XXXIII.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure
und schwefligsaurer Salze auf Aminkobalt-
sesquioxide.

Von

Dr. Carl Künzel.

Unter der Leitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Erdmann, beschäftigte ich mich längere Zeit mit den Ammoniakmetallverbindungen und ganz besonders lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf das merkwürdige, bis jetzt noch nicht beschriebene Verhalten der Kobaltammoniakverbindungen, welche ein Sesquioxyd des Kobalts enthalten, gegen schweflige Säure und schwefligsaure Salze.

Im Nachstehenden erlaube ich mir nun die Resultate meiner Untersuchungen der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Bringt man salpetersaure oder schwefelsaure Aminkobaltsesquioxide oder Aminkobaltsesquichloride in Ammoniak gelöst mit schwefliger Säure oder schwefligsaurem Ammoniak zusammen, so findet eine Zersetzung der angewendeten Aminkobaltverbindung, meist jedoch ohne Desoxydation des Kobaltsesquioxides statt; es bilden sich schwefligsaure Aminkobaltsesquioxide von wechselnder Zusammensetzung in Bezug auf die Verhältnisse zwischen Ammoniakkobaltsesquioxyd und Säure, zugleich aber salpetersaures, schwefelsaures oder Chlorwasserstoff-Ammoniak. Die hierbei erhaltenen Verbindungen sind theilweise sehr leicht zersetzbar, ihre Trennung und Reindarstellung ist meist höchst schwierig, da einige neben ihrer ungemein leichten Zersetzbarkeit auch eine sehr grosse Löslichkeit in den anwendbaren Mitteln zeigen. Obgleich z. B. kaum zu bezweifeln ist, dass eine den Roseokobaltisaksalzen Fremy's entsprechende Verbindung mit schwefliger Säure existirt, so war es mir doch nicht möglich, diese nach der von mir in Anwendung gebrachten Methode in fester Form zu erhalten, da dieselbe ungemein leicht löslich, zugleich

aber auch sehr leicht zersetzbar zu sein scheint. Die gelben Flüssigkeiten, welche man bei Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid bei einem Ueberschuss von Ammoniak erhält, scheinen diese Verbindung oder vielleicht auch die den Luteokobaltisalsalzen Fremy's entsprechende schwefligsaure Verbindung zu enthalten.

Die Produkte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Aminkobaltsesquioxide sind verschiedene je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfand, nach der Concentration der Flüssigkeiten, nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks und endlich nach der Menge der in Anwendung gebrachten schwefligen Säure.

Alle von mir rein dargestellten Verbindungen aus schwefliger Säure, Ammoniak und Kobalt, enthalten letzteres in Form von Sesquioxid und es scheint daher, dass in den meisten Fällen die schweflige Säure nicht im Stande ist das Sesquioxid des Kobalt bei Gegenwart von Ammoniak in Kobaltoxydul überzuführen, dass vielmehr nur ein einfacher Austausch zwischen der Säure der angewendeten Aminkobaltverbindung und der schwefligen Säure stattfindet.

Obgleich ich ganz dieselben Produkte bei Anwendung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Pentaminkobaltsesquioxid erhielt, habe ich doch meist bei meiner Untersuchung das Pentaminsesquichlorid als Ausgangspunkt gewählt, da man sich bei Anwendung dieser Verbindung einestheils am leichtesten von der Reinheit der erhaltenen Produkte überzeugen kann und andernteils dieses Aminkobaltsesquichlorid unter allen ähnlichen Verbindungen am leichtesten rein dargestellt werden kann.

Die empirische Zusammensetzung der von mir dargestellten Verbindungen wurde nach folgenden Methoden festgestellt:

1) *Kobaltbestimmung.* Die Verbindung wurde im Porcellantiegel geglüht, die rückständige Masse, meist bestehend aus Kobaltoxyd und schwefelsaurem Kobaltoxydul, wurde mit Schwefelsäure übergossen, eingedampft und

nach gelindem Glühen das Kobalt als schwefelsaures Kobaltoxydul gewogen.

2) *Bestimmung des Ammoniaks.* Die meisten der von mir untersuchten Verbindungen liessen sich nur schwer durch Kochen mit Kalilauge zerlegen; wesshalb ich dieselben in einem Gasentwicklungsapparate mit schiefaufsteigender Röhre und Eingussrohr erst mit einer Auflösung von Schwefelkalium in Wasser zerlegte und hierauf das Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge austrieb. Das sich entwickelnde Ammoniak wurde theils in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und letztere mit Natronlauge zurücktitirt, theils in Salzsäure und als Salmiak oder Platinsalmiak bestimmt.

3) *Schwefelbestimmung.* Die Verbindungen wurden durch Kochen mit Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali oxydirt und die gebildete Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gewogen.

4) *Wasserstoffbestimmung.* 0,500—1 Grm. der Verbindung wurden mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd und viel vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt, das sich bildende Wasser wurde im Chlorcalciumapparat aufgefangen und gewogen.

Ueber die empirische Zusammensetzung des Pentaminkobaltsesquichlorid herrschen noch einige Zweifel; da ich nun diese Verbindung als Ausgangspunkt für meine Untersuchung wählte, so suchte ich vor Allem jene Unsicherheit zu beseitigen.

Nach Claudet besteht das Pentaminkobaltsesquichlorid aus $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{16}$ nach Anderen aus $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{15}$. Diese Differenz lässt sich nun nicht durch die directe Analyse beseitigen, da dieselbe auf 250,5 Theile nur 1 Theil beträgt und mithin schon die unvermeidlichen Versuchsfehler, grössere Differenzen herbeiführen. Die Frage kann jedoch durch die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte der Verbindung beim Erhitzen entschieden werden. Bestände die Verbindung aus $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{16}$, so würde man beim Erhitzen derselben erhalten Kobaltchlorür, Salmiak und Ammoniak; besteht sie aber aus $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{15}$ so muss

sie geben: Kobaltchlorür, Salmiak, Ammoniak und Stickstoff nach den Gleichungen:

Claudet hat zwar das Verhalten des Pentaminkobaltsesquichlorids beim Erhitzen geprüft, er hat jedoch mit den meinigen nicht übereinstimmende Resultate erhalten, und dies hat höchst wahrscheinlich darin seinen Grund, dass Claudet eine geringe Menge Substanz durch Erhitzen zerlegte und daher die geringe Menge des entwickelnden Stickstoffs übersah.

Ich habe eine grössere Menge dieser Verbindung durch Erhitzen in folgender Weise zerlegt:

Ich füllte den hinteren Theil (etwa 8 Zoll) einer 30 Zoll langen Verbrennungsröhre mit reinem kohlen sauren Bleioxyd und brachte dann mehrere Grammen des Pentaminkobaltsesquichlorids, durch einen Asbestpfropfen von dem kohlen sauren Bleioxyd getrennt, in den vorderen Theil der Röhre. An der Röhre war ein mit Schwefelsäure ($\text{ISO}_3:3\text{HO}$) gefüllter Kugelapparat und an diesem ein Gasentwickelungsrohr befestigt, über dessen Mündung eine graduirte mit Kalilauge gefüllte Gasmaassröhre gestellt wurde, ganz wie bei Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Vor dem Aufsetzen der Maassröhre wurde, um alle Luft aus dem Apparat auszutreiben, durch Erhitzen des kohlen sauren Bleioxyds Kohlensäure entwickelt; nachdem dies geschehen war, wurde die Kobaltverbindung durch Erhitzen zerlegt, das sich entwickelnde Gas in der Maassröhre aufgefangen und endlich nochmals ein starker Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet.

Die Resultate waren folgende:

4,080 Grm. Pentaminkobaltsesquichlorid gaben 72 C. C. Stickstoff bei 27° C. Temperatur und 755,70 Millim. Druck. Dies giebt reducirt auf Normaltemperatur und Druck, nach Abzug der Tension der Wasserdämpfe:

62,2 C. C. Stickstoff = 0,0784 Grm.

Nach der Formel: $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{15}$ den sich entwickelnden Stickstoff berechnet, würde man aus 4,080 Grm. erhalten müssen:

0,076 Grm. Stickstoff = 60,3 C. C.
 gefunden 0,0784 „ „ = 62,2 „

Es ist demnach erwiesen, dass die empirische Formel dieser Verbindung nicht $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{16}$ sondern $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{15}$ ist.

Schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd.

Bringt man in einem verschliessbaren Kölbchen eine concentrirte Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in Wasser, dem wenig Ammoniak zugesetzt ist mit so viel saurem schwefligsaurem Ammoniak zusammen, dass die Flüssigkeit weder nach schwefliger Säure noch nach Ammoniak riecht, so färbt sich die ursprünglich rothe Flüssigkeit dunkelgelb und es scheiden sich bald gelbe Krystallnadeln von *schwefligsaurem Triaminkobaltsesquioxyd* aus, die von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgewaschen werden. Je nach der Concentration und Temperatur der Flüssigkeiten erhält man das schwefligsaure Triaminkobaltsesquioxyd entweder in Form eines gelben Pulvers, bestehend aus mikroskopischen Krystallnadeln oder als grössere nadelförmige Krystalle von starkem Glanz und ziemlicher Härte. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, beim längeren Kochen mit Wasser wird sie langsam zersetzt, beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt sie Wasser, Ammoniak, schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak, während schwefelsaures Kobaltoxydul und Kobaltoxyd zurückbleiben.

Gegen Reagentien verhält sich das schwefligsaure Triaminkobaltsesquioxyd folgendermaassen:

Ammoniak in der Kälte keine Einwirkung, beim längeren Kochen Zersetzung unter Bildung einer gelben Lösung.

Chlorwasserstoff in der Kälte langsame, beim Kochen schnellere Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Verdünnte Schwefelsäure wie Chlorwasserstoff.

Concentrirte Schwefelsäure sofortige Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Kalilauge beim Kochen Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Kobaltoxyd.

Q u a n t i t a t i v e A n a l y s e .

1) Kobaltbestimmung.

a) 0,310 Subst. gaben 0,197 schwefelsaures Kobaltoxydul
= 0,075 Kobalt = 24,193 p. C. Kobalt.

b) 0,427 Grm. Subst. gaben 0,269 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1024 Kobalt = 24,014 p. C. Kobalt.

Mittel: 24,103 p. C. Kobalt.

2) Ammoniakbestimmung.

a) 0,530 Grm. Subst. sättigten 6,5 C. C. Säure ($40\text{SO}_3 : 1000\text{HO}$) = 0,1105 Ammoniak = 20,85 p. C.

b) 0,997 Grm. Subst. sättigten 12,5 C. C. Säure = 0,2125 Grm. Ammoniak = 21,318 p. C.

Mittel = 21,084 p. C. Ammoniak.

3) Schwefelbestimmung.

a) 0,349 Grm. Subst. gaben 0,520 schwefelsauren Baryt
= 0,0714 Grm. Schwefel = 20,34 p. C.

b) 0,684 Grm. Subst. gaben 1,002 schwefelsauren Baryt
= 0,137 Grm. Schwefel = 20,029 p. C.

c) 0,695 Grm. Subst. gaben 1,015 schwefelsauren Baryt
= 0,139 Schwefel = 20,000 p. C.

Mittel = 20,123 p. C. Schwefel.

4) Wasserstoffbestimmung.

0,932 Grm. Substanz gaben 0,3585 Grm. Wasser = 38,465 p. C. Wasser = 4,274 p. C. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel:

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Acquiv.	Berechnet.
Co	24,103	2	24,67
S	20,123	3	20,096
N	17,363	3	17,37
H	4,274	10	4,184
O	34,137	10	33,49
	100,000		100,000

Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich nach folgender Gleichung:

Schwefligsaures Pentaminbikobaltsesquioxyd.

Leitet man durch eine verdünnte Auflösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in Ammoniak einen Strom von schwefliger Säure, so färbt sich die anfangs rothe Lösung gelb, wobei zuweilen ein gelber krystallinischer Niederschlag von schwefligsaurem Triaminkobaltsesquioxyd abgeschieden wird; bei längerem Durchleiten von schwefliger Säure wird die Flüssigkeit braunroth und scheidet einen braunen, schweren, körnig-amorphen Niederschlag, schwefligsaures Pentaminbikobaltsesquioxyd ab. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd, fein gepulvert, in Wasser suspendirt, durch welches man längere Zeit schweflige Säure leitet; doch bleibt hierbei sehr oft ein geringer Antheil von Triaminkobaltsesquioxyd bei der Verbindung.

Setzt man zu der braunen, stark nach schwefliger Säure riechenden Flüssigkeit, aus welcher sich das schwefligsaure Pentaminbikobaltsesquioxyd abscheidet bis zur Neutralität Ammoniak, so scheidet sich schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd oft in schön ausgebildeten Krystallen ab. Das schwefligsaure Pentaminbikobaltsesquioxyd verhält sich gegen Reagentien folgendermaassen:

In kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird es langsam zersetzt; in der erhaltenen Lösung ist Schwefelsäure nachzuweisen.

Chlorwasserstoff in der Kälte langsame Zersetzung, beim Kochen Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Verdünnte Schwefelsäure, wie Chlorwasserstoff.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung sofort unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Concentrirte Salpetersäure entwickelt mit ihr salpetrige Säure.

Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte anfangs zu einer braunen Flüssigkeit, aus der sich unter Ammoniak-entwicklung bald ein brauner Niederschlag abscheidet; kochende Kalilauge scheidet unter Ammoniakentwicklung Kobaltoxyd ab.

Ammoniak giebt beim Kochen eine gelbe Lösung, wahrscheinlich $\text{Co}_2\text{O}_3 + 5\text{NH}_3 + 3\text{SO}_2$ und einen gelben krystallinischen Niederschlag $\text{Co}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{SO}_2$.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre erhält man: Wasser, Ammoniak, schwefelsaures und schwefligsaures Ammoniak und als Rückstand Kobaltoxyd und schwefelsaures Kobaltoxydul.

Q u a n t i t a t i v e A n a l y s e .

1) Ammoniakbestimmung.

a) 1,921 Grm. Substanz sättigten 17,4 titrirte Schwefelsäure ($40\text{SO}_3 : 1000\text{HO}$) = 0,3128 Grm. = 16,283 p. C. Ammoniak.

b) 1,257 Grm. Subst. sättigten 12,5 titrirte Säure = 0,2128 Ammoniak = 16,841 p. C.

c) 0,922 Grm. Subst. sättigten 9,25 titrirte Säure = 0,1572 Grm. Ammoniak = 16,940 p. C.

Mittel = 16,688 Ammoniak = 13,743 p. C. Stickstoff.

2) Schwefelbestimmung.

a) 1,183 Grm. Subst. gaben 1,580 Grm. schwefelsauren Baryt = 18,301 p. C. Schwefel.

b) 0,527 Grm. Subst. gaben 0,715 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,098 Grm. Schwefel = 18,569 p. C.

Mittel = 18,448 p. C. Schwefel.

3) Kobaltbestimmung.

a) 0,542 Grm. Subst. gaben 0,320 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,122 Kobalt = 22,501 p. C.

b) 0,302 Grm. Subst. gaben 0,175 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,0666 Kobalt = 22,092 p. C.

Mittel = 22,296 p. C. Kobalt.

4) Wasserstoffbestimmung.

0,411 Grm. Subst. gaben 0,169 Grm. Wasser = 0,0188
Grm. Wasserstoff = 4,576 p. C. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel:

Diese verlangt in 100 Th.:

	Gefunden.	Aequivalent.	Berechnet.
Co	22,296	4 118,0	22,51
N	13,743	5 70,0	13,36
S	18,448	6 96,0	18,32
H	4,576	24 24,0	4,59
O	40,937	27 216,0	41,22
	100,000	524	100,00

Schwefligsaures Biaminkobaltsesquioxyd.

Ich erhielt diese Verbindung als ich eine Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in Wasser, dem sehr wenig Ammoniak zugesetzt worden war, mit saurem schwefligsauren Ammoniak bis zum deutlichen Geruch nach schwefliger Säure versetzte und die dunkelbraune Lösung im verschlossenen Gefäß längere Zeit stehen liess. Es bildeten sich in der Flüssigkeit braune, ziemlich deutlich ausgebildete Oktaëder, die in Wasser fast unlöslich waren; beim Aufbewahren in trockner Luft sich mit einem gelben Pulver überzogen und folgendes Verhalten gegen Reagentien zeigten:

Verdünnte Schwefelsäure: beim Kochen Entwicklung von schwefliger Säure, in der Kälte sehr langsame Zersetzung.

Chlorwasserstoff: wie verdünnte Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure: in der Kälte sofortige Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Kalilauge: in der Kälte ohne Ammoniakentwicklung eine gelbe Lösung unter Abscheidung eines braunen Niederschlags; beim Kochen Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlags und starke Ammoniakentwicklung.

Ammoniak: beim Kochen eine gelbe Lösung, während ein gelber Niederschlag zurückbleibt, der sich aber in vielen Ammoniak fast ohne Rückstand löst.

Beim Erhitzen in der Glasröhre entwickelt sich Wasser, Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxydul bleibt zurück.

Q u a n t i t a t i v e A n a l y s e

1) *Ammoniakbestimmung.*

1,035 Grm. Subst. sättigten 8 C. C. titrirte Schwefelsäure ($40\text{SO}_3:1000\text{HO}$) = 0,136 Ammoniak = 13,141 p. C. Ammoniak = 10,822 p. C. Stickstoff und 2,319 p. C. Wasserstoff.

2) *Schwefelbestimmung.*

0,83 Grm Substanz gaben 1,171 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1605 Grm. Schwefel = 19,337 p. C.

3) *Kobaltbestimmung.*

0,785 Grm. Subst. gaben 0,48 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,182 Grm. Kobalt = 23,185 p. C.

4) *Wasserstoffbestimmung.*

1,025 Grm. Substanz gaben 0,399 Grm. Wasser = 38,926 p. C. = 4,325 p. C. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel:

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Äquivalent.		Berechnet.
Co	23,185	2	59	11,87
N	10,822	2	28	10,855
S	19,337	3	48	18,600
H	4,325	11	11	4,264
O	42,331	14	112	43,411
	100,000		258	100,000

Unterschwefelsaures Tetraminkobaltsesquioxyd.

Leitet man zu einer Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in vielem Ammoniak nur so viel schweflige Säure, dass in der Flüssigkeit noch ein grosser Ueberschuss von freiem Ammoniak bleibt, so erhält man eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit. Setzt man diese in einer lose

verschlossenen Flasche der allmählichen Einwirkung der Luft aus, so erhält man nach einiger Zeit braungelb gefärbte oder auch gelbe Krystalle, je nach der Concentration und Temperatur der Flüssigkeiten und der Stärke der Lufteinwirkung. Setzt man aber die concentrirte gelbe Flüssigkeit sofort nach dem Einleiten von schwefliger Säure in flachen Gefässen der starken Einwirkung der Luft aus oder bringt man sie durch mehrmaliges Uebergiessen aus einem Gefäss in das andere vielfach mit der Luft in Berührung, so trübt sie sich schnell unter Abscheidung eines gelben unter dem Mikroskope undeutlich krystallinischen Krystallbreies. Die auf diese Art erhaltenen krystallinischen Produkte sind von sehr wechselnder Zusammensetzung, sie enthalten alle ein Oxyd des Schwefels, Ammoniak, Kobaltoxyd und auch Chlor in wechselnden Mengen.

Ich erhielt z. B. in verschiedenen auf diese Weise erhaltenen Produkten auf 100 Theile berechnet:

Kobalt	25,53	}	gelber Krystallbrei.
"	22,762		
"	19,19	}	braune Krystallschuppen.
"	21,713		

Es scheinen daher die auf diese Weise erhaltenen Körper Gemenge verschiedener Verbindungen zu sein. Ich versuchte dieselben zu trennen, allein dies war mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn alle auf diese Weise erhaltenen Produkte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Pentaminkobaltsesquichlorid sind ungemein leicht zersetzbar. Sie können aus ihren Auflösungen in Wasser oder Ammoniak weder durch Verdunsten an der Luft, noch im Vacuo ohne Zersetzung wieder abgeschieden oder getrennt werden, man bekommt hierbei stets einen braunen Niederschlag, der Kobalt, Schwefelsäure, Chlor und Ammoniak enthält und in der braunen Auflösung hat man eine schwefelsaure Verbindung von Kobaltsesquioxynammoniak. Eine ähnliche Zersetzung erleiden diese Verbindungen, wenn man sie vollkommen getrocknet der Luft aussetzt, sie färben sich braun und sind dann nur noch theilweise in Wasser löslich. Löst man jedoch die chlorhaltigen Produkte in einem Gemisch von Ammoniak und verdünntem

Alkohol in der Wärme auf, so erhält man beim Abkühlen der filtrirten Lösung in verschlossenen Gefässen ein Salz von constanter Zusammensetzung. Setzt man zu der Lösung, aus der sich diese Verbindung abgeschieden hat, noch etwas Alkohol in kleinen Portionen zu, so erhält man noch eine geringe Menge derselben Verbindung. Die erhaltenen Krystalle werden erst mit kaltem verdünnten, hierauf mit starkem Alkohol gewaschen und zwischen Papier, zuletzt im Vacuo schnell getrocknet. Die so erhaltene Verbindung ist von constanter Zusammensetzung, sie bildet ein Krystallgemenge, sehr leichter, feiner Lamellen von gelber Farbe und Seidenglanz, unter denen jedoch selbst unter dem Mikroskop keine deutlich ausgebildeten Krystalle wahrzunehmen sind. Im Wasser und verdünntem Alkohol sind die Krystalle mit gelber Farbe löslich, kochen des Wasser zersetzt sie, ebenso auch die Einwirkung der Luft auf die Lösung, so wie auf die trocknen Krystalle.

Gegen Reagentien verhält sich die Verbindung folgendermaassen:

Verdünnte Schwefelsäure: Zersetzung ohne Entwicklung von schwefliger Säure.

Concentrirte Schwefelsäure: Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Chlorbaryum giebt weder in der wässrigen noch in der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung einen Niederschlag, kocht man jedoch die Lösung mit Salpetersäure so fällt schwefelsaurer Baryt.

Kalilauge giebt in der Kälte anfangs keine Fällung, beim längeren Stehen, so wie beim Erhitzen fällt braunes Kobaltoxyd unter Ammoniakentwicklung.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt sich Ammoniak und schwefelsaures Ammoniak, Kobaltoxyd und schwefelsaures Kobaltoxydul bleiben zurück.

Q u a n t i t a t i v e A n a l y s e.

1) Ammoniakbestimmung.

a) 0,404 Grm. Subst. sättigten 5,5 C. C. titrirte Säure
= 0,0935 Grm. Ammoniak = 23,143 p. C.

b) 0,430 Grm. Substanz sättigten 5,8 C. C. Säure = 0,0986 Grm. Ammoniak = 22,930 p. C.

c) 0,864 Grm. Subst. sättigten 11,5 C. C. Säure = 0,1955 Ammoniak = 22,627 p. C.

Mittel = 22,900 p. C. Ammoniak.

2) Schwefelbestimmung.

a) 0,438 Grm. Subst. gaben 0,612 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0918 Grm. Schwefel = 21,152 p. C.

b) 0,322 Grm. Subst. gaben 0,480 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0702 Grm. Schwefel = 21,801 p. C.

Mittel = 21,476 p. C. Schwefel.

3) Kobaltbestimmung.

a) 0,302 Grm. Subst. gaben 0,159 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,0601 Grm. Kobalt = 19,900 p. C.

b) 0,324 Grm. Subst. gaben 0,173 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,0658 Grm. Kobalt = 20,308 p. C.

c) 0,925 Grm. Subst. gaben 0,482 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,183 Grm. Kobalt = 19,783 p. C.

Hieraus berechnet sich die Formel:

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Aequivalente.	Berechnet.
Kobalt	19,783	2 59	20,00
Schwefel	21,476	4 64	21,69
Ammoniak	22,900	4 68	23,06
Sauerstoff	35,841	13 104	35,25
	<hr/> 100,000	<hr/> 293	<hr/> 100,00

Um sich die Bildung der Unterschwefelsäure zu erklären, sind zwei Wege denkbar; es oxydirt sich entweder die schweflige Säure bei der Zersetzung des Kobaltsesquichlorids unter Bildung von Kobaltoxydulsalz nach folgender Formel:

und das entstandene Kobaltoxydul oxydirt sich dann beim Aussetzen an die Luft auf Kosten des Sauerstoffs der Luft; oder es bildet sich erst eine schwefligsaure Kobaltsesquioxidverbindung, welche dann beim Aussetzen an die Luft in die unterschwefelsaure Verbindung übergeht.

Basisch-salpetersaures Pentaminkobaltsesquioxyd.

Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd in Ammoniak, welche so lange der Luft ausgesetzt war, bis sie eine dunkelolivbraune Farbe angenommen hat, so dass also in ihr das Fremy'sche Oxykobaltiak enthalten ist, mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak, so geht die braune Farbe der Flüssigkeit bald in eine intensiv gelbe über und es scheidet sich ein gelber krystallinischer, sehr lockerer Niederschlag ab. Dieser ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in kochendem Wasser zersetzt er sich langsam; kalte concentrirte Salpetersäure löst ihn, concentrirte Schwefelsäure giebt beim starken Erwärmen salpetrige Säure, während sich die Flüssigkeit intensiv purpurroth färbt, Kali entwickelt Ammoniak und fällt braunes Oxyd. Beim Erhitzen auf Platinblech oder in einer Glasröhre schmilzt die Verbindung und zersetzt sich unter lebhafter Verpuffung.

1) Ammoniakbestimmung.

a) 0,337 Subst. gaben 1,152 Grm. Platinsalmiak = 0,0929 Grm. Ammoniak = 27,596 p. C.

b) 1,035 Subst. gaben 0,890 Grm. Salmiak = 0,285 Grm. Ammoniak = 27,73 p. C.

c) 1,12 Grm. Subst. gaben 0,979 Grm. Salmiak = 0,311 Grm. Ammoniak = 27,767 p. C.

d) 0,976 Grm. Subst. gaben 0,860 Grm. Salmiak = 0,273 Grm. Ammoniak = 27,971 p. C.

Mittel = 27,766 p. C. Ammoniak = 22,869 p. C. Stickstoff und 4,897 p. C. Wasserstoff.

2) Stickstoffbestimmung.

0,413 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen im Kohlensäurestrom 120 C. C. Stickstoff bei 27" 11,5" = 756,12 Millim. Barometerstand und 9° C. Temperatur. Auf Normaldruck und Temperatur berechnet sind diese

120 C. C. = 114,1 C. C. = 0,14273 N = 34,559 p. C. Stickstoff.

34,559 Stickstoff.
 — 22,869 „ pro Ammoniak.
 11,690 Stickstoff pro Salpetersäure.

3) *Kobaltbestimmung.*

a) 0,614 Grm. Subst. gaben 0,318 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1202 Grm. Kobalt = 19,56 p. C.

b) 0,950 Grm. Subst. gaben 0,482 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1848 Grm. Kobalt = 19,452 p. C.

Mittel = 19,502 p. C. Kobalt.

Hieraus berechnet sich die Formel:

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Aequivalent.	Berechnet.
Kobalt	19,50	4 118	19,472
Stickstoff	11,690	5 70	11,551
Ammoniak	26,766	10 170	28,053
Sauerstoff	40,984	31 248	40,924
	110,000	606	100,000

Die Entstehung und Zusammensetzung dieser Verbindung scheint mir eine Bestätigung zu geben für die, in neuester Zeit angezweifelte, Angaben Fremy's über die Zusammensetzung seiner Oxykobaltiake.

Es erklärt sich bei Annahme der Fremy'schen Formeln für die Oxykobaltiake die Entstehung der vorliegenden Verbindung nach folgender Gleichung:

XXXIV.

Ueber die Sulphosalicylsäure.

In derselben Absicht, in welcher Limpricht und v. Uslar die Sulphobenzoësäure zum Gegenstand ihrer Untersuchungen machten (s. dies. Journ. LXXI, 422), hat O. Mendius die Sulphosalicylsäure untersucht (Ann. der Chem. u. Pharm. CIII, 39) und bei dieser verhiessen die Resultate der Versuche ein besonderes Interesse, sofern