0073 Grm., dann nichts mehr in 48 Stunden bei 100°.

¹⁾ S. z. B. dies. Journ. [2] 30, 17.

Rechnung.			Gefunden.		
2 Co	118	12,97	13,02	12,90	—
Pt	195	21,43	21,60	21,56	—
10 Cl	355	39,01	39,07	39,19	—
3 H ₂ O	54	5,93	6,12	6,11	6,22
4 H ₂ O	72	7,91	—	—	7,92

Roseokobaltquecksilberchlorid.

a. (Co₂, 10 NH₃, 2 OH₂) Cl₄ · 2 HgCl₃.

Wird wie die entsprechenden Luteosalze¹⁾ aus sauren Lösungen erhalten. Löst man 2 Grm. Roseochlorid in 30 Ccm. Wasser, versetzt die Lösung mit 30 Ccm. halbverdünnter Salzsäure und dann mit 32 Ccm. $\frac{1}{4}$ normales H₂HgCl₄ (2 Mol.), so erhält man sofort und besonders beim kurzen Stehenlassen einen glänzenden, hochrothen Niederschlag, aus mikroskopischen, kurzen Prismen, Oktaëdern, rhombischen Tafeln und ähnlichen kurzen Formen bestehend. Nach Abgiessen der Mutterlauge wird das Salz sogleich mit Weingeist bis zu neutraler Reaction decantirt und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1,5 Grm.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl nur Spuren. Das so getrocknete verliert auch nur Spuren in 2 Stunden bei 100°, nach mehrtägigem Verweilen bei dieser Temperatur wird es aber violett wie Chloropurpureochlorid und verliert gleichzeitig 3 bis 4 Proc. an Gewicht. In 4 Tagen war der Gewichtsverlust so 3,61 Proc., in weiteren 4 Tagen nur 0,35 Proc. Der letztere Verlust rührt vom Quecksilberchlorid her. Nimmt man an, dass eben soviel Quecksilberchlorid in den ersten 4 Tagen fortgegangen ist, so wird der Wasserverlust 3,26 Proc. Beim Erhitzen über der Lampe schmilzt das Salz zu brauner Flüssigkeit, so dass beim Rösten viel Vorsicht nöthig ist.

Wird das Salz mit salzsaurem Wasser erwärmt, so löst es sich auf, aber beim Erkalten krystallisirt jetzt, analog dem Verhalten der entsprechenden Luteosalze²⁾, Salz b in

¹⁾ S. z. B. dies. Journ. [2] 30, 17.

²⁾ Das, S. 18.

zolllangen rosenrothen Nadeln, während Roseochlorid gelöst bleibt.

0,5169 Grm. (1. Darst.) lieferten 0,148 Grm. CoSO_4 .

0,5028 Grm. (desgl.) ergaben nach Lösen in Cyankalium u. s. w. 0,2146 Grm. HgS .

0,4913 Grm. (2. Darst.) lieferten 0,2105 Grm. HgS .

0,4281 Grm. (desgl.) gaben 0,1199 Grm. CoSO_4 .

Rechnung.			Gefunden.	
2Co	118	10,94	10,89	10,90
2Hg	400	37,07	36,79	36,94
2H ₂ O	36	3,34	3,26	—

b. $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot 6 \text{HgCl}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Das Salz ist ursprünglich von Carstanjen¹⁾ dargestellt, später von Gibbs²⁾ untersucht. Ich habe den Wassergehalt direct bestimmt³⁾, und gezeigt, dass es Roseochlorid enthält, sowie dass es beim Verlust des Wassers in Chloropurpureosalz übergeht⁴⁾. Das Salz kann, wie oben gezeigt, durch Umkrystallisation von a gebildet werden.

Roseokobaltbromid, $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot \text{Br}_6$.

Wird leicht ganz wie das Nitrat erhalten, nur mit Anwendung von concentrirter Bromwasserstoffsäure statt Salpetersäure. Es wird auch aus der wässrigen Nitratlösung durch Bromwasserstoffsäure gefällt. Wird dabei eine concentrirte Nitratlösung und verdünnte Bromwasserstoffsäure angewandt, so erscheint das Bromid als hochrother Niederschlag mikroskopischer Oktaëder. Aus verdünnter Nitratlösung scheidet dagegen verdünnte Bromwasserstoffsäure langsam das Bromid als diamantglänzende rhombische Tafeln ab von 58° und 122° , nicht selten mehr oder weniger abgeschnitten zu sechseckigen Tafeln von etwa 122° und 116° .⁵⁾ Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur Spuren;

¹⁾ De connub. ammon.-cobalticis, Berlin 1861, 10.

²⁾ Proceed. Amer. Acad. **11**, 20.

³⁾ Dies. Journ. [2] **23**, 261.

⁴⁾ Das. [2] **18**, 225.

⁵⁾ Vgl. Luteochrombromid das. [2] **30**, 19.

bei 100° verliert es leicht alles Wasser und geht dabei in blauvioletttes Bromopurpureobromid¹⁾ über, leicht als solches durch alle Reactionen zu identificiren. Dieselbe Umbildung findet bei längerem Aufbewahren statt, jedoch langsamer als bei dem Chlorid.

0,4518 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0207 Grm., dann nichts mehr in 24 Stunden bei 100°, und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6350 Grm. AgBr.

Rechnung.			Gefunden.
6 Br	480	59,70	59,81
2 H ₂ O	36	4,48	4,51

Dieselben Reactionen, welche dem Nitrat und dem Chlorid gemeinsam sind, gelten auch für das Bromid, nur liefern selbstverständlich Natriumquecksilberchlorid sowie ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Wasserstoffplatinchlorid bromhaltige Doppelsalze. Gegen andere Reagentien verhält sich das Bromid eigenthümlich; so gegen Natriumplatinbromid (s. u.); gegen Wasserstoffgoldbromid, welches beim Stehen einen prächtig metallglänzenden braunen Niederschlag erzeugt, hauptsächlich aus sechsseitigen, nicht dichroitischen Tafeln bestehend; gegen Wasserstoffgoldchlorid, mit Magnesiumsulfat vermischt, welches sofort einen dunkelbraunen, metallglänzenden Niederschlag hervorbringt, von rechteckigen, stark dichroitischen Tafeln (|| dunkelblauviolett bis undurchsichtig, + hellolivengelb bis fast farblos) bestehend; gegen verdünnte Schwefelsäure, welche fast sogleich hochrothes, krystallinisches Bromidsulfat s. u.) abscheidet.

Roseokobaltbromidsulfat, $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{SO}_4$.

Wird leicht erhalten beim Lösen von 2 Grm. Roseobromid in 50 Ccm. kaltem Wasser und Zusatz von 10 Ccm. normaler Schwefelsäure (wenig mehr als 2 Mol.). Dabei scheidet sich sehr bald und besonders beim Stehenlassen ein grobes Krystallpulver ab von der gewöhnlichen Farbe der

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 49.

Roseokobaltsalze und aus Quadratoktaëdern bestehend. Die Fällung ist jedoch keine vollständige. Nach Absaugen der Mutterlauge wird mit halbverdünntem Weingeist säurefrei gewaschen. Auch mit Ammoniumsulfat wird das Salz erhalten.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl, das so getrocknete nichts in 24 Stunden bei 100° und zeigt auch jetzt die Farbe und Reactionen der Roseosalze. Weil das Bromid alles, das Sulfat $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser bei 100° verliert, kann das Salz kein Gemenge vom Bromid und Sulfat sein. Damit würde auch der Wassergehalt nicht übereinstimmen.

0,4427 Grm. lieferten beim vorsichtigen Rösten 0,2036 Grm. CoSO_4 , die, mit Vitriolöl befeuchtet und von neuem schwach geglüht, 0,2040 Grm. wogen.

0,8692 Grm. verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 10,85 Ccm. $\frac{1}{10} \text{AgNO}_3$.

	Rechnung.		Gefunden.
2Co	118	17,46	17,53
2Br	160	23,67	23,51
2SO ₃	160	23,67	23,76

Das Salz ist früher von Krok¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf das entsprechende Jodidsulfat dargestellt und mit demselben Resultat analysirt.

Roseokobaltplatinbromid.

a. $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot \text{Br}_2 \cdot 2 \text{PtBr}_6, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz erinnert im Habitus gar nicht an das Platinchloriddoppelsalz mit 2PtCl_4 (Seite 57), welches auch nur 3 Mol. Wasser hält, dagegen sehr an das von Christensen²⁾ untersuchte, analog zusammengesetzte Roseochromplatinbromid. Beide gehören offenbar einer eigenen Reihe an, welche sich auch bei Luteokobalt wiederfindet. Zur Darstellung wird 1 Grm. reines Roseokobaltbromid in 25 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit 3 Grm. $\text{Na}_2\text{PtBr}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$, in 50 Ccm.

¹⁾ Lunds Univers. Årsskrift 7, 1870.

²⁾ Dies. Journ. [2] 23, 42.

Wasser gelöst, versetzt. Nach kurzem Stehen, und theilweise schon beim Einfiltriren des Platinsalzes, scheidet sich ein prächtiger Niederschlag ab von bis halbcentimeterlangen, dunkelrothen Prismen. Nach Abgiessen der Mutterlauge wird das Salz ein paar Mal mit halbverdünntem Weingeist decantirt, dann mit starkem Weingeist gewaschen, in welchem es unlöslich ist, während es sich etwas sowohl in Wasser als in halbverdünntem Weingeist auflöst. Das Salz gleicht in Masse auffallend krystallisirter Chromsäure. Unter dem Mikroskop erscheint es in sechsseitigen Prismen, durch pyramidenähnliche Formen zugespitzt; aber die Krystalle sind gewöhnlich nicht gut ausgebildet, häufig gegen das eine Ende verjüngt, häufig zusammengedrückt, vielerlei verwachsen, gezahnt u. s. w. Vom Roseokobaltplatinchlorid

unterscheidet es sich besonders auch dadurch, dass es beim Stehen mit kaltem Wasser nicht in Roseobromid und ein Platindoppelsalz mit 3 PtBr_4 zersetzt, sondern einfach gelöst wird.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° alles Wasser (4 Mol.); dabei geht es unter dunklerer Färbung in Brompurpureokobaltplatinbromid¹⁾ über; denn wird es jetzt mit verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt, so geht H_2PtBr_6 in die Lösung, während alles Kobalt als blauviolette Brompurpureokobaltbromid zurückbleibt.

0,506 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0197 Grm., lieferten nach Schmelzen mit kohlen-saurem Natron 0,1483 Grm. Co_3O_7 + Pt, woraus erhalten wurden: 0,1057 Grm. Pt und 0,0845 Grm. CoSO_4 , und verbrauchten 38,0 Ccm. $\frac{1}{10} \text{ AgNO}_3$.

0,5042 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0198 Grm.

Rechnung.			Gefunden.	
2 Co	118	6,31	6,36	—
2 Pt	390	20,86	20,89	—
14 Br	1120	59,89	60,08	—
4 H ₂ O	72	3,85	3,89	3,92

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 60.

b. $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot 3 \text{PtBr}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$.

Sonderbar genug lässt sich diese, einem analogen Luteochromsalz¹⁾ vollständig entsprechende Verbindung kaum aus Roseokobaltbromid darstellen (vgl. a); bei Anwendung von Roseokobaltchlorid gelingt aber die Darstellung leicht. Wird die Lösung von 0,8 Grm. reinen Roseochlorids in 20 Ccm. Wasser in eine solche von 4 Grm. $\text{Na}_2\text{PtBr}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$ (volle 3 Mol.) in 50 Ccm. Wasser einfiltrirt, so bildet sich sofort ein prachtvoll kupferglänzender, zinnoberrother Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop ausschliesslich aus quadratischen oder achteitigen Tafeln bestehend zeigt; in durchfallendem Lichte sind sie orangegelb, und in Masse sind sie kaum von dem entsprechenden Luteochromsalz zu unterscheiden. Man filtrirt sogleich und wäscht zuerst mit halbverdünntem, dann unter Saugen mit starkem Weingeist. Die Ausbeute ist nur 1,2 Grm. Wie die Analyse zeigt, ist das Salz chlorfrei.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur etwa 1 Proc. hygroskopischen Wassers ohne dabei im mindesten sein Aussehen zu verändern. Das so getrocknete Salz verliert bei 100° 4 Mol. Wasser.

0,5145 Grm. (bei 100° getr., wo das Salz 2,88 % an Gewicht verloren hatte) ergaben nach Schmelzen mit kohlsaurem Natron 0,1640 Grm. Co_3O_7 + Pt, worin 0,1284 Grm. Pt und 0,0701 Grm. CoSO_4 gefunden wurden, und 0,7417 Grm. AgBr (= 61,33 % Br), welche in 0,5660 Grm. AgCl (= 61,34 % Br) verwandelt wurden.

	Bei 100° Rechnung.			Gefunden.
	2 Co	118	5,02	5,19
	3 Pt	585	24,91	24,96
	18 Br	1440	61,30	61,34
Verlust bei 100°	4 H_2O	72	2,97	2,88

Roseokobaltjodid, $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot \text{J}_6$.

Wird leicht als orangerother, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Fällen des Roseohydrats²⁾ oder des

¹⁾ Dies. Journ. [2] 30, 21.

²⁾ Das. [2] 18, 220.

Roseocarbonats¹⁾ mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Auswaschen mit Weingeist. Zweckmässig neutralisirt man die alkalischen Lösungen oder übersättigt sie schwach mit Jodwasserstoffsäure bei solcher Verdünnung, dass das Jodid nicht gefällt wird, filtrirt von Spuren von Jodsilber und versetzt nun das Filtrat mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Da das Salz keine Neigung zeigt, in Purpureosalz überzugehen²⁾, so lässt man bis zur völligen Abscheidung stehen und erhält so das Salz als schweren, prächtig diamantglänzenden, dunkelrothen Niederschlag von kleinen Oktaëdern und unregelmässig sechseitigen Tafeln (mit dem Bromid isomorph). Nach Decantation der Mutterlauge wird es mit Weingeist gewaschen. Es lässt sich übrigens auch ganz analog mit dem Bromide darstellen, nur mit Anwendung concentrirter Jodwasserstoffsäure. — Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° wird es nach einigen Minuten schwarz und giebt Joddämpfe ab, noch bevor das Wasser weggeht. Bei längerem Verweilen bei 100° wird es zuerst blaugrün, dann gewöhnlich gelb (etwa wie Quecksilberjodür) unter Verlust von über 50 Proc. an Gewicht. Auch bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich allmählich.

0,6325 Grm. (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Trocknen bei 100° u. s. w. 0,1788 Grm. CoSO_4 .

0,3416 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,444 Grm. AgJ .

Rechnung.			Gefunden.
2 Co	118	10,87	10,92
6 J	762	70,17	70,03

Das Salz löst sich in Wasser mit der gewöhnlichen Farbe der Roseokobaltsalze, jedoch erheblich schwieriger als das Bromid. Die wässrige Lösung verhält sich gegen viele Reagentien wie das Nitrat. So gegen Bromwasserstoffsäure, Jodkalium, Ferridcyankalium und die analogen, unterschwefelsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, chromsaures und dichromsaures Kali. Aber verdünnte

¹⁾ Dies. Journ. [2] 18, 236.

²⁾ Das. [2] 25, 94.

Schwefelsäure fällt Jodidsulfat ($\text{Co}_2, 10\text{NH}_3, 2\text{OH}_2$) $\frac{\text{J}_2}{2\text{SO}_4}$.¹⁾

Kieselflussssäure giebt einen reichlichen, sehr fein zertheilten rothgelben Niederschlag, so dass die Flüssigkeit milchig erscheint; nach einiger Zeit setzt sich derselbe jedoch ab, als auch unter dem Mikroskop sehr kleine Oktaëder und sechsseitige Tafeln, die Jod enthalten, wie auch der aus dem Nitrat erhaltene Niederschlag Salpetersäure enthält. Wasserstoffplatinchlorid giebt eine braune Lösung, die sich bald unter Abscheidung von schwarzem Platinjodid zersetzt. Auch mit Wasserstoffgoldchlorid im Ueberschuss tritt bald Zersetzung ein; versetzt man dagegen überschüssige Jodidlösung vorsichtig mit verdünnter Goldlösung, so bildet sich ein seidenglänzender Niederschlag, der sich beim Stehen aus der braunen Flüssigkeit schmutziggelb absetzt und bei starker Vergrößerung als äusserst kleine Würfel oder quadratische Tafeln erscheint. Mit einem Gemisch von Wasserstoffplatinchlorid und verdünnter Schwefelsäure erzeugt das Jodid einen prachtvoll metallglänzenden, rothbraunen Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen Tafeln (vergl. das Sulfatplatinchlorid unten) und dergl., mit einem Gemisch von Wasserstoffgoldchlorid und verdünnter Schwefelsäure einen schwarzen, deutlich krystallinischen, aus kleinen rectangulären, völlig undurchsichtigen Nadeln bestehend (vergl. das Sulfatgoldbromid). — Quecksilberchlorid fällt rothes Quecksilberjodid, im Ueberschuss von Roseojodid löslich.

Roseokobaltsulfat.

a. Saures. Nach Fremy²⁾ erhält man das saure Roseosulfat beim Versetzen der mehrere Tage der Luft ausgesetzten, sehr dunkelbraunen ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat tropfenweise mit conc. Schwefelsäure, bis zu sehr stark saurer Reaction. Hierbei scheidet sich fast augen-

¹⁾ Von Krok (Lunds Univers. Årsskr. 7) und Gibbs (Proceed. Amer. Acad. 11, 13) beschrieben.

²⁾ Ann. Chem. Phys. [3] 35, 298.

blicklich das saure Salz ab als kleine glänzende Prismen. Dasselbe sei leicht in Wasser löslich und enthalte 14,9 % Co, 20,9 NH_3 , 48,3 SO_3 , woraus Fremy die Formel 10NH_3 , Co_2O_3 , 5 SO_3 , 5 H_2O berechnet. Auf dieselbe Weise erhielt Gentele¹⁾ das Salz in rhombischen, doch fast regulären Oktaëdern. Seine Analysen entsprechen sehr annähernd denen von Fremy.

In schroffem Widerspruch mit diesen Angaben erklären Gibbs und Genth²⁾, dass das Salz, welches aus oxydirten ammoniakalischen Kobaltsulfatlösungen durch Vitriolöl gefällt wird, nur das normale Sulfat ist, was wiederholte Analysen gezeigt haben, und was ausserdem die Krystallform beweise. Braun³⁾ erhielt gar keinen Niederschlag, als er die oxydirte ammoniakalische Kobaltsulfatlösung mit Vitriolöl versetzte.

Hiernach scheint es jedenfalls zweifelhaft, ob Fremy's saures Sulfat existire. Aber es muss doch bemerkt werden, dass Gibbs' und Genth's Hinzufügung: „as the crystalline form at once proves“, mit Sicherheit andeutet, dass sie das Salz umkrystallisirt haben, denn beim Fällern scheidet das Salz sich in sehr kleinen unmessbaren Krystallen aus. Auch ist es nicht leicht möglich sich zu denken, dass Fremy und Genth ein Salz mit gegen 40 % anhängendem Vitriolöl analysirt haben sollten, obschon es zu bedauern ist, dass die knappe Form ihrer Mittheilungen gar keinen Aufschluss liefert über die Art und Weise, wie sie das Salz von der stark sauern Mutterlauge befreit haben. In der That habe ich Fremy's Salz wiederholt auf folgende Weise erhalten.

20 Grm. basisches Kobaltcarbonat werden unter Erwärmen in der eben nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, die filtrirte Flüssigkeit durch ein wenig Wasser auf 100 Ccm. gebracht und in 200 Ccm. conc. Ammoniakflüssigkeit eingegossen, wo sich Alles klar auflöst. Nach

¹⁾ Dies. Journ. 69, 137.

²⁾ Researches, S. 12.

³⁾ Ann. Pharm. 138, 111.

48stündigem Durchleiten eines starken Luftstromes (wo sich anfangs etwas schwarzes krystallinisches Oxysalz abscheidet, das sich aber allmählich wieder löst) findet man die Gefässwände mit einer ziemlich festsitzenden Schicht kleiner braunrother Krystalle bekleidet.¹⁾ Das Filtrat beträgt etwa 225 Ccm., ist fast ohne Ammoniakgeruch und so dunkel schwarzbraun, dass es auch in einer Schicht von 0,5 Cm. fast ganz undurchsichtig erscheint. Diese mit Eis abgekühlte Flüssigkeit wird mit 100 Ccm. conc. Schwefelsäure tropfenweise und unter Umrühren versetzt, wodurch sich ein nach Ozon riechendes und Jodkaliumpapier sogleich bräunendes Gas, jedoch nur in geringer Menge, entwickelt und ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abscheidet, während die oben stehende Flüssigkeit sich tief violett färbt. Die letztere wird von den Krystallen möglichst scharf abgegossen, und dieselben auf einem Trichter, dessen Spitze mit einem kleinen Filter von feinem Platindrahtnetz versehen ist, trocken gesogen. Dann werden sie in ein Glas gebracht, mit absolutem Weingeist aufgeführt, welcher aus der noch anhängenden Mutterlauge einen leichten lila gefärbten Niederschlag ausscheidet, von welchem die Krystalle durch Schlemmen mit absolutem Weingeist befreit werden. Schliesslich werden sie mit absolutem Weingeist unter Saugen schnell völlig säurefrei gewaschen und dann sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Selbst Weingeist von 95 % zersetzt allmählich in normales Salz und freie Schwefelsäure, so dass es in einem so ausgeführten Versuche nicht gelang, selbst nachdem 1½ Liter 95 proc. Weingeist zum Waschen vor der Saugpumpe verwendet waren, eine neutrale Waschflüssigkeit zu erhalten. Auch enthielt das so dargestellte Salz erheblich zu wenig Schwefelsäure (nach Trocknen neben Vitriolöl 45,92 %). Bei Anwendung von absolutem Weingeist wird die Waschflüssigkeit sehr schnell säurefrei und das Salz nach 12stündigem Stehen neben Vitriolöl vollständig trocken, ja, wie es

¹⁾ Das Salz wird auch von Gentile erwähnt und enthält nach einer vorläufigen Analyse von mir $(\text{Co}_2, 8 \text{ NH}_3) \frac{(\text{OH})_2}{2} \text{SO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$.

scheint, sogar ein wenig verwittert. Die Ausbeute an solchem Salze beträgt ca. 20 Grm.

Das frisch gefällte Salz zeigt die gewöhnliche Farbe der Rosekobaltsalze und erscheint unter dem Mikroskop ausschliesslich als kleine, rothgelbe, schlecht ausgebildete, oktaëdrische Krystalle. Neben Vitriolöl verliert das wie oben getrocknete Salz langsam (in etwa 240 Stunden) noch 5,5% Wasser. In diesem Zustande wurde es analysirt. Bei 100° verliert es noch eben so viel Wasser. Es ist jetzt halbgeschmolzen, auch nach dem Erkalten klebrig, in Wasser mit kirschrother Farbe sehr leicht löslich geworden und enthält nicht mehr Roseosalz, sondern etwas Luteosalz und andere noch unbekannte Verbindungen.

0,5239 Grm. (erste Darstellung)¹⁾ lieferten beim schwachen Glühen 0,1918 Grm. CoSO_4 (befeuchtet mit H_2SO_4 und wieder schwach geglüht 0,1919 Grm.).

0,4494 Grm. verloren bei 100° 0,0262 Grm.

0,5004 Grm. lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,7243 Grm. BaSO_4 .

0,4508 Grm. gaben 0,1655 Grm. CoSO_4 .

0,5264 Grm. lieferten 0,7600 Grm. BaSO_4 .

0,5007 Grm. (2. Darst.)²⁾ gaben 0,1829 Grm. CoSO_4 .

0,4566 Grm. lieferten 0,1667 Grm. CoSO_4 .

0,4790 Grm. verloren bei 100° 0,0262 Grm.

0,4932 Grm. gaben 0,7181 Grm. BaSO_4 .

Da das Salz unzweifelhaft (s. unten) ein Roseosalz ist, enthält hiernach das neben Vitriolöl vollständig getrocknete:

das nur zwölf Stunden neben Vitriolöl getrocknete enthält noch elf Mol. Wasser, welche neben Vitriolöl langsam entweichen.

¹⁾ Mit 95procentigem Weingeist geschlemmt, mit absolutem gewaschen.

²⁾ Ausschliesslich mit absolutem Weingeist behandelt.

Neben Vitriolöl. Rechnung.			Gefunden.			
40NH ₃	680	20,09	—	—	—	—
8Co	472	13,95	13,95	13,97	13,90	13,90
21SO ₃	1680	49,65	49,70	49,57	50,00	—
12O	192	5,67	—	—	—	—
10H ₂ O	180	5,32	—	—	—	—
10H ₂ O	180	5,32	5,70	—	5,40	—
	3384	100,00				
Neben Vitriolöl entweichen:						
11H ₂ O	198	5,52	5,40	—	5,54	—

Das Salz ist offenbar weit leichter löslich als das normale, denn 4 Grm. lösten sich fast vollständig in 50 Ccm. Wasser. Die Löslichkeit kann aber nicht bestimmt werden, weil das Salz durch Wasser in normales Salz und freie Säure zersetzt wird. Uebrigens giebt die Lösung alle dieselben Reactionen wie das normale Salz. Wird die verdünnte Lösung mit Weingeist versetzt, so scheidet sich reines normales Salz ab, während die überschüssige Säure gelöst bleibt. Die spärlichen Aufschlüsse Fremy's über das Verhalten des sauren Salzes kann ich sämmtlich bestätigen.

b. Normales. (Co₂, 10 NH₃, 2 OH₂). 3 SO₄, 3 H₂ O. — Das Salz ist zuerst von Fremy beschrieben, der es bei freiwilligem Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von *a* erhielt, aber nur 3 Mol. Wasser in demselben annahm; später und ausführlicher von Gibbs und Genth, welche es durch Umkrystallisation von *a* erhielten und die Fremy'sche Formel rücksichtlich des Wassergehaltes berichtigten. Sowohl Fremy als Gibbs und Genth beschreiben das Salz als quadratisch und in kaltem Wasser schwer löslich. Braun, dem es nicht gelang, das saure Salz aus der oxydirten Lösung durch Vitriolöl abzuscheiden, erhielt auf anderem Wege ein Salz von derselben Zusammensetzung wie die des Salzes von Gibbs und Genth, das aber in Wasser sehr leicht löslich war mit tief kirschrother Farbe.¹⁾ Ein solches leichtlösliches

¹⁾ Auch andere leicht lösliche Sulfate mit 3 und 4 H₂O beschreibt Braun (Ann. Chem. Pharm. 138, 112 f.) kurz, jedoch ohne die in Folge der Darstellungsweise höchst erwünschten Garantien für ihre Reinheit zu geben. Vortmann (Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1458 und

Sulfat war indessen schon von Gibbs und Genth kurz erwähnt worden, und Gibbs hat später die Derivate desselben sowie Verbindungen, die einem gelben Sulfat von derselben Zusammensetzung entsprechen, ausführlicher beschrieben. Keine von diesen leichtlöslichen Salzen habe ich in einem Zustande erhalten können, der einigermaassen ihre Reinheit verbürgte. Ich werde möglicherweise später meine betreffenden Untersuchungen mittheilen und mich hier an das quadratische, schwerlösliche Salz halten, welches in der That ein Roseosalz ist, den übrigen Salzen der Reihe entspricht, aus denselben durch einfache Doppelzersetzungen erhalten und in andre Roseosalze leicht übergeführt werden kann.

Zur Darstellung wendet man vortheilhaft eines der folgenden Verfahren an. 1) Man stellt sich aus 5 Grm. Chlorpurpureochlorid auf die unten beim Roseoorthophosphat (S. 85) angegebene Weise eine Lösung von Roseocarbonat dar, füllt dieselbe auf 500 Ccm. auf und versetzt sie mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure. Scheidet sich hierbei eine Spur Chlorsilber ab, wird sogleich filtrirt, gewöhnlich ist es aber unnöthig. Verdunstet man die Lösung neben Vitriolöl, so erhält man das Salz in schönen grossen Krystallen; aus der Mutterlauge lässt sich das noch gelöste durch in Antheilen zugesetzten Weingeist abscheiden. Auch lässt sich das Salz sogleich aus der Lösung so abscheiden. Die Ausbeute ist sehr annähernd die berechnete. Das Salz ist sogleich rein, kann aber aus Wasser von 50°—60° umkrystallisirt werden. Die Mutterlauge von den beim Erkalten und Stehen abgeschiedenen Krystallen wird zweckmässig neben Vitriolöl verdunstet. — 2) Aus Fremy's saurem Salze auf die oben (S. 72) angegebene Weise. — 3) Als Nebenprodukt bei der Darstellung von saurem Sulfatpurpureokobaltsulfat, einem Salze, das ich in Kurzem beschreiben will.

1459) giebt ebenfalls die Analysen zwei leicht löslicher „Decaminroseosulfate“ von Kobalt mit 5 und 4 H₂O, aber ohne von der Darstellungsweise oder den sonstigen Eigenschaften derselben etwas mitzutheilen.

Die Analysen zeigen, dass das Salz, wie Gibbs und Genth angeben, 5 Mol. Wasser enthält.

0,5346 Grm. (nach (1); lufttrocken) ergaben 0,2487 Grm. = 46,52 Proc. CoSO_4 (Rechn. 46,55).

0,4941 Grm. (nach (2); desgl.) lieferten 0,2302 Grm. = 46,59 Proc. CoSO_4 .

0,4882 Grm. (nach (3); desgl.) gaben 0,2281 Grm. = 46,72 Proc. CoSO_4 .

Gibbs¹⁾ hat gefunden, dass 1 Thl. Salz sich bei 27° in 58 Thln. Wasser auflöst. Meine Versuche, die sich auf 3 aufeinander folgende Anschüsse des nach (1) dargestellten Salzes beziehen, haben Folgendes ergeben.

32,935 Grm. bei 20,2° gesättigter Lösung lieferten nach Eindampfen mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Abrauchen auf der Asbestplatte und nachherigem schwachen Glühen 0,1818 Grm. CoSO_4 oder 1 Thl. Salz löst sich bei 20,2° in 83,5 Thln. Wasser.

31,861 Grm. bei 23,0° gesättigter Lösung lieferten 0,2021 Grm. CoSO_4 oder 1 Thl. Salz löst sich bei 23° in 72,4 Thln. Wasser.

33,1765 Grm. bei 17,2° gesättigter Lösung gaben 0,1621 Grm. CoSO_4 oder 1 Thl. Salz löst sich bei 17,2° in 94,6 Thln. Wasser.

Führt man die Temperaturen als Ordinaten, die zur Lösung von 1 Thl. Salz nöthigen Mengen Wasser als Abscissen auf, so wird dieses kurze Stück der Curve annähernd eine gerade Linie, auf welche auch die Bestimmung von Gibbs fällt.

Die kalt gesättigte Lösung verhält sich gegen mehrere Reagentien wie das Niträt. So liefert sie mit mehreren Vol. conc. Salpetersäure bald einen voluminösen rothen Niederschlag von deutlichen Nadeln, häufig zu vier- und sechsstrahligen Sternen unter Winkeln von annähernd 60° und 120° vereinigt. Wie das Niträt verhält sich das Sulfat auch gegen verdünnte Salzsäure, verdünnte und conc. Bromwasserstoffsäure, conc. Jodwasserstoffsäure (in grösserer Menge), Quecksilberchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Natriumdithionat, Natriumpyro- und -orthophosphat, Ammoniumoxalat und Ferridcyanalium. Dagegen liefert das Sulfat mit wenig verdünnter Jodwasserstoffsäure: das Jodidsulfat; mit Wasserstoffplatinchlorid sogleich das Sulfatplatinchlorid als rothgelben, prächtig seidenglänzenden Niederschlag;

¹⁾ Amer. Acad. Proceed. 11, 12.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht; viel conc. Salzsäure liefert wegen der grösseren Verdünnung erst nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag von Roseochlorid, das unter der sauren Flüssigkeit bald in Chlorpurpureochlorid übergeht; Kaliumchromat fällt nicht, sondern färbt die Lösung dunkler, nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag von ziemlich grossen, wesentlich rectangulären, aber etwas unregelmässig ausgebildeten Tafeln ab, daneben aber auch Rosetten von sehr kleinen und undeutlichen Krystallen; Kaliumdichromat fällt nicht sogleich, sondern beim Stehen einen braunen voluminösen Niederschlag von undeutlichen Krystallwarzen. Das Verhalten ist somit wahrscheinlich wie bei dem Nitrat¹⁾, nur etwas modificirt wegen der grösseren Verdünnung der Sulfatlösung.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl sehr langsam (anfangs nur 0,1% in 24 Stunden, schliesslich noch viel weniger) 2,5 Mol. Wasser (Rechn. 6,75%, gef. in zwei Präparaten 6,94, 6,82), dann nichts mehr, selbst nach Wochen. In einem verschlossenen Wassertrockenschrank, dessen Temperatur constant 99° war, verlor das Salz, nach je einer Stunde gewogen, im Ganzen 3,68, 6,01, 7,63, 8,20, 8,31, 8,30, 8,32% ($3\text{H}_2\text{O} = 8,11$); hiernach ist das Salz noch wesentlich unverändert, löst sich schwer in Wasser und zeigt alle Reactionen des Roseosulfats. Aber in einem Lufttrockenschrank, so eingerichtet, dass ein Luftstrom über den erhitzten Gegenstand streicht, verlor das Salz bei 98° nach je einer Stunde im Ganzen 9,63, 11,06, 11,11, 11,09% und dann in 8 Stunden nur noch 0,1%. Hier verliert es somit 4 Mol. Wasser (Rechn. 10,81%) und ist jetzt nicht mehr Roseosalz, denn 0,5 Grm. so getrocknetes Salz lösten sich mit tief kirschrother Farbe in wenig mehr als 1 Ccm. kaltem Wasser; es enthält dagegen Spuren von Luteosulfat und möglich noch andere Verbindungen, scheint aber hauptsächlich aus normalem Sulfatopurpureokobaltsulfat, einer später zu beschreibenden Verbindung, zu bestehen. Auch hieraus

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 236.

ist die wesentliche Bedeutung der 2 Mol. Wasser für die Constitution der Roseosalze ersichtlich. Wird das Salz längere Zeit auf 105° — 110° erhitzt, so verliert es, wie viele Versuche gezeigt haben, 12,0 bis 12,2 % ($4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 12,16$). Der Umstand, dass das Salz so neben Vitriolöl $2\frac{1}{2}$, bei 110° $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verliert, deutet an, dass die Formel verdoppelt werden muss. Auch andere Verhältnisse weisen auf dasselbe hin. Der Wassergehalt dieses Salzes entspricht nicht der allgemeinen Regel, dass die Roseosalze 2 Mol. Wasser weniger als die entsprechenden Luteosalze enthalten. Sowohl Roseo- wie Luteosulfat enthalten 5 Mol. Wasser. Zudem ist das Roseosulfat schwerer löslich als das Lutrosalz, während sonst immer das Umgekehrte stattfindet. Auch diese Anomalie wäre wohl mit der Auffassung verständlich, dass die Formel des Roseosalzes zu verdoppeln sei. Hierzu kommt aber noch ein Umstand, der mir von grösserem Gewicht scheint. Das längere Zeit auf 110° erhitzt gewesene Roseosalz ist in einer sehr merkwürdigen Weise verändert worden. Kaltes Wasser löst es wohl theilweise leicht, und die Lösung enthält u. a. Sulfatpurpureokobaltsulfat; aber es bleibt ein erheblicher blauvioletter, amorpher Rückstand. Wird derselbe mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser nur noch schwach blauviolett erscheint, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, so besteht er aus einem blauvioletten Doppelsalze von Luteokobaltsulfat mit einem Tetraminsulfat:

was ich jetzt zeigen will. Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser mit schwach blauvioletter Farbe. Die Lösung ist so verdünnt, das Chlorbarium nicht sogleich, sondern nur nach einem Augenblick Niederschlag in der kalt gesättigten Lösung hervorbringt. Beim Stehen und schneller beim Erwärmen ändert die Lösung ihre Farbe und wird gelbroth. Die so veränderte Lösung enthält freies Luteosulfat, die ursprüngliche aber keins. Wird die letztere mit Weingeist versetzt, so fällt das amorphe blauviolette Salz unverändert; die roth gewordene Lösung scheidet dagegen so Luteosulfat ab. Dass das Salz in frisch und kalt gesättigter Lösung sich als ein-

heitliches verhält, zeigt sich besonders durch sein Verhalten gegen Wasserstoffplatinchlorid. Damit liefert nämlich die Lösung sehr bald einen verhältnissmässig reichlichen grauen oder bräunlich grauen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop ausschliesslich aus verästelten kleinen undeutlichen Nadeln bestehend erscheint. Erinnert man sich nun, dass Luteokobaltsulfat mit Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich ganz vollständige Fällung von glänzenden, goldgelben, hexagonalen Tafeln erzeugt (vergl. Luteochromsulfatplatinchlorid)¹⁾, so ist es klar, dass das violette Salz keine merkbare Spur freien Luteosulfats enthalten kann, was auch bei der verhältnissmässig grossen Löslichkeit des letzteren Salzes unmöglich sein würde. Andere Reagentien trennen dagegen das violette Sulfat in Luteo- und Tetraminsalz. So giebt die frisch gesättigte Lösung mit Natriumpyrophosphat sehr bald gelbe, glänzende, sechsseitige Tafeln von $(\text{Co}_2, 12 \text{NH}_3) \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_7 \cdot \text{Na}, 21 \text{H}_2 \text{O}$; überschüssiges Natriumquecksilberchlorid scheidet blassgelbes, fast weisses voluminöses Salz $(\text{Co}_2 12 \text{NH}_3) \cdot (\text{HgCl}_2)_6, 2 \text{H}_2 \text{O}$ aus. Umgekehrt liefert Natriumdithionat mit der frisch bereiteten Lösung beim Schütteln bald einen violetten krystallinischen Niederschlag, ausschliesslich aus kleinen dünnen rhomboidalen Tafeln bestehend (Tetraminsalz), während die obenstehende Flüssigkeit gelblich ist und mit Natriumpyrophosphat und Natriumquecksilberchlorid Luteosalzreaction zeigt. Uebergiesst man das lufttrockne violette Sulfat mit conc. Salzsäure und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser, so scheidet sich fast sogleich ein gelbes Salz in reichlicher Menge ab, während die obenstehende Flüssigkeit blauviolett erscheint. Die letztere entfärbt sich nach Abfiltriren und 24stündigem Stehen fast vollständig unter Abscheidung blauvioletter Oktaëder, welche, nach Abgiessen der Salzsäure, Waschen mit Weingeist und Luftrocknen sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löslich zeigen (Chlorotetraminchlorid). Das gelbe Salz, zuerst mit halbverdünnter Salzsäure schwefelsäurefrei, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, ist in Wasser leicht löslich und zeigt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 30, 26.

alle Reactionen des Luteokobaltchlorids (welche vollständig denen des Luteochromchlorids¹⁾ entsprechen), so mit Salpetersäure, Wasserstoffplatinchlorid für sich und mit Schwefelsäure, Ferridcyankalium, Natriumpyrophosphat, Natriumphosphat mit Ammoniak u. s. w. Andererseits löst sich das violette Sulfat beim Stehen in kalter conc. Schwefelsäure, und aus dieser Lösung setzen sich beim Zutropfen von conc. Salzsäure unter Abkühlung, so lange noch Aufschäumen stattfindet, und beim 24stündigen Stehen grüne prismatische Krystalle von Praseokobaltchlorid oder -chloridsulfat ab, während die obenstehende Flüssigkeit bräunlichgelb ist (Luteochloridsulfat). Nach Abgiessen der letzteren, Waschen der grünen Krystalle mit conc. Salzsäure, dann mit absolutem Alkohol und Lufttrocknen, zeigten sie sich schwer in Wasser löslich mit grüner, bald in Violett sich ändernder Farbe. Die frisch bereitete Lösung, in kalte conc. Bromwasserstoffsäure infiltrirt, schied sehr bald Krystalle ab von der Farbe des Schweinfurtergrüns und unter dem Mikroskop ausschliesslich aus kleinen kurzen, schief abgeschnittenen und scharf ausgebildeten Prismen bestehend, nicht von Praseokobaltbromid zu unterscheiden.

Das lufttrockne Salz verliert alles Wasser neben Vitriolöl; das so getrocknete giebt bei 100° nur unerhebliche Spuren ab und verändert dabei sein Ansehen nicht.

0,2274 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0190 Grm. H₂O und hinterliessen beim schwachen Glühen 0,1121 Grm., nach Befeuchten mit conc. Schwefelsäure und erneutem Glühen 0,1123 Grm. CoSO₄.

0,2171 Grm. (desgl.) verloren in 24 Stdn. neben Vitriolöl 0,0170 Grm., in noch 24 Stunden im Ganzen 0,0178 Grm., dann bei 100° nur noch 0,0004 Grm., und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2431 Grm. BaSO₄.

0,2472 Grm. (desgl.) verloren in 24 Stdn. neben Vitriolöl 0,0204 Grm., in noch 24 Stunden im Ganzen 0,0207 Grm., bei 100° nur noch 0,0005 Grm. und ergaben 49 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 15,9° und 750,8 Mm.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 30, 13.

Bei 100°	Rechnung.	Gefunden.			
10 N	140	24,31	—	—	24,7
30 H	30	5,21	—	—	—
2 Co	118	20,49	20,5	—	—
3 O	48	8,33	—	—	—
3 SO ₃	240	41,67	—	41,9	—
<hr/>					
(Co ₂ , 10NH ₃).3 SO ₄	576	100,00			
Rechn. für 3 H ₂ O im gewäss.	54	8,57	8,36	8,37	8,58

Abgesehen vom Wassergehalt ist das Salz somit mit Roseokobaltsulfat isomer; aber sein oben beschriebenes Verhalten zeigt zweifellos, dass seine Formel verdoppelt werden muss, weil es sich so ungemein leicht in Tetramin- und Luteosalz zerlegt.

Roseokobaltsulfatplatinchlorid,

Gibbs¹⁾ hat früher zwei wasserfreie Salze von dieser Zusammensetzung beschrieben. Dieselben deriviren aber von zwei besonderen Modificationen des Roseosulfats, welche ich jedoch bisher nicht unter den Händen gehabt habe; das gewöhnliche Roseosulfat liefert dagegen das obige Salz. Zweckmässig löst man 2 Grm. reines krystallisirtes Roseosulfat unter Zerreiben in 200 Ccm. kaltem Wasser und ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure und filtrirt zu der klaren Lösung eine solche von 3,5 Grm. H₂PtCl₆.6 H₂O (wenig mehr als 2 Mol.), wonach sich das Salz sogleich abscheidet als glänzende, rothgelbe, sechsseitige Tafeln, deren Gestalt ich früher²⁾ beschrieben habe. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen, das fast nichts löst, und an der Luft getrocknet.

Neben Vitriolöl verliert es nur wenig hygroskopisches Wasser, und das so getrocknete verliert bei 100° in mehreren Tagen nur 0,2 bis 0,3 %.

¹⁾ Proceed. Amer. Acad. **11**, 18, (1876).

²⁾ Dies. Journ. [2] **20**, 121.

0,5403 Grm. (bei 100°) gaben nach vorsichtigem Rösten, Befeuchten mit Schwefelsäure und schwachem Glühen 0,2948 Grm. Pt + CoSO_4 , woraus 0,1140 Grm. Pt erhalten wurden.

0,5725 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,294 Grm. BaSO_4 und 0,2177 Grm. Co_2O_3 + Pt, welche in 0,3135 Grm. Pt + CoSO_4 verwandelt wurden, worin ich 0,1205 Grm. Pt fand.

Rechnung.			Gefunden.	
2 Co	118	12,77	12,74	12,83
1 Pt	195	21,10	21,10	21,05
2 SO_3	160	17,30	—	17,63

Im Anschluss an dieses Salz bemerke ich von dem entsprechenden Roseochromsulfatplatinchlorid, dass es ganz analog zusammengesetzt ist, somit auch 2OH_2 enthält. Wenn ich selbst¹⁾ und Christensen²⁾ früher durch unsere Analysen uns berechtigt glaubten anzunehmen, dasselbe sei wasserfrei, so rührt dies von verschiedenen Schwierigkeiten bei der Darstellung desselben in reinem Zustande her. Aus dem auf gewöhnliche Weise schwer ganz rein zu erhaltenden Roseochromchlorid oder -sulfat das Salz rein darzustellen, scheint unmöglich, aber selbst aus einer beim Kochen des Chloropurpleochromchlorids mit Wasser und wenig Salzsäure erhaltenen Roseochloridlösung gelingt es nur das Salz rein darzustellen, wenn man dasselbe mit Weingeist wäscht und es dann sogleich neben Vitriolöl trocknet. Denn das mit Wasser gewaschene und lufttrockne Salz schliesst, wegen seiner blättrigen Gestalt, Feuchtigkeit ein, welche langsam eine zersetzende Wirkung ausübt. Von der entsprechenden Bromverbindung bemerkte schon Christensen²⁾ ausdrücklich, dass sie beim Stehen mit kaltem Wasser zersetzt wurde.

Zur Darstellung erhitzt man 2 Grm. Chloropurpleochromchlorid mit 200 Ccm. Wasser und 5 Ccm. halbverdünnter Salzsäure schnell zum Kochen und lässt die Lösung unter Umrühren ein paar Minuten sieden. Nach freiwilligem Erkalten und 24stündigem Stehen zeigt die Lösung die rothgelbe Farbe der Roseochromsalze und hat etwas Chloropur-

¹⁾ Dies. Journ. [2] **20**, 121.

²⁾ Das. **23**, 42.

pureochlorid abgeschieden. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 3 Grm. $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 Ccm. Wasser versetzt, wo sich sehr bald etwas abnorm ausgebildetes Chloropurpureochromplatinchlorid¹⁾ abscheidet. Das Filtrat hiervon liefert auf Zusatz von 20 Ccm. normaler Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag des gesuchten Salzes in rothgelben, prächtig goldglänzenden Tafeln, deren Gestalt früher beschrieben wurde.²⁾ Sie werden einmal mit Wasser (denn die Mutterlauge wird durch Weingeist gefällt), dann mit verdünnter, schliesslich mit starkem Weingeist säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 2,1 Grm.

Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verliert nichts bei zweitägigem Stehen in trockenem Vacuum. Nunmehr auf 105° erhitzt, verliert es in 24 Stunden 2 Mol. Wasser, dann in 4 Stunden bei 105° nichts mehr, aber bei fortgesetztem Verweilen bei dieser Temperatur verliert es in je 24 Stunden 0,2 bis 0,4 % an Gewicht unter langsamer Zersetzung und wird dabei allmählich mehr grünbraun.

0,5861 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 24 Stunden bei 105° 0,0235 Grm., in noch 4 Stunden nichts, und lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w. 0,1264 Grm. Pt und 0,2952 Grm. BaSO_4 .

0,5388 Grm. (neben Vitriolöl im Vacuum getr.) verloren in 24 Stunden bei 105° 0,0209 Grm., in noch 4 Stunden nichts, bei fortgesetztem Verweilen bei 105° in 14 Tage noch 0,0104 Grm., ohne dass der Verlust constant wurde. Beim vorsichtigen Rösten, schliesslich vor dem Gebläse, wurden 0,2063 Grm. Cr_2O_3 + Pt erhalten, worin 0,1154 Grm. Pt.

Rechnung.			Gefunden.	
2Cr	105	11,52	—	11,58
Pt	195	21,42	21,57	21,42
2SO ₃	160	17,56	17,30	—
2H ₂ O	36	3,95	4,01	3,88

Auch das entsprechende Roseorhodiumsulfatplatinchlorid enthält 2 Mol. Wasser.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 20, 118.

²⁾ Das. 20, 121.

Roseokobaltsulfatgoldchlorid,

Von den S. 72 erwähnten zwei eigenthümlichen Modificationen des Roseokobaltsulfats, der leichtlöslichen und der gelben, hat Gibbs¹⁾ zwei Salze von obiger Zusammensetzung beschrieben, aber mit $4\text{H}_2\text{O}$. Aus dem gewöhnlichen Roseochlorid habe ich obiges Salz erhalten durch Auflösen von 1,4 Grm. reinen Roseochlorids in 50 Ccm. Wasser, Versetzen mit 50 Ccm. Wasserstoffgoldchloridlösung (1 Ccm. = 0,025 Au), die ohne fällende Wirkung sind, und dann mit 10 Ccm. normaler Schwefelsäure, welche sofort einen reichlichen, orangerothen, ziemlich grosskrystallinischen Niederschlag erzeugen, mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist zu waschen, welch' letzterer ohne Einwirkung ist, und an der Luft zu trocknen. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als rectanguläre Prismen, häufig durch Domaflächen allseitig zuge-schärft und häufig staurolithartig verwachsen. Bei gewisser Dicke schwach dichroitisch (|| rosenroth mit einer violetten Nuance, + schwach grünlichgelb).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100° .

0,5215 Grm. (bei 100° getr.) lieferten bei vorsichtigem Glühen 0,3058 Grm. Au + CoSO_4 , welche nach Behandeln mit SO_2 und H_2SO_4 0,308 Grm. wogen, und worin 0,1707 Grm. Au gefunden wurden.

0,5577 Grm. (aus warmem, schwach schwefelsaurem Wasser umkrystallisirt; bei 100° getr.) lieferten wie oben 0,3281 Grm. und 0,329 Grm. Au + CoSO_4 , worin 0,1835 Grm. Au.

Rechnung.				Gefunden.	
2 Co	118	9,89		9,94	9,90
2 Au	393	32,95		32,73	32,90
2 SO_3	160	13,41		13,48	13,42

Roseokobaltsulfatgolddbromid,

Löst man 1,8 Grm. reines Roseokobaltsulfat in 200 Ccm. Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure unter

¹⁾ Proceed. Amer. Acad. **11**, 17, 18.

schwachem Erwärmen und versetzt nach vollständigem Erkalten mit 35 Ccm. einer Lösung von reinem HAuBr_4 (1 Ccm. = 0,030 Grm. Gold), so entsteht sogleich eine fast vollständige Fällung des fraglichen Salzes in metallglänzenden, bronzebraunen Nadeln, unter dem Mikroskop rectangulär, häufig staurolithartig verwachsen, und sehr stark dichroitisch (|| dunkel blauviolett, fast undurchsichtig, + hellgelb). Nach scharfer Decantation wäscht man einmal mit halbverdünntem, dann mit starkem Weingeist. Ausbeute 3,9 Grm. (Rechnung 4,19).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 100° .

0,5593 Grm. ergaben bei vorsichtigem Glühen 0,2542 Grm. Au + CoSO_4 , die, mit H_2SO_4 befeuchtet und wieder schwach geglüht, 0,2540 Grm. wogen. Darin wurden 0,142 Grm. Au gefunden.

	Rechnung.		Gefunden.
2Co	118	7,62	7,63
2Au	393	25,38	25,29
2SO ₃	160	10,33	10,34

Mit den zwei letzterwähnten ganz analoge Salze erhält man aus Roseochrom¹⁾, Roseorhodium, Luteochrom²⁾ und Luteokobalt. Besonders zeigen die Bromverbindungen in allen Reihen auch denselben ausgezeichneten Dichroismus.

Roseokobaltorthophosphate.

a. Basisches. $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2 \text{PO}_4 \text{H}, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Erwärmt man 5 Grm. Nitratopurpureokobaltnitrat mit 50 Ccm. Wasser und 50 Ccm. verdünntem Ammon, bis alles gelöst ist, und versetzt das schön kirschrothe Filtrat, welches basisches Roseonitrat enthält, nach dem Erkalten mit gewöhnlich phosphorsaurem Natron, so scheidet sich im Verlauf von 24 Stunden, allmählich wie das Ammoniak verdunstet, obiges Salz ab in centimeterlangen, gerade abgeschnittenen, schön glänzenden dunkelrothen Prismen, bis-

¹⁾ Christensen, dies. Journ. [2] 23, 36.

²⁾ Das. 30, 25, 26.

weilen kreuzweise verwachsen, und in Wasser fast unlöslich. Mit kaltem Wasser zu spülen und zwischen Papier und an der Luft zu trocknen.

Neben Vitriolöl verlieren sie ziemlich langsam, zuletzt sehr langsam 4 Mol. H_2O ; bei 100° verlieren sie schon in ein paar Stunden dieselbe Wassermenge, dann auch in 24 Stunden nicht mehr. Hieraus könnte geschlossen werden, dass das Salz normal wäre: $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2\text{OH}_2) \cdot 2\text{PO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$. Weil es aber schon in der Kälte Ammoniak aus Chlorammonium austreibt, halte ich es für wahrscheinlicher, dass es derselben Reihe von basischen Salzen gehört, wie das von mir früher beschriebene Dithionat.¹⁾ Denn bei letzterem ist keine andere Auffassungsweise möglich. Man muss dann annehmen, dass diese basischen Salze ganz wie andere Roseosalze beim Verlust der 2 Mol. Constitutionswasser in Purpureosalze (in casu Hydroxyloppurpureosalze) übergehen. Und wie andere Purpureosalze beim Behandeln mit Basen in basische Roseosalze übergehen, so ist dies hier der Fall, schon beim Behandeln mit Wasser, eben weil die Hydroxyloppurpureosalze selbst einen ausgeprägten basischen Charakter haben.

Dass das Salz ein Roseosalz ist, geht daraus hervor, dass es sich in salzsaurem Wasser leicht auflöst, und dass diese Lösung mit pyrophosphorsaurem Natron, Ferridcyankalium u. s. w. die bekannten Reactionen giebt.

0,4025 Grm. (an der Luft getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0496 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2016 Grm. blaue Pseudomorphosen, welche nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,1087 Grm. Co_3O_7 und 0,1515 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ lieferten.

0,5134 Grm. (desgl.) verloren bei achttägigem Stehen neben Vitriolöl 0,0594 Grm., dann in 24 Stunden bei 110° nur noch 0,0035 Grm., im Ganzen somit 0,0629.

Rechnung.			Gefunden.	
2Co	118	20,14	20,51	—
P_2O_5	142	24,23	24,18	—
$4\text{H}_2\text{O}$	72	12,29	12,32	12,25
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	292	49,83	50,09	—

¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 418.

b. $\frac{2}{3}$ -Gesättigtes, $(\text{Co}_2, 10 \text{ NH}_3, 2 \text{ OH}_2) \cdot 3 \text{ PO}_4 \text{ H}, 4 \text{ H}_2 \text{ O}$.

Reibt man 5 Grm. Chloropurpureokobaltchlorid mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Silbercarbonat (aus 20 Grm. Silbernitrat) und Wasser zusammen und lässt das Gemisch 48 Stunden im Dunkeln stehen, so ist alles Purpureosalz in Roseocarbonat umgebildet. Nach Filtriren und Auswaschen bis zu 200 Ccm. hat man alles Kobalt in dieser Gestalt in Lösung. Wird die letztere nun mit der berechneten Menge zehnprocentiger Phosphorsäure versetzt, so entsteht sogleich eine Trübung, von öligen Tropfen des Roseophosphats, zuweilen auch von Spuren von Chlorsilber herührend. Das Filtrat giebt nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte einen reichlichen grosskrystallinischen Niederschlag, dessen Formen unter dem Mikroskop sehr an das entsprechende Luteokobaltsalz erinnern, und dessen Farbe die des Roseokobaltsulfats ist. Ausbeute 4,5 Grm.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur Spuren. Bei 100° giebt es in wenigen Stunden 5 Mol. Wasser ab und wird blauviolett, aber es fährt fort an Gewicht zu verlieren, obwohl der Gewichtsverlust sehr langsam fortschreitet (mit kaum 0,2 % in 24 Stunden). Das entwässerte Salz ist nicht mehr Roseosalz. Mit wenig kaltem Wasser übergossen, zerfließt es zu dunkelviolettem, fast schwarzem Syrup, von welchem der grössere Theil sich mit blauvioletter Farbe beim Schütteln mit Wasser auflöst. Letztere Lösung wird durch Wasserstoffplatinchlorid nicht gefällt; beim Kochen mit Salzsäure wird aber fast alles Kobalt als Chloropurpureochlorid abgeschieden.

Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser¹⁾, etwas leichter in heissem, wo das ungelöste zu einer klebrigen, röthlichbraunen Masse schmilzt, welche beim Erkalten spröde und hellroth wird. In dieser eigenthümlichen Beziehung verhalten sich das analoge Rhodiumsalz und das entsprechende Luteokobaltsalz ähnlich. In salzsaurem Wasser

¹⁾ Sonderbar genug werden weder Roseokobaltsulfat noch das so sehr leicht lösliche Chlorid durch gewöhnlich-phosphorsaures Natron gefällt.

löst sich das Salz leicht, und diese Lösung zeigt die gewöhnlichen Reactionen der Roseosalze.

0,5686 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0767 Grm., in noch 3 Tagen 0,0103 Grm., in noch 1 Tag 0,0008 Grm., in noch 15 Tagen 0,0140 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,3014 Grm. 4CoO , $3\text{P}_2\text{O}_5$.

0,5033 Grm. (desgl.) verloren in 3 Stunden bei 100° 0,0659 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,2675 Grm.

0,4048 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda u. s. w. 0,1854 Grm. CoSO_4 und 0,1980 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

0,5142 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2351 Grm. CoSO_4 und 0,2506 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

0,5070 Grm. (desgl.) ergaben 0,2688 Grm. Glührückstand.

	Rechnung.		Gefunden.		
2 Co	118	17,25	17,43	—	17,40
$1\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$	213	31,14	31,29	—	31,18
5 H ₂ O	90	13,16	13,49	13,09	—
2 CoO, $1\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$	363	53,07	53,03	53,15	53,02

Roseokobaltpyrophosphate.

a. Natrium-Roseokobaltpyrophosphat,

Dieses Salz ist zuerst von Braun dargestellt, später von Gibbs untersucht, welche beide den Natrongehalt übersehen. Zusammensetzung und Eigenschaften habe ich¹⁾ festgestellt und auch bewiesen, dass das Salz ein Roseosalz ist, während Gibbs es für ein Purpureosalz hielt, und Braun zwischen Roseo- und Purpureosalze keinen Unterschied machte. Noch bevor meine Mittheilung gedruckt vorlag²⁾, beschrieb Porumbaru³⁾ von neuem dasselbe Salz. Auch er nennt es ein Purpureosalz, und auch er übersieht den Natrongehalt. Er schreibt ihm die Formel $(\text{Co}, 5\text{NH}_3) \cdot \text{P}_2\text{O}_7, 13\text{H}_2\text{O}$ zu und stellt es beim Erkalten und Stehenlassen einer warmen ammoniakalischen, mit etwas Salmiak und mit überschüssigem pyrophosphorsauren Natron versetzten Lösung von Chloro-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 252 ff.

²⁾ Sie war aber damals schon an die Reaction dieses Journals eingesandt.

³⁾ Compt. rend. 91, 934.

purpureokobaltchlorid dar, wo es sich in fast hexagonalen Prismen abscheidet. Dass sich so obiges Salz bildet, davon habe ich mich vergewissert; zudem stimmen die analytischen Angaben Porumbaru's genau mit den meinigen, und zwar besser mit meiner Formel, als mit der seinigen. Nur der Glührückstand ist nach den zwei Formeln ein ganz verschiedener; aber denselben hat Porumbaru eben unterlassen zu bestimmen.

Rechnung		Gefunden			Rechnung
nach Porumbaru.	v. Porumb.	von mir.		nach mir.	
NH ₃	15,40	15,30	—	—	15,02
Co	10,69	10,70	10,61	10,52	10,42
P ₂ O ₅	25,72	25,11	25,48	25,11	25,09
Glührückst.	39,31	—	43,51	(Mittel)	43,81
Na ₂ O	—	—	5,27	5,59	5,49

In dem nach Porumbaru dargestellten Salz fand ich den Glührückstand = 43,4 und 43,6 Proc., jedoch habe ich dasselbe zuerst gereinigt durch Umkrystallisation aus Ammon nach der von mir (l. c.) angegebenen Weise, weil es sonst ein wenig Luteosalz enthält. Zur Erklärung der für ein pyrophosphorsaures Salz ganz sonderbaren Formel hat Porumbaru eine eigenthümliche Hypothese aufgestellt, zufolge welcher Co, 5 NH₃ tetravalent, (Co, 5 NH₃)₂ hexavalent, (Co, 5 NH₃)₃ octovalent u. s. w. sei, eine Auffassung, welche er jedoch nicht durch Beweise stützt, und die bekanntlich gar keine Bestätigung unter den zahlreichen Derivaten der Kobaltammoniakverbindungen findet. In einer späteren Arbeit¹⁾, welche veröffentlicht worden ist, nachdem ich durch zahlreiche Beweise dargethan hatte, dass das fragliche Salz ein Roseosalz ist, erklärt auch Porumbaru dasselbe für ein Roseosalz, ohne auch nur einen einzigen Grund für seine veränderte Anschauung anzuführen, und schreibt ihm die Formel (Co₂, 10 NH₃). 2 P₂O₇H, 26 H₂O zu. Dass aber auch letztere fehlerhaft ist, geht aus dem oben Erwähnten (Glührückstand, Natrongehalt) sowie aus meinen früheren Versuchen²⁾ hervor. Als weiteren Beweis für den Natrongehalt

¹⁾ Compt. rend. **93**, 342.

²⁾ Dies. Journ. [2] **23**, 254 f.

kann ich anführen, dass das Salz nicht entsteht bei Anwendung von pyrophosphorsaurem Kali. Mit einer bei 30° gesättigten Lösung von reinem krystallisirten Roseokobaltsulfat erzeugt pyrophosphorsaures Natron sogleich einen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöst, bald aber, besonders beim Schütteln, wieder ganz vollständig in Gestalt des fraglichen krystallinischen Natriumdoppelsalzes erscheint. Pyrophosphorsaures Kali liefert allerdings den amorphen Niederschlag, der sich ebenfalls im Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Kali löst; diese Lösung liefert aber weder beim Schütteln noch bei langem Stehen einen krystallinischen Niederschlag. Versetzt man sie aber mit einer Chlornatriumlösung, so scheidet sich das Natriumdoppelsalz beim Schütteln fast sogleich und fast vollständig in gewöhnlicher Gestalt ab.

b. Normales Pyrophosphat,
 $2(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, 2 \text{OH}_2) \cdot 3 \text{P}_2 \text{O}_7, 12 \text{H}_2 \text{O}.$

Wie das vorhergehende ist auch dieses Salz fast gleichzeitig von Porumbaru und mir untersucht worden (siehe a). Porumbaru stellt es dar beim Zersetzen von a mit lauwarmem Wasser; ich erhielt das Salz beim Füllen von Roseosulfat mit der äquivalenten Menge pyrophosphorsäuren Natrons, Auswaschen und Umkrystallisiren aus kaltem verdünnten Ammoniak. Ich habe angegeben, dass das Salz leicht an der Luft verwittert. Dies ist unrichtig; aber beim Waschen des umkrystallisirten Salzes mit kaltem Wasser wird es oberflächlich angegriffen und scheint daher nach dem Trocknen verwittert zu sein. Ich habe mich davon überzeugt, dass das umkrystallisirte Salz, welches nur durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit wurde, nicht verwittert und doch dieselbe Zusammensetzung zeigt. In seiner ersten Abhandlung giebt Porumbaru dem Salz die Formel $3(\text{Co}, 5 \text{NH}_3), 2 \text{P}_2 \text{O}_7, 8 \text{H}_2 \text{O}$, aber in seiner letzten, welche nach meiner Mittheilung veröffentlicht worden ist, hat er auch von diesem Salze seine Auffassung geändert und giebt ihm jetzt, ebenfalls ohne irgend einen Grund für seine ver-

änderte Anschauung zu geben, dieselbe Formel wie ich, nur mit einem anderen Wassergehalt, nämlich

Ich vermuthete, dass er sein Salz neben Vitriolöl getrocknet hat. Dabei verliert nämlich das völlig lufttrockne Salz mit $16 \text{H}_2 \text{O}$ nach neueren Versuchen von mir 7,85 bis 8,08 % Wasser (Rechn. für 6 von $16 \text{H}_2 \text{O}$: 7,79), so dass das neben Vitriolöl getrocknete Salz $10 \text{H}_2 \text{O}$ hält. Hiermit stimmen auch Porumbaru's Analysen sehr annähernd (gef. 26,1 % NH_3 , 18,2 Co, 33,6 $\text{P}_2 \text{O}_5$; Rechnung: 26,60; 18,47; 33,33). Ich habe ausserdem den Glührückstand des neben Vitriolöl getrockneten Salzes bestimmt und ihn = 56,96, 57,05 % gefunden (Rechn. für Salz mit $10 \text{H}_2 \text{O}$ = 56,81).

Roseokobaltoxalat,

Das Salz ist von Gibbs und Genth untersucht, deren Angaben ich völlig bestätigen kann. Ich bemerke nur, dass der Wassergehalt nicht direct bestimmt werden kann: neben Vitriolöl verliert das Salz kein Wasser; bei 100° zersetzt es sich allmählich vollständig. Den Kobaltgehalt fand ich = 17,90, 17,93 % (Rechn. 17,88).

Roseokobaltkobaltidcyanid,

Das Salz wurde sowohl 1) aus reiner angesäuerter Roseochloridlösung als 2) aus solcher, welche durch Kochen einer verdünnten und schwach sauren Chlorpurpureochloridlösung erhalten war, dargestellt. Die letztere, welche keine Spur Luteochlorid enthalten kann, wenn das Chlorpurpureochlorid zuerst mit salzsaurem Wasser so lange ausgewaschen worden ist, bis das Filtrat mit pyrophosphorsaurem Natron und concentrirtem Ammon nicht mehr gefällt wird, wurde folgendermassen hergestellt. 5 Grm. Chlorpurpureochlorid wurde mit 900 Ccm. Wasser und 10 Ccm. halbverdünnter Salzsäure einige Zeit gekocht. Nach 24 Stunden wurde von etwas ab-

geschiedenem Chloropurpureochlorid abfiltrirt, und die Lösung kalt mit einem geringen Ueberschuss von reinem Kobaltidcyankalium, in 150 Ccm. Wasser gelöst, versetzt. So erhält man das Salz in schön krystallisirtem Zustande und annähernd in der berechneten Menge. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich.

In diesem Salze nehmen Gibbs und Genth¹⁾, Braun²⁾ und Christensen³⁾ $3\text{H}_2\text{O}$ an. Nur der letztere bestimmte den Wassergehalt direct. Nach ihm verliert das bei 100° getrocknete Salz bei 150° $6,98\%$ ($3\text{H}_2\text{O} = 6,99\%$). Dies beruht auf einer, freilich sehr verzeihlichen Irrung. Das Salz enthält, wie ich jetzt zeigen will, nur $2\text{H}_2\text{O}$.

0,4985 Grm. (bei 100° getrocknet, wo das lufttrockne Salz in 24 Stunden 0,2 Proc., in weiteren 24 Stunden nichts verloren hatte) verloren in 24 Stunden bei 150° 0,0345 Grm. = 6,92 Proc., in weiteren 2 Stunden kaum Erkennbares, aber in noch 24 Stunden im Ganzen 8,39 Proc., und bei fortgesetztem Verweilen bei 150° verlor es langsam, aber stetig an Gewicht, so dass es nach 12 Tagen 14,42 Proc. und nach einigen Wochen sogar 29 Proc. verloren hatte, wobei es schwarzblau geworden war. Das Salz verhält sich somit dem Luteokobaltkobaltidcyanid ganz analog. Die Temperatur in L. Meyer's Luftbad variirte in diesem Versuche zwischen 145° und 152° . Hier-nach gelang es⁴⁾, das Salz ohne Verlust zu rösten, wobei 0,2112 Grm. Co_3O_4 (= 42,37 Proc.; Rechn. für $2\text{H}_2\text{O}$ 42,62, für $3\text{H}_2\text{O}$ 41,62) erhalten wurden, die beim Glühen in Wasserstoff 0,1556 Grm. = 31,21 Proc. Kobalt ergaben (Rechn. für $2\text{H}_2\text{O}$ 31,30, für $3\text{H}_2\text{O}$ 30,57).

0,6169 Grm. (nach (2) dargestellt, bei 100° getr.) verloren in einigen Wochen bei 150° 24,5 Proc., ohne dass das Gewicht constant wurde, und ergaben, an der Luft geglüht, 0,2621 Grm. Co_3O_4 (= 42,49 Proc.), welche, zuerst eine Stunde stark geglüht in Wasserstoff unter einer Platte von künstlichem Bimstein, 0,1929 Grm., dann wieder eine Stunde in Wasserstoff sehr stark geglüht, 0,1930 Grm. Co hinterliessen (= 31,28 Proc.).

1,0757 Grm. (nach (1); bei 100° getr.) wurden mit conc. Schwefelsäure in einer schief gestellten Kochflasche (wodurch aller Verspritzung durch die Kohlenoxydentwicklung völlig vorgebeugt wurde) gelinde erwärmt. Nach Verdünnen wurde die Flüssigkeit in einen Tiegel ge-

¹⁾ Researches, 18.

²⁾ Unters.

³⁾ Dies. Journ. [2] **23**, 50.

⁴⁾ Vergl. das. [2] **30**, 30.

bracht und zuerst im Wasser-, dann im Sandbade ohne geringsten Verlust eingedampft. Nach schwachen Glühen wurden 0,8859 Grm., nach Befeuchten mit Vitriolöl, Abrauchen desselben und erneutem, lang andauerndem schwachem Glühen 0,8849 Grm. CoSO_4 erhalten ($\approx 82,31$ Proc.; Rechn. für $2\text{H}_2\text{O}$ 82,23, für $3\text{H}_2\text{O}$ 80,31 Proc.).

1,0562 Grm. (nach (2); bei 100° getr.) lieferten auf dieselbe Weise 0,8707 und 0,8700 Grm. CoSO_4 ($= 82,40$ Proc.).

Auch in dem entsprechenden Roseochromkobaltidcyanid hat Christensen geglaubt, den Verlust bei 130° bis 150° zu 3 Mol. Wasser zu bestimmen, aber auch hier ist das Resultat illusorisch. Schon bei 125° — 130° verliert das bei 100° getrocknete Salz merkbar an Gewicht. Bei Wägung des Salzes nach je 24stündigem Verweilen bei 125° bis 130° fand ich den gesammten Verlust zu je 0,94; 2,30; 3,67; 4,91; 6,81; 7,88; 8,94; 10,27 Proc.; $2\text{H}_2\text{O}$ erfordern 4,86, $3\text{H}_2\text{O}$ 7,28 Proc.; es erhellt aber deutlich, dass der Verlust mit vollständiger Zersetzung verbunden ist. Eine Bestimmung der Bestandtheile, welche so einfach und sicher war, dass mit Sicherheit darauf gebaut werden konnte, habe ich nicht auffinden können. Dagegen lieferte Roseochromferridcyanid constant 42,51 bis 42,53 Proc. Chrom- + Eisenoxyd (Rechn. für $2\text{H}_2\text{O}$: 42,58, für $3\text{H}_2\text{O}$: 41,57). Um die Fehlerquellen, welche die leicht zersetzbaren und schwierig in reinem Zustande darstellbaren Roseochromsalze in den Präparaten einführen könnten, zu vermeiden, sind die beiden letztgenannten Verbindungen dargestellt aus einer beim Kochen von angesäuerter Chloropurpureochloridlösung erhaltenen Roseochloridlösung. Man erhitzt dazu 5 Grm. Chloropurpureochromchlorid mit 200 Ccm. Wasser und 5 Ccm. halbverdünnter Salzsäure schnell bis zum vollen Kochen, lässt dasselbe 3 bis 4 Minuten andauern, filtrirt nach 24 Stunden von etwas abgeschiedenem Chloropurpureochlorid und versetzt die kalte Roseochloridlösung, die nur noch sehr wenig Chloropurpureochlorid enthält, welch' letzteres nicht durch die Cyandoppelsalze gefällt wird, mit 1 Mol. reinem Ferrid- oder Kobaltidcyankalium, je in 150 Ccm. Wasser gelöst. Die ausgezeichnet schön krystallinischen Niederschläge (das Kobaltsalz orangechamois, das Eisensalz gelbbraun ge-

färbt) werden mit kaltem Wasser, worin sie in dieser Gestalt fast ganz unlöslich sind, gewaschen.

Auch das Roseochromchromidcyanid, welches in lufttrocknem Zustande neben Vitriolöl in 48 Stunden kein Wasser abgab, verlor in 3 bis 4 Wochen bei 100° allmählich und ganz gleichmässig über 10 Proc. an Gewicht. Bei anfangs sehr vorsichtigem Erhitzen und schliesslichem sehr starken Glühen lieferte das lufttrockne so 42,17, und, nach Befechten des Rückstandes mit Salpetersäure, Eintrocknen und Glühen, 42,04 Proc. Chromoxyd (Rechn. für $2\text{H}_2\text{O}$ 42,03; für $3\text{H}_2\text{O}$ 41,02). Das Salz war wie die beiden vorhergehenden dargestellt, nur ist es hier nothwendig, bevor die Chromidcyanalkaliumlösung zugesetzt wird, die saure Lösung fast ganz vollständig mit Natron zu neutralisiren, sowie auch den beim Umrühren des Gemisches erscheinenden, ungemein schön krystallinischen Niederschlag sofort abzufiltriren, weil das sich nicht sofort abscheidende Salz in der verdünnten Lösung sich sehr bald zersetzt. Die Ausbeute wird dadurch gering, das Salz aber reiner und weit schöner als gewöhnlich.

Ich füge nur noch hinzu, dass Roseorhodiumkobaltidcyanid, welches ich später beschreiben will, im Verlauf einiger Tage bei 100° genau 2 Mol. Wasser verliert (Gef. 4,39; Rechn. 4,28 Proc.), und dass ich darauf das Salz 7 Tage auf 100° erhitzt habe, ohne dass es im Geringsten an Gewicht verloren hat, wie es auch die, 2 Mol. Wasser entsprechende Menge Rhodium + Kobalt ergab.

Aus dieser eingehenden Untersuchung geht, wenn man sie mit den Resultaten meiner früheren Arbeiten über Chloro-, Bromo-, Jodo- und Nitrato-purpureosalze zusammenhält, zuerst unzweifelhaft die Eigenthümlichkeit der Roseosalze hervor. Dann hat es sich gezeigt, dass dieselben immer wenigstens 2 Mol. Wasser enthalten, welche sie nicht abgeben können ohne dabei entweder völlig zersetzt zu werden oder in Purpureosalze überzugehen. Endlich wird eine Vergleichung der Roseokobaltsalze mit den Luteochromsalzen (denen die Luteokobaltsalze in allen Stücken entsprechen) eine solche

Aehnlichkeit der zwei Salzreihen zeigen, dass denselben nothwendig eine gleichartige Constitution zugeschrieben werden muss, so wie ich es kürzlich¹⁾ ausführlicher entwickelte.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt zu Kopenhagen, den 3. Januar 1885.

Ueber die Thiophosphorsäuren;

von

Dr. C. Kubierschky.

Schon oft ist darauf hingedeutet worden, wie sehr die Elemente Schwefel und Sauerstoff sich in Verbindungen analog verhalten. Vielfältige und scharfe Analogieen liessen sich erkennen bei Vergleichung der Zusammensetzung der Sulfide einerseits und der Oxyde andererseits. Schon geringer sind die gegenseitigen Beziehungen zwischen den Sauerstoffsäuren und den Thiosäuren. Die Reihe der sowohl im freien Zustande wie in ihren Verbindungen sehr wohl charakterisirten und bekannten Sauerstoffsäuren ist bereits eine überaus grosse; deren Studium ist zu einem fast vollständigen Abschluss gelangt, während die Untersuchung entsprechender Thiosäuren, hauptsächlich wegen ihrer im Gegensatz zu den Sauerstoffsäuren viel grösseren Zersetzlichkeit weit zurückgeblieben ist. Noch geringer ist unsere bisherige Kenntniss derjenigen Säuren oder Salze, deren Sauerstoff nur zum Theil durch Schwefel vertreten ist, Säuren und Salze also, die sich in einer Gestalt sowohl als Oxy- wie als Thioverbindungen kennzeichnen. Abgesehen von einer Anzahl hierher gehöriger organischer Säuren und Säurederivate, ferner einer Anzahl von unorganischen Säuren abgeleiteter Aethersäuren und Aether sind wohl nur zu nennen: die Thio-schwefelsäure (früher unterschwefelige Säure) und deren Salze,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 29, 409.