369. G. Vortmann: Zur Kenntniss der Kobaltammonium-Verbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor einiger Zeit berichtete ich in einer kurzen Mittheilung¹⁾ über zwei neue Kobaltammoniumverbindungen, die ich aus einer mehrere Tage an der Luft gestandenen Lösung von Kobaltoxydulcarbonat in kohlensaurem und kaustischen Ammoniak, beim Behandeln derselben mit Salzsäure einerseits in der Kälte, andererseits beim Kochen erhielt.

Ich will nun in Folgendem die Resultate meiner weiteren Untersuchungen kurz mittheilen und verweise betreffs der ausführlicheren analytischen Angaben auf meine in den Annalen der Chemie und Pharmacie demnächst erscheinende Abhandlung.

Die oxydirte und durch Eindampfen concentrirte ammoniakalische Kobaltcarbonatlösung, die ich hier der Kürze halber mit *B* bezeichnen will, giebt, wie ich bereits angeführt habe, mit Salzsäure in der Kälte einen rothen, in der Wärme jedoch einen violetten Niederschlag, die zu einander sich ähnlich verhalten, wie das Roseokobaltchlorid zum Purpurekobaltchlorid, und die ich, gestützt auf deren Wasser-, Kobalt und Chlorgehalt für diesen isomere Verbindungen hielt. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass dieses nicht der Fall sei, und dass während das Roseo- und Purpurekobaltchlorid 10 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Kobalt enthalten, in den neuen Verbindungen 8 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Kobalt kommen. Es möge mir daher gestattet sein, die beiden neuen Salze als Octaminroseo- und Octaminpurpureochlorid zu bezeichnen, zur Unterscheidung von dem bereits bekannten Decaminroseo- und Decaminpurpureochlorid.

Octaminpurpureochlorid.

Ich beginne mit der Beschreibung dieses Salzes, weil es weit beständiger ist und leichter in reinem Zustande erhalten werden kann, als sein entsprechendes Roseosalz.

Zu seiner Darstellung übersättigt man die Lösung *B* mit halbverdünnter Salzsäure, erwärmt auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit eine rein violette Farbe angenommen hat und lässt dann 12 bis 24 Stunden stehen; das während dieser Zeit niedergefallene Krystallpulver wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und nach dem Verdunsten des Alkohols, bei 110° getrocknet.

Das so erhaltene Salz (*a*) ist noch nicht ganz rein, es enthält noch ziemlich viel Decaminpurpureochlorid. Um es von diesem zu

¹⁾ Diese Berichte X. 154.

befreien, behandelt man es öfters mit kaltem Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, wobei das reine Salz in Form eines schön violetten, aus kleinen Octaëdern bestehenden krystallinischen Pulvers (*b*) sich abscheidet; auf dem Filter bleibt ein hellrothviolett Pulver (*c*) zurück, das nun zum grössten Theile aus Decaminpurpureochlorid besteht.

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Salze ergab folgende Zusammensetzung:

	(a ₁)	(a ₂)	(b ₁)	(b ₂)
Kobalt . . =	23.613	—	23.6348	—
Ammoniak =	28.360	28.387	28.7120	27.188
Wasser . . =	5.412	6.276	—	7.1875
Chlor . . . =	42.290	—	42.1905	—

(a₂ und b₂ sind Salze einer zweiten Bereitung.)

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

welche verlangt:

Kobalt . . =	23.459
Ammoniak =	27.037
Wasser . . =	7.158
Chlor . . . =	42.346
	<u>100.000.</u>

Das bei der Reinigung des Salzes (a₁) zurückbleibende Salz (*c*) enthält 32.5157 pCt. Ammoniak, während Decaminpurpureochlorid 33.95 pCt. verlangt.

Das Octaminpurpureochlorid krystallisirt in kleinen Octaëdern von tief violetter Farbe; es löst sich leicht in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch conc. Salzsäure nur theilweise niedergeschlagen, da die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen noch stark violett gefärbt bleibt. Bei 120° verliert es nichts an Gewicht; in einem einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt giebt es neben Salmiak und Ammoniak auch ziemlich viel Wasser ab. Desgleichen entwickelt es Wasser beim Erhitzen im Vacuum und in einem Strome trockenen Wasserstoffgases. Es enthält somit Sauerstoff.

Zur Prüfung, ob derselbe im Salze etwa in einer anderen Form als an Wasserstoff gebunden enthalten sein könnte, wurde das Oxydationsvermögen des Salzes bestimmt, und zwar einmal durch Kochen des Salzes mit Eisenchlorürlösung, Zusatz von Jodkalium und Titriren mit Natriumhyposulfit, ein anderesmal durch Kochen der Substanz mit Jodkalium und Salzsäure und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit. Es wurden erhalten:

Gehalt an wirksamem Sauerstoff:

2.9428 pCt. und 3.2378 pCt.

Für die blosse Umwandlung des Kobaltoxyds in Kobaltoxydul berechnen sich 3.2 pCt. wirksamen Sauerstoffs.

Der Sauerstoff kann demnach nur als Wasser in der Verbindung enthalten sein; um die Menge desselben zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge der Substanz entweder zwei Stunden lang im Luftbade oder in einer mit einem Chlorcalciumrohr verbundenen Kugelhöhre im Sandbade auf 210° erhitzt, während gleichzeitig ein schwacher Strom trockenen Wasserstoffgases durch den Apparat geleitet wurde.

In beiden Fällen wurde im zurückbleibenden Salze der Gehalt an Ammoniak ermittelt und falls ein geringer Verlust an diesem sich ergeben hatte, dieser vom Gewichtsverluste des Salzes oder von der Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparates abgezogen.

Um die oben angegebene Zusammensetzung des Salzes zu bestätigen, erhitzte ich eine gewogene Menge desselben im Vacuum und fand, dass hierbei 2.04 pCt. Stickstoff frei werden; obige Formel verlangt 1.85 pCt. Stickstoff nach der Gleichung:

Das Octaminpurpureosalz steht in innigem Zusammenhang mit dem von Fr. Rose erhaltenen Praseokobaltchlorid; beiden Salzen kommt dieselbe Formel zu, nur mit dem Unterschied, dass bei ersterem die 2 Mol. H_2O Constitutionswasser, bei letzterem aber Krystallisationswasser sind und daher bei 110° sich leicht austreiben lassen. Um diesen Unterschied auch graphisch hervorzuheben, schreibe ich beim Octaminpurpureochlorid die 2 Mol. Wasser innerhalb des Moleküls.

Beide Salze lassen sich leicht ineinander überführen; wird Praseokobaltchlorid mit halbverdünnter Salzsäure erhitzt, so erhält man eine tief violette Lösung, aus der beim Erkalten allmählig kleine violette Octaëder des Octaminpurpureochlorids sich abscheiden. Umgekehrt giebt letzteres Salz beim vorsichtigen Versetzen seiner Lösung in conc. Schwefelsäure mit Salzsäure, nach längerem Stehen grüne, nadel förmige Krystalle von Praseokobaltchlorid.

Fr. Rose führt in seinen „Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen“ an, dass aus der durch Erwärmen violett gewordenen wässerigen Lösung des Praseokobaltchlorids, auf Zusatz von conc. Salzsäure hauptsächlich Purpureokobaltchlorid fällt und dass beim Erwärmen und Abkühlen der Lösung in conc. Salzsäure behufs Herstellung grösserer Krystalle, sich gleichzeitig Purpureokobaltchlorid bilde. Ebenso giebt er beim Dichrokokobaltchlorid an, dass erwärmte salzsaure Lösungen desselben bald Purpureokobaltchlorid abscheiden, desgleichen die Lösungen in Ammoniak nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, dass diese jedoch beim

Eindampfen grüne, in Salzsäure nur ganz allmählig lösliche Ränder zeigen: — Letzteres Verhalten habe ich auch beim Eindampfen der salzsauren Mutterlaugen des Octaminpurpureochlorids beobachtet. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass alle diese von Fr. Rose, wohl nur wegen ihrer Farbe, für Decaminpurpureochlorid gehaltenen Zersetzungsprodukte nichts anderes waren, als Octaminpurpureochlorid. Doch will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass letzteres Salz und somit auch das Praseokobaltchlorid durch anhaltendes Kochen mit conc. Salzsäure unter Chlorentwicklung grösstentheils in Decaminpurpureochlorid übergehen, welches sich als violettrothes Pulver abscheidet, während die Lösung Kobaltchlorür enthält.

Octaminroseochlorid.

Dieses Salz erhält man durch Fällung der Lösung *B* mit conc. Salzsäure in der Kälte, als hochrothen Niederschlag, der aus einer verdünnteren Auflösung erst nach einiger Zeit, dafür aber in ganz kleinen glänzenden Kryställchen sich abscheidet. Seine Darstellung habe ich bereits in meiner ersten Mittheilung ausführlich beschrieben.

Das so erhaltene Salz enthält je nach Umständen mehr oder weniger Decaminroseochlorid; die Analysen ergaben mir daher stets einen zu hohen Ammoniakgehalt. Bei 110° C. verliert das Salz 2 Mol. Wasser und geht dabei in das eben beschriebene Octaminpurpureochlorid über. Seine Reindarstellung ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, da es sich in Wasser ebenso leicht auflöst, wie das Decaminroseochlorid. Am besten dürfte es sich aus dem Octaminpurpureochlorid erhalten lassen, durch Eintragen desselben in verdünnte, erwärmte Ammoniakflüssigkeit und Fällen der erkalteten Lösung mit Salzsäure, in ähnlicher Weise, wie Fr. Rose das reine Decaminroseochlorid darstellte. Ich habe diesen Versuch noch nicht ausführen können, da ich von dem reinen Octaminpurpureochlorid noch nicht eine dazu genügende Menge erhalten habe.

Die Analyse des Salzes führte zur Formel:

welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.		
Kobalt =	21.89	22.1876	22.1537	22.1762
Ammoniak . . =	25.23	26.6218	26.0557	—
Chlor =	39.52	39.6314	—	—
Krystallwasser =	6.68	6.7582	6.7939	6.6371.

Praseokobaltchlorid.

Dieses bisher nur von Fr. Rose untersuchte Salz bildet sich in reichlicher Menge, wenn man die erwärmte salzsaure Flüssigkeit, aus der das Octaminpurpureochlorid sich abgeschieden hatte, längere Zeit

stehen lässt. Die vom Octaminroseochlorid abdecantirte Flüssigkeit besitzt eine rothe, ein wenig in's Violette ziehende Farbe und giebt selbst nach langem Stehen kein Praseosalz; dies ist jedoch der Fall, wenn sie auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, bis sie eine rein blaviolette Farbe angenommen hat, wobei stets deutlicher Chlorgeruch sich bemerkbar macht. Sehr schön erhält man es durch Auflösung der weiter unten zu beschreibenden Carbonate in conc. Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Salzsäure bis das Aufbrausen aufhört; nach längerem Stehen scheidet sich das Praseosalz in kleinen grünen Nadeln ab, mit nur wenig Octaminpurpureochlorid verunreinigt, das sich jedoch durch Auswaschen mit halb verdünnter Salzsäure leicht entfernen lässt. Das so erhaltene Salz verliert bei 110° C.

I.

6.7829 pCt.

II.

7.067 pCt. Wasser;

die Formel

verlangt 7.16 pCt. H_2O . Im wasserfreien Salze wurden gefunden 25.007 und 25.336 pCt. Kobalt; für dasselbe berechnen sich 25.27 pCt.

Neben diesem Salze erhielt ich auch noch eine geringe Menge Dichrokobaltchlorid, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Fr. Rose unter diesem Namen beschriebenen Salze übereinstimmt.

Schwarzes Salz.

Dieses ebenfalls von Fr. Rose zuerst untersuchte Salz erhielt ich nach meiner Methode nur in geringer Menge. Zur Darstellung einer grösseren Quantität desselben wurden 50 Gr. kryst. Kobaltchlorür in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit 250 Gr. starker Ammoniakflüssigkeit versetzt, aufgeköcht, filtrirt und im offenen Kolben stehen gelassen; nach ungefähr 20 Stunden wurde aufgeköcht und nach dem Erkalten mit conc. Salzsäure gefällt. Der dunkelbraunrothe Niederschlag, aus einem Gemenge von sog. schwarzem Salze und Decaminroseochlorid bestehend, wurde von letzterem Salze durch wiederholtes Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure befreit und das zurückbleibende schwarze Salz mit absolutem Alkohol gewaschen und mehrere Tage über conc. Schwefelsäure getrocknet.

Der Wassergehalt des Salzes betrug nach verschiedenen Bestimmungen 2.22, 1.527, 0.773, 1.168 pCt., und kann daher, wegen seiner geringen und wechselnden Menge, das Wasser nicht als wesentlicher Bestandtheil der Verbindung betrachtet werden.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zusammensetzung:

Kobalt	=	28.006	28.39	27.867
Chlor	=	—	42.253	42.019
Ammoniak . . .	=	—	29.132	29.265
[Stickstoff] . .	=	—	23.991	24.100.

Diesen Zahlen würde folgende Formel entsprechen:

Diese verlangt:

	Theorie.	Rose fand im Mittel.
Kobalt =	28.53	28.49
Chlor =	42.92	41.83
Ammoniak . . =	28.78	—
[Stickstoff] . . =	23.72	23.33.

Das schwarze Salz, für das ich den Namen „Melanochlorid“ in Vorschlag bringen möchte, hat bei 110° getrocknet, eine grünschwarze Farbe; ebenso sieht es aus beim Schütteln mit starkem Alkohol, wogegen es nach dem Trocknen über conc. Schwefelsäure eine dunkelgrauviolette Farbe besitzt. Seine leichte Zersetzbarkeit in wässriger und saurer Lösung dürfte für obige Formel sprechen; es löst sich in conc. Schwefelsäure zu einer braunschwarz gefärbten Flüssigkeit auf, die schon bei gelindem Erhitzen unter Stickstoffentwicklung eine pfirsichblüthrothe Farbe annimmt, und nun alles Kobalt als Oxydsalz enthält; hierbei giebt das Salz 2.11 pCt. Stickstoff ab, Fr. Rose fand beim Erhitzen des Salzes im Vacuum 2.18 und 2.58 pCt. N, obige Formel verlangt 2.25 pCt. Stickstoff.

Octaminsulfat.

Beim Uebersättigen der Lösung *B* mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte erhält man eine rothe Lösung, die mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt, sehr bald hochrothe nadelförmige Kryställchen absetzt. Diese, mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben eine der Formel

entsprechende Zusammensetzung:

	Theorie.	Versuche.	
Kobalt =	18.154	17.98	— 17.8148
Schwefelsäure . =	36.923	—	37.0538 —
Ammoniak . . =	20.923	—	21.9096 20.501
Wasser =	16.615	15.9557	— 16.7378.

Es ist dieses Salz somit das dem Praseokobaltchlorid entsprechende Sulfat. Bei 110° getrocknet, besitzt es eine schön violette Farbe und löst sich nun auch in Wasser mit solcher Farbe auf. Wird die wässrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des wasserhaltigen Salzes gekocht, so wird sie ebenfalls violett und giebt, wenn warm mit Alkohol versetzt, ein Salz das in Form einer violettgefärbter. öligen Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäßes sich ansammelt und beim Erkalten allmählig krystallinisch erstarrt; wird jedoch die erkaltete Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das Salz in kleinen

rothvioletten Nadelchen ab. Die Analyse des mit Alkohol gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zur Formel

diese verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Kobalt =	19.218	19.2509
Schwefelsäure =	39.088	39.5026
Ammoniak . . =	22.149	21.4914
Wasser =	11.726	11.9048.

Das Salz löst sich in Wasser leicht mit violetter Farbe auf.

Saures Octamincarbonat.

Dieses Salz ist in der Lösung *B* enthalten, wenn diese lange Zeit dem Einflusse der Luft ausgesetzt war. Man erhält es durch Versetzen der Lösung *B* mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung; nach mehrtägigem Stehen hat es sich gemengt mit den, sogleich zu beschreibenden, beiden anderen kohlensauen Salzen abgeschieden; von diesen kann es sehr leicht erst mechanisch, schliesslich durch Abspülen mit kaltem Wasser befreit werden. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zur Formel:

welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Kobalt =	22.95	22.3372 —
Kohlensäure . =	34.24	31.6214 31.8368
Ammoniak . . =	26.45	25.4384 —
Wasser =	7.00	6.4102 —

Es krystallisirt in carmoisinrothen bis 1 Cm. langen Prismen; in Wasser löst es sich nicht sehr leicht zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit auf, die mit Salzsäure in der Kälte Octaminroseochlorid, in der Wärme ein Gemenge von Praseokobaltchlorid und Octaminpurpureochlorid giebt.

Neutrales Octamincarbonat.

Die Mutterlauge bei der Bereitung des vorigen Salzes giebt auf weiterem Alkoholzusatz dieses Salz, das sich nach längerem Stehen in violettrothen, rhombischen Blättchen abscheidet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
Kobalt =	24.18	24.798 —
Ammoniak . =	27.87	27.761 28.21
Kohlensäure . =	27.05	25.244 —
Wasser . . . =	11.06	11.383 —

Der Kohlensäuregehalt wurde etwas zu niedrig gefunden, da es mit einer geringen Menge des folgenden Salzes verunreinigt war. Es löst sich leicht mit violetter Farbe in Wasser auf und giebt mit Salzsäure dieselben Produkte, wie das vorher beschriebene saure Salz.

Kohlensaures Octaminsulfat.

War das Kobaltoxydulcarbonat, das zur Darstellung der Lösung B diente, aus Kobaltsulfat bereitet worden, so hält es ziemlich viel Schwefelsäure zurück. Die aus solchem mit basisch schwefelsaurem Kobaltoxydul verunreinigten Kobaltoxydulcarbonat bereitete Auflösung B, wie solche zu fast allen diesen Versuchen diente, giebt auf Zusatz von Alkohol neben dem sauren Octamincarbonat eine ziemlich grosse Menge eines in kupferrothen Blättchen krystallisirten Salzes von der Formel:

Das bei 110° getrocknete Salz ergab folgende Zusammensetzung:

Kobalt	= 25.106	25.2978	—
Ammoniak . .	= 28.936	28.7524	28.7247
Kohlensäure .	= 18.723	18.424	—
Schwefelsäure	= 17.021	—	—

Das Salz enthält 10.239 pCt. Wasser, für obige Formel berechnen sich 10.305 pCt. Gewöhnlich fand ich jedoch den Wassergehalt etwas niedriger; so ergaben mir Salze zweier anderer Bereitungen 9.0411 und 9.0156 pCt. Wasser, was $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O entsprechen würde, wofür sich 8.73 pCt. berechnen.

Ueber ein anderes Sulfat und zwei Carbonate, welche dem Octaminroseo- und Octaminpurpureochlorid zu entsprechen scheinen, hoffe ich ein anderesmal berichten zu können, da ich diese erst einmal erhalten habe, ihre Existenz daher noch der Bestätigung bedarf.

Zum Schlusse füge ich noch eine Analyse des Decaminroseosulfates an, welches ich mit einem Gehalte von 4 Mol. H_2O erhalten habe. Die Formel:

verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Kobalt	= 18.21	17.9394 17.9655
Ammoniak . .	= 26.23	26.0364 25.2167
Wasser	= 11.11	10.6061 10.5211.

Dieses Salz hat auch C. D. Braun¹⁾ erhalten, er fand darin 10.9 pCt. H_2O .

Das Salz krystallisirt in dunkelrothen kleinen Nadeln und löst sich leicht in Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 113.

Das Decaminroseosulfat mit 5 Mol. Wasser habe ich ebenfalls erhalten und zwar, übereinstimmend mit C. D. Braun, als rosenrothes in Wasser leicht lösliches Krystallpulver.

Es sei mir noch gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. Rammelsberg meinen besten Dank zu sagen, für die Bereitwilligkeit, mit der ich in seinem Laboratorium Alles, was ich zu meinen Arbeiten nöthig hatte, erhielt.

Berlin, Juli 1877, anorgan. Laborat. d. Kgl. Gew.-Akad.

370. S. Natanson und G. Vortmann: Ueber Phosphorzinn.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Seit einiger Zeit wird von der Firma J. Ravené & Söhne Phosphorzinn in den Handel gebracht, welches in den Graupener Zinnwerken zu Mariaschein (Böhmen) erzeugt wird.

Dieses Phosphorzinn findet zur Darstellung der Phosphorbronze, anstatt des Phosphorkupfers Anwendung und wird in zwei Qualitäten vorrätbig gehalten, von denen eine

(No. 0) 5 pCt. Phosphor, die andere

(- 1) 2.5 pCt. Phosphor enthalten soll.

In Anbetracht des Umstandes, dass die Verbindungen des Phosphors mit Zinn erst wenig untersucht sind, haben wir es unternommen uns eingehender mit dem Studium derselben zu beschäftigen, wurden aber durch den Eintritt der Ferien verhindert unsere Untersuchung zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen; wir sind daher genöthigt vorläufig nur eine kurze Mittheilung zu machen, hoffend dieselbe bald vervollständigen zu können.

Pelletier und Landgrebe¹⁾ (1829), deren Mittheilungen die ältesten sind, erhielten das Phosphorzinn durch Aufwerfen von Phosphor auf schmelzendes Zinn und durch Schmelzen gleicher Theile Phosphorglas mit Zinn, als eine silberweise, blättrig krystallinische, 15 pCt. Phosphor enthaltende Masse. Berthier²⁾ stellte Phosphorzinn durch Zusammenschmelzen von Zinnfeile oder Zinnoxid mit Kohle, Beinasche, Quarzpulver und Borsäure dar.

Nach H. Rose³⁾ (1832) bildet sich ein Phosphorzinn der Formel Sn P_3 bei der Zersetzung des Phosphorwasserstoffzinnchlorids mit Wasser, und nach Schrötter⁴⁾ eines von der Formel Sn P , durch

¹⁾ Schweig. Journ. Bd. 55, S. 104.

²⁾ Ann. chim. phys. XXXIII, 180.

³⁾ Pogg. Ann. XXIV, 326.

⁴⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. zu Wien. 1849, S. 301.