

des bei 150° C. getrockneten Salzes verloren beim Glühen in einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, bis zur vollständigen Abscheidung des Sauerstoffs erhitzt, 0,4147 Grm. an Gewicht. Die Lösung des Rückstandes gab, mit Silberlösung gefällt, 0,925 Chlorsilber. Die in den angewandten 1,1994 Grm. enthaltene Ueberchlorsäure beträgt daher aus dem Sauerstoffverlust berechnet 0,5917 Grm., aus dem Chlorsilber berechnet 0,5899 Grm., oder im Mittel 0,5908 Grm., woraus sich ergibt :

		Gefunden	Berechnet
RbO	93,36	50,74	50,53
ClO <sub>7</sub>	91,46	49,26	49,45
	184,82	100,00	100,00

## Zur Geschichte der ammoniakalischen Kobaltbasen;

vorläufige Mittheilung von *Hugo Schiff*.

Ueber das Verhalten der Kobaltsalze zu Ammoniak scheint zu Ende des vorigen Jahrhunderts noch gar nichts bekannt gewesen zu sein; wenigstens finden wir in dem umfassendsten Werke der damaligen Zeit, in Fourcroy's Système u. s. w. nichts darüber angeführt. — Im Jahre 1803 finden wir im zehnten und letzten Bande des „Allgem. Journals der Chemie“ von Dr. A. N. Scheerer, Seite 426 die erste Notiz über rosenrothe Krystalle, welche Thénard bei der Behandlung von Kobaltnitrat mit Ammoniak erhielt. — Weitere Mittheilungen erfolgen erst 1830, in welchem Jahre H. Rose (Pogg. Ann. XX, 152) die Verbindungen von Kobaltchlorür und -Sulfat mit Ammoniak zuerst darstellte. — Dafs die in wässerigem Ammoniak gelösten Kobaltsalze Sauerstoff absorbiren,

scheint zuerst von L. Gmelin beobachtet worden zu sein. Er fand bei dem Kobaltnitrat, daß für je 1 Aeq. Kobaltoxydul  $\frac{1}{2}$  Aeq. Sauerstoff absorbiert werde, und er ward hierdurch der Entdecker der dem Kobaltoxyd entsprechenden Ammoniakbasen; sein Salz scheint die später von Fremy als Nitrat von Oxykobaltiak bezeichnete Verbindung gewesen zu sein, aber Gmelin kannte auch bereits ein in jene Reihe gehöriges Oxalat; es muß indessen hier bemerkt werden, daß Laugier bereits 1821 (*Ann. chim. phys.* IX, 267) auf das Verhalten der Oxalate von Kobalt und Nickel gegen Ammoniak die bekannte Trennungsmethode beider Metalle gründete. Winkelblech, wahrscheinlich durch die Erze von Riechelsdorf und Bieber zu Untersuchungen über Kobalt veranlaßt, lieferte 1835 einige Notizen in Bezug auf das Verhalten gegen Ammoniak; im XIII. Bande dieser *Annalen* S. 273 erwähnt er einzelner ammoniakalischer Kobaltsalze und namentlich des Umstands, daß das Kobaltoxydul sich nur bei Gegenwart von Luft und von Ammoniaksalz in Ammoniak mit brauner Farbe auflöse. — Den vorhergehenden vereinzeltten Angaben folgt nun von 1838 an eine Untersuchungsreihe von Rammelsberg im XLIV., XLVIII., LV. u. LVIII. Bande von Pogg. *Annalen*, worin mehrere neue, dem Oxydul und dem Oxyd entsprechende ammoniakalische Verbindungen beschrieben werden.

Den Anfang zu einer genaueren Erforschung der Kobaltbasen bieten aber erst die gleichzeitigen Arbeiten von Genth (im Ausz. in diesen *Annalen* LXXX, 275), Claudet (im Ausz. daselbst 278) und Fremy (*Compt. rend.* XXXII, 509 und 808; im Ausz. diese *Ann.* LXXX, 277), welche vor etwa 10 Jahren veröffentlicht wurden. Claudet giebt zuerst eine Analyse des Salzes  $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{N}_5\text{H}_{15}$ , während Fremy (*Ann. chim. phys.* [3] XXXV, 257; diese *Ann.* LXXXIII, 227, 289) bekanntlich eine ganze Reihe von Verbindungen entdeckt und für

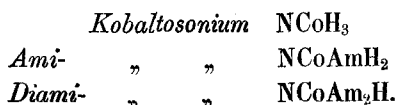
dieselben eine auf die Farbe gegründete Nomenklatur aufstellt. Seine Analysen wurden zum Theil von Gregory (diese Ann. LXXXVII, 125) und von Rogojsky (Compt. rend. XXXIV, 186) bestätigt, und der letztere giebt mit Zugrundelegung der Gerhardt'schen Aequivalente zuerst eine Ansicht über die Constitution dieser Körper. Einer weiteren, im Jahre 1856 erschienenen theoretischen Betrachtung von Weltzien (diese Ann. XCVII, 19) folgen zuletzt noch zwei Reihen von Experimentaluntersuchungen von Gibbs und Genth (Researches etc., Washington 1856)\*) und von Künzel (1857, Journ. f. pract. Chem. LXXII, 209). Durch diese Untersuchungen wurden theils die Resultate von Fremy aufs Neue bestätigt, theils weitere interessante Glieder dieser Gruppe zu Tage gefördert.

Die von verschiedenen Forschern gemachten Mittheilungen darüber, wie man sich diese Basen constituirt zu denken habe, lieferten bis jetzt noch keine befriedigende Resultate. Mit überraschender Einfachheit ergeben sich aber die Beziehungen dieser Basen zu einander, wenn wir dieselben zum Theil auf einen polyatomen Ammoniaktypus beziehen, die Vertretbarkeit von Wasserstoff in demselben durch Ammonium (Am) zugeben und endlich den verschiedenen Functionen desselben Metalls eventuell auch verschiedenen chemischen Substitutionswerth zugestehen.

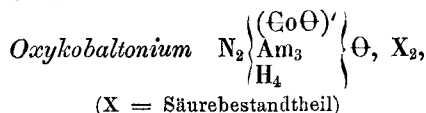
Das Kobalt besitzt in der Oxydulfunction  $\text{Co} = 29,5$  den Substitutionswerth  $= 1 \text{ H}$ , dagegen in der Oxydfunction  $\text{Co} = 59$  ist es äquivalent  $3 \text{ H}$ . In der ersten Function bildet es die Ammoniummolecule :

---

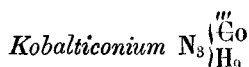
\*) Ein Auszug findet sich im CIV. Bande dieser Annalen; durch die Güte des Prof. Wöhler stand mir s. Z. die Originalabhandlung zur Verfügung.



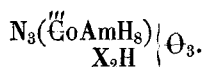
Die Salze des letzteren absorbiren in ammoniakalischer Lösung an der Luft Sauerstoff und bilden intermediäre zweiatomige Salze von



welche sich ebenfalls höher oxydiren und unter Aufnahme von Ammoniak eine fortlaufende Reihe dreiatomiger Basen bilden. Es leiten sich dieselben von dem



ab und die zuerst entstehende Base ist ebenso wie die intermediäre, aus welcher sie hervorgeht, noch zweibasisch; die allgemeine Formel der *Amikobalticonium-Salze* ist:



Es sind dies Fremy's Fuskobaltiaksalze.

Die zunächst entstehende Base:



schließt sich auch insofern an die vorhergehende an, als wir neben den dreibasischen noch zweibasische Salze haben:

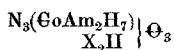


Durch den Eintritt eines weiteren Ammoniakäquivalents erhält man die neue Basis:

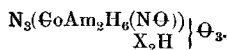


welche nur noch dreibasische Salze liefert.

Salpetrige Säure erzeugt aus einigen dieser Verbindungen eine Stickoxyd enthaltende Base, deren Salze zu den zweibasischen Purpureosalzen in nächster Beziehung stehen :



Purpureokobaltsalze



Xanthokobaltsalze.

Letztere Basis bezeichne ich als *Azodiamikobalticonium*.

In einer späteren ausführlichen Abhandlung werde ich die Experimentaluntersuchungen über die ammoniakalischen Verbindungen des Kobalts und anderer Metalle nebst analytischen Belegen darlegen, das Weitere über die hier befolgte Nomenklatur mittheilen, in einer kritischen Darstellung der Lehre von den ammoniakalischer Metallverbindungen überhaupt die obige Formulirung derselben und die damit verbundenen theoretischen Forderungen vertheidigen, und endlich zeigen, wie auch die Ammoniummolecule anderer Metalle, z. B. Chrom, Aluminium, Kupfer, Quecksilber, Platinmetalle u. s. w. sich mittelst meiner Betrachtungsweise auf sehr einfache Formeln zurückführen lassen.

Verschiedene Umstände machen mir es unmöglich, die Redaction dieser ausführlicheren Abhandlung im gegenwärtigen Augenblick vorzunehmen; ich wurde hierdurch zu vorliegender einstweiliger Mittheilung veranlaßt und ich habe derselben die historischen Notizen, welche ich im Gange der Arbeit sammeln konnte, vorangestellt.

Bern, Anfangs November 1861.

