

Chromlösung ccm	Eisenlösung ccm	F i l t r a t	
		Farbe	Reaction auf Chromoxyd
5	5	grün	sehr deutlich
	10-24.5	} schwach grünlich bis farblos }	} Mit wachsender Eisenmenge der Originalflüssigkeit schwächer werdend }
	25		
	25.2	—	—

Es ist nun vielleicht noch bemerkenswerth, dass wenn bei vorstehenden Versuchen die Eisenlösung durch eine äquivalente Aluminiumlösung ersetzt wird, das Chromoxyd nur unvollständig ausfällt. Thonerde besitzt nur geringe Neigung Chromoxyd niederzuschlagen und selbst ca. 20 Atome Aluminium vermögen beim Kochen mit Natriumacetat nicht vollständig 1 Atom Chrom zu fällen. Ist jedoch die genügende Menge Eisenoxyd vorhanden, so gelingt auch bei Gegenwart von Thonerdesalzen die vollständige Fällung des Chromoxyds.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dass das im Handel befindliche angeblich reine Wasserstoffsuperoxyd zuweilen wegen grober Verunreinigungen wie Chlorbaryum und Thonerdesalzen zu analytischen Zwecken durchaus unbrauchbar ist <sup>1)</sup>.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

#### 472. G. Vortmann und G. Magdeburg:

##### Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kobaltammoniumsalze.

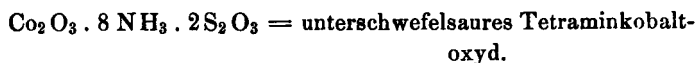
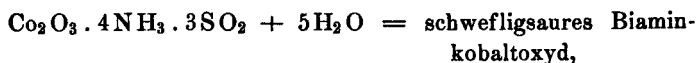
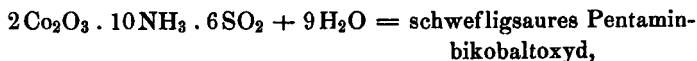
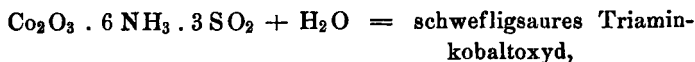
(Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen).

(Eingegangen am 15. October.)

Die Bildung gelbbrauner Verbindungen bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Roseokobaltsulfat wurde zuerst von Gibbs und Genth beobachtet; Künzel analysirte 1857 mehrere Verbindungen, welche er durch Behandlung der ammoniakalischen Lösungen

<sup>1)</sup> Derartige Verunreinigungen sind mehrfach beobachtet worden; über die Art und Weise, wie sie in das technische Wasserstoffsuperoxyd gelangen, cf. Mann, Chemikerzeitung 1889, No. 83, 1377.

von Roseo- und Purpureokobaltchlorid mit schwefliger Säure erhalten hatte, und stellte folgende Formeln auf:

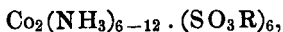


Schon Geuther nahm 1863 an, dass die Künzel'schen Salze Doppelverbindungen von schwefligsaurem Roseo- oder Luteokobalt mit schwefligsaurem Kobaltoxyd seien, und führte zur Bestätigung seiner Ansicht einige Versuche an, welche er von Birnbaum anstellen liess. Letzterer beobachtete, dass das Kobalhydroxyd nicht bloss aus schwefligsaurem Ammon das Ammoniak austreibt, sondern auch im Stande sei, aus schwefligsaurem Kali oder Natron das Alkali unter Bildung von schwefligsauren Kobaltoxyddoppelsalzen in Freiheit zu setzen. Berglund hat 1874 bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf ammoniakalische Kobaltsalze interessante Verbindungen dargestellt, welche er als kobaltschwefligsaure Salze bezeichnet und in welchen die schweflige Säure sich ebenso verhält, wie die salpetrige Säure im Kobaltnitritkalium; seinen Salzen kann die allgemeine Formel  $\text{Co}_2(\text{SO}_3\text{R})_6$  beigelegt werden, worin R ein einwerthiges oder die äquivalente Menge eines mehrwerthigen Metalles bedeutet.

Es liess sich nun erwarten, dass bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Kobaltammoniumsalze Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung entstehen könnten, wie diejenigen, welche von Gibbs und Genth, Erdmann und anderen bei Behandlung der ammoniakalischen Lösungen von Kobaltsalzen mit salpetriger Säure oder Kaliumnitrit erhalten wurden.

In Folgendem wollen wir einige Körper beschreiben, welche unsere Vermuthung bestätigen; dieselben bilden allerdings noch keine zusammenhängende Reihe, sie sind vielmehr Repräsentanten verschiedener Reihen, deren einzelne Glieder noch dargestellt werden müssen. Diese Salze sind, besonders in saurer Lösung, mitunter auch beim Aufbewahren im trockenen Zustande, meist leicht zersetzbar, so dass die Untersuchung hierdurch sehr erschwert wird; unsere Kenntniss derselben ist daher noch sehr lückenhaft, doch hat sich ergeben, dass ausser den neutralen Sulfiten auch Salze bestehen, welche den Xantho- und Croceokobaltsalzen analog zusammengesetzt sind. Die neutralen Sulfiten vereinigen sich mit schwefligsaurem Kobaltoxyd oder schweflig-

sauren Alkalien zu Doppelsalzen; welche als kobaltammoniumschwefligsaure Salze,



betrachtet werden können, worin R ein einwerthiges oder die äquivalente Menge eines mehrwerthigen Metalls bezeichnet. Diese Doppelsalze scheinen das Endglied einer Reihe von Verbindungen zu sein, deren Anfangsglied von den neutralen Sulfiten gebildet wird:

1.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot (\text{SO}_3)_3$ .
2.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot (\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3\text{R})_2$ .
3.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot (\text{SO}_3) \cdot (\text{SO}_3\text{R})_4$ .
4.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot (\text{SO}_3\text{R})_6$ .

In den ersten drei Reihen lässt sich ferner die schweflige Säure zum Theil durch andere Säureradiale ersetzen, so dass sich noch folgende Nebenreihen ergeben:

- ad 1.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot (\text{SO}_3)_2 \cdot \text{X}'_2$  und  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot (\text{SO}_3) \cdot \text{X}'_4$ .  
 ad 2.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot (\text{SO}_3) \cdot \text{X}'_2 \cdot (\text{SO}_3\text{R})_2$  und  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot \text{X}'_4 \cdot (\text{SO}_3\text{R})_2$ .  
 ad 3.  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{6-12} \cdot \text{X}'_2 \cdot (\text{SO}_3\text{R})_4$ .

Das Metall (R) kann auch durch Radicale der Kobaltammoniumbasen ersetzt werden. Es lässt sich somit voraussehen, dass bei der Einwirkung der Alkalisalze der 2., 3. und 4. Reihe auf Kobaltammoniumsalze ähnliche metamere Verbindungen sich bilden werden, wie solche aus Nitriten von Gibbs dargestellt wurden.

#### Salze der Octaminreihe.

Löst man Kobaltoctaminsulfatocarbonat,  $(\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8\text{SO}_4 \cdot (\text{CO}_3)_2)$ , in ammoniakhaltigem Wasser und versetzt diese Lösung mit wässriger schwefliger Säure, so färbt sich die violette Flüssigkeit gelbbraun; ist letztere concentrirt, so scheiden sich bei mehrstündigem Stehen grosse braune Krystalle ab. Bei der Fällung mit Alkohol erhält man einen aus gelbbraunen Nadelchen bestehenden Niederschlag. Die Analyse des lufttrockenen Salzes führte zur Formel



	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	11.49	10.09	— pCt.
Ammoniak	20.19	22.6	22.5 »
Schwefel	18.81	17.6	17.8 »
Wasser	17.60	16.2	— »

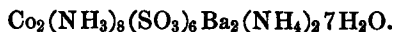
Das Salz löst sich in Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salzsäure nach Schwefeldioxyd riecht und dann nach einigem Stehen oder gelindem Erwärmen in Kobaltoxydulsalz übergeht. Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so macht sich in der Kälte Geruch nach Ammoniak bemerkbar;

beim Erwärmen findet vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kobalhydroxyd statt. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorbaryum einen auf Zusatz von mehr Chlorbaryum wieder verschwindenden Niederschlag, der nach mehreren Minuten jedoch wieder zum Vorschein kommt. Säuert man die Flüssigkeit nach Zusatz von Chlorbaryum mit Salzsäure an, so entsteht sofort ein aus kleinen, glänzenden, goldgelben Blättchen bestehender Niederschlag. Das aus neutraler Lösung gefällte Salz ist das Baryumsalz der kobaltoctaminschwefligen Säure:



	Berechnet	Gefunden	
Baryum	32.36	30.7	— pCt.
(2 CoSO <sub>4</sub> + 3 BaSO <sub>4</sub> )	79.36	77.8	79.4 >
Wasser	9.91	10.01	— >

Das aus saurer Lösung gefällte Salz ist ein Baryumammoniumsalz:



	Berechnet	Gefunden	
Baryum	23.43	21.23	pCt.
2 CoSO <sub>4</sub> + 2 BaSO <sub>4</sub>	66.29	69.6	>
Wasser	10.76	9.6	>

Ein dem Künzel'schen schwefligsauren Biaminkobaltoxyd ähnlich zusammengesetztes Salz wurde erhalten durch Auflösen gleicher Gewichtsteile Kobaltchlorür und Salmiak in Ammoniak, Oxydiren der Lösung durch mehrstündiges Durchleiten von Luft und Zusatz von Natriumhydrosulfit. Aus der concentrirten Lösung schieden sich rothgelbe Krystalle ab; die Mutterlauge gab auf Zusatz von Alkohol einen ebenso gefärbten krystallinischen Niederschlag. Ersterem käme die Formel

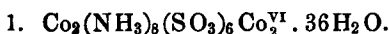


zu, dem durch Alkohol erzeugten Niederschlag hingegen die Formel



Beide Körper würden bis auf den Wassergehalt dem Künzel'schen Salze entsprechen.

Durch qualitative Reactionen wurde jedoch ermittelt, dass beide Salze der Octaminreihe angehören, ihre Formeln mithin verdoppelt werden müssen; sie sind als das Kobaltoxydsalz der kobaltoctaminschwefligen Säure anzusehen, nämlich:



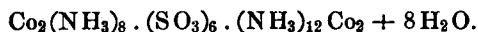
	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	15.66	15.3	pCt.
Ammoniak	9.09	8.9	>
Schwefel	12.82	12.88	>

## 2. Dasselbe Salz mit 24 Molekülen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	18.3	18.42 pCt.
Ammoniak	10.6	9.5 „
Schwefel	14.9	15.43 „

Löst man diese Salze in kalter oder sehr schwach erwärmter concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man eine violett gefärbte Lösung; giesst man diese in concentrirte Salzsäure, so scheidet sich bei mehrstündigem Stehen Praseokobaltchlorid ab.

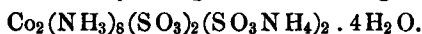
Mischt man die Lösungen von Luteokobaltchlorid und dem zuerst beschriebenen Salz (kobaltoctaminschwefligsaures Ammon) und versetzt mit Ammoniak, so entsteht ein röthlichgelber, pulveriger Niederschlag, welcher die folgende Zusammensetzung besitzt:



	Berechnet	Gefunden
Kobalt	19.57	19.8 pCt.
Ammoniak	28.41	— „
Schwefel	16.02	16.15 „
Wasser	11.99	12.56 „

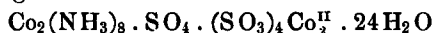
Das Salz ist daher, vom Wassergehalt abgesehen, mit schwefligsaurem Kobaldekamin isomer. Löst man es in salzsäurehaltigem Wasser auf, so scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum kobaltoctaminschwefligsaures Baryum ab, dessen Aussehen sehr charakteristisch ist. Die wässrige Lösung giebt mit Natriumpyrophosphat nach mehrstündigem Stehen den für Luteokobaltsalze charakteristischen Niederschlag.

Das neutrale Kobaltoctaminsulfit konnten wir noch nicht erhalten; dagegen wurde das in die zweite der oben genannten Reihen gehörende Ammoniumsalz gewonnen, als nach Künzel's Vorschrift die Darstellung seines unterschwefelsauren Tetraminkobaltoxyds versucht wurde. Beim Umkrystallisiren des unreinen Salzgemenges aus der Alkohol-Ammoniakmischung schied es sich in kleinen gelbbraunen Nadelchen ab, deren Analyse folgende Formel ergab:



	Berechnet	Gefunden
Kobalt	17.22	18.8 pCt.
Ammoniak	24.99	25.58 „
Schwefel	18.79	17.63 „

Ein Salz der zur dritten Reihe gehörigen Nebenreihe von der Zusammensetzung:

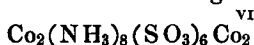


bildete sich beim Uebergiessen von fein gepulvertem salpetersaurem

Oxykobaltiak mit wässriger schwefliger Säure als gelbes krystallinisches Pulver, welches in feuchtem Zustande beim Liegen an der Luft sehr bald missfarbig braun wird.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	19.26	18.8 pCt.
Ammoniak	11.19	9.68 »
Schwefel	13.13	11.41 »
Wasser	35.42	34.8 »

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Salzes



mit Salzsäure und lässt in der Kälte stehen, so wird das Salz zum grossen Theile zersetzt, gleichzeitig scheiden sich aber dunkelbraune Krystalle eines chlorhaltigen Salzes ab, dessen Analyse zu folgender Formel führte:



	Berechnet	Gefunden
Kobalt	21.09	22.6 pCt.
Ammoniak	24.49	25.4 »
Schwefel	11.51	10.34 »
Chlor	12.55	— »

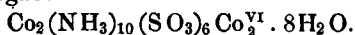
#### Salze der Decaminreihe.

Mischt man eine ammoniakalische Lösung von Roseokobaltchlorid mit einer concentrirten Natriumhydrosulfidlösung und fällt mit Alkohol, so erhält man einen hellbraunen krystallinischen Niederschlag, welcher das Natriumsalz der kobaltdecaminschwefligen Säure ist:



	Berechnet	Gefunden
Kobalt	12.46	12.0 pCt.
Ammoniak	18.09	16.7 »
Schwefel	20.40	19.5 »
Wasser	3.82	3.9 »

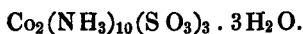
Das diesem entsprechende Kobaltoxydsalz wurde erhalten durch längeres Stehenlassen einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung und Fällung mit wässriger schwefliger Säure, wobei ein bräunlichgelber, pulveriger Niederschlag entstand, dessen Analyse folgende Formel ergab:



	Berechnet	Gefunden
Kobalt	22.81	21.24 pCt.
Ammoniak	16.55	14.30 »
Schwefel	18.67	18.09 »
Wasser	13.98	15.4 »

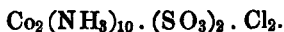
Dieses Salz ist wahrscheinlich die von Künzel als schweflig-saures Pentaminbikobaltoxyd beschriebene Verbindung.

Das einfache Kobaltdecaminsulfid entsteht leicht aus dem Kobaltdecaminschwefligsauren Natrium, indem man dieses in ammoniakhaltigem Wasser löst und die Lösung mit Alkohol fällt. Direct erhält man es durch Auflösung gleicher Gewichtstheile Roseokobaltchlorid und saurem schwefligsauren Ammonium in verdünntem Ammoniak und Ausfällung durch Alkohol. Bei Anwendung von Natriumhydrosulfid erhält man das Salz erst nach dem Umkrystallisiren natronfrei:



	Berechnet	Gefunden
Kobalt	20.1	20.4 20.5 pCt.
Ammoniak	29.2	28.6 — „
Schwefel	16.4	16.19 — „
Wasser	9.2	9.4 — „

Löst man dieses Salz in mit verdünnter Salzsäure angesäuertem Wasser auf und erwärmt mässig bis die Lösung vollkommen klar geworden ist und versetzt nun unter Abkühlung mit concentrirter Salzsäure, so setzt sich ein braunes Krystallpulver zu Boden, dessen Abscheidung durch Zusatz von Alkohol befördert wird. Es ist ein chlorhaltiges, der ersten Nebenreihe angehörendes Salz von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
Kobalt	22.6	22.7 pCt.
Chlor	13.68	13.61 „

#### Luteokobaltsalz.

Löst man Luteokobaltchlorid in der Wärme in verdünntem Ammoniak auf, leitet schweflige Säure ein und lässt dann 12 Stunden stehen, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, welche schweflige Säure und Chlor enthalten. Dasselbe Salz erhält man durch Auflösung von 1 Theil Lutekobaltchlorid in einer Lösung von 3 Theilen Ammoniumsulfid und Kochen der Flüssigkeit; beim Erkalten krystallisirt es in kleinen gelben Nadeln aus. Es bildet sich auch durch Kochen einer Auflösung gleicher Gewichtstheile Luteokobaltchlorid und Natriumhydrosulfid in verdünntem Ammoniak. Durch Fällung seiner wässerigen Lösung mit Essigsäure kann es in ganz reinem Zustande erhalten werden. Die Zusammensetzung desselben ist folgende:



	Berechnet	Gefunden			
Kobalt	17.76	17.76	17.2	17.1	pCt.
Ammoniak	30.9	nicht bestimmt			„
Schwefel	9.7	9.53	9.92	9.59	„
Chlor	10.7	10.09	—	—	„
Wasser	16.3	15.6	—	15.3	„

Das Salz besitzt die gewöhnliche Farbe der Luteokobaltsalze.

Die Untersuchung über diese schwefligsauren Kobaltammoniumverbindungen wird fortgesetzt und soll dann ausführlicher veröffentlicht werden.

Aachen, im October 1889.

#### 473. G. Vortmann und C. Padberg: Ueber die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf Metallsalze.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Vor einigen Jahren beschrieb Jochum<sup>1)</sup> neue Verbindungen, welche er durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalze erhalten hatte. Manche der von ihm aufgestellten Formeln besitzen wenig Wahrscheinlichkeit und lassen vermuthen, dass Jochum Gemenge in Händen hatte; zudem bestimmte derselbe bei keinem einzigen Salze den zumeist hohen Wassergehalt, weder auf directem, noch auf indirectem Wege. Diese Umstände veranlassten den Einen von uns<sup>2)</sup>, im vorigen Jahre zunächst das Verhalten der Kupfersalze zu Natriumthiosulfat einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen; als Fortsetzung der letzteren untersuchten wir nun auch das Verhalten anderer Metallsalze zu Natriumthiosulfat, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

##### 1. Bleinatriumthiosulfat.

Versetzt man eine concentrirte Bleiacetatlösung mit einer ebenfalls concentrirten Natriumthiosulfatlösung, bis der erst entstandene Niederschlag von Bleithiosulfat sich gelöst hat, so scheidet sich auf

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung des unterschwefligsauren Natriums auf Metallsalze. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 1888, IX, 165.