

II.

Ueber einige salpetrige Nickel- und Kobaltverbindungen.

Von

O. L. Erdmann.

Zur Trennung von Nickel und Kobalt wird bekanntlich oft ein Verfahren angewendet, welches sich auf das verschiedene Verhalten der Kobalt- und Nickelsalze gegen salpetrige Kali und auf die Bildung der von Fischer (Pogg. Ann. 72, 477 und 74, 124) entdeckten und später von St. Evre (d. Journ. 54, 84 und 58, 185) besonders aber von A. Stromeyer (Ann. der Chem. und Pharm. 96, 218, dieses Journ. 67, 182) näher untersuchten gelben Kobaltverbindung, des sogenannten salpetrigen Kobaltoxydkalis gründet.*) Das Nickel giebt keine diesem entsprechende Verbindung. Beim Vermischen von Nickelchlorid, oder besser von essigsaurem Nickeloxydul, mit salpetrigsaurem Kali bildet sich das zuerst von Fischer als eine in Wasser ziemlich leicht mit grüner Farbe lösliche, in bräunlichrothen Octaëdern krystallisirende Verbindung beschriebene salpetrige Nickeloxydalkali, welches später von Lang und von Rammelsberg (Pogg. Ann. 118, 294) genauer untersucht worden ist. Sie fanden durch Bestimmung des Nickeloxydul- und Kaligehaltes für das wasserfreie Salz die Formel $2\text{K}\ddot{\text{N}} + \text{Ni}\ddot{\text{N}}$. Ich habe die gleiche Zusammensetzung (15,26 NiO und 37,9 KO) erhalten und kann der Analyse noch eine Stickstoffbestimmung hinzufügen.

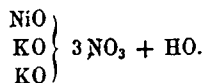
0,913 Grm. getrocknetes Salz, in einer Kohlensäureatmosphäre mit Kupferspänen und Kupferoxyd geglüht, gaben bei 733,15 Mm. Barometer und 14° C. 137,5 Cbc. Stickstoff = 124,12 Cbc. corrigirt = 0,1557 Grm. N = 0,4226 NO₃ = 17,05 p.C. N = 46,29 p.C. NO₃, während die Formel fordert 46,39 p.C.

Bei einer von mir ausgeführten Wasserbestimmung des krystallisirten Salzes verloren 2,505 Grm., bei 100° getrocknet,

*) Vgl. insbesondere H. Rose, Pogg. Ann. 110, 411.

0,094 Grm. = 3,67 p.C. Wasser, was einem Aequivalente = 3,5 p.C. entspricht.

Zur Vergleichung des Salzes mit den im Nachfolgenden zu beschreibenden Verbindungen will ich seine Zusammensetzung durch die Formel ausdrücken



Ohngeachtet der grossen Verschiedenheit im Verhalten der Kobalt- und Nickellösungen gegen salpetrigsaures Kali, ist doch die Anwendung des letzteren zur qualitativen sowie zur quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel nicht thunlich bei Anwesenheit von alkalischen Erden. Herr Dr. Künzel, Director der Nickelfabrik zu Val Benoit bei Lüttich, theilte mir mündlich mit, dass völlig kobaltfreie Nickellösungen, welche Chlorcalcium enthalten, mit überschüssigem salpetrigsauren Kali einen gelben in Wasser schwer löslichen Niederschlag geben, welcher der gelben Kobaltverbindung sehr ähnlich ist. Diese Mittheilung bildete den Ausgangspunkt einer Reihe von Versuchen, deren Resultate ich im Folgenden darlegen will. Ich habe gefunden, dass selbst ein sehr geringer Kalkgehalt in kobaltfreien Nickellösungen durch den nach Zusatz von überschüssigem salpetrigsauren Kali allmählich sich bildenden gelben Niederschlag erkannt werden kann; die Bildung desselben geht tage- ja wochenlang fort. Nickellösungen bei deren Darstellung, z. B. aus dem käuflichen Würfelnickel, man nicht besondere Vorsichtsmassregeln zur Abscheidung jeder Kalkspur getroffen hat, geben stets diesen Niederschlag, indem das Würfelnickel mechanisch Kalk eingeschlossen enthält. Selbst ein aus ammoniakalischer Lösung durch Fällung mit Schwefelammonium unter gewöhnlichen Umständen bei nicht völlig abgehaltenem Luftzutritt bereitetes und ausgewaschenes Schwefelnickel gab beim Auflösen in Königswasser ein Chlorid, in welchem durch die Bildung des gelben Niederschlages und dessen Prüfung vor dem Spectroskop Kalk sich nachweisen liess. Vollkommen kalkfreies Nickeloxydul habe ich mir nur dadurch verschaffen können, dass ich eine Lösung von Nickelchlorür in Ammoniak, zu

welcher kohlenensaures Ammoniak gesetzt und von welcher der ausgefällte kohlenensaure Kalk nach längerem Stehen abfiltrirt worden war, nach starker Verdünnung mit Wasser zum Sieden erhitzte, wobei ein ganz reines Nickeloxydul-Hydrat sich ausschied. Es genügt aber, die salzsaure Lösung dieses Hydrats durch ein nicht mit Säure ausgezogenes Papierfilter laufen zu lassen, um sie so kalkhaltig zu machen, dass sie, gehörig concentrirt und mit salpetrigsaurem Kali versetzt, nach einiger Zeit deutlich einen gelblichen Niederschlag giebt. Wendet man das salpetrigsaure Kali zur Auffindung kleiner Mengen von Kobalt in Nickellösungen an, so wird man nie versäumen dürfen, den etwa entstehenden Niederschlag spectralanalytisch auf Kalk und vor dem Löthrohre auf Kobalt zu prüfen. Das salpetrigsaure Nickeloxydulkali ist ein empfindliches Reagens auf Kalk und mit Vortheil als solches anwendbar, wo der Kalk neben Nickel vorkommt, das eben so wie der Kalk von Kleesäure gefällt wird, nur ist zu bemerken, dass der Niederschlag immer erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit erfolgt.

Ganz ähnlich wie Kalk wirken auch Baryt und Strontian, d. h. auch sie veranlassen unter den angegebenen Bedingungen gelbe krystallinische in Wasser schwerlösliche Niederschläge von entsprechender Zusammensetzung.

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk.

Dieses Salz bildet den gelben Niederschlag, welcher beim Vermischen einer kalkhaltigen Nickellösung mit überschüssigem salpetrigsauren Kali*), oder beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali mit Chlorcalcium entsteht. Aus concentrirten Lösungen, welche viel Chlorcalcium enthalten, fällt die Verbindung so vollständig heraus,

*) Als bequeme Methode zur Darstellung des salpetrigsauren Kalis empfehle ich, Salpeter mit dem Mehrfachen seines Gewichts Eisenfeile oder Eisenbohrspänen in einem gusseisernen Tiegel bei sehr mässiger Glühhitze zu schmelzen. Sobald eine herausgenommene Probe, die man in Wasser gelöst und filtrirt hat, mit Schwefelsäure eine starke Entwicklung von salpetriger Säure giebt, giesst man die Masse aus und füllt den Tiegel aufs Neue. Die Lösung der Schmelze wird stark concentrirt, um den grössten Theil des unzersetzt gebliebenen Salpeters auskry-

dass die überstehende Flüssigkeit nur blassgrünlich gefärbt bleibt. Freie Essigsäure, wenn sie nicht in sehr grossem Ueberschusse vorhanden ist, verhindert die Bildung des Niederschlages nicht. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem, besonders siedendem, löst er sich ziemlich reichlich mit grüner Farbe. Indessen wird immer ein Theil der Verbindung beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Stickoxyd und Ausscheidung eines grünen salpetrige Säure enthaltenden Niederschlages, der wesentlich Nickeloxydulhydrat oder eine sehr basische Verbindung von Nickeloxydul mit salpetriger Säure und Wasser ist, zersetzt. Ist die Verbindung durch rasche Fällung erzeugt und darum sehr fein zertheilt, so zersetzt sie sich theilweise schon beim Waschen mit kaltem Wasser. Bei dem langsamer ausgeschiedenen mehr krystallinischen Niederschlage geschieht dies nicht merklich. Die in der Wärme bereitete concentrirte wässrige Lösung setzt beim Erkalten einen gelben Bodensatz ab, zum Theil erfolgt aber die Ausscheidung, besonders bei längerem Stehen, der erkalteten und freiwillig verdunstenden Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Pulvers, das eine Haut auf der Oberfläche bildet, die der Flüssigkeit nicht adhärirt, sich beim Bewegen des Gefässes faltet und ähnlich wie auf Wasser gestreutes *Lycopodium* sich verhält.

Die rasch ausgeschiedene Verbindung zeigt unter dem Mikroskop nur durchsichtige unbestimmt eckige Körner, die langsamer ausgeschiedene dagegen besteht aus durchsichtigen gelblichen, oft sehr schön ausgebildeten, regulären Octaëdern. Grössere Krystalle zu ziehen, gelang mir nicht. In Alkohol ist das Salz unlöslich und es scheidet sich bei Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung aus.

Bei 130° — 140° giebt die Verbindung kein Wasser ab.

stallisiren zu lassen, sodann mit salpetriger Säure, aus Stärke und Salpetersäure entwickelt, vollständig gesättigt oder übersättigt und der Ueberschuss durch gelindes Abdampfen wieder entfernt.

Herr H. Tromsdorff in Erfurt liefert sehr reines salpetrigsaures Kali in fester Form zum Preise von circa 2 Thaler per Pfund. Ich bedauere diese Quelle nicht früher gekannt zu haben, da die Bereitung grösserer Massen des Salzes sehr zeitraubend und nicht wohlfeil ist.

Stärker erhitzt schmilzt sie unter Schwärzung und Entwicklung salpetriger Säure. Wasser zieht aus der geglühten Masse Kalk und salpetrigsaures Kali aus, unter Zurücklassung von Nickeloxydul.

Zur Bestimmung der Basen wurde die Substanz in einem geräumigen bedeckten Platintiegel stark geglüht und der Rückstand mit Wasser ausgezogen das durch Essigsäure sehr schwach angesäuert war, wobei sich der Kalk löste, das Nickeloxydul aber ungelöst zurückblieb. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk mit Kleesäure abgeschieden und dann entweder als kohlenaurer oder als Aetzkalk, das Kali endlich als schwefelsaures oder als Chlorkalium bestimmt.

1,6678 Grm. gaben

0,2655 Grm. Nickeloxydul = 15,91 p.C.

0,631 Grm. schwefelsaures Kali = 0,3412 Grm. Kali = 20,46 p.C.

2,441 Grm. gaben

0,400 Grm. Nickeloxydul = 16,38 p.C.

0,29575 Grm. Kalk = 12,11 p.C.

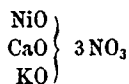
1,541 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben

0,244 Grm. Nickeloxydul = 15,83 p.C.

0,327 Grm. kohlenaurer Kalk = 0,1831 Grm. Kalk = 11,88 p.C.

0,487 Grm. Chlorkalium = 0,307 Grm. Kali = 19,92 p.C.

Hieraus ergibt sich die Formel



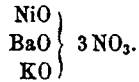
	Ber.	Gef.
NiO	16,54	16,05
CaO	12,35	11,99
KO	20,78	20,21
3 NO ₃	50,30	

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Baryt.

Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung von Nickelchlorür mit überschüssigem salpetrigsauren Kali als braungelben krystallinischen Niederschlag, der sich bei langsamer Bildung sehr fest an die Gefäß-

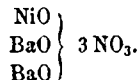
wände als dichte Krystallkruste anlegt. In kaltem Wasser ist das Salz wenig löslich, in heissem löst es sich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Würfeln mit Octaëderflächen. Beim Erhitzen mit Wasser verhält es sich wie das Kalksalz.

Die Analyse führte zu der Formel



Ich führe die Details der Analyse nicht an, da das Salz schon von Lang (Pogg. Ann. 118, 296 u. dies. Journ. 86, 295) mit ganz gleichem Resultate analysirt worden ist. Zur Bestätigung der Formel will ich nur hinzufügen, dass beim Glühen des Salzes mit Kupfer und Kupferoxyd zum Behufe der Stickstoffbestimmung nur Spuren von Wasser erhalten wurden. Lang erhielt das Salz beim Vermischen von essigsaurem Nickeloxydul mit dem von ihm dargestellten salpetrigsauren Baryt-Kali oder von salpetrigsaurem Nickeloxydul - Kali und essigsaurem Baryt.

Salpetrigsauren Nickeloxydul-Baryt erhielt Lang (a. a. O.) durch Vermischen von essigsaurem Nickeloxydul mit salpetrigsaurem Baryt als gelbrothen Niederschlag von der Zusammensetzung



Ich erwähne dieses Salz weil es mit dem salpetrigsauren Nickeloxydul - Kali und dem salpetrigsauren Nickeloxydul - Kali-Baryt eine interessante Gruppe bildet. In Bezug auf die Eigenschaften dieses salpetrigsauren Nickeloxydul - Baryts kann ich der von Lang gegebenen Beschreibung hinzufügen, dass es beim Aufbewahren sich zersetzt unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe und mit Hinterlassung einer grünlich-weissen Salzmasse.

Salpetrigsaurer Nickeloxydul - Kali - Strontian.

Das Salz entsteht wie das entsprechende Barytsalz wenn eine strontianhaltige Nickellösung mit überschüssigem salpetrigsauren Kali versetzt wird. Es bildet einen röthlichgelben krystallinischen Niederschlag dessen Farbe zwischen der des

Kalk- und Barytsalzes in der Mitte steht. Gegen Wasser verhält es sich wie das Barytsalz; aus der erkaltenden Lösung scheidet es sich in sehr harten, aus mikroskopischen Würfeln bestehenden Krusten aus. Beim Erhitzen auf 140° verliert es kein Wasser.

1,908 Grm. gaben

0,274 Grm. Nickeloxydul = 14,4 p.C.

0,679 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,383 Grm. SrO =
20,07 p.C.

0,679 Grm. schwefelsaures Kali = 0,367 Grm. Kali =
19,22 p.C.

entsprechend der Formel:

	NiO	}	3 NO ₃
	SrO		
	KO		
	Ber.		Gef.
	NiO	14,97	14,4
	SrO	20,67	20,07
	KO	18,81	19,22
	3 NO ₃	45,53	—

Den vorstehend beschriebenen Nickeloxydulverbindungen entsprechen drei Kobaltoxydulverbindungen. Kobaltchlorür in concentrirter Lösung mit Chlorcalcium und ebenfalls concentrirter Lösung von salpetrigsaurem Kali im Ueberschusse versetzt giebt einen schwarzgrünen krystallinischen Niederschlag. Noch schöner tiefgrün ist der Niederschlag welcher in einer Mischung von Kobaltchlorür mit Chlorbaryum oder Chlorstrontium bei Zusatz von überschüssigem salpetrigsauren Kali entsteht. Die Niederschläge bilden sich nur in concentrirten Lösungen, durch Auswaschen mit Wasser werden sie zersetzt und verwandeln sich in gelbe Pulver. Selbst beim Abfiltriren und Auspressen zwischen Papier werden sie wenigstens theilweise gelb, so dass es den Anschein hat, als finde dabei eine Oxydation auf Kosten der Luft statt. Dies ist aber nicht der Fall, wie Versuche im geschlossenen Raume bewiesen, bei denen keine Spur von Absorption sich zeigte. Schnell ausgetrocknete kleine Mengen des Salzes bleiben dunkelgrün, so wie sie aber von Wasserdämpfen getroffen werden, färben

sie sich gelb. Die Gelbfärbung der Salze, von welchen man die Flüssigkeit worin sie sich bildeten, abgegossen hat, tritt sofort ein, wenn man sie mit vielem ausgekochten Wasser übergießt. Das Wasser färbt sich dabei rosenroth. Wird die rothe Flüssigkeit vom gelben Salze abfiltrirt und zur Trockne eingedampft, so giebt sie wieder eine dunkelgrüne Masse, die bei neuem Wasserzusatz oder bei Berührung mit heissem Wasserdampfe abermals gelb wird. Da die Salze sich nicht auswaschen lassen, so konnte die Analyse nur annähernd richtige Resultate geben. Zum Behufe der Analyse wurden sie bloß zwischen Papier ausgepresst und schnell, zuletzt bei 140° , ausgetrocknet.

Salpetrige Kobaltoxydul-Kali-Kalk.

1,037 Grm. gaben

0,169 Grm. Kobaltoxydul *) = 16,30 p.C.

0,126 Grm. Kalk = 12,21 p.C.

0,446 Grm. schwefelsaures Kali = 0,2412 Grm. Kali = 23,25 p.C.

Hieraus ergibt sich

	CoO } CaO } 3 NO ₃ KO }	
	Ber.	Gef.
CoO	16,54	16,30
CaO	12,35	12,21
KO	20,78	23,25
NO ₃	50,30	—

Salpetrige Kobaltoxydul-Kali-Baryt und salpetrige Kobaltoxydul-Kali-Strontian.

Die Analyse des dunkelgrünen Barytsalzes, das ungewaschen, nur unvollkommen durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, zur Analyse verwendet werden musste, gab sehr unbefriedigende Resultate, die aber doch, zusammengehalten mit den Analysen des Kalksalzes

*) Die hier und im Folgenden angegebenen Wägungen von Kobaltoxydul geschahen nach heftigem Glühen desselben über der Gebläselampe in einer Atmosphäre von Kohlensäure, in welcher die geglühte Masse erkalten gelassen wurde, nach der von Russel (Ann. d. Chem.

und des Strontiansalzes, keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Verbindung zulassen.

Beim Trocknen verlor das Salz kein Wasser.

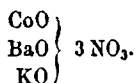
1,6895 Grm. gaben mit Schwefelsäure behandelt

0,4525 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,21895 Grm.
Oxydul = 12,96 p.C.

0,626 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,411 Grm. Baryt =
24,3 p.C.

0,690 Grm. schwefelsaures Kali = 0,37315 Grm. Kali =
22,09 p.C.

Die Formel des Salzes ist



	Ber.	Gef.
CoO	13,6	12,96
BaO	27,8	24,30
KO	17,1	22,09

Näher kam die gefundene Zusammensetzung des Strontiansalzes der berechneten:

2,158 Grm. gaben

0,6229 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,3014 Grm.
Oxydul = 13,96 p.C.

0,7365 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,415 Grm. Stron-
tian = 19,2 p.C.

0,8936 Grm. schwefelsaures Kali = 0,438 Grm. Kali =
22,3 p.C.

1,8605 Grm. einer anderen Bereitung gaben

0,5575 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,26977 Grm.
Oxydul = 14,5 p.C.

0,590 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,333 Grm. Stron-
tian = 17,9 p.C.

u. Pharm. 126, 323) begründeten Methode. Es steht dieselbe der Reduc-
tion des Oxyds durch Wasserstoff hinsichtlich der Genauigkeit gleich,
wie vergleichende Versuche gezeigt haben; sie ist aber in der Aus-
führung nicht bequemer als die Reducation und fordert höhere Tem-
peratur als diese.

1,430 Grm. gaben
 0,553 Grm. schwefelsaures Kali = 0,299 Grm. Kali =
 20,9 p.C.

	CoO	}	3 NO ₂
	SrO		
	KO		
	Ber.	Gef.	
CoO	14,97	13,9—14,5	
SrO	20,67	19,2—17,9	
KO	18,81	22,3—20,9	

Werden die durch Zersetzung der grünen Salze mit Wasser erhaltenen, vom gelben Producte abfiltrirten, rothen Flüssigkeiten eingedampft, so geben sie, wie oben schon angeführt, wieder dunkelgrüne Massen. In der auf diese Art aus dem Strontiansalze erhaltenen Substanz wurde der Kobaltoxydulgehalt bestimmt.

1,1154 Grm. gaben
 0,356 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,17344 Grm.
 Oxydul = 15,54 p.C.
 entsprechend dem Gehalte des ursprünglichen Productes.

Die durch Zersetzung der grünen Kobaltsalze gebildeten gelben Producte habe ich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten können.

Das Product von der Zersetzung des Barytsalzes wurde nach dem Trocknen im Vacuo analysirt.

Eine Bereitung gab bei zwei Versuchen in 100 Theilen:

Kobaltoxydul	16,95—17,07 = 18,76—18,89 Oxyd
Baryt . . .	9,90—9,86
Kali . . .	24,75—25,11

Eine andere Bereitung dagegen gab:

Kobaltoxydul	17,9
Baryt	4,8
Kali	27,3

Das Product ist demnach ein veränderliches Gemenge, dessen Hauptmasse wahrscheinlich aus einer der später zu beschreibenden Verbindungen besteht, in welchen man Kobaltoxyd annehmen kann. In siedendem Wasser lösen sich die gelben Producte mit röthlicher Farbe auf, beim Eindampfen der Lösung setzen sich daraus wieder gelbe und gelbbraune

ungleichförmig aussehende Krusten ab, die offenbar Gemenge sind.

In 100 Theilen eines solchen Productes fanden sich

Kobaltoxydul	26,89
Baryt	1,32
Kali	24,09

Salpetrigsaures Diamin-Nickeloxydul.

Es ist mir nicht gelungen, eine dem im Eingange erwähnten salpetrigsauren Nickeloxydul-Kali entsprechende Ammoniakverbindung zu erhalten. Vermischt man neutrale Lösungen von essigsaurem Nickeloxydul und salpetrigsaurem Ammoniak,*) so erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich bald, besonders bei Einwirkung der gelindesten Wärme, unter Abscheidung eines grünen Niederschlages zersetzt. Versetzt man dieselbe aber sofort mit einer grossen Menge von absolutem Alkohol, so bleibt die Flüssigkeit klar und zersetzt sich nicht. Nach längerem Stehen in der Kälte setzt sie kleine kirschrothe, glänzende Krystalle ab. Dieselben Krystalle erhält man auch aus einer ammoniakalischen Lösung, bei reichlichem Zusatz von absolutem Alkohol, es schien sogar, als ob ein Ammoniaküberschuss, welcher das Nickeloxydul gelöst erhält, der Bildung der Krystalle günstig sei. Die Mutterlauge, aus welcher die Krystalle sich abgeschieden haben, entwickelt beim Abdampfen im Vacuo über Schwefelsäure Aldehydgeruch, ohne neue Krystalle zu liefern. Die Lösung trübt sich dann beim Erhitzen nicht mehr.

Die rothen Krystalle scheinen monoklinoëdrisch zu sein, sie lösen sich in kaltem Wasser mit grüner Farbe, sehr bald aber trübt sich die Lösung durch einen hellgrünen Absatz, dasselbe geschieht augenblicklich beim Erwärmen. Selbst an feuchter Luft zersetzt sich die Verbindung, besonders zerrieben, wobei die Krystalle ein rosenrothes Pulver geben, unter

*) Um eine concentrirte Lösung dieses Salzes zu erhalten, wurde das innere Rohr eines grösseren Liebig'schen Kühlers mit Stücken von kohlensaurem Ammoniak, die mit Wasser befeuchtet waren, gefüllt und die aus Stärke und Salpetersäure entwickelten gelben Dämpfe oben hineingeleitet, worauf eine concentrirte Lösung des Salzes unten abtropfte.

allmählicher Grünfärbung und Entwicklung von Ammoniak. In Alkohol sind sie vollkommen unlöslich. Um das Salz umzukrystallisiren, was aber nicht immer gut gelingt, löst man es in Ammoniakflüssigkeit auf und setzt Alkohol hinzu, dessen Menge man allmählich vermehrt. Bisweilen erfolgt dabei ein bläulicher krystallinischer Niederschlag, der sich aber bei längerem Stehen in die rothen Krystalle verwandelt. Auf 100° erhitzt, beginnt die Verbindung sich zu zersetzen, sie bläht sich unter Grünfärbung auf und entwickelt Ammoniak. Stärker erhitzt entzündet sich die Masse und verglimmt ruhig, unter Zurücklassung von Nickeloxydul.

Die Analyse der im Vacuo getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

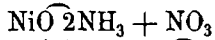
- 1) 1,788 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,614 Grm. Nickeloxydul = 34,34 p.C.
0,69725 Grm. gaben 0,23875 Grm. Nickeloxydul = 34,24 p.C.
- 2) 1,235 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,607 Grm. Wasser = 0,0674 Grm. H = 5,45 p.C. = 30,85 p.C. Ammoniak.
0,4615 Grm. gaben 0,2265 Grm. Wasser = 5,45 p.C. = 30,89 p.C. Ammoniak.
- 3) 1,345 Grm. mit Kalilauge gekocht und das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, gaben 1,297 Grm. Chlorammonium = 0,4125 Grm. = 30,67 p.C. NH_3 .
1,031 Grm. gaben 1,003 Grm. Chlorammonium = 0,319 Grm. = 30,94 p.C. NH_3 .
1,753 Grm. gaben 1,698 Grm. Chlorammonium = 0,5399 Grm. = 30,8 p.C. NH_3 .

Da die Bestimmung des Wasserstoffes durch Verbrennung, sowie die Behandlung mit Kali gleiche Mengen von Ammoniak gaben, die Verbindung also kein Ammoniumoxyd, sondern nur NH_3 enthält, war die Bestimmung der salpetrigen Säure nicht erforderlich.

Aus obigen Resultaten ergeben sich

	Ber.	Gef.
1 Aeq. Nickeloxydul	34,24	34,29
2 „ Ammoniak	31,04	30,83
1 „ salpetrige Säure	34,70	—

Diese Zusammensetzung lässt sich ausdrücken durch die Formel



indem man eine gepaarte Base $\text{Ni}\overline{\text{O}}\text{2NH}_3$ annimmt. Nennt man diese, entsprechend den für die gepaarten Kobaltbasen üblichen Bezeichnungen, *Diamin-Nickeloxydul*, so wird das Salz als salpetrigsaures Diamin-Nickeloxydul zu bezeichnen sein.

Fischer's gelbes Salz, das sogenannte salpetrigsaure Kobaltoxydkali.

Diese Verbindung ist mehrfach, insbesondere mit grosser Sorgfalt von A. Stromeyer (Ann. d. Chem. und Pharm. 96, 218) untersucht worden, ohne dass es gelungen wäre ihre Natur aufzuklären. Meine vielfachen Versuche über das Verhalten von Kobaltlösungen gegen salpetrigsaures Kali liefern einige Beiträge zur nähern Kenntniss derselben und berichtigen in einigen Punkten die darüber herrschenden Ansichten. Namentlich habe ich gefunden, dass zwei verschiedene, wenn auch im Aeusseren ähnliche Verbindungen existiren, welche unter dem Namen des Fischer'schen Salzes zusammengefasst worden sind. Was aber die Zusammensetzung derselben anbelangt, so geben meine Versuche nur wenige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der räthselhaften Verbindungen.

Beim Vermischen von Kobaltsalzen mit überschüssigem salpetrigsauren Kali erhält man verschiedene Producte, je nachdem die Kobaltlösung *sauer* oder *neutral* ist.

a) Fischer's Salz aus neutraler Lösung.

Vermischt man neutrale Lösungen von Kobaltchlorür und salpetrigsaurem Kali, letzteres im Ueberschusse, so trübt sich die Flüssigkeit und setzt nach und nach ein gelbes krystallinisches Pulver ab. Aus grossen Mengen von Flüssigkeit erhält man dasselbe oft in gut ausgebildeten mikroskopischen Würfeln, von welchen sich vier bis sechs zu sternförmigen Figuren gruppiren. An der Oberfläche bilden sich gelbbraune krystallinische Krusten, oft mit einzelnen grossen aber undeutlich entwickelten Krystallen besetzt. *Eine Sauerstoffabsorption findet aber bei dieser Bildung der gelben Verbindung entschieden*

nicht statt, wie ich mich durch wiederholte und mehrfach abgeänderte Versuche im abgeschlossenen, luftgefüllten Raume überzeugt habe. Eben so wie an der Luft erfolgt die Bildung des gelben Salzes auch in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure. Die Flüssigkeit, aus welcher es sich absetzt, bleibt immer dunkel gefärbt, sie scheidet aber noch nach Wochen gelbes Pulver aus. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, dagegen löslich in siedendem mit rother Farbe. In der Lösung ist dann Oxydul enthalten. Beim Abdampfen giebt sie viel gelbes Pulver. In essigsaurem Kali löst sich das Salz, obwohl nicht reichlich, mit violetter Farbe. Auf die Löslichkeit hat der Grad der Vertheilung den grössten Einfluss, das Salz von einzelnen Bereitungen löst sich weit leichter, als das von anderen. Eine Kobaltchlorürlösung, welche mit viel essigsaurem Kali versetzt ist, giebt beim Vermischen mit salpetrigsaurem Kali eine violette Flüssigkeit, die sich erst nach langem Stehen trübt und gelbes Salz absetzt.

Bei der Analyse wurde das Kobalt durch Glühen der Verbindung, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Abfiltriren nach längerer Digestion erhalten. Ohne die längere Zeit fortgesetzte Digestion mit der Salzlösung, wobei das Oxyd dichter wird, geht dasselbe leicht durch das Filter. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde es im Kohlensäurestrom geglüht und als Oxydul, oder nach Reduction mit Wasserstoff als Metall gewogen. Das Kali wurde nach Zusatz von Salpetersäure zur abfiltrirten Lösung als salpetersaures bestimmt.

Die Stickstoffbestimmungen wurden meist nach Maxwell Simpson's Methode d. Journ. 61, 243, ausgeführt, indem das gewöhnliche Verfahren durch Glühen mit Kupfer ungenügende Resultate gab. Ich kann dabei nur wiederholen, was Genth und Gibbs bei ihrer Untersuchung der ammoniakalischen Kobaltbasen (d. Journ. 72, 169) äussern: „Die Ermittlung des Stickstoffes war die schwierigste“ und ich muss hinzufügen, dass sich auch mit Simpson's Methode, wo es sich um die Bestimmung der salpetrigen Säure handelte, nicht immer die gewünschte Genauigkeit erreichen liess. Die Fehler in der Stickstoffbestimmung erscheinen um so auffallender, als sie

sich bei der Berechnung auf salpetrige Säure fast verdreifachen. Glücklicherweise sind aber diese Fehler auf die Ermittlung der Formeln der untersuchten Verbindungen ohne Einfluss und es lässt sich die salpetrige Säure stets aus dem Verluste bestimmen.

Das Wasser wurde durch Glühen der Verbindung mit feinertheiltem metallischen Kupfer in einem getrockneten Kohlensäurestrom und Auffangen in einer Chlorcalciumröhre bestimmt.

1. Bereitung.

- 1,2075 Grm. gaben 0,279 Grm. CoO = 23,1 p.C.
 0,714 Grm. KO,NO₃ = 0,33265 Grm. KO = 27,5 p.C.
 1,56575 Grm. gaben 0,365 Grm. CoO = 23,3 p.C.
 0,9265 Grm. KO,NO₃ = 0,432 Grm. KO = 27,6 p.C.
 8,485 Grm. gaben 0,1995 Grm. CoO = 23,5 p.C.
 0,506 Grm. KO,NO₃ = 0,23574 Grm. KO = 27,78 p.C.
 0,4835 Grm. gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,4795 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali = 0,246 Grm. CoO + KO = 50,9 p.C.
 0,6895 Grm. gaben 0,013 Grm. HO = 1,88 p.C.
 1,153 Grm. gaben 0,022 Grm. HO = 1,90 p.C.
 0,5785 Grm. gaben 0,010 Grm. HO = 1,74 p.C.
 1,401 Grm. gaben 0,027 Grm. HO = 1,90 p.C.
 1,285 Grm. gaben 169 Cbc. N bei 10,5° und 752,79 Mm. Bar. corrigirt = 159,17 Cbc. N = 0,19968 Grm. N = 15,54 p.C. = 42,2 p.C. NO₃.
 0,7475 Grm. gaben 101,5 Cbc. N bei 11,5° und 742,67 Mm. Bar. corrigirt = 93,9 Cbc. N = 0,1178 Grm. N = 15,7 p.C. = 42,6 p.C. NO₃.

2. Bereitung.

- 1,766 Grm. gaben 0,31325 Grm. Co = 0,3982 Grm. CoO = 22,54 p.C.
 1,054 Grm. KO,NO₃ = 0,49105 Grm. KO = 27,8 p.C.
 0,5935 Grm. im Vacuo getrocknete Substanz gaben 0,013 Grm. HO = 2,1 p.C.
 0,8845 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,018 Grm. HO = 2,1 p.C.

1,606 Grm. im Vacuo getrocknete Substanz gaben 228,5 Cbc. N bei 7,25° und 731,79 Mm. Bar.; corrigirt = 212,11 Cbc. N = 0,2661 Grm. N = 16,56 p.C. = 44,9 p.C. NO₃.

1,11425 Grm. gaben 156 Cbc. N bei 7,25° und 739,34 Mm. Bar.; corrigirt = 146,32 Cbc. N = 0,18356 Grm. N = 16,47 p.C. = 44,7 p.C. NO₃.

3. Bereitung.

1,390 Grm. gaben 0,33475 Grm. CoO = 24,14 p.C.

0,783 Grm. KO,NO₃ = 0,36478 Grm. KO = 26,2 4p.C.

2,724 Grm. in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid behandelt etc. gaben 3,809 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,734 Grm. KO = 26,94 p.C.

1,0675 Grm. mit Schwefelsäure behandelt gaben 1,0535 Grm. schwefelsaure Salze. Diese mit Chorbaryum gaben 1,530 Grm. BaOSO₃ = 0,5252 Grm. SO₃, bleibt 0,5283 Grm. KO + CoO = 49,5 p.C.

4. Bereitung.

1,650 Grm. gaben 0,370 Grm. CoO = 22,4 p.C.

1,001 Grm. KO,NO₃ = 0,46636 Grm. KO = 28,3 p.C.

0,937 Grm. gaben 0,210 Grm. CoO = 22,4 p.C.

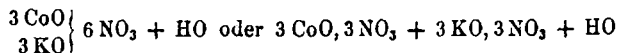
0,582 Grm. KO,NO₃ = 0,27115 Grm. KO = 28,9 p.C.

0,887 Grm. gaben 0,194 Grm. CoO = 21,9 p.C.

0,540 Grm. KO,NO₃ = 0,25158 Grm. KO = 28,4 p.C.

Wie man sieht, stimmen die Resultate der Analysen des Salzes von verschiedenen Bereitungen nicht sehr genau überein, während die von derselben Bereitung sehr gut übereinstimmen. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, dass es unmöglich ist, das Salz durch Unkrystallisiren zu reinigen.

Am nächsten entspricht der gefundenen Zusammensetzung die Formel:



		Ber.	Gef.
3 CoO	112,5	22,9	22,9
3 KO	141,3	28,9	27,7
6 NO ₃	228,0	46,4	43,6
HO	9,0	1,8	1,9

Kobaltoxyd Co_2O_3 in der Verbindung anzunehmen, scheint mir nach der Bildungsweise derselben, wobei entschieden kein Sauerstoff absorbiert wird, unzulässig, man müsste denn neben Kobaltoxyd ein niedrigeres Oxyd des Stickstoffs als die salpetrige Säure in der Verbindung annehmen wollen, das man sich mit Co_2O_3 gepaart denken könnte, etwa in folgender Weise: $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_2, \text{NO}_3 + 2\text{KO}, 2\text{NO}_3$.

b) Fischer's Salz aus saurer Lösung.

Die Erscheinungen beim Zusammenbringen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kobaltchlorür mit salpetrigsaurem Kali sind denen ähnlich, welche bei einer neutralen Kobaltlösung unter gleichen Umständen eintreten, nur erfolgt der Absatz des sich bildenden gelben Productes viel schneller und dasselbe nimmt deshalb in der Regel eine hellere gelbe Farbe an. Ist der Zusatz von Essigsäure nicht sehr bedeutend gewesen, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass das anfangs stark sauer reagirende Gemisch nach einiger Zeit in dem Maasse als der Absatz des gelben Salzes erfolgt, neutral wird, ja sogar endlich eine schwach alkalische Reaction zeigt; dabei bleibt die Flüssigkeit braungelb gefärbt und setzt allmählich immer mehr des gelben Niederschlages ab, der natürlich nunmehr von gleicher Beschaffenheit als der aus neutraler Lösung sich bildende ist. Es scheint, dass das, was man bisher als Fischer'sches Salz bezeichnet hat, in vielen Fällen ein Gemenge der zwei Verbindungen gewesen ist, von denen die eine sich aus neutraler, die andere aus saurer Lösung bildet. Setzt man aber dem Gemische der Kobaltlösung mit dem salpetrigsauren Kali gleich Anfangs einen so grossen Ueberschuss von Essigsäure zu, dass sich salpetrige Säure entwickelt, oder filtrirt man die neutrale Lösung, aus welcher sich schon etwas von der unter a) beschriebenen Verbindung abgesetzt hat, sofort in Essigsäure, so erhält man sogleich ein Product, welches von dem aus neutraler Lösung sich bildenden wesentlich verschieden ist. Die Flüssigkeit wird bei genügendem Ueberschusse von salpetrigsaurem Kali völlig farblos und zeigt sich kobaltfrei. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht das Salz aus farnkrautähnlichen, zu vier und sechs-

strahligen Sternen gruppirten Blättchen, die sich bisweilen deutlich neben den Würfelchen des Salzes aus neutraler Lösung erkennen lassen. In essigsauerm Kali löst sich die Verbindung nicht auf. Gegen Wasser verhält sie sich wie die vorhergehende Verbindung, die siedend bereitete Lösung giebt beim Eindampfen dem Anscheine nach das ursprüngliche Product wieder. Beim Erhitzen bis zur Zersetzung verhält es sich etwas anders als das Salz aus neutraler Lösung, indem es dabei weniger oder gar nicht in die scheinbar kochende Bewegung kommt, welche letzteres bei der Zersetzung in der Hitze zeigt. Es entwickelt dabei salpetrige Säure.

1. Bereitung.

1,882 Grm. gaben 0,312 Grm. CoO = 16,6 p.C. = 18,3 p.C.

Co_2O_3 .

1,234 Grm. KO,NO_3 = 0,5749 Grm. KO = 30,5 p.C.

1,214 Grm. gaben 0,204 Grm. CoO = 16,8 p.C. = 18,6 p.C.

Co_2O_3 .

0,799 Grm. KO,NO_3 = 0,3722 Grm. KO = 30,7 p.C.

0,8105 Grm. mit Kupfer gegluht gaben 127 Cbc. Stickstoff

bei 14° und 737,66 Bar.; corrigirt = 115,3 Cbc. =

0,1446 Grm. = 17,84 p.C. Stickstoff = 48,4 p.C. NO_3 .

2. Bereitung. Sehr schön krystallinisch.

1,3025 Grm. gaben 0,2090 Grm. CoO = 16,04 p.C. = 17,7

p.C. Co_2O_3 .

0,8375 Grm. KO,NO_3 = 0,39018 Grm. KO = 29,9 p.C.

3. Bereitung. Durch Einfiltriren des neutralen Gemisches von Kobaltchlortür mit salpetrige saurem Kali in Essigsäure erhalten.

0,8935 Grm. gaben 0,148 Grm. CoO = 16,6 p.C. = 18,3 p.C.

Co_2O_3 .

0,558 Grm. KO,NO_3 = 0,260 Grm. KO = 29,1 p.C.

1,0495 Grm. nach Simpson (ohne saures schwefelsaures

Kali) gaben 152 Cbc. N bei $7,75^\circ$ und 747,58 Mm. Bar.;

corrigirt = 143,86 Cbc. = 0,18048 Grm. N = 17,2 p.C.

= 46,69 p.C. NO_3 .

0,877 Grm. (mit saurem schwefelsauren Kali) gaben 126 Cbc.

N bei 7° und 752,86 Mm. Bar.; corrigirt = 120,48 Cbc.

= 0,15117 Grm. N = 17,23 p.C. = 46,76 p.C. NO_3 .

4. **Bereitung.** Aus verdünnter mit viel Essigsäure und überschüssigem salpetrigsauren Kali versetzter Lösung gefällt. Der unter starkem Aufbrausen von salpetriger Säure entstandene schön gelbe Niederschlag wurde erst mit essigsaurem Kali, dann mit Alkohol gewaschen. Schön kristallinisch.

3,064 Grm. gaben 0,490 Grm. CoO = 16,0 p.C. = 17,7 p.C.

Co₂O₃.

1,862 Grm. KO,NO₃ = 0,8675 Grm. KO = 28,3 p.C.

0,8763 Grm. gaben 0,050 Grm. HO = 5,7 p.C.

1,187 Grm. gaben 0,069 Grm. HO = 5,8 p.C.

1,111 Grm. (mit saurem schwefelsauren Kali) gaben 160 Cbc.

N bei 10° und 755,7 Mm. Bar.; corrigirt = 151,57 Cbc.

= 0,19015 Grm. N = 17,11 p.C. = 46,44 p.C. NO₃.

5. **Bereitung.** Im Vacuo getrocknet, da dieses sehr fein zertheilte Präparat sich bei 100° zu zersetzen begann.

1,697 Grm. gaben 0,292 Grm. CoO = 17,2 p.C. = 19,0 p.C.

Co₂O₃.

1,0305 Grm. KO,NO₃ = 0,48011 Grm. KO = 28,3 p.C.

0,415 Grm. gaben 0,0243 Grm. HO = 5,8 p.C.

6. **Bereitung.** Durch Einfiltriren neutraler Flüssigkeit in viel Essigsäure erhalten. Im Vacuo getrocknet.

2,453 Grm. gaben 0,327 Grm. Co = 16,93 p.C. CoO =

18,7 p.C. Co₂O₃.

1,485 Grm. KO,NO₃ = 0,6918 Grm. KO = 28,2 p.C.

0,9145 Grm. gaben 0,052 Grm. HO = 5,7 p.C.

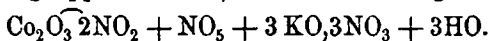
Die gefundenen Zahlen weichen nicht unbedeutend von denen ab, welche Stromeyer erhielt. Es lassen sich daraus mehrere Formeln ableiten. Während das Verhältniss der Aequivalente von Co, K u. N in dem aus neutraler Lösung erhaltenen Salze ist Co₃K₃N₆, so stellt es sich bei dem aus saurer Lösung wie Co₂K₃N₆. Man kann also, indem man Kobaltoxydul in der Verbindung annimmt, folgende Formel für dasselbe aufstellen

	Ber	Gef. Mittel
2 CoO	15,9	16,53
3 KO	29,9	29,3
6 NO ₃	48,3	47,0
3 HO	5,7	5,7

Will man aber, wie das gewöhnlich geschieht, in dem Salze das Oxyd Co_2O_3 annehmen, so würde sich folgende Formel aufstellen lassen, welche nur durch ein Plus von 1 Aeq. NO_3 sich von der Stromeyer'schen unterscheidet.

		Ber.	Gef.
Co_2O_3	= 83,0	17,3	18,3
3 KO	= 141,3	29,6	29,3
6 NO_3	= 228,0	47,5	47,01
3 HO	= 27,0	5,6	5,7

Man kan sich diese Elemente natürlich auf sehr verschiedene Weise gruppirt denken, u. a. auch in folgender Weise:



Eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch findet bei keiner von beiden Formeln statt; was nicht befremden kann, da es nicht möglich ist, die Verbindung durch Umkrystallisiren zu reinigen.*) Wenn man die Verbindung als salpetrigsaures Salz betrachten will, so hat die zweite Formel, in welcher der Sauerstoff der Säure zu dem des Oxydes sich wie 3 : 1 verhält, die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, während anderseits es doch kaum glaublich ist, dass in den beiden einander so ähnlichen Salzen, von denen das eine aus neutraler, das andere aus saurer Lösung sich bildet, verschiedene Oxydationsstufen des Kobalts enthalten sein sollten, wenn auch zugegeben werden muss, dass die Umstände, unter welchen das Salz in saurer Flüssigkeit sich bildet, die Annahme von Oxyd wohl rechtfertigen.

Indessen ist jedenfalls in den beiden Salzen und insbesondere in dem zuletzt beschriebenen das Kobalt weder als Oxydul noch als Oxyd vorhanden, wie sich aus dem Folgenden zu ergeben scheint.

Man erhält eine *dem Fischer'schen Salze entsprechende Ammoniumoxydverbindung*, wenn man salpetrigsaures Ammoniak im Ueberschusse zu einer durch Essigsäure angesäuerten Lö-

*) Wahrscheinlich bestehen auch die aus der Zersetzung der oben beschriebenen salpetrigsauren Kobaltoxydul-Kalk-Baryt- und Strontiansalze hervorgehenden gelben Producte im Wesentlichen aus der hier in Rede stehenden Verbindung.

sung von Kobaltchlorür bringt. Es findet dabei ein starkes Aufbrausen statt. Das entwickelte farblose Gas wird nicht gelb an der Luft und löscht einen glimmenden Span aus, scheint also Stikstoff zu sein. Bei Zusatz von sehr viel starker Essigsäure entstehen Dämpfe von salpetriger Säure. Die Ammoniumoxydverbindung besteht aus mikroskopischen Würfelchen, die sich mit einer Lösung von essigsaurem Kali und nachher mit Alkohol auswaschen lassen.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1. Bereitung.

0,814 Grm. gaben 0,1525 Grm. CoO = 18,7 p.C. = 20,7 p.C. Co₂O₃.

2. Bereitung*).

1,272 Grm. gaben 0,234 Grm. CoO = 18,4 p.C. = 20,4 p.C. Co₂O₃.

0,662 Grm. gaben 0,124 Grm. CoO = 18,7 p.C. = 20,7 p.C. Co₂O₃.

3. Bereitung. Aus sehr saurer Lösung, im Vacuo getrocknet.

0,6885 Grm. gaben 0,102 Grm. Co = 0,1296 Grm. CoO = 18,8 p.C. = 20,8 p.C. Co₂O₃.

0,343 Grm. gaben 0,0505 Grm. Co = 0,06419 Grm. CoO = 18,7 p.C. = 20,7 p.C. Co₂O₃.

0,8535 Grm. gaben 0,3215 Grm. NH₄Cl = 0,15635 Grm. NH₄O = 18,3 p.C.

0,552 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,1735 Grm. HO.

Hiervon ab: 0,1400 Grm. HO aus 0,101126 Grm. NH₄O (nach 18,3 p.C.) bleibt 0,03348 Grm. HO = 6,06 p.C.

Hieraus ergeben sich entsprechend der Kaliverbindung die Formeln

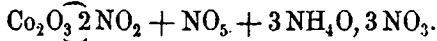
	Ber.	Gef.
2 CoO	18,4	18,7
3 NH ₄ O	19,1	18,3
6 NO ₃		
3 HO	6,6	6,06

*) Aus sehr schwach angesäuertter Lösung.

oder

	Ber.	Gef.
Co_2O_3	19,95	20,7
$3 \text{NH}_4\text{O}$	18,75	18,3
6NO_3	54,8	54,9 (aus dem Verluste)
3HO	6,49	6,06

was man unter andern auch schreiben könnte :



In kaltem Wasser ist diese Ammoniakverbindung, wenn auch nicht reichlich, mit gelber Farbe löslich. Diese Lösung giebt weder mit vorsichtig zugesetztem kohlen-sauren Ammoniak noch mit Kali einen Niederschlag, woraus sich wohl sicher schliessen lässt, dass die Verbindung kein Salz des Kobaltoxyduls oder des Kobaltoxyds im gewöhnlichen Sinne ist. Erst nach langem Stehen wird die mit Kali versetzte Lösung dunkler und setzt später einen grünlichen, bräunlich werdenden Niederschlag ab. Salpetrigsaures Silberoxyd zur Lösung gebracht giebt nach einiger Zeit, während die gelbe Flüssigkeit sich entfärbt, Flitterchen und später deutliche Krystalle des so charakteristischen salpetrigsauren Silberoxydes. Wird die gelbe Lösung zum Kochen erhitzt, so nimmt sie, ohne salpetrige Säure oder ein Gas zu entwickeln, eine hellröthliche Farbe an und ist in ein Kobaltoxydulsalz verwandelt, sie giebt dann mit wenig kohlen-saurem Ammoniak einen rosenrothen, mit Kali einen grünen Niederschlag. Auch auf das feste Salz wirkt Kalilauge nur sehr langsam ein und färbt dasselbe an der Oberfläche bräunlich. Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren treiben aus der Lösung der gelben Verbindung keine salpetrige Säure aus, wohl aber thut diess concentrirte Schwefelsäure.

Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Kali.

Wird eine Lösung von Kobaltchlorür mit viel Salmiak und dann mit einem Ueberschusse von salpetrigsaurem Kali versetzt, so scheidet sich zuerst, besonders in gelinder Wärme, in reichlicher Menge eine gelbe Verbindung, oft in glimmerartig glänzenden Schüppchen von mehr oder weniger rein gelber oder grünlichgelber Farbe ab, während die Flüssigkeit stark

sauer wird und salpetrige Säure entwickelt. Die gelbe Verbindung ist in siedendem Wasser mit röthlicher Farbe löslich, in kaltem aber unlöslich. Später setzt die Flüssigkeit braungelbe Krystalle ab, die sich in Wasser lösen, so dass die gelbe Verbindung durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. Diese Schuppen haben keine constante Zusammensetzung, sie enthalten kleine aber wechselnde Mengen von Ammoniak, ausserdem die Bestandtheile des Fischer'schen Salzes. Da die Analysen von verschiedenen Bereitungen nicht übereinstimmten, will ich nur bemerken, dass sie in 100 Theilen 17,3—18,1 p.C. Kobaltoxydul, 23,80—24 p.C. Kali, 1,8—3,01 p.C. Ammoniak, 5,5—7,3 p.C. Wasser und 44,4—44,8 p.C. salpetrige Säure lieferten, was bei Berücksichtigung der Bedingungen ihrer Entstehung wohl zu der Annahme berechtigt, dass sie wesentlich aus dem Fischer'schen Salze, gemengt mit einer Ammoniakverbindung, bestehen.

Eine Reinigung durch Umkrystallisiren gelingt nicht.

Die braunen Krystalle, welche sich später aus der Flüssigkeit absetzen, lassen sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Sie bilden glasglänzende, braungelbe Prismen, die sich in Wasser mit dunkelgelber Farbe lösen. Die Lösung giebt weder mit Kali noch mit kohlen saurem Ammoniak Niederschläge. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten dieser Krystalle beim Erhitzen, indem sie dabei in der Regel, z. B. in einer offenen Platinschale, Ammoniak, beim Erhitzen in einer engen Glasröhre aber salpetrige Säure entwickeln.

1,3052 Grm. durch Glühen zersetzt, hinterliessen Kobaltoxydoxydul mit salpetrigsaurem Kali gemengt, das durch Wasser ausgezogen wurde, das abfiltrirte Oxyd ging verloren, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert gab 0,4015 Grm. $\text{KO,NO}_3 = 1,8705$ Grm. $\text{KO} = 14,3$ p.C.

0,617 Grm. $\text{CoO,SO}_3 = 0,29856$ Grm. $\text{CoO} = 24,8$ p.C. = 27,4 p.C. Co_2O_3 .

1,2025 Grm. gaben 0,327 Grm. $\text{KO,SO}_3 = 0,17684$ Grm. $\text{KO} = 14,7$ p.C.

1,469 Grm. gaben 2,117 Grm. Ammoniumplatinchlorid = 0,1611 Grm. $\text{NH}_3 = 10,96$ p.C.

1,5925 Grm. gaben 0,802 Grm. $\text{CoO}, \text{SO}_3 = 0,388087$ Grm.

$\text{CoO} = 24,4$ p.C. $= 27,0$ p.C. Co_2O_3 .

0,4395 Grm. $\text{KO}, \text{SO}_3 = 0,23768$ Grm. $\text{KO} = 14,9$ p.C.

1,386 Grm. gaben 0,473 Grm. $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,1504$ Grm. NH_3
 $= 10,8$ p.C.

1,4422 Grm. im Vacuo getrocknet (wobei 3,705 Grm. in 5 Tagen nur 0,0025 Grm. verloren) gaben beim Glühen (unter Ammoniakentwicklung)

0,344 Grm. $\text{CoO} = 23,8$ p.C. $= 26,3$ p.C. Co_2O_3 .

0,4345 Grm. $\text{KO}, \text{NO}_3 = 0,2024$ $\text{KO} = 14,0$ p.C.

1,841 Grm. gaben 0,442 Grm. $\text{CoO} = 24,0$ p.C. $= 26,5$ p.C. Co_2O_3 .

0,554 Grm. $\text{KO}, \text{NO}_3 = 0,2581$ Grm. $\text{KO} = 14,0$ p.C.

2,177 Grm. gaben mit Kali ausgetrieben etc. 0,758 Grm. $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,241$ Grm. $\text{NH}_3 = 11,1$ p.C.

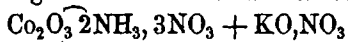
0,666 Grm. mit Kupferoxyd und Kupfer geglüht gaben 0,128 Grm. HO , davon ab 0,117 Grm. für Ammoniak, bleiben nur 0,011 Grm. HO , also eine unwesentliche Menge.

161 Cbc. N bei 22° und 757,96 Mm. Bar.; corrigirt $= 144,6$ Cbc. $= 0,18141$ Grm. Davon ab der Stickstoff aus 0,073 Grm. Ammoniak $= 0,0607$, bleiben 0,1207 Grm. N , entsprechend 0,3276 Grm. $\text{NO}_3 = 49,2$ p.C.

0,624 Grm. mit Kupferoxyd und Kupfer geglüht gaben 0,121 Grm. Wasser, davon ab 0,110 Grm. aus dem Ammoniak, bleiben 0,011 Grm. Wasser, also unwesentliche Menge.

0,148 Cbc. N bei 22° und 757 Mm. Bar.; corrigirt $= 132,85$ Cbc. $= 0,1666$ Grm. N , davon ab 0,0558 Grm. für Ammoniak (11,1 p.C.) $= 0,1108$ Grm. N , entsprechend 0,3007 Grm. $\text{NO}_3 = 48,2$ p.C.

Wie ich im Folgenden zeigen werde, lässt sich das Kali in dieser Verbindung durch andere Basen ersetzen, nicht aber das Ammoniak, da es als NH_3 , nicht als Ammoniumoxyd in der Verbindung enthalten ist. Demzufolge lässt sich die Verbindung als ein Doppelsalz aus salpetrige Säure Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrige Säure Kali betrachten nach der Formel:



		Ber.	Gef.
Co ₂ O ₃	= 83,0	26,3	26,80
2 NH ₃	= 34,0	10,8	10,96
KO	= 47,1	14,9	14,40
4 NO ₃	= 152,0	48,1	48,70
	<hr/>		
	316,1		

Salpetrige saures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrige saurem Silberoxyd.

Die Lösung des vorbergehenden Salzes giebt mit salpeter-saurem Silberoxyd eine gelbe oder orange Fällung, die sich in heissem Wasser löst und daraus in Formen krystallisirt, die oft mit Nägeln, Meisseln u. s. w. Aehnlichkeit haben, oft aber auch in schönen Kreuzen, meist aber in Blättchen von orangegelber Farbe. Später erscheinen weisse Nadeln von salpetrige saurem Silberoxyd.

1,347 Grm. bei 100° getrocknet und vorsichtig geglüht, indem die Zersetzung mit einiger Heftigkeit erfolgt, gaben gelbe Dämpfe und eine silberweisse Masse, die aber beim weiteren Erhitzen schwärzlich wurde. Diese wurde mit Wasser ausgezogen; der Auszug mit Salzsäure zur Trockne verdampft, gab einen ganz geringen offenbar unwesentlichen Rückstand von Chlorkalium.

Die mit Wasser ausgezogene Masse, Silber und Kobalt-oxidoxydul, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure gefällt, gab 0,4875 Grm. AgCl = 0,394 Grm. AgO = 29,24 p.C.

2,5795 Grm. in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Salz-säure gefällt, gaben

0,943 Grm. AgCl = 0,793 Grm. AgO = 29,6 p.C.

1,045 Grm. CoO,SO₃ = 0,5595 Grm. Co₂O₃ = 21,7 p.C.

Die Formel



fordert

		Ber.	Gef.
Co ₂ O ₃	= 83,0	21,5	21,7
2 NH ₃	= 34,0		
AgO	= 115,97	30,1	29,4
4 NO ₃	= 152		
	<hr/>		
	384,97		

Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Ammoniumoxyd.

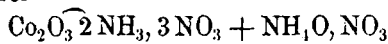
Wird eine neutrale Lösung von Kobaltchlorür mit ebenfalls neutralem salpetrigsauren Ammoniak versetzt, so tritt keine Trübung ein und erst beim freiwilligen Verdunsten der Mischung an der Luft krystallisirt eine Verbindung, welche den beiden vorherbeschriebenen entsprechend ist, aber im zweiten Gliede Ammoniumoxyd enthält. Ist die Lösung etwas sauer, so trübt sie sich zuerst und setzt mehr oder weniger von der ammoniakhaltigen, dem Fischer'schen Salze entsprechenden Verbindung ab, später erscheinen braune Krystalle, welche denen des Kalisalzes im Aeusseren vollkommen ähnlich sind.

Die Lösung giebt mit Kali in der Kälte Ammoniak, aber keine Fällung, beim Erhitzen tritt braune Fällung ein. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie denselben gelben Niederschlag, wie das Kalisalz.

0,8805 Grm. gaben 0,219 Grm. $\text{CoO} = 0,242$ Grm. $\text{Co}_2\text{O}_3 = 27,5$ p.C. Die Zahl musste etwas zu klein ausfallen, da bei der Zersetzung ein geringes Sprühen nicht vermieden werden konnte.

0,900 Grm. gaben 0,477 Grm. $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,152$ Grm. $\text{NH}_3 = 16,9$ p.C.

Die Formel

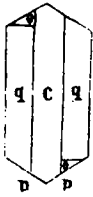


fordert

28,1 p.C. Co_2O_3 und 16,9 p.C. NH_3 , gefunden wurden 27,5 p.C. Co_2O_3 und 16,9 p.C. NH_3 .

Ueber die Krystallformen dieses Salzes und der entsprechenden oben beschriebenen Kaliverbindung theilte mir Herr Prof. Werther Folgendes mit.

„Die Krystalle des Kali- und Ammoniaksalzes gehören dem zweigliedrigen (rhombischen) System an und sind Combinationen eines verticalen Prismas $p p$ mit einem horizontalen $q q$, der geraden Endfläche c und dem Rhombenoctaëder o , welches jedoch nur hälftflächig vorhanden ist. Am Kalisalz sind die Flächen o ungemein klein (Projection auf a) am Ammoniaksalz viel grösser.



Kalisalz

Projection auf c.

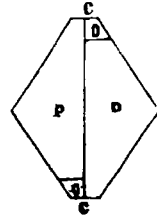
Es waren für die Flächen

$$c = \infty a : \infty b : c$$

$$o = a : b : c$$

$$p = a : b : \infty c$$

$$q = \infty a : b : c$$



Kalisalz

Projection auf a.

am Kalisalz die Winkel

Gemessen

Ber.

$$p : \underline{p} = 118^\circ 48'$$

$$q : q = 82^\circ 54'$$

$$q : c = 131^\circ 22'$$

$$p : o = 155^\circ 54'$$

Axenverhältniss

$$a : b : c = 0,5914 : 1 : 1,132.$$

Die Krystalle des Ammoniaksalzes sind denen des Kalisalzes im Habitus sehr ähnlich, sind aber an Flächen reicher. Es sind Combinationen von $p, o, q, q^2, \frac{q}{2}$.

$$p = a : b : \infty c$$

$$o = a : b : c$$

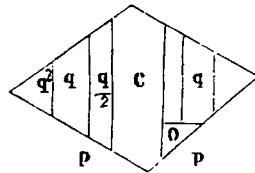
$$q = \infty a : b : c$$

$$q^2 = \infty a : b : 2c$$

$$\frac{q}{2} = \infty a : b : \frac{1}{2}c$$

Axenverhältniss

$$a : b : c = 0,5938 : 1 : 1,137.$$



Horizontale Projection.

Die Flächen sind grösstentheils gut spiegelnd, aber sehr klein und theilweise mangelhaft ausgebildet, daher die Messungen nur approximativ. Auch bei ihnen ist, wie beim Kalisalz das Octaëder nur halbflächig vorhanden. Die besten sind der Rechnung zu Grunde gelegt.“

$$* p : p \text{ an } a = 118^\circ 35' \quad \text{Ber.}$$

$$* q : q \text{ an } c = 82^\circ 40'$$

$$p : o = 155^\circ 38' \quad 155^\circ 48'$$

$$c : o = 114^\circ 15' \quad 114^\circ 12'$$

$$q : c = 131^\circ 24' \quad 131^\circ 20'$$

$$\frac{q}{2} : c = 150^\circ 26' \quad 150^\circ 23'$$

$$q^2 : \frac{q}{2} = 143^\circ 17' \quad 143^\circ 21'$$

$$q^2 : q^2 \text{ an } b = 132^\circ 31' \quad 132^\circ 32'$$

Salpetrigsaures Triamin-Kobaltoxyd.

Versetzt man eine Lösung von Kobaltchlorür mit Ueberschuss einer Mischung von salpetrigsaurem Kali und Aetzammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit an der Luft stehend von der Oberfläche aus dunkel und setzt allmählich hell bräunlichgelbe blätterige Krystalle ab, die durch Waschen mit kaltem Wasser, worin sie schwer löslich sind, von der anhängenden dicklichen Mutterlauge leicht getrennt werden können. In siedendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht und scheiden sich daraus beim Erkalten in Gestalt glänzender tiefgelber flacher Nadeln oder Blättchen wieder aus. Bei längerem Erhitzen aber zersetzt sich die Lösung unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxyd. Kohlensaures Ammoniak und Aetzkali sind ohne sichtbare Wirkung auf die Lösung. Auch auf die feste Substanz wirkt Kali in der Kälte nicht ein. In der Siedhitze zersetzt Kali die Verbindung unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von braunem Oxyd.

1,0905 Grm. gaben beim Glühen in Kohlensäure 0,331 Grm.

CoO = 33,5 p.C. Co₂O₃.

0,727 Grm. gaben 0,221 Grm. CoO = 33,6 p.C. Co₂O₃.

0,6445 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,207 Grm.

HO = 20,2 p.C. NH₃.

0,6535 Grm. gaben 0,2105 Grm. HO = 20,3 p.C. NH₃.

1,0565 Grm. gaben 0,678 Grm. NH₄Cl = 0,2156 Grm. NH₃
= 20,4 p.C.

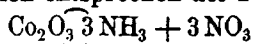
0,661 Grm. gaben 0,4222 Grm. NH₄Cl = 0,13426 Grm. NH₃
= 20,3 p.C.

0,5975 Grm. gaben nach Simpson's Methode 165 Cbc. N
bei 12° und 760,78 Mm. Bar. = 156,04 Cbc. bei 0° und
760 Mm. Bar. = 0,19576 Grm. N = 32,7 p.C. N.

0,5827 Grm. gaben 161 Cbc. N bei 11° und 764,73 Mm. Bar.
= 154,21 Cbc. corrigirt = 0,193465 Grm. N = 33,2
p.C. N.

Mittel = 32,9 p.C. N.

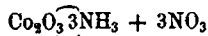
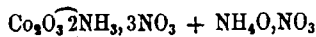
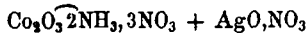
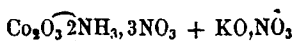
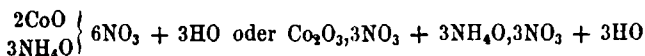
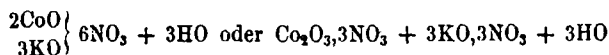
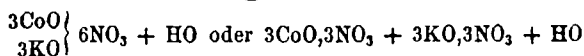
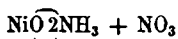
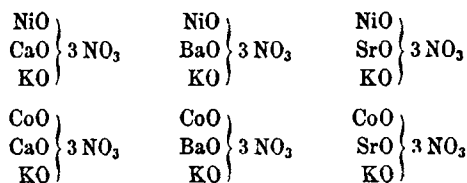
Die Verbindung enthält, wie man sieht, kein Wasser und die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel



	Ber.	Gef.
Co_2O_3	33,73	33,55
3NH_3	20,48 { *)	20,34 { **)
3NO_3	45,78	

Hiernach erscheint die Verbindung als das salpetrige Salz der gepaarten Base $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, von welcher Künz el (Dies. Journ. 72, 209) bereits das schweflige Salz unter dem Namen schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd beschrieben hat.

Ich stelle zum Schlusse die berechneten Formeln der untersuchten Verbindungen übersichtlich zusammen:



Bei vorliegender Arbeit bin ich auf das Beste von Herrn Stud. chem. Grass aus Leipzig unterstützt worden, welcher insbesondere einen grossen Theil der Analysen mit vorzüglicher Sorgfalt ausgeführt hat.

*) Berechneter Stickstoffgehalt 33,8.

***) Gefundener Stickstoffgehalt 32,9.