

Materyały do historii chemii w Polsce.

VI.

Dr. Józef Bohdan Rogójski (1818—1896) i jego prace z dziedziny chemii ścisłej oraz stosowanej.

Podał Jan Zawidzki.

III. O pewnych nowych związkach kobaltu.¹⁾

Przez J. B. Rogójskiego.²⁾

(Dokończenie).

H. Claudet ogłosił niedawno w *Philosophical Magazine*, October 1851 (patrz. *Journ. f. prakt. Chem.* 54, 270) pracę nad nowymi związkami kobaltu, w której między innymi opisuje pewną sól, różną od wszystkich dotychczas poznanych.

Sól ta: $2\text{CoCl}_2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NH}_3$, którą autor rozpatruje jako chloropochodną tlenku kobaltowego, zachowuje się pod względem chemicznym w sposób niezgodny z przypisywanym jej wzorem.

Na propozycję prof. Gerhartha podjąłem się w tego laboratyum badań nad ową solą celem stwierdzenia istotnego jej składu oraz zebrania danych pozwalających ustanowić jej wzór.

W trakcie tych badań odkryłem inny związek, całkiem różny od soli p. Claudeta, przyczem przypuszczam, że udało mi się wykryć prawdziwy jego wzór.

Na dowód tego pozwalam sobie zakomunikować treść odnośnych badań.

Pracę niniejszą chętnie byłbym rozszerzył gdyby nie okoliczność, iż wkrótce po opublikowaniu pierwszych o niej wiadomości, ogłosił p. Fremy badania nad amoniakalnymi połączeniami kobaltu; pozostawiam przeto temu wybitnemu chemikowi wypełnienie licznych braków mej pracy oraz wyczerpujące zbadanie tego przedmiotu.

Nasycony roztwór chlorku kobaltowego wydziela za dodaniem amoniaku zielonkawo-niebieski osad. Ten osad, nierozpuszczalny w zimnej wo-

¹⁾ „Ueber einige neue Kobaltverbindungen“ von J. B. Rogójski; *Journal für praktische Chemie* 1852, 491—504.

²⁾ Krótka notatka z tej pracy została już ogłoszoną w tomie 55, 357 tego czasopisma.

Redakcyja.

dzie, staje się oliwkowo-zielonym pod działaniem wrzącej wody. Za dodaniem kwasów rozpuszcza się on, tworząc roztwory koloru czerwonego, właściwego solom kobaltawym. Żrący potas wydziela zeń na gorąco amoniak, na zimno jednak nie działa nań zupełnie. Ten osad niekrystaliczny przedstawia amoniakalny związek kobaltawy, bowiem traktowany różnymi odczynnikami nie wydziela tlenu.

Żrący amoniak dodany w nadmiarze do roztworu chlorku kobaltawego rozpuszcza strącający się początkowo osad, tworząc ciecz ciemno-oliwkowo-zieloną, która, pobierając tlen, przybiera zabarwienie ciemno-brązowe. Po upływie jednego dnia ciecz zawiera już tylko sól kobaltową; za dodaniem bowiem kwasu solnego wydziela ona obficie tlen, nie wydzielając zupełnie chloru. Przytem, w miarę nasycania, nagrzewa się ona i zmienia zabarwienie z brązowego na fioletowo-czerwone.

Nadmiar stężonego kwasu solnego wywołuje osad ceglasto-czerwony, przyczem sama ciecz staje się ciemno-czerwoną, a za dodaniem zbytniego nadmiaru stężonego kwasu nawet niebieską.

Rozcieńczone roztwory nie dają na zimno osadu, co najwyżej osadzają proszek fioletowy, barwiąc się przytem na kolor winowo-czerwony. Jeśli takie kwaśne roztwory odparowywać, to wydzielają one naprzód obfity osad soli Claudeta, następnie sól pomarańczowo-żółtą, a w końcu związek chlorku kobaltawego z chlorkiem amonu.

Proszek ceglasto-czerwony osadzony stężonym kwasem solnym z brązowych amoniakalnych roztworów kobaltu, następnie wydzielony i traktowany wodą lub rozcieńczonymi kwasami, rozkłada się na osad brązowo-fioletowy oraz roztwór koloru ciemno-czerwonego. Ten ostatni zawiera żółtą sól, strącającą się tak na zimno jak i na gorąco alkoholem oraz stężonym kwasem solnym. Właściwie w roztworze znajduje się mieszanina żółtej soli z innymi związkami kobaltowymi, których skład zmienia się wraz ze sposobem postępowania. Podczas gotowania oraz odparowywania tego zakwaszonego roztworu wydziela się zeń stale sól Claudeta. Natomiast kwas solny oraz alkohol strącają zeń na zimno osad żółtej soli zmieszanej z innymi związkami kobaltowymi.

Chcąc wydzielić żółtą sól (w stanie czystym) z roztworów, otrzymanych rozpuszczeniem proszku ceglatego w wodzie zakwaszonej, należy usunąć towarzyszące jej inne sole przez odparowanie, lub też należy owe roztwory strącać na zimno alkoholem w ten sposób, by nie osiadły większe ilości owych domieszek.

Stosując odparowywanie celem usunięcia obcych soli, należy roztwór słabo zakwaszić; w przeciwnym razie żółta sól rozłożyłaby się; wydzieliłby się z roztworu amoniak, a na dnie osiadłby czarny tlenek kobaltu. Roztwór winowo-czerwony, otrzymany rozkładem proszku ceglatego wodą zakwaszoną, a zawierający żółtą sól wraz z innymi związkami kobaltowymi, wydziela podczas odparowywania sól Claudeta. A że sól ta jest tru-

dniej rozpuszczalną w kwasie solnym niż żółta sól, przeto podczas ochładzania wypada ona w pięknych kryształach, koloru karmazynowo-czerwonego. W miarę wydzielania się soli Claudeta podczas odparowywania, roztwór zmienia swą barwę z czerwonej na żółtą.

Uważam za lepsze wytrącanie soli żółtej za pomocą bezwodnego alkoholu z dodatkiem stężonego kwasu solnego. Przy zastosowaniu dwu tych odczynników opada po pewnym czasie cała ilość żółtej soli. Osad jej zawiera jeszcze domieszki innych, czerwonych soli kobaltowych. Rozpuszcza się on w małej ilości wody, przyczem w osadzie pozostaje związek bladoróżowy. Tak otrzymany roztwór żółty zakwasza się słabo kwasem solnym i odparowuje; wydziela on sól Claudeta, zmieniając przytem swe zabarwienie z różowego na złotawo-żółte. Następnie pozostawia się w spokoju na dni kilka, w ciągu którego to czasu wydzielają się zeń czerwono-żółte osmiościany, które po ponownym przekryształowaniu dają już zupełnie czystą sól żółtą.

Wobec tego, iż sól żółta przedstawia produkt rozkładu soli ceglasto-czerwonej, więc celem jej otrzymania należy użyć większych ilości chlorku kobaltowego, gdyż wydatek jej stanowi tylko drobny ułamek tego ostatniego.

Chlorowodorek dwukobaltianinu.

[1]

Skład soli żółtej, której sposób otrzymania podano powyżej, wyprowadza się z następujących danych analitycznych:

I. 0,500 gr soli przekryształowanej i wysuszonej nad kwasem siarkowym, dały 0,797 gr chlorku srebra.

II. 0,517 gr tejże soli innego przygotowania dały 0,114 gr kobaltu, otrzymanego przeważnie w strumieniu wodorowym.

III. 0,435 gr kryształów wysuszonych w 100° dały 0,256 gr wody.

IV. 0,200 gr kryształów wysuszonych w 100° dały 51,5 cm³ azotu pod ciśnieniem 760 mm i w temperaturze 8°.

V. 0,480 gr kryształów wysuszonych w 100° dały przy żarzeniu w strumieniu wodoru 0,105 gr kobaltu metalicznego.

VI. 0,554 gr kryształów innego przygotowania, wysuszonych w 100° dały 0,122 gr kobaltu metalicznego.

VII. 0,485 gr tychże samych kryształów, wysuszonych nad kwasem siarkowym i prażonych z węglanem sodowym dały 0,775 gr chlorku srebra.

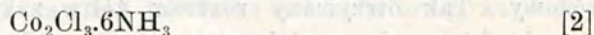
VIII. 0,439 gr kryształów tegoż przygotowania, wysuszonych w 100°, dały 0,255 gr wody.

IX. 0,371 gr kryształów jeszcze innego przygotowania, wysuszonych nad kwasem siarkowym, dały 0,230 gr wody.

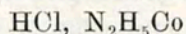
Te dane analityczne odpowiadają następującym ilościom procentowym:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
chloru . .	49,8	—	—	—	—	—	39,7	—	—
kobaltu . .	—	22,0	—	—	21,9	22,0	—	—	—
azotu . .	—	—	—	31,25	—	—	—	—	—
wodoru . .	—	—	6,5	—	—	—	—	6,5	6,8

Powyższe analizy dowodzą, iż skład soli żółtej odpowiada stosunkowi jednego ciężaru łącznego (Mischungsgewicht) Co_2Cl_3 (analogicznego do chlorku żelazowego) do 6 ciężarów łącznych amoniaku:



Ze względu na podobieństwo tej soli do odkrytych przez prof. Gerharta soli dwuplatynoaminowych, otrzymane przeze mnie wyniki można wyrazić następującym wzorem lepiej wyrażającym owo podobieństwo:



Wzór ten, w którym Co odpowiada $\frac{2}{3}\text{Co}$ (czyli równoważnikowi kobaltu w solach półtora-kobaltowych, wyraża skład chlorowodoru zasady, nazwanej przezemnie kobaltaminem, a zawierającej podwójną cząsteczkę amoniaku, której jeden atom wodoru został zastąpiony równoważnikiem Co.

Pomienionemu wzorowi odpowiada następujący teoretyczny skład procentowy:

Cl . . .	35,5%	=	39,8%
Co . . .	19,7 _n	=	22,1 _n
N ₂ . . .	28,0 _n	=	31,4 _n
H ₆ . . .	6,0 _n	=	6,7 _n
	89,2%		100%

Skład stwierdzają w zupełności analizy wykonane z siarczanem, azotanem i chloroplatynianem tej soli, otrzymywanymi drogą podwójnej wymiany. Poniżej przytaczam niektóre cechy charakterystyczne chlorowodoru dwukobaltiaminu.

Jest on dość rozpuszczalny w zimnej, bardzo łatwo rozpuszczalny w ciepłej wodzie. Podczas gotowania roztwory jego nieco ciemnieją, ale się nie rozkładają. Kwasy solny, siarkowy i azotowy strącają sól tę z jej roztworów w zimnej wodzie. W stanie stężonym nie zmieniają jej na gorąco; przy nagrzewaniu mieszaniny barwią się na żółto, osadzając podczas ochładzania całą ilość rozpuszczonej soli.

Żrący ług potasowy nie działa na zimno na roztwory chlorowodoru dwukobaltiaminu; przy słabem zaś ogrzewaniu powstaje w nich, bez wydzielania się amoniaku, osad niebieskawo-brązowy. Jeśli osad ten potraktować kwasem solnym, to rozpuszcza się on, tworząc żółty roztwór. Przy tem nie zachodzi żaden rozkład, ani też wydzielanie się chloru. Jeśli silnie nagrzewać roztwór chlorowodoru dwukobaltiaminu z ługiem potaso-

wym, to powstający osad staje się czerwono-brązowym i za dodaniem kwasu solnego wydziela chlor.

Chlorowodorek dwukobaltianinu nagrzewany w suchym stanie do 100°, a nawet do 130°, nie zmienia się zupełnie, w stanie zaś wilgotnym kryształuje jego niebieszczeją, lecz po ochłodzeniu przyjmują znów pierwotne żółte zabarwienie.

Amoniak na zimno nie rozpuszcza chlorowodoru dwukobaltianinu, nie zmienia go również i w temperaturze wrzenia. Siarczek amonowy wywołuje w roztworach tej soli osad czarny, który zdaje się być nieco rozpuszczalnym w nadmiarze tego odczynnika. Fosforan sodowy oraz salmiak nie wywołują żadnych zmian tak na gorąco jak i na zimno. Bezwodny alkohol całkiem nie rozpuszcza tej soli na zimno i strąca ją z jej wodnych roztworów, zaś wrzący alkohol rozpuszcza tylko nieznaczne jej ilości.

Chloroplatynian dwukobaltianinu. [3]

Sól ta otrzymuje się przez zmieszanie krystalicznego chlorowodoru dwukobaltianinu z roztworem dwuchloru platyny. Powstaje w tych warunkach żółty osad, rozpuszczalny w nadmiarze wrzącego roztworu chlorku platyny. Roztwór ten osadza podczas ochładzania krystaliczny proszek w postaci drobnych igielek. Pod mikroskopem proszek ów przedstawia się zupełnie jednorodnym i różnym od chlorku platyno-aminowego.

Następujące analizy określają skład chloroplatynianu dwukobaltianinu:

I. 0,365 gr kryształów wysuszonych nad kwasem siarkowym dało przy prażeniu w strumieniu wodoru 0,160 gr platyny i kobaltu. Pozostałość ta, rozpuszczona w kw. siarkowym, dała 0,132 gr platyny metalicznej, a z różnicy 0,028 gr kobaltu.

II. 0,308 gr tychże kryształów wysuszonych nad kw. siarkowym dało 0,093 gr wody.

III. 0,424 gr kryształów wysuszonych nad kw. siarkowym i prażonych z węglanem sodowym dało 0,668 gr chlorku srebra.

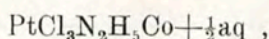
IV. 0,348 gr kryształów innego przygotowania, wysuszonych nad kw. siarkowym, dało 0,105 gr wody.

V. 0,449 gr tychże kryształów wysuszonych nad kw. siarkowym dało 0,196 gr platyny i kobaltu. Z resztki tej pozostało po rozpuszczeniu w kw. siarkowym 0,163 gr platyny, z kąd na kobalt przypada 0,033 gr.

Te dane analityczne odpowiadają następującym ilościom procentowym:

	I	II	III	IV	V
chloru	—	—	39,3	—	—
azotu	—	—	—	—	—
wodoru	—	3,4	—	3,3	—
platyny	36,1	—	—	—	36,3
kobaltu	7,6	—	—	—	7,3

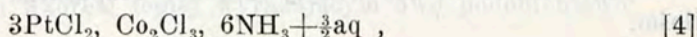
Liczbowi tym odpowiada wzór



wymagający:

Cl_3	106,5	—	39,6%
N_2	28,0	—	10,0 _n
H_5	7,0	—	2,9 _n
Pt	99,0	—	35,6 _n
Co	19,7	—	7,0 _n
O	8,0	—	5,8 _n
	268,2		100,0%

Wedle ogólnie przyjętego znakowania skład tej soli wyrażałby się wzorem:



nie uwidoczniającym jednakże jej podobieństwa do innych soli chloroplatynowych.

Ten chloroplatynian dwukobaltianinu wyróżnia się następującymi cechami od podobnego doń platynosalmiaku: jest dość rozpuszczalny w gorącej wodzie, zawierającej chlorek platynowy, podczas gdy platynosalmiak jest trudno rozpuszczalny w czystej wodzie, a jeszcze trudniej w wodzie zawierającej chlorek platynowy. Kryształy chloroplatynianu dwukobaltianinu przedstawiają drobne igielki, koloru pomarańczowego; natomiast platynosalmiak krystalizuje w małych ośmiościanach barwy słomkowej. Najbardziej różnią się obie sole pod względem produktów rozkładu działaniem ciepła. Mianowicie podczas prażenia platynosalmiak wydziela chlorek amonowy, pozostawiając platynę metaliczną, nierozpuszczalną w kwasach. Natomiast chloroplatynian dwukobaltianinu prócz powyższych produktów pozostawia jeszcze tlenek kobaltowy, rozpuszczający się w kwasach na kolor czerwony, właściwy roztworom soli kobaltowych.

Chłosiarczan dwukobaltianinu. [5]

Sól tę otrzymałem w postaci pięknych prostych słupów o podstawie prostokątnej i zabarwieniu czerwono-zółtem, strącając na zimno wodne roztwory chlorowodoru dwukobaltianinu sproszkowanym siarczanem srebra i pozostawiając przesączony roztwór nad kwasem siarczanym.

Celem oznaczenia zawartości siarki i chloru w tej soli prażyłem ją z suchym węglanem sodowym i otrzymałem następujące wyniki:

I. 0,360 gr soli krystalicznej, wysuszonej nad kw. siarkowym, dało 0,275 gr siarczanu baru.

II. 0,341 gr tychże kryształów wysuszanych nad kw. siarkowym dało 0,160 gr chlorku srebra.

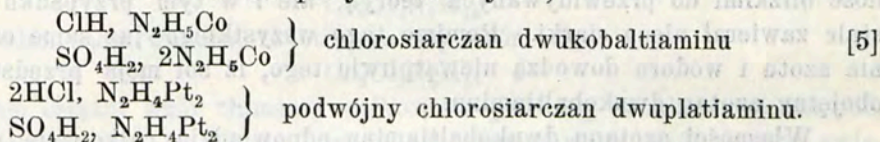
Wyniki te, wyrażone w odsetkach, dają na:

	I	II
chlor . . .	11,8%	—
siarkę . . .	—	10,6%

Powyższe liczby odpowiadają równym stosunkom wag łącznych soli siarczanej i chlorowodorowej; według teorii należałoby otrzymać dla równoważnych ilości normalnego siarczanu i chlorku dwukobaltianinu:

chloru . . .	12,2%
siarki . . .	10,7%

Pomieniona sól jest przeto analogiczną do siarczanu soli platynoammonowej H. Grosa, którą prof. Gerhardt uważa za sól podwójną dwuchlorku z dwusiarczanem dwuplatynoaminowym: ¹⁾



Azotan dwukobaltianinu.

Sól ta otrzymuje się z łatwością strącaniem na gorąco słabo zakwaszonych roztworów chlorku dwukobaltianinu za pomocą azotanu srebrowego. Krystalizuje ona w drobnych igiełkach koloru pomarańczowego, łatwo rozpuszczalnych w wodzie, w kwasach prawie nierozpuszczalnych.

Oznaczenia zawartości azotu i wodoru tej soli dały liczby następujące:

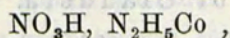
I. 0,166 gr kryształów wysuszonych nad kw. siarkowym dały 51 cm³ azotu pod ciśnieniem 765 mm i w temperaturze 11°.

II. 0,366 gr kryształów wysuszonych nad kwasem siarkowym dały 0,175 gr wody.

Po przeliczeniu na odsetki czyni to:

	I	II
azotu . . .	36,5%	—
wodoru . . .	—	5,3%

Liczby te odpowiadają wzorowi azotanu dwukobaltianinu:



wymagajacemu:

N ₄ . . .	42,0	—	35,2%
H ₆ . . .	6,0	—	5,2%
Co . . .	19,7		
O ₃ . . .	48,0		
	<hr/>		
	115,7		

¹⁾ Patrz Journ. für prakt. Chemie 53, 345.

Usiłowania moje skierowane do oznaczenia zawartości kobaltu w tej soli pozostały bezskutecznymi. W tym celu umieszczałem pomienioną substancję w kulce wydętej w środku szklanej rurki, zwilżałem ją kilku kroplami kwasu siarkowego, a następnie przez dłuższy przeciąg czasu przepuszczałem nad nią strumień suchego wodoru, nagrzewając jednocześnie rurkę płomieniem lampy (spirytusowej). Wydzielały się przytem pary kwasu azotowego, następnie siarczaniu amonowego, w rurce zaś przostawała mieszanina tlenku i siarczku kobaltu. Tę ostatnią próbowałem rozłożyć w strumieniu suchego chlorowodoru przy jednoczesnym nagrzewaniu. Otrzymany wynik nie był jednak pomyślny. Nieco lepsze rezultaty otrzymałem wówczas, gdy w celu usunięcia siarki zastosowałem strumień chloru, a następnie pozostałość traktowałem wodą; otrzymane tą drogą ilości kobaltu były dość bliskimi do przewidywanych teorią, ale i w tym przypadku kobalt stale zawierał nieco siarki. Pomimo tego wszystkiego już same oznaczenia azotu i wodoru dowodzą niewątpliwie tego, iż sól moja przedstawiała obojętny azotan dwukobaltianinu.

Własności azotanu dwukobaltianinu odpowiadają całkowicie własnościom innych soli teje zasady. Krystalizuje ona w małych igłach, niekiedy w tabliczkach złotawo-żółtych, łatwiej rozpuszczalnych w wodzie gorącej aniżeli w zimnej, w której to ostatniej rozpuszcza się jednak dość obficie. Stężone kwasy nie rozkładają ani jej kryształów, ani też roztworów; również nie rozkłada się ona działaniem ciepła, póki temperatura nie przekroczy punktu rozkładu azotanów. Żrący potas i amoniak nie strącają jej na zimno, zaś przy nagrzewaniu żrący potas strąca osad niebieskawo-brązowy, który na zimno rozpuszcza się w kwasach, dając żółte roztwory. Silniej nagrzewana, sól ta wybucha, wydzielając czerwone pary i pozostawiając tlenek kobaltu.

Otrzymałem również dwa siarczany dwukobaltianinu [7], z których jeden wydaje mi się być obojętnym, drugi zaś kwaśnym, przynajmniej tak przypuszczać należy z ilości siarczaniu barowego, otrzymanego przy analizie. Kryształy obu tych soli różnią się swą postacią, a jeszcze bardziej swą barwą. Dalszych badań nad temi solami siarczanami zaniechałem, gdyż jak się zdaje otrzymał je również i p. Fremy.

Sól Claudeta.

[8]

Oznaczyłem dwukrotnie zawartość kobaltu w soli Claudeta i otrzymałem też same wyniki co i ów chemik. Nie sędzę jednak, by wzór tej soli, zwłaszcza co do ilości wodoru, miał być słusznym. Bowiem wzór ten wyraża związek tlenku kobaltowego, gdy tymczasem zachowanie się samej soli wskazuje niewątpliwie na to, iż jest ona połączeniem tlenku kobaltowego.

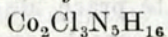
Dowodzą tego następujące dane faktyczne:

I. Żrący potaż strąca z roztworów tej soli brązowy tlenek, wy-

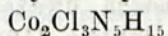
dzielający z kwasem solnym chlor. Pod tym względem sól Claudeta zachowuje się tak samo jak ów związek chlorowy, którego analizę podałem w niniejszej pracy.

II. Wyprażyłem kilka gramów soli Claudeta, zbierając wydzielający się gaz nad rtęcią. Pierwsze porcje tego gazu usunąłem, a ostatnie pochłaniałem rozcieńczonym kwasem siarkowym. Zostały one prawie całkowicie zabsorbowane, pozostawiając drobną resztkę, w której gasła paląca się drzazga. Ta niezabsorbowana pozostałość gazowa była bardzo nieznaczna w stosunku do ilości gazu pochłoniętego przez kwas siarkowy. Pozostałość stała stanowił zupełnie czysty chlorek kobaltowy.

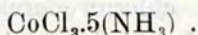
Owa nieznaczna ilość gazu (nie zabsorbowanego) prawdopodobnie uszła uwagi p. Claudeta. Otóż jeśli wzorowi Claudeta



odjąć jeden atom wodoru, to otrzyma się wzór



Ten ostatni wzór tłumaczy całkowicie przebieg rozkładu tej soli podczas nagrzewania. W istocie bowiem ten skorygowany wzór wyraża związek chlorku kobaltowego, zawierający o jeden równoważnik amoniaku mniej aniżeli moja nowa sól:



[8]

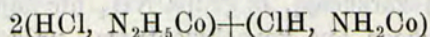
Stosownie do tego trzy równoważniki (ciężary łączne) tej soli, rozkładają się podczas prażenia, dałyby:

6 równoważników chlorku kobaltowego . .	Co ₆ Cl ₆
3 " " amonowego . .	Cl ₃ H ₁₂ N ₃
22 objętości gazu amoniakalnego	H ₃₃ N ₁₁
1 " azotu	N
	Co ₆ Cl ₉ H ₄₅ N ₁₅

Jeśli zważymy, że podczas tego rozkładu wydziela się na 22 objętości amoniaku tylko jedna objętość azotu, to łatwo zrozumieć, iż tak małą jego ilość można było przeoczyć, a tem samem mylnie oznaczyć skład pomienionego gazu.

Zresztą prof. Gerhardt był łaskaw zwrócić moją uwagę na to, że pod względem składu chemicznego sól Claudeta zdaje się posiadać odpowiednie analogi pomiędzy solami palladu.

Sól Claudeta można rozpatrywać również jako sól podwójną dwóch równoważników chlorowodoru dwukobaltianinu z jednym równoważnikiem chlorowodoru kobaltianinu — soli, której zasada nie została jeszcze wykryta:



Zawile wzory, któremi p. Claudet wyraża skład chloroplatynianu i chlorortęcianu swej soli, są prawdopodobnie również niesłuszne; możliwym jest bowiem, że podwójna sól chlorowodorowa powyższego wzoru roz-

klada się, tworząc połączenia z chlorkiem platyny oraz chlorkiem rtęci. Następujący wzór chloro-rtęcio-dwukobaltinianu



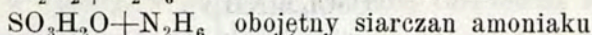
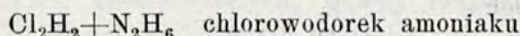
odpowiada dokładnie liczbom otrzymanym przez p. Claudeta:

	z obliczenia	z analizy p. Claudeta
chloru	29,8	29,84
kobaltu	5,5	5,65

Z powyższego wynika, iż skład pochodnych soli Claudeta wymaga sprostowania na zasadzie nowych analiz.

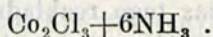
Liczba związków azotowych, pochodnych amoniaku, tak się zwiększa od pewnego czasu, iż kończąc tę pracę nie mogę się powstrzymać od wypowiedzenia słów kilku o obu teoriach, omawiających skład pomienionych związków. Teorii tych nie można uważać za sprzeczne, bowiem każda z nich tłumaczy pewien szereg faktów. [10]

Jedna z nich, zwana teorią amoniakalną, przyjmuje, że wszystkie sole amoniakalne są złożone z amoniaku oraz kwasu wodorowego lub wodorotlenowego:



Powyższe wzory wyrażają sposób powstawania pomienionych soli amoniakalnych z amoniaku oraz odpowiedniego kwasu wodorowego lub wodorotlenowego.

Połączenia amoniaku z grupami organicznymi, zawierającymi jeden rodnik, jak również połączenia amoniaku z solami metalicznymi, teoria ta rozpatruje, jako powstałe bezpośrednio (t. j. drogą addycji). Stosownie do tego memu amoniakalnemu chlorkowi kobaltu przypadłby wzór:



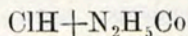
Dru ga teoria, zwana amonową, została pierwotnie podaną przez Ampé ra, a następnie przez panów Gerhardta i Laurenta rozciągniętą na sole metaliczne. Związek powstający podczas elektrolizy salmiaku, a rozkładający się na amoniak, wodór oraz rtęć, Ampé re rozpatrywał jako amalgamat rtęci ze złożonym rodnikiem NH_2 , nazwanym przezeń amonem. Teoria ta tłumaczy w podobny sposób reakcje soli amoniakalnych, zachodzące na skutek powinowactwa z wyboru, jak niemniej podobieństwo postaci krystalicznej soli amonowych z solami potasowemi. Ztąd też teoria ta jest wyłącznie uznawaną przez wielu chemików.

Teorii amonowej zarzucają, iż grupa NH_2 nie daje się otrzymać w stanie wolnym oraz, iż chcąc być konsekwentnym, należałoby dla wytłumaczenia zachowania się alkali organicznych przyjąć istnienie zasad morfinowych, strychninowych i t. p. Zarzucają jej również, iż w myśl teorii, a wbrew danym doświadczalnym, chlor okazujący niewielkie powinowactwo

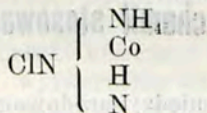
do wodoru, miałyby ów wodór oddawać amoniakowi, który jak wiadomo bezpośrednio nie łączy się z wodorem.

Zdaniem prof. Gerhardta, na te zarzuty można odpowiedzieć, iż nie we wszystkich związkach amoniakalnych należy koniecznie zakładać istnienie odrębnej grupy amonowej NH_4 ; teoria amonowa tłumaczy tylko ów szereg reakcyi, w których NH_4 zastępuje proste metale, tem samym zaś bynajmniej nie chce wyrażać bezwzględnej budowy soli amoniakalnych. Teoria amonowa daje większy obraz owych podwójnych wymian, właściwych solom amoniaku i alkaliu organicznych na równi z solami metali. Zresztą przy rozważaniu innego szeregu przemian, nie spowodowanego powinowactwem z wyboru, równie dobrze, a może nawet korzystniej należałoby posługiwać się teorią amoniakalną zamiast teorii amonowej.

Według teorii amoniakalnej opisany przeze mnie związek chlorowy można rozpatrywać jako połączenie kwasu solnego z analogiczną do amoniaku zasadą, której dwie cząsteczki zostały złączone w jedną i której jeden atom wodoru został zastąpiony jednym równoważnikiem kobaltu (cobaltinum):



Wedle teorii amonowej taż sama sól przedstawia związek chlorowy amonu, którego dwa atomy wodoru zastąpiono równoważnikiem kobaltu (cobalticum) oraz amonu.



Wreszcie czuję się w obowiązku wyrazić publicznie panu prof. Gerhardtowi moją głęboką wdzięczność za jego łaskawe rady, któremi mnie wspierał w ciągu całej tej pracy.

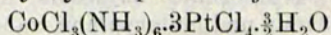
U W A G I.

[1]. Obecnie sól ta zwie się chlorkiem luteokobaltowym.

[2]. Według obecnie przyjętych ciężarów atomowych oraz poglądów na wartościowość odnośnych pierwiastków, pomienionej soli przypisuję wzór $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$ lub według A. Wernera $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

[3]. Sól ta zwie się teraz luteokobaltiplatynochlorkiem.

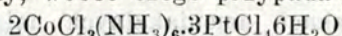
[4]. Według transkrybcyi współczesnej wzór ten brzmiałby:



Przerachowując jednak dane analityczne samego Rogójskiego, otrzymujemy wzór: $2\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_7 \cdot 3\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, jak to widać z następujących danych liczbowych:

	Co	Cl	N	H	O	Pt
z analizy	7,51%	39,03%	—	3,38%	—	36,24%
z rachunku	7,37%	39,88%	10,51%	2,68%	3,00%	36,57%

Późniejsze badania Gibbsa i Geutha (Researches of on the Ammonia-Cobalt Bases, Washington 1856) wykazały jednak, iż sól ta zawiera nie 3 lecz 6 cząsteczek wody, wobec czego przypada jej wzór:



[5]. Obecnie sól ta zwie się chlorosiarczanem luteokobaltowym, a skład jej wyraża się wzorem: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl} \cdot \text{SO}_4$.

[6]. Jest to azotan luteokobaltowy wzoru: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot 3\text{NO}_3$.

[7]. Były to siarczany luteokobaltowe. Gibbs i Geuth (loc. cit.) otrzymali jednak tylko jeden siarczan luteokobaltowy wzoru: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

[8]. Sól Claudeta przedstawiała chlorek rozeokobaltowy wzoru $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$.

[9]. Według obecnej transkrypcji: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3 \cdot \text{HgCl}_2$.

[10]. Co do pomienionych teorii patrz moje artykuły o klasyfikacji oraz budowie złożonych soli mineralnych; Chemik Polski 2, 817, 841, 1129, 1156.

Tematy obrad na VIII międzynarodowym kongresie chemii stosowanej.

A. Tematy znaczenia międzynarodowego, które zostały przekazane VIII kongresowi przez VII dla gruntownego wyjaśnienia: 1. Sprawozdanie międzynarodowej komisji dla ujednostajnienia metod badania środków spożywczych. 2. Ujednostajnienie sposobów oznaczania wyników przy analizie gleb, nawozów i popiołów. 3. Peryodyczna rewizja oficjalnych metod analiz rolniczych. 4. Podanie wzorców metod badania żywie i substancji żywicznych. 5. Bliższe oznaczenie „lotnych substancji“ przy analizie paliwa. 6. Ujednostajnienie metod analiz rozjemczych. 7. Ustalenie wzorców (standard) trwałości materiałów wybuchowych. 8. Urządzenie centralnego biura przemysłu fermentacyjnego. 9. Sprawozdanie tymczasowej komisji w sprawie: a) Porozumienia się co do handlu ostrymi środkami leczniczymi i sposobów oznaczania takowych, b) Ustalenie przez farmakopeje wszystkich części świata wspólnej miary oznaczania dozy środków leczniczych. 10. Sprawozdanie komisji stałych fizyczno-chemicznych i termochemicznej nomenklatury. 11. Sprawozdanie komisji, która się zajmowała badaniami nad materiałami używanymi w ceramice artystycznej; ograniczenie używania materiałów zawierających ołów; dalsze prowadzenie badań nad materiałami zabezpieczającymi pod względem higienicznym pracowników w przemyśle ceramicznym; o używaniu materiałów zawierających ołów. 12. Sprawozdanie międzynarodowe o ochronie bogactw naturalnych. 13. Sprawozdanie z następujących kwestyi: a) Wydanie patentu w jednym z krajów objętych konwencją międzynarodową dla ochrony prawa własności w przemyśle broni właściciela patentu od utraty jego patentu we wszystkich krajach objętych konwencją; b) Patenty międzynarodowe; c) Ujednostajnienie międzynarodowego prawa ochronnego patentów