

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen.

Von

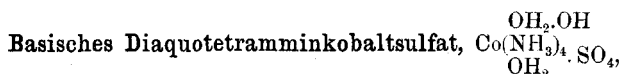
S. M. JÖRGENSEN.

X. Mitteilung.

Über anhydrobasische Tetrammin-Diaquodiamminkobaltsalze.

Unter den von mir beschriebenen Chromammoniaksalzen finden sich einige, welche in der Kobaltreihe noch nicht aufgefunden sind, so besonders die Erythro-,¹ Rhodo-² und Rhodososalze.³ Die in der Überschrift genannte Salzreihe zeigt nun eine unverkennbare Ähnlichkeit mit den Rhodosochromsalzen; eine nähere Vergleichung wird auch zeigen, daß die Zusammensetzung analog ist, wenn auch in der Konstitution ein geringer Unterschied vorhanden sein mag.

Als Beispiel einer Reihe Verbindungen, welche offenbar von den normalen Diaquotetramminsalzen zu den hier zu erwähnenden den Übergang bilden, mag zuerst



beschrieben werden. Die Verbindung wird dargestellt: 1. Aus Chloro-Aquotetramminsulfat. 3 g des letzteren Salzes lösen sich leicht und vollständig beim Übergießen mit 50 ccm normalem Ammoniak. Die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit giebt, beim sofortigen (vgl. unten S. 190) Zusatz von 100 ccm Weingeist von 95%₀ in Anteilen, eine fast vollständige Fällung von roten, glänzenden, kleinen Krystallen (unter dem Mikroskop rhombische, gewöhnlich schlecht ausgebildete Tafeln). Der Niederschlag wird sogleich ab-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] 25, 398.

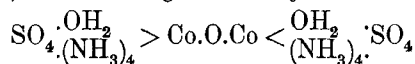
² *Journ. pr. Chem.* [2] 25, 323.

³ *Journ. pr. Chem.* [2] 45, 260.

filtriert und unter Saugen mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist, schliesslich ein paar mal mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 2.6 bis 2.7 g (Rechn. 2.995). — 2. Aus Diaquotetramminkobaltsulfat. 3 g des Salzes werden wie oben in normalem Ammoniak gelöst. Die tief rote Flüssigkeit wird mit 75 ccm Weingeist in Anteilen versetzt. Der schnell sich absetzende, krystallinische Niederschlag wird nach scharfer Dekantation der Flüssigkeit mit einem nicht abgekühlten Gemenge von gleichen Vol. Wasser und Weingeist gewaschen. Ausbeute 2.1 g (Rechn. 2.49). — Die Salze sind identisch. Auch aus

Diaquotetramminsulfat wird also nicht $\left[\begin{array}{c} \cdot\text{OH}_2\cdot\text{OH} \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \\ \cdot\text{OH}_2\cdot\text{OH} \end{array} \right]_2 \cdot \text{SO}_4$ gebildet.

Neben Vitriol verliert die Verbindung nur Spuren, aber bei 100° 1 1/2 Mol. Wasser, der Bildung des Anhydrosalzes



entsprechend. Das so entwässerte Salz nimmt neben Wasser oder in gewöhnlicher Luft wieder 1 Mol. Wasser auf, was der Bildung von

Hydroxylo-Aquotetramminsulfat, $\begin{array}{c} \cdot\text{OH} \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4 \\ \cdot\text{OH}_2 \end{array}$ entspricht. Jeden-

falls ist letzteres Salz von dem ursprünglichen basischen Diaquotetramminsulfate ganz verschieden.

0.4206 g (nach [1]; neben Vitriolöl getr.) ergaben bei schwachem Glühen 0.2399 g CoSO_4 , welche nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen das Gewicht nicht änderten.

0.3526 g (desgl.) verloren in 24 Stunden bei 98° 0.0339 g und dann nichts mehr in weiteren 12 Stunden.

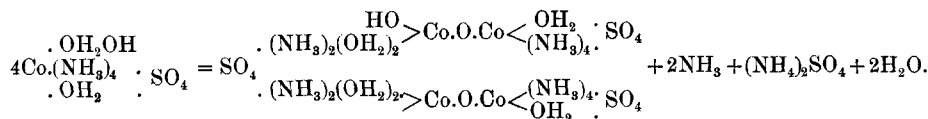
0.4426 g (nach [2]; neben Vitriolöl getr.) verloren in 24 Stunden bei 98° 0.0437 g und nahmen neben Wasser wieder 0.0299 g auf.

0.3933 g (desgl.) ergaben 0.2227 g CoSO_4 .

		Rechnung:	Gefunden:	
Co	59	21.38	21.71	21.49
SO ₃	80	29.00	29.45	29.22
1 1/2 H ₂ O	27	9.78	9.62	9.85
1/2 H ₂ O	9	3.26	—	3.12

Das nicht erhitzt gewesene Salz ist allerdings nicht leicht löslich, aber doch ziemlich löslich in Wasser mit roter Farbe und ganz schwach alkalischer Reaktion. Beim Stehen färbt sich die Lösung aber allmählich braunviolett und scheidet schwarzbraune, glänzende,

hexagonale Tafeln aus, aus unten zu beschreibendem anhydrobasischen Tetrammin-Diaquodiamminkobaltsulfat bestehend; gleichzeitig wird die Flüssigkeit stark alkalisch, indem, wie aus folgender Gleichung ersichtlich, $\frac{1}{8}$ des Ammoniaks des Salzes frei wird:

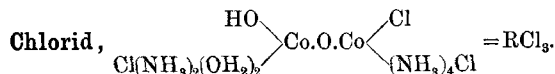


In salzsaurem Wasser löst sich das basische Diaquotetrammin-sulfat leicht, und die Lösung liefert die für Diaquotetramminsalze charakteristischen Reaktionen mit Natriumplatinchlorid und mit Kobaltidcyanalium. Wird das Salz mit halbkonz. Salzsäure schwach erwärmt, so löst es sich, beginnt aber fast gleichzeitig Chloro-Aquotetramminchlorid abzuscheiden. Nach 24 Stunden ist diese Fällung so vollständig, dafs die obenstehende Flüssigkeit kaum sichtbar gefärbt ist. Ein quantitativer Versuch lieferte 98.7% der theoretischen Menge an reinem Salz.

Das bei 100° entwässerte Salz (vergl. oben) ist, auch nachdem es aus feuchter Luft $\frac{2}{3}$ des verlorenen Wassers wieder aufgenommen hat, von dem oben beschriebenen ganz verschieden. Es ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich. Das Filtrat ist kaum sichtbar gefärbt, und mit Schwefelammonium bräunt es sich allerdings, wird aber nicht gefällt. Auch in kalter halbkonz. Salzsäure ist es fast unlöslich. Beim Erwärmen damit löst es sich, aber als Chloro-Aquotetramminchlorid, das sich beim Erkalten fast ganz vollständig abscheidet.

Anhydrobasische Tetrammin-Diaquodiamminkobaltsalze.

Obwohl das erste Salz dieser Reihe, welches ich beobachtet habe, das Sulfat war, will ich doch zuerst das Chlorid erwähnen, teils weil die Zusammensetzung einfacher ist, teils weil die Konstitution der Reihe besonders durch genauere Untersuchung dieses Salzes festgestellt wurde, endlich, weil die meisten anderen Salze aus diesem durch Doppelzersetzung gewonnen wurden.



Zur Darstellung löst man 10 g sehr fein zerriebenes Chloro-Aquotetramminchlorid in 80 ccm normalem Ammoniak + 120 ccm

kaltem Wasser, stellt die filtrierte Lösung in eine verschlossene 200 ccm-Flasche 24 Stunden hin, worauf die ursprüngliche schön rote Flüssigkeit sehr dunkel braunviolett wird, und versetzt sie jetzt in einer größern Flasche mit 400 ccm Weingeist von 95 % in Anteilen unter Umschwenken. Hierdurch scheidet sich das gesuchte Salz als glänzende, kleine, dunkelbraunviolette, fast schwarze, hexagonale Täfelchen aus. Nach 6stündigem Erkalten der Flasche in kaltem Wasser wird das Salz abfiltriert und zuerst mit einem erkalteten Gemenge von 1 Vol. + 4 Vol. Weingeist, schließlicly mit Weingeist allein gewaschen und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 6.2 bis 6.5 g (Rechn. 7.86). Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verliert in 2 Stunden bei 98° kaum Wägbares und nimmt neben Wasser in einigen Stunden 3 Mol. Wasser auf, ohne dadurch sein Aussehen im geringsten zu ändern.

0.4680 g (neben Vitriolöl getr.) nahmen neben Wasser 0.0648 g auf = 13.84 % ($3H_2O = 13.65$). Nach Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in schräg gestellter Flasche, Eindampfen zur Trockne im Tiegel, Erhitzen bis zum Verdampfen allen Salmiaks, Verdampfen mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne und schwachem Glühen des Rückstandes wurden 0.3692 g $CoSO_4 = 78.89$ % (Rechn. 78.88) erhalten.

0.3835 g (desgl.) lieferten nach dem Kochen mit Natron u. s. w. 0.3062 g $CoSO_4$ und 0.4214 g $AgCl$.

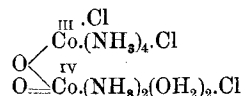
0.4778 g (desgl.; 2. Darstell.) ergaben nach Lösen in reichlichem Wasser und Erwärmen mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure 0.5224 g $AgCl$.

0.5482 g (desgl.) lieferten bei Destillation mit Natron in KJELDAHL's Apparat, eine Menge Ammoniak, die 12.47 ccm Schwefelsäure = 0.4232 g H_2SO_4 neutralisierte.

Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:
2Co 118	29.84	29.84 30.39
6NH ₃ 102	25.79	— 26.76
3Cl 106.5	26.93	27.18 27.00

Wird das Chlorid mit verdünnter Salzsäure schwach erhitzt, so löst sich alles mit blauer Farbe unter deutlichem Chlorgeruch. Dies in Verbindung mit der schwarzbraunen Farbe des Salzes liefs mich vermuten, dafs ein Oxykobaltsalz, also eine vom tetravalenten Kobalt derivierende Verbindung vorlag. Dem ist aber nicht so, wie folgender Versuch beweist. Alle Oxykobaltsalze entwickeln beim Kochen mit Wasser Sauerstoff, die hier in Rede stehenden Verbindungen nicht. In dem einmal durchbohrten Gummistopfen eines mit angeschmolzener Gasleitungsröhre, die unter Wasser tauchte, versehenen Kolbens, der mit Wasser und Granaten versehen war,

wurde nach JULIUS PETERSEN'S Vorgang¹ ein kleines, unten verschlossenes Glasrohr mit einer gewogenen Menge des getrockneten Salzes angebracht, und in die obere Hälfte der Durchbohrung ein Glasstab von genau denselben Durchmesser eingesetzt. Nachdem nun die Luft des Kolbens durch Kochen des Wassers vollständig ausgetrieben war, wurde die Substanz heruntergestoßen. Bei weiterem Kochen entwickelte sich nun nur 1—2 ccm Gas, von den Wägerröhren herrührend, und dasselbe war nicht Sauerstoff, sondern Luft. Wäre das Salz nach der Formel:



zusammengesetzt, welche sehr genau dieselbe Molekülzahl wie die oben (S. 186) angeführte giebt (394.5 statt 395.5), so daß alle übrigen Bestimmungen mit beiden Formeln stimmen, so sollte die abgewogene Menge Substanz (etwa 1 g) etwa 14 ccm Sauerstoff geliefert haben. Da sich nun kein Sauerstoff beim Kochen mit Wasser entwickelte, wurden

0.4287 g des neben Vitriolöl getrockneten Chlorids mit Wasser gekocht, bis alles Ammoniak entwichen. Dann wurde nach dem Abkühlen Jodkalium und Salzsäure zugesetzt, und das durch das Kobaltoxyd freigemachte Jod mit einer Lösung von thioschwefelsaurem Natron, von denen 100 ccm = 1.126 g Jod, titriert. Verbraucht wurden 25.1 ccm = 0.01784 g O = 4.17 % (Rechnung für 1 At. Sauerstoff mehr als $\text{Co}_2\text{O}_3 = 4.06$).

Das Salz enthält folglich alles Kobalt als Co_2O_3 .

Daß das eine, und nur das eine Kobaltatom des Salzes als Rest von Chloro-Aquotetramminchlorid vorhanden ist, geht zweifellos aus folgendem Versuch hervor.

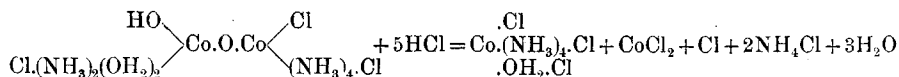
0.4488 g Chlorid (neben Vitriolöl getr.) wurden mit 20 ccm halbkonz. Salzsäure schwach erwärmt, bis sich alles mit blauer Farbe gelöst hatte. Hierbei entwickelte sich Chlor, schied sich aber nichts ab, so daß das Salz wahrscheinlich keine Pentammingruppe enthalten kann, da sonst Chloropentamminchlorid ausgefällt werden sollte.² Bei 24stündigem Stehen schied sich reichlich Chloro-Aquotetramminchlorid ab. Um sicher zu sein, daß dieses Salz sich vollständig ausschied, wurden jetzt 10 ccm konz. Salzsäure zugefügt, worauf die obenstehende rötliche Flüssigkeit stark blau wurde, als Zeichen von gelöstem Kobaltosalz.

¹ Z. anorg. Chem. 5, 2.

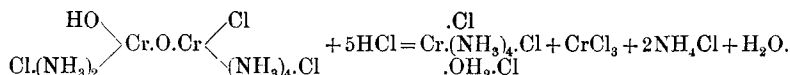
² Da das Chlorid aus Tetramminsalzen und Ammoniak erhalten wird, war solches nicht ausgeschlossen. Bei dem Sulfat wird aber nachgewiesen, daß dieses auch mit Natron statt Ammoniak dargestellt werden kann.

Nach 48 Stunden wurde durch ein gehärtetes Filtrum filtriert, mit halbkonzentrierter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Das Filtrat wurde zur Trockne verdunstet, der Rückstand schwach geglüht, um allen Salmiak zu entfernen und dann in CoSO_4 übergeführt. Erhalten wurden 0.2832 g Chloro-Aquotetramminchlorid (Rechn. für 1 Mol. = 0.2868) und 0.1784 g CoSO_4 (Rechn. für 1 Mol. = 0.1768).

Aus diesem Versuch folgt, daß die Zersetzung nach folgender Gleichung geschehen ist:



also vollständig analog mit dem Rhodosochromchlorid, welches nämlich beim Erwärmen mit Salzsäure so zerlegt wird:¹



Unten wird nachgewiesen, daß auch die Rhodosochromverbindungen wahrscheinlich noch die 2 Mol. Wasser, welche sich in den Kobaltsalzen vorfinden, enthalten.

Wird das Kobaltsalz mit einem Gemenge von 2 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Wasser erhitzt, so scheidet sich nur sehr wenig Chloro-Aquotetramminchlorid, aber reichlich Praseochlorid aus. Letzteres ist daher das ursprüngliche Zersetzungsprodukt, denn Praseochlorid geht beim Erwärmen mit halbkonzentrierter Salzsäure glatt in Chloro-Aquotetramminchlorid, dieses aber beim Erhitzen mit stärkerer Säure nur spurenweise in Praseochlorid über.

Das in Rede stehende Kobaltsalz löst sich sehr leicht in Wasser mit violettbrauner Farbe. Stärkere Lösungen sind fast undurchsichtig. Bei längerem Stehen an der Luft werden sie schwarz und liefern jetzt mit fast allen Fällungsmitteln amorphe dunkelschwarzgraue Niederschläge. Die frisch bereitete wässrige Lösung (1:100) zeigt gegen Reagentien folgendes:

Ammoniumsulfat (1:5) erzeugt fast sogleich einen dunkelbraunvioletten, krystallinischen Niederschlag von dem Sulfat (s. u.). Unter dem Mikroskop hauptsächlich sechsseitige Tafeln.

Natriumdithionat fällt sogleich und vollständig hellchokoladenbraun. Die oben stehende Flüssigkeit ist farblos. Der Niederschlag zeigt sich bei 140 facher Vergrößerung eben krystallinisch (s. u.).

¹ Journ. pr. Chem. [2] 45, 275 f.

Kaliumchromat fällt sofort und vollständig graugelben, kaum krystallinischen Niederschlag, Kaliumdichromat ebenfalls schmutzig orangefarben.

Quecksilberchlorid fällt hell chokoladebraun, fast grauweiß. Der Niederschlag zeigt sich auch unter dem Mikroskop nur als feines Pulver.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure gibt sehr bald dunkel chokoladebraunen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als sehr spitzwinkelige, nicht gut ausgebildete rhomboidale Tafeln erscheint. Beim Stehen wandeln sie sich, doch etwas unregelmäßig, in ganz kurze, gerade abgeschnittene hexagonale Prismen um (s. u.).

Natriumgoldchlorid giebt eine deutlich krystallinische gelbgraue Färbung, unter dem Mikroskop nicht wohl ausgebildete Nadeln.

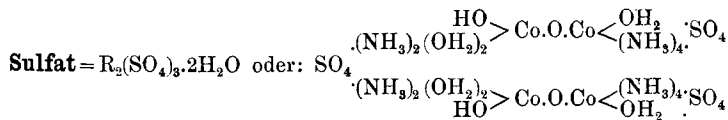
Natriumplatinchlorid liefert dicken, grauen amorphen Niederschlag (s. u.).

Kaliumplatinchlorür fällt rötlichgrau, voluminös, amorph. Gewöhnliches Natriumphosphat fällt nicht.

Natriumpyrophosphat giebt in geringer Menge chokoladebraune Trübung, welche sich als Teer absetzt, bei mehr Fällungsmittel löst sich die Trübung.

Verdünnte Salpetersäure fällt sofort graubraunen krystallinischen Niederschlag (s. u.).

Aus einer 10%igen Lösung des Chlorids scheidet $\frac{1}{2}$ Vol. halbkonzentrierte Salzsäure das unveränderte Salz aus, 3—4 Vol. derselben Säure fallen nicht. Konz. Säure fällt allerdings, aber als Aquo-Chlorotetramminchlorid.



wird dargestellt 1. beim Auflösen von 5 g fein zerriebenem Chloro-Aquotetramminsulfat in einem kalten Gemenge von 40 ccm norm. Ammoniak und 160 ccm Wasser, Filtrieren der Lösung in eine 200 ccm-Flasche und Stehenlassen der verschlossenen Flasche während 24 Stunden. Es hat sich dann eine reichliche Menge schwarzer, diamantglänzender, gewöhnlich sechs- oder dreiseitiger, auch rhombischer Tafeln des Salzes abgeschieden, die mit kaltem Wasser chlorfrei, dann mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen sind. Ausbeute 3.2 g. — 2. Aus dem Chloride. Wird 1 g des Chlorides in

25 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 5 ccm Ammoniumsulfat (1:5) gefällt, so erhält man bei 24 stündigem Stehen eine annähernd vollständige Fällung des Sulfates, doch nicht so grofskrystallinisch wie nach (1). Ausbeute 1 g (Rechn. 1.14). — 3. Mit Natron. Wird 1 g Chloro-Aquotetramminsulfat mit 4 ccm normalem Natron und 46 ccm Wasser zerrieben, so löst sich alles zu roter Flüssigkeit, die in eine 50 ccm-Flasche filtriert, nach kurzem Stehen der verschlossenen Flasche das Salz in reichlicher Menge und gewöhnlicher Gestalt abscheidet. Ausbeute 0.41 g (neben Vitriolöl getrocknet, Rechnung nach der Natronmenge, die absichtlich zu klein genommen wurde, 0.60). — 4. Aus Diaquotetramminsulfat. Von diesem Salze wurden 2 g in 15 ccm normalem Ammoniak + 55 ccm Wasser gelöst. Nach einer Stunde begann das gesuchte Sulfat sich abzuschcheiden. Nach 24 Stunden wurde filtriert und 1.15 g schwarzes, glänzendes, lufttrockenes Salz erhalten (Rechn. 1.48).

Das lufttrockene Salz enthält aufer dem in obiger Formel figurierenden noch sehr nahe 5 Mol. Wasser, welche es, bis zu konstantem Gewicht neben Vitriolöl getrocknet, verliert, dann giebt es in 5 Stunden bei 100° nur ganz Unerhebliches ab. Das so getrocknete nimmt beim Stehen neben Wasser in einigen Stunden wieder so viel Wasser auf, dafs das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht wird, alles, ohne dafs das Salz im mindesten sein Aussehen ändert oder an Glanz einbüfst. Ein ähnliches eigentümliches Verhalten zeigen das Chlorid (s. o.) und mehrere andere Salze dieser Reihe.

0.4709 g (nach [1]; neben Vitriolöl getr.) wurden schwach geglüht, und der Rückstand, welcher aus CoSO_4 und schwarzen Kobaltoxyden bestand, in 0.3271 g CoSO_4 umgebildet.

0.4649 g (desgl.) lieferten nach dem Kochen mit Natron u. s. w. 0.3669 g BaSO_4 .

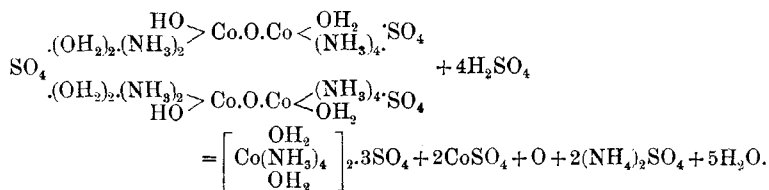
0.4994 g (desgl.) gaben bei der Destillation mit Natron in KJELDAHL'S Aparat eine Ammoniakmenge, die 9.84 ccm Schwefelsäure, deren 100 ccm = 3.394 g H_2SO_4 , neutralisierte.

0.4213 g (nach [2]; lufttrocken) verloren neben Vitriolöl, zuletzt langsam, 0.0888 g = 9.21 % ($5\text{H}_2\text{O} = 9.07$) und nahmen in gewöhnlicher Luft in 24 Stunden 0.0389 g wieder auf, verloren dann in 5 Stunden bei 98° 0.0391, in 24 Stunden nur noch 0.0013 und ergaben wie oben 0.2650 g CoSO_4 .

0.3597 g (nach [4]; desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0330 g (= 9.17 %, $5\text{H}_2\text{O} = 9.07$), dann in 2 Stunden bei 98° nur noch 0.0007 g und wogen nach einigen Stunden Stehen neben Wasser wieder 0.3598 g. Nach dem Kochen mit Natron u. s. w. wurden 0.2556 g BaSO_4 erhalten.

Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:
4Co 236	26.16	26.37 26.37
3SO ₃ 240	26.61	26.98 26.87
12NH ₃ 204	22.62	23.18 —

Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich allerdings Sauerstoff (der Versuch wurde mit demselben Apparat angestellt, welchen ich bei dem Chloride anwendete, nur dafs der Kolben statt Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielt), aber bei weitem nicht so viel, wie es der folgenden Gleichung entspricht.



Erwärmt man dagegen mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure, so wird sehr nahe die jener Sauerstoffmenge entsprechende Menge Oxalsäure oxydiert.

0.6463 g Sulfat (neben Vitriolöl getr.) wurden mit 0.2112 g Ammoniumoxalat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure erwärmt, worauf sich reichlich Kohlensäure entwickelte. Dann wurde das Ganze durch Kochen mit Natron zersetzt, und im Filtrat vom Kobaltoxydhydrat die noch vorhandene Oxalsäuremenge durch eine Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1595 g O, titriert. Hiervon wurden 8.15 ccm verbraucht, während die obige Menge Ammoniumoxalat 14.92 ccm erfordert. Das giebt 1.67 % des Salzes an Sauerstoff, während der Gleichung 1.77 % Sauerstoff entsprechen.

Das Salz ist in kaltem Wasser äufserst schwer löslich. 0.5 g mit Wasser zerrieben, verbrauchten viele Hundert Kubikcentimeter Wasser zur Lösung. Die Lösung ist schwach bräunlich-violett und wird sicherlich ganz vollständig gefällt durch: Natrium-Quecksilberchlorid (fast weifs, bei 140facher Vergrößerung eben erkennbar krystallinisch); Kaliumchromat (graugelb, äufserst kleine Nadeln); Kaliumdichromat (graugelb, sehr kleine Nadelsterne); Wasserstoffplatinchlorid, welches einen graulichen, krystallinischen Niederschlag erzeugt, der nach dem Trocknen fast silberglänzend mit einem Stich ins Gelbliche erscheint und sich unter dem Mikroskope als sehr kleine und dünne, aber wohlausgebildete sechseckige Tafeln u. ä. zeigt. Das Salz ist ganz unlöslich, enthält reichlich Schwefelsäure und scheint, neben Vitriolöl getrocknet, R₂.5SO₄Pt.Cl₆.4H₂O zusammen-

gesetzt zu sein (gef. 10.30% Cl, 9.40 Pt, 22.30 Co; Rechn. 10.07, 9.22, 22.31).

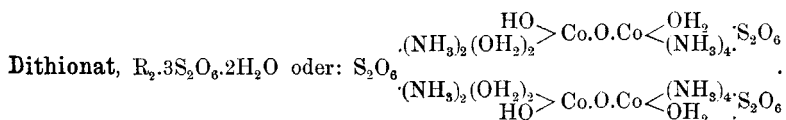
Nitrat, $R(NO_3)_3$.

Aus einer Lösung von 1 g Chlorid in 100 ccm kaltem Wasser fällen 20 ccm verdünnte Salpetersäure sogleich und annähernd vollständig das Nitrat als graubraunen krystallinischen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop aus scharf ausgebildeten, gewöhnlich schief abgeschnittenen Nadeln oder aus Sternen solcher bestehend zeigt. Mit einem Gemisch von 1 Vol. verdünnter Salpetersäure und 4 Vol. Wasser chlorfrei, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute 1.0 g (Rechn. 1.20). Leicht in Wasser löslich, doch schwieriger als das Chlorid. Die Lösung reagiert neutral und ist chlorfrei. Die 1%ige Lösung zeigt dieselben Reaktionen wie das Chlorid.

0.3974 g (neben Vitriolöl getr.) nahmen neben Wasser 0.0079 g (=1.98%; $\frac{1}{2}H_2O=1.91$) auf und ergaben nach Erwärmen mit Salzsäure in schief gestellter Flasche, Eindampfen zur Trockne, Wegglühen des Salmiaks, Eindampfen zur Trockne mit verdünnter Schwefelsäure und schwachem Glühen 0.2628 g $CoSO_4$.

0.4352 g (neben Vitriolöl getr.) nahmen neben Wasser in 24 Stunden 0.0085 g (=1.95%) auf und lieferten nach dem Kochen mit Barythydrat u. s. w. 0.3227 g $BaSO_4$, 34.37% N_2O_5 entsprechend.

Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:
2Co 118	24.89	25.17
$1\frac{1}{2}N_2O_5$ 162	34.11	34.37



1 g Chlorid wird in 1 l kaltem Wasser gelöst und mit 10 ccm gesättigter Natriumdithionatlösung versetzt, worauf sich das Dithionat bald als chokoladenbrauner, krystallinischer Niederschlag absetzt, und zwar nach ein paar Stunden so vollständig, daß die obenstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Wird mit kaltem Wasser chlorfrei, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute sehr nahe die theoretische. Unter dem Mikroskop Nadeln, nicht gut ausgebildet, häufig geklüftet oder parallel verwachsen. Verliert neben Vitriolöl 2 Mol. Wasser.

0.4501 g (lufttrocken) hinterließen beim Rösten 0.2573 g $CoSO_4$, welche beim Befeuchten mit Vitriolöl und erneuten Glühen das Gewicht nicht änderten.

0.4106 g (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0141 g und hinterließen beim Rösten 0.2355 g CoSO_4 .

0.4873 g (2. Darstell.; desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0162 g und ergaben 0.2787 g CoSO_4 .

0.3795 g (desgl.) lieferten nach dem Schmelzen mit Salpeter und Soda u. s. w. 0.4851 g BaSO_4 .

An der Luft:	Rechnung:	Gefunden:		
4Co 236	21.57	21.76	21.74	21.77
3S ₂ O ₆ 480	43.88	—	—	43.88
2H ₂ O 36	3.29	—	3.43	3.32

Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert 1.73 bis 2.02% in 12 Stunden bei 98° (Rechn. für 1 Mol. H₂O=1.70).

Chloroplatinat, R₂.3PtCl₆.2H₂O.

Wird aus der Lösung von 1 g Chlorid in 1200 ccm kaltem Wasser auf Zusatz von 20 ccm Wasserstoffplatinchloridlösung (1:10) als grauer (nach dem Trocknen gelbgrauer) Niederschlag erhalten, in Wasser und Weingeist unlöslich. Das so dargestellte Salz zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Nadeln bestehend, das aus konzentrierteren Lösungen gefällte scheint ganz amorph zu sein. Das neben Vitriolöl getrocknete hat obige Zusammensetzung, nimmt aber neben Wasser 3.3% Wasser auf, dann nicht mehr (3H₂O=2.92). Bei 98° verliert das neben Vitriolöl getrocknete in einigen Stunden 1.99% (2H₂O=1.97), dann in 24 Stunden höchst unbedeutend mehr.

0.5209 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach dem Schmelzen mit Soda 0.7264 g AgCl und 0.2570 g Pt+Co₆O₇ (=49.34%, Rechn. 48.73), welche in 0.3434 g CoSO₄+Pt (=65.89%, Rechn. 65.56) umgewandelt wurden; darin wurden 0.1652 g Pt gefunden.

0.4225 g (2. Darstell.; desgl.) nahmen neben Wasser 0.0141 g = 3.34% (3H₂O=2.92) auf und ergaben wie oben 0.5893 g AgCl und 0.2071 g Pt+Co₆O₇ (=49.02%).

0.4989 g (desgl.) verloren in 6 Stunden bei 98° 0.0097 g = 1.99% (2H₂O=1.97) und nahmen neben Wasser 0.0251 g Wasser auf (=5.13%, 5H₂O=5.01).

Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:	
4Co 236	12.84	13.01	—
3Pt 585	31.83	31.71	—
18Cl 639	34.77	34.50	34.51
3H ₂ O 36	1.97	—	1.99

Fluorsilikat, R₂.3SiF₆.2H₂O.

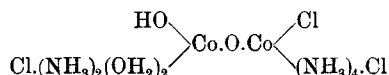
Aus einer Lösung von 1 g des Chlorids in 100 ccm Wasser fallen 15 ccm Fluorsiliciumwasserstoffsäure (von 1.06 spez. Gew) fast

sogleich und fast vollständig das Salz als braunen, krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskop sehr spitz rhombische Tafeln, häufig gezahnt und nach geraden Winkeln gebrochen.¹ Die obestehende Flüssigkeit ist fast farblos. Mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen. Das lufttrockne Salz hat obige Zusammensetzung und verliert neben Vitriolöl in einigen Tagen 2 Mol. Wasser, dann nur schwache Spuren in 2 Stunden bei 98°.

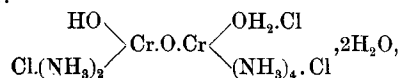
0.4018 g (an der Luft getr.) verloren neben Vitriolöl 0.0147 g und ergaben, nach dem Glühen wiederholt mit Flußsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure behandelt, beim Eindampfen und schwachen Glühen 0.2405 g CoSO₄.

	Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:
	4Co 236	23.41	23.65
Im lufttrocknen Salz:	2H ₂ O 36	3.58	3.66

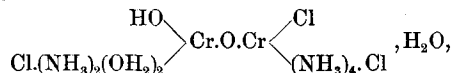
Vergleicht man die oben angeführte Formel für das Chlorid dieser Reihe:



mit der, welche ich früher² meinte, dem Rhodosochromchlorid beilegen zu müssen:



so sieht man, daß in der letzteren 1H₂O als Konstitutionswasser, 2H₂O aber als Krystallwasser aufgeführt sind. Nichts hindert daher die Formel des Chromsalzes ganz analog mit der des Kobaltsalzes zu schreiben, somit:

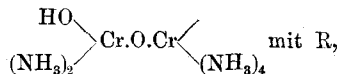


und es spricht sogar die Wahrscheinlichkeit für eine solche Auf-

¹ Nur selten wird ein kurzes, gerade abgeschnittenes hexagonales Prisma beobachtet, eine andere Form des Salzes, die gewöhnlich in sauereren Lösungen auftritt. Bei Anwendung von 100 ccm Fluorsiliciumwasserstoffsäure erhält man z. B. die beiden Formen fast in gleicher Menge. Doch spielt auch die Verdünnung eine Rolle: Aus 1 g Chlorid in 25 ccm Wasser fallen 25 ccm Kieselflußsäure z. B. fast ausschließlich spitz rhombische Tafeln.

² *Journ. pr. Chem.* [2] 45, 278.

fassung, weil das Chromsalz eben 1 und nur 1H₂O neben Vitriolöl verliert. Noch wahrscheinlicher wird aber eine solche Auffassung dadurch, daß alle Rhodosochromsalze ein ähnliches Verhalten zeigen. Bezeichnen wir die Atomgruppe:



so zeigt es sich in der That, daß alle untersuchten Rhodosochromsalze auf RX₃ eben 2H₂O enthalten, welche sie neben Schwefelsäure nicht verlieren.

Goldchloriddoppelsalz, RCl₃.2AuCl₃.3H₂O, verliert neben Vitriolöl 1H₂O.

Platinchloriddoppelsalz: a) 2RCl₃.3PtCl₄.8H₂O, verliert neben Vitriolöl 4H₂O. b) RCl₃.PtCl₄.3H₂O verliert nichts neben Vitriolöl.

Bromid, RBr₃.3H₂O, verliert neben Vitriolöl 1H₂O.

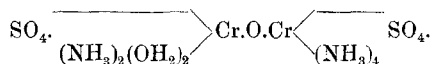
Jodid, RJ₃.3H₂O, ebenfalls.

Sulfat, R₂.3SO₄.7H₂O, verliert neben Vitriolöl 3H₂O.

Saures Oxalat, R₂C₂O₄(C₂O₄H)₄.4H₂O, verliert nichts neben Vitriolöl.

Chromat, R₂.3CrO₄.9H₂O, und Persulfid, R₂S₁₁.6H₂O, sind nur in lufttrockenem Zustande analysiert.

Nur das saure Sulfat, 2[R(SO₄)(SO₄H)].5H₂O, verliert neben Vitriolöl 3H₂O, wird aber wahrscheinlich dabei zu Sulfatosulfat:

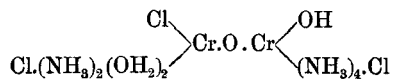


Es zeigt sich also, daß alle untersuchten Salze wenigstens so viel Wasser enthalten, daß sie als Tetrammin-Diaquodiamminsalze aufgefaßt werden können, und daß sie fast immer diese Wassermenge und nicht mehr neben Vitriolöl behalten. Trocknen bei 100° vertragen die Salze nur ganz ausnahmsweise ohne Zersetzung.

Auch in der Löslichkeit der Salze zeigt sich gute Übereinstimmung mit den Kobaltsalzen. Ebenfalls darin, daß eine 4^o/₁₀ige Lösung des Rhodosochromchlorids durch 1/2 Vol. halbkonz. Salzsäure, nicht aber durch 3 Vol. derselben Säure gefällt wird. In der That wird auch eine 10^o/₁₀ige Lösung des Chlorids der Kobaltreihe durch 1/2 Vol. halbkonz. Salzsäure, nicht aber durch 3 bis 4 Vol. gefällt.

Indessen finden sich doch auch große Unterschiede, und eine ähnliche durchgehende Analogie, wie ich sie für die Chloro-Aquo-

tetrammin-, Chloropentammin- und Hexamminsalze des Kobalts mit den entsprechenden des Chroms nachweisen konnte, ist hier nicht vorhanden. Möglich hat daher z. B. das Chlorid in der Kobaltreihe die oben gegebene Formel, während das entsprechende Chromsalz als



aufzufassen ist.

Kopenhagen, Laboratorium der Polytechn. Lehranstalt, 25. Nov. 1897.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1897.