

Bidrag til Koboltammoniakforbindelsernes Chemi.

Af

S. M. Jørgensen.

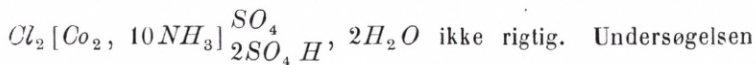
Til Trods for det meget, der er skrevet om de saakaldte Koboltbaser, og for de udmærkede experimentelle Arbejder, de have været Gjenstand for¹⁾, kan deres Theori dog ingenlunde siges at være saaledes klaret, som det f. Ex. for Platinbasernes Vedkommende er sket ved Blomstrands og Cleves Arbejder. Ved efterfølgende Undersøgelser, der kun ere at betragte som det første Afsnit af et større Arbejde, har jeg forsøgt at opklare en enkelt Side af det omfattende Spørgsmaal og særlig vist, hvorledes de saakaldte Purpureokoboltsalte danne mange Grupper, som alle ere karakteriserede ved, at de indeholde to Æquivalenter elektronegativt Radical fastere bundne end de andre, ganske saaledes som vi finde det hos Platindiammoniumsaltene. Her vil jeg kun omtale Chloropurpureosalte; men jeg vil dog tilføje, at jeg har fremstillet en lignende Række Bromopurpureosalte, og at Fremys vandfrie «Azotatè de roseocobaltique» har givet mig en tilsvarende Række Nitratopurpureosalte. Der kan herefter næppe være nogen Tvivl om, at de af

¹⁾ Til Literaturen om dette Æmne, som jeg har sammenstillet i Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie, III, 430, kan endnu føjes to større Afhandlinger af Gibbs (Proceed. of the Amer. Acad. of arts and sciences, X, 1 og XI, 1, 1875 og 1876).

Gibbs og Genth fremstillede Xanthokoboltsalte ere at opfatte som Nitropurpleosalte, saa at vi nu i Virkeligheden kjende 4 forskjellige Rækker Purpleokoboltsalte.

Surt Chloropurpleokoboltsulfat.

Jeg begynder med at beskrive dette Salt, da det er dette, der har dannet Udgangspunktet for den hele Undersøgelse. Allerede i et tidligere Arbejde¹⁾ har jeg vist, at det ikke har været mig muligt ved Indvirkning af concentreret Svovlsyre paa Purpleokoboltechlorid ved almindelig Temperatur at uddrive mere end $\frac{2}{3}$ af Chloret i Form af Chlorbrinte. Dog er den Formel, jeg der har givet af det sure Chloropurpleosulfat:



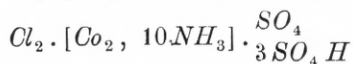
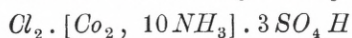
af dette Salt havde dengang kun en underordnet Interesse for mig. Men ved Forsøg paa Gjenfremstilling deraf har det vist sig, at der ved Indvirkning af conc. Svovlsyre paa Purpleochlorid efter Omstændighederne dannes to, eller rettere tre Salte, og at det er det ene af disse i delvis sønderdelt Tilstand, jeg dengang analyserede, idet det ikke let kunde falde mig ind, hvad først gjentagne og varierede Forsøg lærte mig, at dette Salt, skjönt dannet i en vandig Opløsning, men som rigtignok er stærk svovlsur, øjeblikkelig sønderdeles af rent Vand.

Saltet faaes ved at sammenrive 1 Mol. Purpleochlorid med c. 12 Mol. concentreret Svovlsyre ved almindelig Temperatur og, efter at Chlorbrinteudviklingen er ophørt, udrøre Massen med 40 Ccm. varmt Vand (c. 80°) for hver 5 Grm. anvendt Purpleochlorid. Herved opløses næsten Alt. Man filtrerer hurtigt gennem Varmtvandstragt, og Filtratet giver da ved Afkøling en Mængde flere Cm. lange, blanke, mørkt violetrøde Prismes. Disse kunne imidlertid ikke vadskes med Vand, idet den mindste Mængde Vand sønderdeler dem overfladisk til det følgende Salt

¹⁾ K. D. Vidensk. Selsk. Skr. 5 R. Naturvid.-mathem. Afd. XII, 102.

(vandholdigt normalt Sulfat), hvilket viser sig ved, at medens det sure Salt ikke forvittrer og overhovedet er vandfrit, forvittrer saaledes med lidt Vand vadsket Salt let i almindelig Luft. Men ved større Krystaller overbeviser man sig let om, at Prismerne, naar de brydes over, have en ikke forvittret Kjærne. Det er saadanne Krystaller, jeg tidligere analyserede, og en Fejltagelse var her saa meget lettere mulig, som den af mig tidligere antagne Formel ligger midt imellem Formlerne for det sure vandfrie og det normale, vandholdige Salt. For at faa Saltet i ren Tilstand kan man bringe det paa en Tragt med lidt Asbest i Bunden, suge det frit for Moderlud med Bunsens Pompe og tørre det mellem Papir. Dog undgaaes herved vanskeligt, at lidt Moderlud bliver hængende, skjønt man kan faa Krystallerne fuldstændig blanke og saa rene, at de, tørrede over Svovlsyre, kun tabe 0,3 Proc. ved 100°. Fuldstændig rene har jeg faaet dem ved at bringe dem paa en Tragt, i hvis Spids var lagt et lille Stykke fint Platintraadnet, suge dem saa tørre som muligt og derpaa skylle dem med stærk Vinaand, som suges fra hver Gang. Vinaand fælder vel af Saltets Opløsning og ligeledes af den Moderlud, der hænger ved Krystallerne, det normale Salt som et fint blegvioletrødt Krystalpulver, men dette skylles med Lethed gennem Platintraadnettets Masker, og Krystallerne faaes let og hurtigt rene. De presses let mellem Papir og tørres over Svovlsyre.

Analyserne føre alle til den noget complicerede Formel:



Theori:		Fundet:	
4 Co	16,91	16,82	17,02
4 Cl	10,17	10,07	10,34
7 SO ₃	40,15	40,00	40,20

Saltet taber ikke Vand ved 100°. Ved noget højere Temperatur decrepiterer det noget, saa at ved Bestemmelsen af

Kobolt som Sulfat Forsigtighed er nødvendig. Krystallerne angribes yderst let af Vand, idet de overfladisk omdannes til det normale vandholdige Sulfat. De opløses langt lettere i varmt Vand end det normale Sulfat. Opløsningen reagerer stærkt surt, uddriver Kulsyre af kulsure Alkalier, kan koges i længere Tid uden at udskille Koboltoverilttehydrat, fældes ikke af oxalsurt Ammon (jfr. S. 36), men af Fluorsiliciumbrinte (jfr. S. 30). Svag kold Saltsyre udskiller strax og rigeligt Purpureochlorid. Sølvnitrat fældes derimod ikke i Kulden, først ved Opvarmning udskilles Chlorsølv, dog ikke ganske fuldstændigt. — Ved Omkrystallisation af varmt Vand faaes sædvanlig det vandfrie normale Sulfat, blandet med lidt af det vandholdige. Anvendes saa meget Vand, at Intet udskilles før fuldstændig Afkøling, saa udkrystalliserer alene det vandholdige normale Salt.

Normalt Chloropurpureokoboltsulfat.

a. Vandholdigt. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2SO_4, 4H_2O$. Dette Salt faaes ved at behandle 1 Mol. Purpureochlorid med c. 6 Mol. concentreret Svovlsyre ved almindelig Temperatur. Man sammenrører Massen hurtigt i en Morter, da den meget snart stivner fuldstændigt. Efter Henstand, til Saltsyrelugten har tabt sig, behandles Massen som ved det foregaaende Salt med 50 Ccm. varmt Vand for hver 5 Grm. anvendt Purpureochlorid, hvorved næsten alt opløses, og man filtrerer strax. Hvis Filtratet før fuldstændig Afkøling udskiller Krystaller, maa disse filtreres fra; de bestaa nemlig hyppig af en Blanding af (a) og (b), som det ikke er muligt at adskille, før ved Henliggen i almindelig Luft eller over Svovlsyre (a) er forvittret. Herved antager nemlig de i vandholdig Tilstand dybt purpurrøde Krystaller af (a) en lys lilarød Farve, medens de sorte Krystaller af (b) beholde deres Farve og Glands. Man kan saaledes let, idetmindste tildels, mechanic skille (a) og (b). Af det fuldstændig afkølede Filtrat udskilles næsten altid alene (a). Dette Salt skylles efter Frahældning af Moderluden med koldt Vand,

indtil det frahældte Vand reagerer neutralt, og presses derpaa mellem Papir. Ved kortere Henliggen ved almindelig Temperatur kan Saltet da faaes ganske tørt og uden Spor af Forvittring. Krystallerne ere purpurrøde, blanke og smukke, tilsyneladende rhombiske Combinationer, der ere temmelig ligelig udviklede i alle Dimensioner, sjeldnere er Prismet fremherskende. Efter nogle Timers Henliggen i almindelig Luft og endnu lettere over Svovlsyre eller ved 100° begynde de at forvitte og tabe herved alt Vand, dog beholde de deres Form og tildels deres Glands. De forvitte mærkeligt nok ogsaa ved at overgydes med varmt Vand.

I varmt Vand er Saltet ret opløseligt med smuk Purpurfarve og opløses navnlig langt hurtigere end det vandfrie Salt (*b*). 1 Del af det fuldstændig forvitrede Salt krævede ved $17^{\circ},7$ 133,5, ved $16^{\circ},9$ 133,2 Dele Vand til sin Opløsning. Ved Afkøling af den noget concentrerede Opløsning udskilles som oftest (*b*); af saa fortyndede Vædsker, at Udkrystallisationen først skeer i Kulden, dog ogsaa (*a*). Allerede ved at overhældes med kogende Vand sønderdeles Saltet i ringe Grad. Ved Filtrering bliver en lille Rest af Koboltoveriltehydrat tilbage. Ved Kogning med Vand skeer denne Sønderdeling langt lettere, den forebygges ved Tilsætning af lidt Syre. Den vandige Opløsning reagerer neutralt og fældes meget snart og næsten fuldstændigt af oxals. Ammon (jfr. S. 36), ligeledes og næsten fuldstændigt af kold svag Saltsyre. Sølvnitrat fælder først ved nogen Tids Opvarmning Chlorsølv. Om andre Fældninger vil nedenfor blive Tale.

Theori for det afvandede Salt:

	Theori	Fundet:		
10 <i>N</i>	25,41	25,70		
2 <i>Co</i>	21,42	21,42	21,57	21,47
2 <i>Cl</i>	12,89	12,89		
2 <i>SO</i> ₃	29,04	29,48	29,08	

4 *H*₂*O* i det vandholdige:

Theori:	11,56	Fundet:	11,71	11,59	11,38
---------	-------	---------	-------	-------	-------

b. Vandfrit. Dannelsesbetingelserne for dette Salt er omtalt i det foregaaende. Hvor nær de imidlertid ligge Dannelsesbetingelserne for (*a*), sees af, at man saare hyppig træffer Krystaller af (*a*), hvori Krystaller af (*b*) ere indkilede og ligeledes omvendt. (*b*) danner blanke, sorte, i ganske smaa Exemplarer purpurbrune Krystaller, tilsyneladende Oktaedre, dog næppe regulære. Det lufttørrede Salt forandres ikke over Svovlsyre eller over 100°. De ere betydelig langsommere opløselige i Vand end (*a*). Derfor kan en Blanding af (*a*) og (*b*) foruden mekanisk ogsaa skilles ved Overhældning med varmt Vand og Omrøring, hvorved da (*a*) opløses, medens (*b*) bliver tilbage i reen Tilstand, om end naturligvis med angrebne Flader. Opløsningen reagerer neutralt og viser nøjagtigt samme Forhold som Opløsningen af (*a*), saa at her kun er Tale om et vandfrit og et vandholdigt Salt og ikke om Salte af to isomere Baser. Dette fremgaaer yderligere og med fuld Sikkerhed deraf, at om end (*b*) opløses langsommere i Vand end (*a*), saa er det lige saa let opløseligt. 1 Del krævede nemlig ved 16°,0 128, ved 15°,9 131,9 Dele Vand til sin Opløsning, Størrelser, der, naar Hensyn tages til de Vanskeligheder, der ere forbundne med exacte Opløselighedsforsøg, maa siges at være identiske med de Tal, (*a*) har givet.

Theori:		Fundet:	
2 Co	21,42	21,68	21,62
2 Cl	12,89	12,96	
2 SO ₃	29,04	29,41	29,08

Chloropurpleokoboltnitrat. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 4NO_3$.

Dette Salt synes at være erholdt tilfældigt af Gibbs¹⁾ ved at behandle «acid sulphate of roseocobalt, not free from chloride of purpleocobalt» (altsaa²⁾ formodenlig en Blanding af oven-

¹⁾ Proceed. Am. Ac. of arts and sc. 11, 3; 1876.

²⁾ Sml. min Afhandling i J. pr. Chem. [2] 15, 419.

nævnte Sulfater) med salpeterholdigt salpetersyrligt Kali. Rigtignok giver Gibbs Formlen $[10NH_3, Co_2) Cl_3 3NO_3$, men kommer til denne Formel ved en Fejlregning af de fundne Chlor-mængder. I Virkeligheden finder han i Saltet, der under de af ham angivne Forhold maaske næppe kan faaes ganske rent, 18,98 og 19,07 Proc. Kobolt, 11,04 og 10,95 Proc. Chlor og 4,79 Proc. Brint, medens min Formel fordrer 19,44, 11,70 og 4,94. Jeg har fremstillet Saltet 1^o. ved at fælde en Opløsning af det normale Sulfat med Salpetersyre. Det krystallinske Bundfald ligner Purpureokoboltchlorid og bestaaer som dette af mikroskopiske Oktaedre, men er renere og smukkere rødt. Man decantherer gjentagne Gange med svag Salpetersyre, hvori Saltet er næsten ganske uopløseligt, indtil Decanthatet er svovlsyrefrit, og udvasker Salpetersyren med Vinaand paa 90° T., hvori Saltet er uopløseligt. — Lettest faaes Saltet dog 2^o. ved at udrive Purpureokoboltchlorid med Vand og lidt svag Svovlsyre, bringe Massen paa Filtret, behandle den her med varmt Vand under jævnlig Tilsætning af lidt svag Svovlsyre, hvorved Saltet opløses langt lettere end i Vand alene og uden Udskillelse af Koboltveilt hydrate, og filtrere den varme Vædske ned i iskold stærk Salpetersyre. Iøvrigt gaaes frem efter 1^o. Saaledes kan af Chloridet med Lethed vindes 115 Procent Nitrat (Theori 121 Proc.). Noget Salt bliver altid omdannet til Roseonitrat, der ikke nær saa let fældes af Salpetersyre. — Medens saaledes den vandige Opløsning af Chloridet med Salpetersyre udskiller Chloronitratet, giver den vandige Opløsning af dette med Saltsyre næsten den theoretiske Mængde Chlorid (fundet i dette 42,54 Proc. Chlor; Theori 42,52). — Saltet er just ikke let opløseligt i koldt Vand, men dog betydelig lettere baade end det normale Chlorosulfat (jfr. S. 20 og 21) og især end Chloridet, hvoraf 1 Del ved 10 til 11° kræver c. 270 Dele Vand til sin Opløsning¹⁾. 1 Del Chloronitrat kræver nemlig ved 15°, 3 82, ved 17°, 9 76 Dele

¹⁾ Fr. Rose, Ammoniakal. Kobalt-Verbind. Heidelberg 1871, 49.

Vand til sin Opløsning. Denne forholdsvise Letopløselighed gjør Chloronitratet særlig skikket til Fremstilling af andre, i Reglen mere tungtopløselige Salte, og jeg vilde næppe have kunnet undersøge Chloropurpleokoboltsaltene saa fuldstændigt, hvis jeg ikke havde fundet ovennævnte lette Fremstillingsmaade for dette Salt. Chloronitratet er temmelig letopløseligt i varmt Vand og kan med Lethed omkrystalliseres deraf; det er uopløseligt i stærk og svag (af Vf. 1,2) Salpetersyre og uopløseligt i Vinaand. Den vandige Opløsning fældes ikke af Sølvnitrat i Kulden, svagt ved Henstand, rigeligt ved Kogning. Med Saltsyre og Fluorsiliciumbrinte (jfr. S. 30) giver den de for hele Rækken karakteristiske Reactioner. Ved Ophedning decomponeres Saltet temmelig hæftigt, dog uden Ildfænomener. Det lufttørrede Salt taber næsten Intet over Svovlsyre og højst Ubetydeligt selv ved 110°.

Theori:		Fundet:			
14 <i>N</i>	32,29	32,34			
2 <i>Co</i>	19,44	19,39	19,44		
2 <i>Cl</i>	11,70	11,79	11,55	11,71	11,59
4 <i>NO</i> ₃	40,86	41,4 ¹⁾			

Af dette Salt, af Purpleokoboltchlorid og i enkelte Tilfælde af det normale Chlorosulfat ere alle i det Følgende beskrevne Forbindelser fremstillede.

Chloropurpleokobolthydrat

synes ikke at kunne existere. For at fremstille det har jeg sammenrevet 1 Mol. normalt Chlorosulfat med 2 Mol. rent Barythydrat og Vand i Kulden. Filtratet er dybt rødt, men af Roseosaltenes Nuance; det fældes ikke af kold fortyndet Saltsyre og indeholder derfor ikke Chloropurpleokobolthydrat, som

¹⁾ Ved at koge med en bekendt Mængde Natron, til al Ammoniak var udrevet, og i Filtratet titrere den af Saltets Syrer ikke mættede Mængde Natron med normal Svovlsyre, en Methode, der ikke kan give meget nøjagtige Resultater uden ved Anvendelse af extreme Substantmængder.

her maatte give Purpureochlorid. Opløsningen forholder sig ogsaa ellers som en Blanding af Roseochlorid og Roseohydrat. Den indeholder Chlor, som strax fældes af den med Salpetersyre neutraliserede Vædske; den reagerer stærkt alkalisk. Neutraliseret med Saltsyre giver den ikke Bundfald med Platinchlorid, hvoraf selv stærkt fortyndede Chloropurpureosalte strax fældes; først ved Tilsætning af Vinaand udskilles et orangegult Platindobbelsalt, der selv ved stærk Forstørrelse kun danner højt utydelige, grenede Krystalaggregater, som ikke ere til at skjelne fra dem, Roseokoboltplatinchlorid, fremstillet af Roseochlorid, danner. Ved Neutralisation med Svovlsyre bliver den alkaliske Vædske i Neutralisationøjeblikket kjendelig lysere og udskiller snart storkrystalliseret Roseokoboltsulfat¹⁾ med alle de for dette karakteristiske Reactioner, som jeg i et senere Arbejde skal komme nøjere ind paa. Med stærk kold Saltsyre giver den alkaliske Vædske ikke Purpure-, men letopløseligt Roseochlorid med alle dettes sædvanlige Egenskaber. — Jeg har ogsaa forsøgt at fremstille Chloropurpureohydratet af Purpureochlorid ved Behandling med Sølvite og Vand i Kulden, ogsaa her faaes en dybt rød, stærkt alkalisk Vædske, men som alene indeholder Roseochlorid, (medens ovennævnte indeholder en Blanding af Roseochlorid og Roseohydrat), der ved alle ovennævnte Forhold karakteriserer sig som saadant. Forholdet er altsaa et ganske lignende, som naar Monobromæthyltriæthylfosfoniumbromid, hvori som bekjendt Halvdelen af Bromet ikke fældes af Sølvite, med Sølvite og Vand udskiller alt Brom. Men lader det sig nu end heller ikke gjøre paa sidstnævnte Maade at fremstille Chloropurpureohydratet, saa synes denne Methode ganske ypperlig skikket til Fremstilling af et hvilket som helst Roseosalt.

¹⁾ α: det af Gibbs og Genth (Sill. Amer. J. [2] 23, 248) beskrevne tungt-opløselige Salt.

Chloropurpureokoboltbromid. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot Br_4$.

Kan fremstilles 1°. af det normale Sulfat ved Fældning med stærk Bromnatriumopløsning, Udvadskning med Bromnatrium, til Filtratet er svovlsyrefrit, og derpaa med koldt Vand, og 2°. paa lignende Maade af Nitrattet. Men langt bekvemmere gaaer man 3°. frem som ved Fremstilling (2) af Nitrattet, idet man filtrerer den med Svovlsyre svagt syrede, varme Chloridopløsning ned i iskold stærk Brombrinte, vadsker først med svag Brombrinte og derpaa med Vinaand. Ogsaa 4°. af det kulsure Salt faaes Chlorobromid ved Fældning med stærk Brombrinte, Vadskning med Brombrinte og derpaa med Vinaand. Paa denne Maade faaer man rigtignok efter Claudet¹⁾ Saltet $(10NH_3, Co_2) Br_6$, men det er et Spørgsmaal, om ikke den Opløsning, som Claudet antog for at indeholde Purpureocarbonat, i Virkeligheden har indeholdt Roseocarbonat (sml. S. 34), og om derfor ikke det af ham som Purpureobromid beskrevne Salt i Virkeligheden var Roseobromid. Idetmindste taler hans Analyse afgjort derfor. — Chlorobromidet ligner i høj Grad Chloridet, krystalliserer som dette i oktaedriske Krystaller, der dog ere mere violetrøde end Chloridets. Det kan omkrystalliseres af varmt Vand under Til sætning af lidt Brombrinte, skjønt med ikke ringe Tab. Noget lettere opløseligt i Vand i Chloridet: 1 Del krævede ved 13°,7 219, ved 14°,9 209 Dele Vand for at opløses. I Brombrinte og i Vinaand er det uopløseligt.

Theori:		Fundet:			
		(1) ²⁾	(2)	(3)	(4)
2 Co	17,38	17,49	17,54	17,41	17,35
4 Br	47,14	45,85	46,81		46,92
2 Cl	10,46	10,15	10,34		9,96

¹⁾ Chem. Soc. Qu. J. 4, 361.

²⁾ Var ikke ganske svovlsyrefrit.

Chloropurplekoboltjodid. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot I_4$.

Faaes let 1°. ved til en svagt opvarmet Opløsning af Chloronitratet at sætte fast Jodkalium i stort Overskud, hvorved næsten alt Jodid strax udskilles som mikroskopiske Oktaedre, der i Masse ere noget mørkere (mere brunlig violette) end Chloridet. De vadskes med stærk Jodkaliumopløsning, derpaa med jodbrintesur svag Vinaand, tilsidst med ren Vinaand paa 70° T. — 2°. Lettere rent faaes det dog paa aldeles lignende Maade som Bromidet (Fremst. 3). — Det kan uforandret omkrystalliseres af varmt Vand under Tilsætning af lidt Jodbrintesyre for at forebygge Sønderdeling, og optræder da i mørkt brunligviolette millimeterstore Oktaedre. 1 Del Salt brugte ved 15°,6 55,3, ved 19°,3 50 Dele Vand til sin Opløsning.

Theori:		Fundet:	
		(1)	(2)
2 Co	13,61	14,00	13,74
2 Cl	8,19	7,82	8,38
4 I	58,59	58,66	58,63

Den vandige Opløsning af Chloropurplekoboltcarbonatet (S. 34) giver med Jod i Jodbrinte strax lange, brune, metalglindsende Naale, der for Enderne ere begrændsede af Domer, og som polariserer Lyset meget kraftigt: || svagt olivenbrunlig, + uigjennemsigtig. Samme Forbindelse faaes af Chlorojodidet og Jod og af Chloronitratet og Jod i Jodkalium, i begge Tilfælde dog først ved Henstand. Den bestaaer utvivlsomt af Chloroperjodidet, men kan næppe faaes ren, da den er temmelig letopløselig i Vand og med Vinaand sønderdeles under Dannelse af Chlorojodidet.

Chloropurpureokobolt-Kvægsølvbromid.



Svarer ganske til et af Gibbs¹⁾ fremstillet Kvægsølvchlorid-dobbeltsalt. Jeg havde ventet, at dette sidste i Overensstemmelse med hvad vi skulle se, der finder Sted for Bromiddobbeltsaltet, vilde dannes, naar man til Fældning af Purpureochlorid benyttede Natriumkvægsølvchlorid, selv om dette anvendtes i Overskud. Dette er imidlertid ikke Tilfældet. Baade ved Anvendelse af (8 Mol.) $NaHgCl_3$ og af (8 Mol.) Na_4HgCl_6 har jeg kun faaet det baade af Claudet, Carstanjen og Gibbs beskrevne Salt med 6 Mol. $HgCl_2$ ²⁾. Derimod faaer man ved at fælde en Opløsning 1°. af Purpureochlorid i varmt Vand (og lidt Svovlsyre) eller 2°. en varm Opløsning af Chloronitratet med en Opløsning af Na_2HgBr_4 i noget koncentrerede Vædske strax, i mere fortyndede først ved nogen Henstand smukke, lange, violetrøde, sædvanlig rectangulære Naale, som, naar de ere langsomt udskilte, opnaa en Længde af flere Cm., og som have den i Overskriften angivne Formel. Det lufttørrede Salt er vandfrit. Det er let opløseligt i Cyankalium og af denne Opløsning udskilles alt Kvægsølv og intet Kobolt med Svovlbrinte.

Theori:		Fundet:		
		(1)	(2)	(2)
2 Co	5,57	5,39	5,53	5,45
2 Cl	3,35			3,09
12 Br	45,30			45,31
2 Hg	37,75			37,93

Chloropurpureokobolt-Kvægsølvjodid.

a. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot (HgI_3)_4$. Dannes som den foregaaende Forbindelse, kun med Anvendelse af en i Varmen med

¹⁾ Proceed. Amer. Acad. 10, 33.

²⁾ I det af $NaHgCl_3$ dannede fandt jeg 5,53 Proc. Co, 56,36 Hg, idet af Na_4HgCl_6 dannede 55,7 Proc. Hg (Theori for Saltet med 6 Mol. $HgCl_2$: 5,55 og 56,42).

Kvægsølvjodid mættet Jodkaliumopløsning. Denne anvendes i Overskud, og hertil sættes den ligeledes opvarmede Opløsning af Chloronitratet. Herved udskilles næsten øjeblikkelig gulbrune, sædvanlig rectangulære Naale, som maa filtreres fra, før Vædsken endnu er fuldt afkølet, ellers dannes tillige det følgende Salt. Anvendes kolde Opløsninger, saa udskilles vel strax (a) som næsten gule Naale, men efter kort Tids Henstand seer man allerede med Øje Blade af (b) deri. Forbindelsen vadskes med koldt Vand under Sugning og under Lysets Adgang, ellers skeer en delvis Sønderdeling og Udskillelse af rødt Jodkvægsølv. Overfor Cyankalium forholder baade (a) og (b) sig som foregaaende Salt.

b. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot (HgI_4)_2$. — Naar man til Opløsningen af det normale Chlorosulfat eller Chloronitrat sætter Jodkaliumopløsning i rigelig Mængde og derpaa en Opløsning af K_2HgI_4 , saa fremkommer i Almindelighed ikke strax Bundfald, men efter kort Tid dannes udmærket smukke og store, brune, glimrende Blade af denne Forbindelse, dog i Reglen højst uregelmæssigt udviklede. Renses som (a), dog er (b) langt mere bestandig især overfor Lys. Opløses ligesom (a) tungt i koldt Vand med Chloropurpleosaltenes sædvanlige Farve.

Theori for (1):		Fundet:	Theori for (2):		Fundet:
2 Co	4,40	4,26	2 Co	6,65	6,78
2 Cl	2,65	2,85	2 Cl	4,00	3,97
12 I	56,80	56,87	8 I	57,24	57,02
4 Hg	29,82	30,23	2 Hg	22,54	22,47

Chloropurpleokobolt-Platinchlorid, $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2PtCl_6$, er for længere Tid siden undersøgt af Claudet og senere med samme Resultat af Gibbs og Genth.

Chloropurpleokobolt-Platinbromid. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] 2PtBr_6$.

Den varme Opløsning af Nitratet giver med en varm Opløsning af Kaliumplatinbromid i Overskud et prægtigt glindsende,

gulbrunt, krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser sig bestaaende af rektangulære Tavler. Det filtreres hensigtsmæssigt fra umiddelbart efter Opløsningens Afkøling (for at undgaa Indblanding af Kaliumplatinbromid) og vadskes med koldt Vand, hvori det er saare tungtopløseligt, under Sugning. Det lufttørrede Salt taber intet over Svovlsyre eller ved 100° .

	Theori:	Fundet:
2 <i>Co</i>	6,88	6,57
2 <i>Pt</i>	23,09	23,25
2 <i>Cl</i>	4,14	4,06
12 <i>Br</i>	55,98	55,59

Af de varme Opløsninger af Chloronitratet eller Purpureochlorid udskiller Ammoniumtinchlorid eller Tinchlorid alene i vandig Opløsning glimrende, røde Oktaedre og Prismer. Ved Tilsætning af ganske lidt fri Saltsyre, opløses ved Henstand let det α -Tinsyrehydrat, der sædvanlig udskilles, naar man anvender neutrale Vædske. Disse Krystaller synes Gibbs og Genth¹⁾ at antage for et Tinchloriddobbelsalt, og jeg antog det samme. Men de indeholde kun Spor af Tin (fundet 0,56 Proc.) og bestaa af Purpureochlorid (fundet 42,28 Proc. *Cl*, 23,15 *Co*; Theori: 42,50 og 23,55). — Af Chloronitratet og Kaliumtinnbromid faaes et aldeles lignende krystallinsk Bundfald (som ogsaa maatte befries for udskilt α -Tinsyrehydrat ved lidt fri Brombrinte). Heller ikke dette Bundfald indeholder mere end Spor af Tin, men baade Chlor og Brom. Der kan næppe være Tvivl om, at det væsenlig bestaaer af Chlorobromidet (fundet 17,78 Proc. *Co*; Theori: 17,38).

Chloropurpureokobolt-Siliciumfluorid. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot 2 SiF_6$.

Denne smukke Forbindelse er først fremstillet af Gibbs²⁾ ved at lade en varm Opløsning af Purpureochlorid flyde til en

¹⁾ Sill. Am. J. [3] 23, 264.

²⁾ Proceed. Am. Acad. 11, 9.

varm Opløsning af Fluorsiliciumzink. Jeg har faaet det af de forskjelligste Chloropurpureosalte ved at anvende dem i kolde Opløsninger og sætte disse til Overskud af stærk Fluorsiliciumbrinte, som derved bliver et ypperligt Reagens for Chloropurpureoforbindinger. Til Fremstilling har jeg fortrinsvis anvendt det salpetersure Salt. Med Hensyn til Saltets Egenskaber kan jeg tilføje, at det krystalliserer i diamantglindsende, særdeles skarpt begrændsede, violetrøde, rhombiske Blade, hyppig rene Rhomber, hvori den stumpede Vinkel i 6 Maalinger (under Mikroskopet) af 6 Krystaller kun varierede fra $106^{\circ},25$ til $105^{\circ},75$. I gjenemgaaende plansat Lys vise Tavlerne sig violette, naar Polarisationsplanet ligger parallelt med deres lange Diagonal; i den derpaa lodrette Stilling rødliggule. En lignende Dichroisme gjenfindes iøvrigt hos næsten alle Chloropurpureosalte. Gibbs antager efter en enkelt Analyse, at Saltet indeholder 3 Mol. Vand (fundet: 17,16 Proc. Kobolt, 9,91 Chlor; Theori: 16,93 og 10,18). Jeg kan efter mine Analyser ikke antage andet end, at Saltet ligesom næsten alle andre Chloropurpureokoboltsalte er vandfrit. Desuden taber det lufttørrede Salt kun højst ubetydeligt over Svovlsyre, det over Svovlsyre tørrede taber ved 100° kun 0,1 til 0,3 Proc. og selv ved flere Timers Oparmning til 110° kun 0,5 Proc. i Vægt, Noget, der vilde være højst usandsynligt for et Fluorsilicat, der indeholdt henved 8 Proc. Vand. Mine Analyser have givet følgende Resultater for det ved 100° tørrede Salt:

Theori for vandfrit Salt:			Fundet:			Theori for Salt med $3 H_2 O$:	
2 Co	18,35	17,95	18,29	18,16	2 Co	16,93	
10 N	21,77	21,94			10 N	20,09	
30 H	4,67	4,73	4,71		36 H	5,17	

Dette Salt har en ikke ringe Interesse, ikke blot fordi dets karakteristiske Egenskaber og store Tungtopløselighed som ovennævnt tjener som Kjendemærke for Chloropurpureokobolt-

salte, men især fordi man ved dets Dannelse er i Stand til at eftervise meget smaa Mængder Kiselsyre ved Siden af megen Fluorbrinte, hvilket ellers er forbundet med Vanskeligheder. Chloropurpleokobolt-Siliciumfluorid er nemlig uopløseligt eller dog meget tungtopløseligt i Flussyre. Sætter man derfor til den Opløsning af Fluorbrinte, hvori man søger Kiselsyre, 1—2 Ccm. i Kulden mættet Opløsning af Chloropurpleokoboltnitrat, saa fremkommer ved Tilstedeværelse af f. Ex. 1 Proc. (af Vædskens Vægt) Kiselsyre øjeblikkeligt det glimrende, rødviolette Bundfald af Chlorosiliciumfluoridet; men selv ved Tilstedeværelse af langt mindre Mængder udskiller dette Salt sig ved et Par Timers Henstand og da sædvanlig i forholdsvis store og vel udviklede Blade. Efter skarp Frahældning af den ovenstaaende Vædske og Decanation af Krystallerne med Vinaand paa 90° T., til den frahældte Vinaand reagerer neutralt, bringer man dem under Mikroskopet, hvor da deres Krystalform og Dichroisme kan iagttages med største Lethed. Paa denne Maade har jeg med fuldkommen Sikkerhed eftervist 1,6 mg. Kiselsyre i 3,05 g. Vædske, der indeholde 39 Proc. HF \approx 0,05 Proc. af Vædskens Vægt, et Resultat, som jeg meget skulde betvivle, at man for Øjeblikket kan opnaae paa anden Maade.

Det allerede af Gibbs og Genth omtalte smukt gule Bundfald, som pikrinsurt Natron frembringer i en Opløsning af Purpleochlorid, dannes ogsaa af vandig Pikrinsyre i Overskud saavel af Purpleochlorid som af Chloronitratet. Det bestaaer af pragtfulde gule, spidse Naale, der indeholde Chlor, og er derfor uden al Tvivl et Chloropikrat. Ved Ophedning afgiver det først gule Pikrinsyredampe, derpaa indtræder Explosion under stærkt Ildfænomen. Denne Omstændighed har gjort mig det umuligt at analysere Saltet paa den tørre Vej.

Chloropurpleokoboltdithionat. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2S_2O_6$.

Naar man filtrerer den c. 60° varme Opløsning af Chloronitratet ned i en kold Opløsning af den theoretiske Mængde svovl-

undersurt Natron, saa udkrystalliserer ved Hænstand næsten alt Chlorodithionat som undertiden flere Cm. lange, udmærket smukke, glindsende, carmoisinrøde Naale med en lila Nuance. De vadskes med koldt Vand under Sugning. Medens alle andre hidtil bekendte svovlundersure Salte ere letopløselige, er dette meget tungtopløseligt i koldt Vand, lettere i varmt. Det lufttørrede Salt taber kun Spor af hygroskopisk Vand over Svovlsyre eller ved 100°.

Theori:		Fundet:	
2 Co	17,38	17,40	
2 Cl	10,46	10,29	
2 S ₂ O ₆	47,13	47,34	47,43

Chloropurpureokobolthypo-sulfit. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2S_2O_3$.

Fremstilles ganske som det foregaaende Salt, kun med Anvendelse af svovlundersyrligt Natron. Saasnart Krystallerne ere udskilte, maa de filtreres fra, da der ellers let indtræder Sønderdeling. Saltet danner korte, rødbrune Prismes, der ere næsten uopløselige i koldt Vand og meget tungtopløselige i kogende. Det lufttørrede Salt taber intet over Svovlsyre; ved 100° begynder det at sønderdeles, idet Krystallerne farves sortebrune under ringe Vægttab. Analyserne vise, at Saltet er vandfrit, medens næsten alle andre bekendte svovlundersyrlige Salte indeholde mindst 1 Mol. Vand.

Theori:		Fundet:	
2 Co	20,24	20,27	20,22
2 Cl	12,18	11,97	
2 S	10,98	10,79	
4 S	21,95	22,37	

Chloropurpureokoboltchromat. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2CrO_4$.

Ved Fældning af det normale Chlorosulfat eller af Chloronitratet eller Purpureochlorid med normalt Kaliumchromat i

Kulden faaes Chlorochromatet som et teglstensrødt til kjødfarvet Pulver af meget smaa, selv ved temmelig stærk Forstørrelse utydelige Krystaller. Efter Vadskning ved Sugning og Tørring over Svovlsyre taber det Intet ved 100° . Saltet er næsten aldeles uopløseligt i Vand, saa at selv en fortyndet Opløsning af Purpureochlorid (1 : 600) næsten strax giver en næsten fuld- stændig Fældning med normalt Kaliumchromat.

	Theori:	Fundet:
2 Co	19,95	20,42
2 Cl	12,01	12,15
2 Cr	17,62	17,56

Chloropurpleokoboltdichromat. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2Cr_2O_7$.

Dette Salt faaes ved Tilsætning af dichromsurt Kali til den svagt opvarmede Opløsning af Chlorosulfatet eller Chloronitratet; ogsaa fri Chromsyre (svovlsyrefri, tilberedt af chroms. Baryt og Salpetersyre) fælder idetmindste dette sidste. Iøvrigt faaes ganske det samme Salt af den kolde Opløsning af Purpureochlorid og dichromsurt Kali. Saasomt det skjønnes, at alt Salt er udskilt, filtrerer man og vadsker hurtigt med koldt Vand; thi ved længere Henstand under Vædsken forandres Saltet til mørkere brune Krystaller¹⁾. Det over Svovlsyre tørrede Salt taber c. 1 Proc. i

¹⁾ Disse Krystaller, der lettest faaes i ren Tilstand ved at fælde Chloronitratet med vandig Chromsyre og decanthere med Vand, idet man efter hver Decanthere lader Krystallerne henstaae med Vædsken i 24 Timer, ere granatrøde, korte, tilsyneladende rhombiske Prismer, tilspidsede af Pyramider, og ligne altsaa aldeles ikke i deres Ydre det ovenfor beskrevne Chlorodichromat. Imidlertid give deres Opløsning i lunkent Vand næsten strax Reaction med Fluorsiliciumbrinte, og Saltet indeholder ogsaa den til Chlorodichromatet svarende Mængde Kobolt og Chlor (fundet 15,43 Proc. Co; 9,24 Cl; Theori s. ovenfor). Dette Salt taber, tørret over Svovlsyre, ikke i Vægt ved 90 til 100° . Det synes derfor, som om Chlorodichromatet er dimorft.

Mine her meddelte Iagttagelser angaaende de chromsure Salte af Chloropurpleokobolt stemme aldeles ikke med de Angivelser, Braun (Unters. über ammon. Cobaltverbind. Göttingen 1862, 22 ff.) har gjort

Vægt ved 100° , hvad dog næppe beroer paa, at Saltet indeholder Krystalvand, thi dette Tab svarer kun til $\frac{1}{2}$ Mol. Vand (Theori 1,12 Proc.), og Saltet synes ikke derved at forandre Udseende. Det danner lange, smalle, skjævt afskaarne, næsten guldglimdende, rødliggule Blade og er betydelig lettere opløseligt i Vand end det foregaaende, især ved svag Opvarmning. Den saaledes dannede Opløsning giver meget snart Reaction med Fluorsiliciumbrinte (sml. S. 30).

Theori:		Fundet:	
2 Co	14,90	15,34	15,25
2 Cl	8,95	8,47	8,94
4 Cr	23,32	26,56	26,08

Chloropurpureokoboltcarbonat. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot 2 CO_3$.

a. *Med 9 H₂ O.* Medens Purpureochlorid, som ovenfor nævnt, ved Behandling med frisk fældet Sølvite og Vand giver Rosekobolthdrat, kan man ved passende Behandling med frisk fældet kulsurt Sølvite (fældet af en sur Opløsning af Sølvnitrat med kuls. Natron og udvasket med koldt Vand) og Vand faae dannet Chloropurpureocarbonat. Sammenriver man Purpureochlorid med Overskud af kuls. Sølvite og ikke meget mere Vand, end det kulsure Sølvite efter Afsætning i et Bægerglas indeslutter, og lader Blandingen henstaae nogle Timer, før man filtrerer fra Chlorsølv og kuls. Sølvite, saa indeholder Filtratet ganske vist kun Roseocarbonat eller dog næsten kun dette Salt og giver derfor med svag Saltsyre højst et ganske ringe Bund-

om Indvirkningen af chromsurt og dichroms. Kali paa Purpureochlorid. Han vil nemlig ved at bringe pulveriseret Purpureochlorid i conc. Opløsninger af chroms. og dichroms. Kali (en Methode, der iøvrigt ikke synes egnet til Fremstilling af rene Forbindelser) i begge Tilfælde have faaet normalt Roseochromat, hvorvel det med chroms. Kali dannede optraadte som et kanelbrunt Pulver, det med dichroms. Kali dannede som smukt silkeglindsende Smaakrystaller, der ved længere Udvadskning omdannedes til et brunrødt Krystalpulver.

fald af Purpureochlorid, medens Roseochloridet forbliver opløst. Men naar man umiddelbart efter Sammenrivningen filtrerer gennem et løst Filtrum, saa at Vædsken kun en ganske kort Tid er i Berøring med Overskuddet af Sølvcarbonat, saa indeholder Filtratet næsten alene Chloropurpureocarbonat (men Vædskevandet allerede mere Roseocarbonat) og kan nu, hvis det skulde være uklart, uden Fare filtreres gennem et tættere Filtrum. Det saaledes erholdte dybt kirsebærrøde Filtrat fældes næsten fuldstændigt af svag Saltsyre og giver, mættet med Salpetersyre, ved Tilsætning af Fluorsiliciumbrinte et prægtigt Bundfald af Chloropurpureokoboltsiliciumfluorid under næsten fuldstændig Affarvning. Ved Henstand omdannes vel ogsaa dette Filtrat saaledes, at det efter længere Tids Forløb indeholder en Blanding af Roseocarbonat og Roseochlorid; men hvis man umiddelbart efter Filtreringen til den klare Vædske sætter draabevis Vinaand, indtil den fremkommende Uklarhed netop begynder at holde sig, og nu lader staae hen paa et køligt Sted, saa udskilles efter kort Tids Forløb pragtfulde violetrøde, i Reglen rectangulære, undertiden flere Cm. lange og til 0,5 Cm. brede, glimrende Blade af Chloropurpureocarbonatet. Efter Frahældning af Vædsken, som nu allerede ikke indeholder lidet Roseosalt, vaskes de med kold Vinaand paa 50° T, som aldeles ikke fælder Roseosaltet, medens Purpureosaltet er ganske uopløseligt deri og ikke angribes deraf. Dette smukke Salt kan ikke opbevares i uforandret Tilstand. Naar man presser det mellem Papir, begynder det umiddelbart efter, at den vedhængende Fugtighed er fjernet, at forvitte, saa at det endog næppe er muligt at afveje det med fuldkommen Nøjagtighed til Bestemmelsen af dets Vandindhold. Det taber saaledes i aaben Luft eller over Svovlsyre næsten alt Vand, og det Vægttab, det derefter lider ved 100° , er meget ringe. Det forvitrede Salt er lyst violetrødt, meget nær af samme Farve som det forvitrede normale Chlorosulfat. Saltet er meget let opløseligt i Vand med kirsebærrød Farve og alkalisk Reaction. Ved Neutralisation med Syrer giver det under

Kulsyreudvikling Chloropurpureokoboltsalte. Den fortyndede Opløsning fælder af fortyndet salpetersur Kalk Calciumcarbonat, medens Filtratet indeholder Chloropurpureokoboltnitrat. — *b. Med 1 H₂ O.* Ved Opløsning af det forvitrede Salt i lidt Vand og Tilsætning af Vinaand til blivende Uklarhed har jeg en enkelt Gang faaet et andet Salt som et mørkt violetrødt krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viste sig som korte sexsidede eller fir-sidede Prismer, hvis Ender vare begrænsede af flade Domer. Dette Salt forvittrer ikke over Svovlsyre, men taber ved 100° 1 Mol Vand. Iøvrigt forholder det sig som *a.*

Theori for vandfrit Carbonat:		Fundet i <i>a</i> :		Fundet i <i>b</i> :
2 Co	24,63	24,84	24,81	24,45
2 Cl	14,82	14,47	14,14	14,51
2 C	5,01	4,80		
30 H	6,26	6,52		

Theori for 9 H₂ O: 25,24. Fundet i *a*: 25,26; 24,54; 26,29.

Theori for 1 H₂ O: 3,62. Fundet i *b*: 3,55.

Der synes at existere et lettere opløseligt surt Salt, thi ved at lede Kulsyre i den Vædske, hvori der ved Tilsætning af Vinaand og Henstand har udskilt sig rigelige Krystaller af det normale Salt, opløses Alt igjen.

Chloropurpureokoboltoxalat. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2C_2O_4$.

Dette Salt er først fremstillet af Gibbs og Genth¹⁾, som imidlertid oversaae Chlorholdigheden og gav det Formlen 10NH₃, Co₂O₃, 2C₂O₃, 3H₂O, der i Virkeligheden fordrer meget nær samme Mængde Kobolt og Kulstof som ovenstaaende Formel. Senere viste Krok²⁾, at Saltet er chlorholdigt og har ovenstaaende Formel. Gibbs³⁾ erklærer nu for nylig, at Kroks Formel vel er rigtig, men at det varierer betydeligt i S sammensætning i for-

¹⁾ Sill. Am. J. [2] 23, 320.

²⁾ Lunds Univers. Årsskr. 1870.

³⁾ Proceed. Am. Acad. 11, 4.

skjellige Præparater. Saaledes finder han i to forskjellige Præparater 11,61 og 12,78 Proc. Chlor (Theori 13,26). Dette turde imidlertid kun gjælde det af Chloridet, muligvis ved noget vel høj Temp. fremstillede Salt; thi det af Chloronitratet fremstillede gav mig i to forskjellige Præparater 13,29 og 13,17 Proc. Chlor; men det er vigtigt at danne dette Salt ligesom de fleste andre Chloropurpureosalte ved alm. Temperatur eller dog kun at anvende saa svag Varme som muligt.

Opløses Chlorocarbonatet i Vinsyre, som tilsættes, til Vædsken en stærk sur, saa udskiller forsigtig tilsat Vinaand et prægtigt violetrødt Salt i skjævt afskaarne Naale. Det er uopløseligt i Vinaand, letopløseligt i Vand med stærk sur Reaction, indeholder Vinsyre og Chloropurpureokobolt og er derfor et surt Chloropurpureokobolttartrat. Dette Salt har jeg endnu ikke analyseret kvantitativt.

Chloropurpureokoboltpyrofosfat.

a. Surt. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot 2P_2O_7H_2$. — Man opløser Chloronitratet i den mindst mulige Mængde Vand af alm. Temp. og sætter til den filtrerede Opløsning enten 1°. en kold Opløsning af surt pyrofosforsurt Natron med lidt fri Pyrofosforsyre eller 2°. Pyrofosforsyre alene og derpaa i begge Tilfælde Vinaand, til der begynder at vise sig blivende Uklarhed. Ved 24 Timers Hensstand er *a* udskilt i smukke violetrøde, glindsende Aggregater af smalle, ofte bregnebladformet sammenvoxede, parallelt ordnede, rhombiske Naale. Disse Aggregater ere ofte over 1 Cm. lange. Navnlig de ved Anvendelse af fri Pyrofosforsyre alene dannede Aggregater vise Naalene meget smukke og tydelige og afskaarne under en Vinkel af $52^{\circ},5$. Saltet vadskes med kold, svag Vinaand. Det er tungt og navnlig langsomt opløseligt i koldt Vand, langt lettere opløses det ved Opvarmning. Opløsningen reagerer svagt surt og giver med kold svag Saltsyre strax Purpureochlorid, med Fluorsiliciumbrinte meget snart Chlorosiliciumfluorid i dette Salts karakteristiske Former. Af Koldtvandsopløsningen udskiller

Sølvnitrat pyrofosfors. Sølvilte, der let og fuldstændig opløses af nogle Draaber svag Salpetersyre, men intet Chlorsølv. Det over Svovlsyre tørrede Salt taber kun Spor af Fugtighed ved 100°.

Theori:		Fundet:		
		(1)	(2)	(1)
2 Co	16,60	16,70	17,00	16,71
2 Cl	9,99	9,58	9,84	
2 P ₂ O ₅	39,94		39,76	40,03

b. Normalt. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3]P_2O_7, xH_2O$. — Indvirkningen af pyrofosforsurt Natron paa Purpureokoboltchlorid er tidligere studeret af Braun¹⁾ og Gibbs²⁾, og begge ere komne til væsenlig overensstemmende Resultater. Da de imidlertid begge have omkrystalliseret deres Salt af Ammoniak og sikkert næppe noget Chloropurpureosalt taaler denne Behandling uden at sønderdeles, saa have de faaet et chlorfrit Salt, som Gibbs anseer for et dipyrofosforsurt Salt, men hvis Constitution dog næppe endnu kan anses for sikker. Derimod har jeg af Chloronitratet erhøldt et virkeligt normalt pyrofosfors. Chloropurpureokobolt ved at blande 1 Mol. Chloronitrat med lidt mere end 1 Mol. krystalliseret Natriumpyrofosfat, under stadig Rystning tilsætte Vand i smaa Portioner, til Alt er opløst, filtrere hurtigt og under Omrystning sætte Vinaand i smaa Portioner til Filtratet, indtil der begynder at udskilles Krystalblade, og derpaa under stadig Omrystning mere, indtil største Delen af Saltet er udskilt, derpaa filtrere og vadske med Vinaand paa c. 40° T. Saltet er i Masse smukt violetrødt og bestaaer af lange, smalle Naale, tilsyneladende skjævt afskaarne. Det er temmelig letopløseligt i koldt Vand med dyb violetrød Farve. Opløsningen reagerer svagt alkalisk og giver med Fluorsiliciumbrinte en næsten fuldstændig pragtfuld Fældning af Chlorosiliciumfluoridet; med lidt Eddikesyre efter Tilsætning af noget Vin-

¹⁾ Unters. über ammon. Cobaltverbind. Göttingen 1862, 26.

²⁾ Proceed. Am. Acad. 11, 6.

aand og Henstand Krystaller af α ; med salpetersurt Sølvilte Sølvpyrofosfat, let opløseligt i nogle Draaber svag Svovlsyre, men intet Chlorsølv; med Salpetersyre Chloronitratet. Saltet indeholder i lufttørret Tilstand 3 eller 4 Mol. Vand. Dette Vand gaaer let bort ved 100° ; i Begyndelsen temmelig let, tilsidst meget langsomt ved alm. Temp. over Svovlsyre. Men paa Grund af Saltets store Overflade er det ikke muligt i forskjellige Præparater at faae overensstemmende Resultater. Et Præparat tabte lufttørret 10,73, et andet 11,83 Proc. ved 100° , og flere andre gave herimellem liggende Tal. Det førstnævnte tabte temmelig jævnt (det blev vejet daglig) 8,61 Proc. ved 3 Gange 24 Timers Henstand over Svovlsyre, derpaa stadig, men langsomt mere, til det efter flere Ugers Henstand i Alt havde afgivet 10,13 Proc., altsaa indeholdt det da endnu 0,6 Proc. Vand. 3 Mol. Vand fordrer 9,20; $3\frac{1}{2}$ Mol. 10,57; 4 Mol. 11,90 Procents Vægttab.

Theori for vandfrit Salt:		Fundet:	
2 Co	22,14	22,61	22,66
2 Cl	13,32	13,09	12,94
$P_2 O_5$	26,64	26,45	

Chloropurplekobolt-Difosforpentamolybdat.

a. Surt. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10 NH_3] \cdot (5 MoO_3, 2 PO_4 H)$. — Man fælder en kold Opløsning af Purpleochlorid med en kold Opløsning af det af Millinge¹⁾ undersøgte Molybdænsyrehydrat ($MoO_3, 2 H_2O$) i et stort Overskud af Fosforsyre. Bundfaldet er rosenrødt og, idetmindste under Mikroskopet, tydelig krystallinsk (Rosetter af flade Naale). Dryppes Koboltopløsningen i Molybdænsyreopløsningen, saa opløses i Begyndelsen det strax dannede vistnok amorfe Bundfald, men udskilles snart igjen og er da mere storkrystallinsk og noget mørkere i Farven. Fældningen er ved Overskud af Molybdænsyreopløsningen næsten

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, II, 2 Abth. 170.

fuldstændig, den ovenstaaende Vædske er kun ganske svagt farvet. Bundfaldet vadskes med koldt Vand og tørres over Svovlsyre. — Forbindelsen er næsten ganske uopløselig i Vand; dog reagerer den vandige Opløsning surt. Ved Tilsætning af en ringe Mængde svag Salpetersyre opløses den, men sætter man mere Salpetersyre til, saa fældes Chloronitratet, og den ovenstaaende Vædske bliver næsten affarvet. Af varm og svag Svovlsyre synes det fosformolybdænsure Salt at kunne omkrystalliseres uforandret. Det over Svovlsyre tørrede Salt afgiver omtrent 1 Proc. (fundet 1,29 og 0,97) Vand ved 100°. Derved skifter Saltet dog ikke Udseende og beholder sin Glands, saa at jeg er lidet tilbøjelig til at tilskrive det 1 Mol. Vand (Theori: 1,39 Proc.). Analyserne gjælde det ved 100° tørrede.

Theori:		Fundet:	
2 Co	9,28	9,66	9,38
2 Cl	5,59		5,51
P ₂ O ₅	11,17	11,16	
5 Mo O ₃	56,65	56,31	56,32

b. Normalt Ammoniumdobbeltsalt. $Cl_2 \cdot [Co_2, 10NH_3] \cdot (5MoO_3, 2PO_4NH_4)$. Dette Salt fremstilles ganske som det foregaaende, kun anvendes istedetfor en Opløsning af Molybdænsyre i Fosforsyre en Opløsning af det farveløse og letopløselige difosforpentamolybdænsure Ammoniak. Det hermed i Chloropurpleosalte dannede Bundfald er strax amorft, men bliver ved Henstand under Vædsken krystallinsk. Iøvrigt ligner det ganske det foregaaende og er ligesaa tungtopløseligt i Vand; dog adskiller det sig derfra ved, at den vandige Opløsning reagerer neutralt, og ved at det, naar det sammenrives med Kalkmælk og henstilles i en Flaske, i hvis Prop et Stykke fugtigt Curcumapapir er indklemt, øjeblikkelig farver dette brunt, medens det foregaaende, behandlet paa samme Maade, selv efter 10 Minutter ikke farver Curcumapapiret. Ved længere Henstand fremkalder det vel en Farvning, men dette er Tilfældet med alle

Chloropurpleosalte. — Det over Svovlsyre tørrede Salt taber 2,62 til 2,31 Proc. i Vægt ved 100°; om dette skal betragtes som Krystalvand (2 Mol. = 2,67) maa jeg lade staae hen, da Saltet herved aldeles ikke synes at skifte Udseende. Analyserne gjælde det ved 100° tørrede.

Theori:		Fundet:	
2 Co	9,04	9,54	9,59 9,65
14 N	12,87	12,39 ¹⁾	13,20
5 MO ₃	55,17	54,83	
P ₂ O ₅	10,88		10,85 10,72
2 Cl	5,44	5,59	

Analysernes Detailler ville blive offentliggjorte andetsteds. Angaaende de analytiske Metoder skal her blot bemærkes Følgende.

Kobolt er blevet bestemt som Sulfat overalt, hvor Forbindelsens øvrige Bestanddele tillod det, og denne Methode har bestandig givet mig fortrinlige Resultater. Hvor denne Fremgangsmaade ikke lod sig anvende, har jeg kogt med Natron og bestemt det udskilte Kobolttiltehydrat efter Glødning som Co₆O₇, men denne Methode har altid givet noget for høje Resultater, hvad jeg allerede andetsteds²⁾ har antydnet Grunden til.

Kvælstof har jeg forsøgt at bestemme som Ammoniak ved Kogning med Natron, hvilket har givet Krok³⁾ ret gode Resultater, om end gennemgaaende lidt for lave, men jeg har aldeles maattet forlade denne Methode. Den giver, som ogsaa Gibbs og Genth have fundet, i disse Forbindelser 1,3 til 2 under det virkelige Antal Kvælstofprocent. Jeg har forsøgt forskjellige Variationer, saaledes at anvende Svovlnatrium istedet-

¹⁾ Faldt ved et Uheld for lav ud.

²⁾ K. D. Vid. Selsk. Skr. 5. R. Naturv. math. Afd. 12, 102.

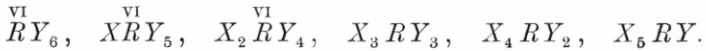
³⁾ Lunds Univers. Årsskr. 1870.

for Natron, men Resultatet bliver ikke stort bedre (den hæftige Stødning, det udskilte Svovlkobolt fremkalder, undgaaes ved Anvendelse af fladbundede Kolber). Noget bedre Resultater fik jeg ved istedetfor Natron at anvende en Opløsning af Tinchlorure i Natron; der udskilles da ikke sort Koboltoveriltehydrat, men et blaa violet Bundfald (mulig tinsurt Koboltforilte), der frembringer en voldsom Stødning, hvilken dog ved Tilsætning af noget Stanniol kan undgaaes. Men ogsaa her fik jeg 0,8 til 1 Proc. Kvælstof for lidt. Jeg har derfor bestemt Kvælstoffet som saadant, idet jeg har forbrændt med en Blanding af Kobbertveilte og Kobberforilte og bag Blandingen anbragt kuls. Manganilte, foran den først kornet Kobberilte og derpaa en meget tæt rullet, i Brint reduceret og dernæst i Kulsyre glødet Kobbertraadnepsiral, og iøvrigt er gaaet frem efter Simpsons Methode.

De øvrige Bestanddele ere i Almindelighed bestemte efter Sønderdeling af Forbindelserne ved Kogning med Natron i Filtratet fra Koboltoveriltehydratet, eller for enkelte Forbindelser (Platinhaloiddobbelsalte, pyrofosfors. Salte) efter Smeltning med kuls. Natron. I Kvægsølvdobbelsaltene ere Haloiderne bestemte ved at koge Forbindelserne med Zink og Vand i længere Tid, filtrere, opløse det tilligemed Overskud af Zink, Kvægsølv og største Delen af Kobolt tilbageblivende fyldige Bundfald (basisk Zinkhaloidsalt) i Eddikesyre, fælde det samlede Filtrat med Sølvnitrat, derpaa tilsætte Salpetersyre o. s. v. Kvægsølvet blev bestemt ved at opløse Forbindelserne i c. 50° varm Cyankaliumopløsning og fælde Kvægsølv med Svovlbrinte o. s. v. Jeg har overbevist mig om, at herved ikke fældes Spor af Koholt.

Efter de Resultater, hvortil ovenstaaende Arbejde har ført, kan det næppe være tvivlsomt, at vi ville gjenfinde aldeles lignende Forhold i Koboltbasernes Chemi som dem, vi efter Blomstrands og Cleves Arbejder kjende i Platinbasernes. Antages i ovennævnte Forbindelser [Co_2 , $10NH_3$] som et hexavalent

Radical, saa vil der mindst existere Salte af følgende Formler, hvor $X =$ et Æquivalent elektronegativt Radical eller Grundstof, bundet til Kobolt, $Y =$ et Æquivalent elektronegativt Radical eller Grundstof, bundet til Ammoniak, $\overset{\text{VI}}{R} = [Co_2, 10NH_3]^{\text{VI}}$:



Antages derimod i ovennævnte Forbindelser, hvad der kan være ligesaa sandsynligt efter det for Øjeblikket Bekjendte, $[Co, 5NH_3]^{\text{III}} = \overset{\text{III}}{R}$, hvorved naturligvis aldeles intet præjudiceres angaaende virkelige Koboltveiltosaltes Formler, saa vil der kun kunne existere følgende Rækker:



Efter begge Antagelser vil idetmindste en Del af Roseokoboltsaltene høre til første Række; medens Chloropurpleorbindelserne høre til Rækken $X_2\overset{\text{VI}}{R}Y_4$ (eller $\overset{\text{III}}{X}R\overset{\text{III}}{Y}_2$) og repræsentere det Led af denne Række, hvor $X = Cl$. Som alt ovenfor antydte, høre Xanthokoboltsaltene til samme Række, nemlig med $X = NO_2$, og jeg skal i Løbet af kort Tid offentliggjøre Iagttagelser, som bestemt godtgjøre Existensen af Ledene $X = Br$ og $X = NO_3$. Jeg skulde troe, at et nærmere Studium af Roseokoboltsaltene, hvorpaa jeg er begyndt, vil bringe yderligere Oplysninger ogsaa om Purpleosalte.

Som en blot foreløbig Meddelelse tilføjer jeg, at det er lykkedes mig ved at ilte en ammoniakalsk Opløsning af Chromchlorure, $CrCl_2$, hvorved den oprindelig himmelblaa Vædske bliver smukt rød, og koge denne iltede Vædske med Saltsyre at fremstille et Chloropurpleochromchlorid, $Cl_2 \cdot [Cr_2, 10NH_3] \cdot Cl_4$, der i Tungtopløselighed næsten kan maale sig med den tilsvarende Koboltforbindelse, med hvilken det synes at være ganske analogt. Blandt Andet kan det fældes af sin vandige Opløsning

med svag Saltsyre; den vandige Opløsning giver med stærk Salpetersyre et prægtigt carminrødt Chloronitrat af Formlen $Cl_2 \cdot [Cr_2, 10 NH_3] \cdot 4 NO_3$, hvori Chloret ikke ved almindelig Temperatur kan eftervises med Sølvnitrat, og med Fluorsiliciumbrinte et Chlorofluorsilicat, der ikke er til at skjelne fra Chloropurpleokobolt-Siliciumfluorid og er fuldstændig isomorft dermed. Jeg har ligeledes sikke Vidnesbyrd om Existentsen af Roseo- og Luteochromforbindelser.
