

## Über Rhodanoxykobaltiake.

Von

E. MASCETTI.

Im Anschluß an die vor kurzem erschienene Mitteilung von A. MIOLATI „Über Rhodanatokobaltiake“<sup>1</sup> teile ich in folgendem die Resultate einiger Versuche mit, die ich auf Anregung des Hrn. Dr. MIOLATI selbst ausgeführt habe. J. v. ZAWIDZKI<sup>2</sup> und unabhängig von ihm MIOLATI hatten beobachtet, daß durch Oxydation mit Luftsauerstoff einer ammoniakalischen Kobaltlösung bei Anwesenheit von Rhodanammonium mit Leichtigkeit schwarz-grüne Verbindungen entstehen.

Trotzdem bis jetzt von diesen Körpern keine Analysen mitgeteilt worden sind, so könnte man wohl im voraus sagen, daß sie der Klasse der Oxykobaltiake angehören, denn die Entstehungsbedingungen und die Zersetzbarkeit durch Wasser sprechen dafür.

1. Durch eine stark ammoniakalische Lösung von Kobaltosulfoeyanat  $\text{Co}(\text{Scy})_2$  und überschüssigem Rhodanammonium wurde ein Luftstrom geleitet, nach kurzer Zeit schieden sich aus der braunen Lösung schwarze, wohl ausgebildete, einige Millimeter lange Krystalle ab.

Nach mehreren Stunden wurden sie scharf abgesogen und durch Schwemmen, zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Äther, möglichst von Mutterlauge befreit.

Nach dem Trocknen zwischen Fließpapier waren die vorher schön glänzenden Krystalle matt und dunkel grau-grün geworden. Beim längeren Stehen an der Luft nehmen sie allmählich eine rötliche Färbung an, indem sie gleichzeitig Ammoniak verlieren. Die Analysen wurden mit möglichst rasch getrockneten Krystallen ausgeführt, die immer von verschiedenen Darstellungen herrührten.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **23**, 240.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **22**, 91.

1. 0.4862 g Substanz gaben nach dem Glühen vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz 0.1400 g von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
2. 0.2732 g Substanz in Salzsäure gelöst und mit Kalihydrat ausgefällt gaben 0.0787 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
3. 0.6108 g Substanz gaben 0.1760 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
4. 0.3638 g Substanz gaben 0.1018 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
5. 0.3859 g Substanz wurden in verdünnter Essigsäure aufgelöst, mit Silbernitrat versetzt und dann schwach mit Salpetersäure angesäuert. Das Silbersulfocyanat wurde bei  $110^\circ$  getrocknet.

Es wurden somit 0.4638 g  $\text{AgSCN}$  gewogen.

6. 0.3800 g Substanz gaben 0.4507 g  $\text{AgSCN}$ .

Oder auf 100 Teile umgerechnet:

Gefunden:				Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})_4$ :
Co	= 21.2	21.2	21.2	20.6
SCN	= 42.1	41.5		21.3
				42.0

2. Es wurde Kobaltnitrat statt Kobaltsulfocyanat angewandt, sonst wie unter 1. verfahren. Die abgeschiedenen Krystalle waren nicht so schön ausgebildet, wie die vorher erwähnten, sie hatten eine schmutzige, olivengrüne Farbe, und zersetzten sich viel leichter, indem sie deutlich nach Ammoniak rochen und ziemlich rasch eine rötliche Farbe annahmen.

Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

1. 0.6042 g Substanz gaben 0.1708 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$
2. 0.3187 g „ „ 0.1904 g  $\text{AgSCN}$
3. 0.4818 g „ „ 0.2909 g  $\text{AgSCN}$ .

Gefunden:			Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_2(\text{NO}_2)_2$ :
Co	= 20.8		21.1
SCN	= 20.9	21.1	20.7

Qualitativ wurde die Anwesenheit des Salpetersäurerestes nachgewiesen.

3. Um zu sehen, ob sich eine dem soeben analysierten Salze analoge Verbindung mit einem Schwefelsäurereste an Stelle der zwei Salpetersäureradikale bildete, habe ich eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat und Rhodanammonium mit Luft oxydiert. Die gebildeten Krystalle sahen und verhielten sich denjenigen, welche mittelst dem Kobaltsulfocyanat erhalten waren, ganz ähnlich. Eine qualitative Prüfung zeigte in der That, daß darin nur Spuren von Schwefelsäurerest anwesend waren, was durch die Unmöglichkeit einer gründlichen Reinigung der Krystalle leicht zu erklären ist. Die quantitativen Bestimmungen bewiesen, daß auch in diesem Falle das Oxykobaltaminsulfocyanat entstanden war.

1. 0.4442 g Substanz gaben	0.1258 g $\text{Co}_3\text{O}_4$
2. 0.5106 g „ „	0.6078 g $\text{AgSCN}$
3. 0.4174 g „ „	0.7140 g $\text{BaSO}_4$

Die Schwefelbestimmung wurde nach LIEBIG durch Schmelzen mit Kali und Salpeter ausgeführt.

Auf 100 Teile umgerechnet erhält man:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_4$ :
Co = 21.3	21.3
SCN = 41.7	42.0
S = 23.5	23.2

Die Abscheidung der Verbindung  $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_4$  statt einem dem vorher erhaltenen Nitrat analogen Sulfat  $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_2\text{SO}_4$ , könnte leicht Veranlassung zu verschiedenen Spekulationen über die Verteilung der sauren Gruppen in dem Oxykobaltaminmolekül geben. Indessen finde ich, dafs vor der Hand besser ist, einfach anzunehmen, dafs das Oxykobaltaminsulfocyanat sich abscheidet, weil unter den Versuchsbedingungen die schwerlöslichste Verbindung ist.

*Rom, Istitutio chimico, April 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1900.