

## Über neue Kobalt- und Nickelsalze.

Von

NAGENDRA CH NÄG.<sup>1</sup>

(Vorläufige Mitteilung.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung verschiedener Proben von Brom im letzten März bemerkte ich eine eigentümliche grüne Färbung einer Kobaltsalzlösung. Bei einem Versuch wurde Brom mit Kaliumbikarbonat der Lösung von Kobaltchlorid hinzugefügt in der Erwartung, daß sich das Hypobromid bilden würde. Indessen entstand eine grüne Lösung wie bei einem Nickelsalz. Diese grüne Lösung eines Kobaltsalzes war eine so auffallende Thatsache, daß ich dieselbe den Herren Prof. PEDLER und RAY zeigte, und auch ihnen war keine derartig gefärbte Kobaltverbindung bekannt. Sie rieten mir daher, Versuche zur Isolierung derselben vorzunehmen.

Um diese Verbindung frei von Chlorkalium zu erhalten, fällt man Kobaltkarbonat mit Kaliumbikarbonat im Überschuß und fügt Brom hinzu. Es erfolgt eine kräftige Entwicklung von Kohlensäure, während das Kobaltkarbonat sich langsam mit grüner Farbe löst. Daß diese neue Verbindung keine Bromverbindung ist, ergibt sich daraus, daß dieselbe beim Schütteln der konzentrierten Lösung mit Alkohol und Äther mit dem Überschuß des Bikarbonats ausfällt. Die abfiltrierte Lösung enthält alles Brom als Bromid und kann durch Abgießen von der neuen Verbindung getrennt werden. Jedoch ist diese nach dem Ausfällen sehr leicht zersetzlich, selbst in wässriger Lösung, was wohl der Gegenwart von Alkohol zuzuschreiben ist. Abpressen des Salzes mit Filtrierpapier half auch nicht viel und alle Versuche, den Körper zu isolieren, schlugen fehl.

---

<sup>1</sup> Deutsch von EDMUND THIEL.

Die Verbindung scheint ein Oxydationsprodukt, vielleicht entsprechend den Ferraten, zu sein. Läßt man die Lösung der durch Alkohol und Ather gefällten Verbindung längere Zeit stehen, so wird sie reduziert und zeigt dann Dichroismus, was wahrscheinlich der Gegenwart eines violett gefärbten Niederschlages zuzuschreiben ist. Setzt man der grünen Lösung gelbes Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff zu, so bildet sich zuerst eine dunkelbraune Lösung, die vermutlich ein niedrigeres Oxydationsprodukt enthält, dann wird sie weiter reduziert und es entsteht ein Niederschlag. Ammoniak allein reduziert ebenfalls, unter Veränderung der grünen Farbe, indem wahrscheinlich Kobaltammonium-Verbindungen entstehen.

Versuche, die entsprechende Nickelverbindung darzustellen, mißlingen. Es steht dies im Einklang mit MENDELEJEFF's Theorie, nach welcher Nickel elektropositiver als Kobalt ist.

Wenn man, anstatt das Kobaltkarbonat mit Kaliumbikarbonat und Brom zu behandeln, Natriumacetat mit Brom hinzufügt, so entsteht eine dunkelbraune Lösung. Derselbe Versuch giebt mit Nickelsalzen eine dem Kaliumbichromat ähnlich gefärbte Lösung. Beim Kochen der Nickelsalzlösung fällt ein Teil des Nickels als violetter Niederschlag aus und es bleibt eine neutrale Lösung von apfelgrüner Farbe zurück. Die Kobaltsalze geben in diesem Falle keinen Niederschlag. Es scheinen dies, wie oben erwähnt, niedrigere Oxydationsprodukte zu sein, denn wenn wir zu der braunen Kobaltsalzlösung, welche Brom im Überschuß enthält, Kaliumbikarbonat hinzufügen, entsteht wiederum die grüne Lösung. Daß beim Nickel nur die niedrigeren Oxydationsprodukte entstehen und daß selbst diese beim Kochen zersetzt werden, läßt sich durch die mehr basische Natur des Nickels erklären. Die Bildung der Salze kann vielleicht durch folgende Formel erklärt werden:<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Die oben beschriebenen Reaktionen wurden in der letzten Woche des März 1896 von Herrn NÄG beobachtet und ich riet ihm, die Untersuchung fortzusetzen und wenn möglich, die neue Verbindung zu isolieren. Die grüne Färbung der Lösung scheint auf der Bildung eines Salzes der Kobalt- oder Überkobaltsäure zu beruhen. Die Stellung des Kobalts im periodischen System läßt eine derartige Annahme zu. Verschiedene Forscher scheinen auch schon Kaliumsalze der Kobaltsäure in Händen gehabt zu haben. (SCHWARZENBERG, *Ann. Chem. Pharm.* **117**, 211; PERAL, ebenda **117**, 262; MAYER, ebenda **117**, 226.) Ich habe Herrn NÄG geraten, seine Beobachtungen schon jetzt bekannt zu geben, in Folge einer Notiz, welche von DURRAUT auf der Zusammenkunft

- I.  $\text{CoCO}_3 + 2\text{Br}_2 + 6\text{KHCO}_3 = \text{K}_2\text{CoO}_4 + 7\text{CO}_2 + 4\text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}.$
- II. a)  $6\text{NiCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{Br}_2 = \text{Na}_2\text{Ni}_2\text{O}_6 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} + 6\text{CO}_2 + 3\text{NiBr}_2.$
- b)  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{O}_6 + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} = 3\text{NiO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COONa}.$

---

der chemischen Gesellschaft am 23. April („Über eine Verbindung des Kobalts“, *Proc. Chem. Soc.*, 23. April 1896) veröffentlicht wurde.

Herr NAG kann also jedenfalls als unabhängiger Entdecker der oben beschriebenen Reaktionen betrachtet werden.

P. C. RAY D. Sc. (Edin) Professor of Chemistry,  
Presidency college Calcutta.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1896.

---