

377. G. Vortmann: Zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen.

[Dritte Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Eingegangen am 2. August.)

Vor einigen Jahren beschrieb ich in diesen Berichten¹⁾ einige neue Kobaltammoniumsälze und behielt mir vor, meine Untersuchungen in derselben Richtung fortzusetzen. Wenngleich ich dieselben noch nicht abgeschlossen habe, sind sie doch so weit fortgeschritten, dass ich mich veranlasst sehe, die bisher erzielten Resultate zu veröffentlichen. Die Analysen sind allerdings bei den meisten der in Folgendem angeführten Verbindungen nur so weit ausgeführt worden, als es zur Feststellung der Formel nothwendig war. Vollständigere Analysen behalte ich mir vor, mit neuem Material vorzunehmen und gedenke dann die ausführliche Abhandlung a. a. O. zu veröffentlichen.

Meine Untersuchungen beschränkten sich in letzter Zeit hauptsächlich auf Octamin- und Hexaminsälze; ausserdem war ich bemüht, die Formel, welche ich für das von F. Rose zuerst beschriebene sogenannte »schwarze Salz« aufgestellt hatte, durch Darstellung anderer Derivate desselben zu bestätigen.

Der Umstand, dass die Hexaminsälze und das Melanochlorid, sowie dessen Verbindungen wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer darzustellen sind, macht die Arbeit langwierig, trotzdem es mir gelungen ist, auch für Hexaminsälze eine absolut sichere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, bei der es nicht dem blossen Zufall überlassen bleibt, ob man dieselben erhält oder nicht.

Octaminsälze.

Darstellung. In meiner ersten Mittheilung gab ich an, dass eine Lösung von Kobaltcarbonat in Ammoniak und Ammoncarbonat, welche längere Zeit dem oxydirenden Einfluss der Luft ausgesetzt gewesen und dann auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft worden war, fast nur Octamincarbonat enthält und daher beim Fällen mit einer Säure das entsprechende Octaminsalz giebt. Die Lösung ist um so reicher an Octaminsalz und es verschwindet das ursprünglich in der frisch bereiteten noch verdünnten Auflösung enthaltene Decaminsalz um so mehr, je länger nach wiederholtem Zusatz von etwas Ammoncarbonat und verdünntem Ammoniak erhitzt oder das Eindampfen auf einen kleinen Rest wiederholt wird, so dass schliesslich die Flüssigkeit so gut wie gar kein Decaminsalz mehr ent-

¹⁾ Diese Berichte X, 154 und 1451.

hält. Dieses Verhalten brachte mich auf den Gedanken, die Octaminsalze auf einfacherem Wege darzustellen und mir die Bereitung von Kobaltcarbonat zu ersparen. Als Ausgangsmaterial dient mir nun das leicht in grösseren Mengen darstellbare Decaminpurpureochlorid. Wird dieses mit verdünntem Ammoniak unter Zusatz von festem Ammoncarbonat längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so löst es sich vollständig auf und beim Eindampfen nimmt die Lösung nach und nach die dunklere kirschrothe Farbe des Octamincarbonats an. Wird die Flüssigkeit auf einen kleinen Rest eingedampft, und erkalten gelassen, so scheidet sich, wenn das Decaminpurpureochlorid rein war, nichts ab, enthielt es aber Luteokobaltchlorid, so bleibt dieses ungelöst und kann durch Filtration der Flüssigkeit entfernt werden. Es ergibt sich hieraus, dass es nicht einmal nothwendig ist, reines Decaminchlorid darzustellen, sondern dass es genügt, die an der Luft oxydirte ammoniakalische Lösung irgend eines Kobaltsalzes mit einer nicht zu geringen Menge Ammoncarbonat auf einen kleinen Rest einzudampfen und nach dem Erkalten zu filtriren. Luteokobaltchlorid wird nämlich beim Eindampfen mit Ammoniak und Ammoncarbonat nicht verändert. Das Filtrat kann zur Darstellung aller Octaminsalze, mit Ausnahme der Carbonate, dienen.

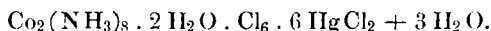
Octaminroseochlorid. Auf dieses Salz, dessen Darstellung und Eigenschaften ich schon früher beschrieben habe, muss ich noch einmal zurückkommen. Gewöhnlich scheidet es sich mit 2 Molekülen Krystallwasser ab; bei einer Darstellung erhielt ich es aber auch mit 4 Molekülen Krystallwasser. Es war aus Decaminpurpureochlorid durch Behandlung desselben auf die eben angegebene Weise und durch Fällung der Lösung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte bereitet worden; das Salz wurde abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure, dann mit Alkohol gewaschen, einige Stunden an der Luft getrocknet, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst. Die Bedingungen, unter welchen es sich mit Sicherheit darstellen lässt, gelang mir noch nicht zu ermitteln. Das Salz gleicht in Aussehen und sonstigen Eigenschaften ganz der Verbindung mit 2 Molekülen Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
Kobalt	— 20.86	20.52 pCt.
Ammoniak	24.15 —	23.65 »
Chlor	— 37.27	37.04 »
Wasser	12.03 13.27	12.52 »

Quecksilberdoppelsalze. Die Chloride der Octaminreihe vereinigen sich mit Quecksilberchlorid in verschiedenen Verhältnissen. Interessant ist es, dass sowohl das Roseo- wie auch das Purpureochlorid auch in diesen Doppelsalzen 2 Moleküle Wasser atomistisch gebunden enthalten, ferner lassen sich dieselben ebenfalls in Praseo-

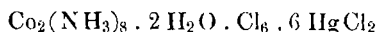
chloridverbindungen überführen, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die durch direkte Vereinigung eines Praseosalzes mit Quecksilberchlorid erhaltenen Doppelsalze.

Wird Octaminroseochlorid in wässriger Lösung mit Quecksilberchloridlösung versetzt, so entsteht sofort ein blassrother krystallinischer Niederschlag; derselbe enthält im lufttrockenen Zustande 3 Moleküle Krystallwasser, das bei 100^o entweicht; seine Formel ist:



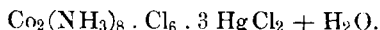
	Gefunden	Berechnet
Kobalt	5.29	5.45 pCt.
Quecksilber	54.26	54.97 »
Chlor	29.21	29.27 »
Wasser	2.14	2.47 »

Octaminpurpureochlorid giebt ebenfalls ein Salz mit 6 Molekülen HgCl_2 , doch ohne Krystallwasser; es besitzt eine violettrothe Farbe, löst sich in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heissem auf und kann durch Abkühlen der heissen Lösung in glänzenden, kleinen Prismen erhalten werden. Seine Formel ist:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt	5.80 5.73	5.54 pCt.
Quecksilber	55.05 —	56.36 »
Chlor	30.14 —	30.01 »
Stickstoff	5.82 —	5.26 »

Wird die Lösung des Octaminpurpureodoppelsalzes mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich nach einiger Zeit bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit grauviolette Krystallblättchen ab; diese gehören ebenfalls einem Quecksilberdoppelsalz der Octaminreihe an und es vermittelt dasselbe den Uebergang des Purpureosalzes zu den Praseodoppelsalzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt	8.36	9.82 pCt.
Quecksilber	46.09	46.22 »
Chlor	32.43	32.82 »

Dampft man die Lösung noch weiter bis nahezu zur Trockne ein, so scheiden sich smaragdgrüne, glänzende Nadeln ab; diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit etwas Alkohol gewaschen und auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet. Die Analyse führte zur Formel: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot \text{Cl}_6 \cdot \text{HgCl}_2$.

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	15.68	15.98 pCt.
Quecksilber	26.85	27.10 »
Chlor	38.59	38.48 »
Stickstoff	14.75	15.17 »

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer mit blassgrüner Farbe löslich; beim Erwärmen findet leicht vollständige Lösung statt, doch nimmt dieselbe dabei die violette Farbe des Octaminpurpureochlorids an.

Dasselbe Doppelsalz mit 1 Molekül HgCl_2 erhielt ich auch, als ich die wässrige Lösung des weiter unten zu beschreibenden Praseochloridnitrats in eine mit Salzsäure angesäuerte Quecksilberchloridlösung filtrirte; in demselben fand ich

Kobalt	16.53
Quecksilber	25.89

Tropft man die wässrige Lösung des Praseochlorids in wässrige Quecksilberchloridlösung, so entsteht sofort ein feinkrystallinischer, grüner Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, gar nicht in HgCl_2 -haltigem Wasser löslich ist. Derselbe ist eine Verbindung des Praseochlorids mit 2 Molekülen Quecksilberchlorid.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot \text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HgCl}_2$
Quecksilber	39.27	39.64 pCt.
Chlor	36.83	35.18 »

Nitrate. Die aus Kobaltcarbonat bereitete Octamincarbonatlösung giebt auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure einen hellrothen krystallinischen Niederschlag; dieser enthält nicht bloß Octamin-, sondern möglicherweise auch Decamin- und Hexaminnitrat. Man reinigt denselben durch partielle Lösung in Wasser und nochmalige Fällung. Von diesen drei Nitraten ist nämlich das Hexaminsalz am leichtesten löslich, dann folgt das Octaminsalz, und am wenigsten ist das Decaminsalz in kaltem Wasser löslich. Die wässrige Lösung des Octaminnitrates scheidet beim langsamen Verdunsten grössere Krystalle ab, welche dem pyramidalen Krystallsystem angehören. Das kalt gefällte Salz ist wasserhaltig und besitzt die Formel: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	17.85 17.92	17.82 pCt.
Ammoniak	20.61 20.02	20.54 »
Stickstoff	— 11.63	12.65 »
Wasser	— 5.46	5.44 »

Unter noch nicht genau ermittelten Umständen scheidet sich das Octaminnitrat auch in Verbindung mit 1 Molekül und mit 6 Molekülen

Wasser ab; diese beiden Hydrate unterscheiden sich in Farbe und Löslichkeit nicht wesentlich von dem eben beschriebenen Salz.

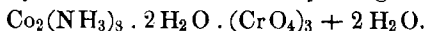
Erhitzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Octaminnitrats zum Kochen und versetzt dann noch mit concentrirter Salpetersäure, so scheidet sich während des Erkalten ein wasserfreies Nitrat in kleinen, glänzenden, dunkelrothen Krystallkörnern ab.

	Gefunden		Berechnet für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{NO}_3)_6$
Kobalt	17.89	—	18.85 pCt.
Ammoniak	21.36	21.22	21.72 »

Die Wasserbestimmung bei den Nitraten geschah bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, da dieselben um wenige Grade höher erhitzt bereits partielle Zersetzung erleiden.

Die Nitrate lassen sich ferner in grösserer Menge sehr leicht aus Decaminpurpureochlorid darstellen. Nachdem man dieses mit Ammoniak und Ammoncarbonet auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft und die Flüssigkeit abfiltrirt hat, lässt man erkalten und versetzt dann mit wenigstens dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure; es bildet sich sofort ein hochrother krystallinischer Niederschlag. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag einmal mit concentrirter Salpetersäure aus, entfernt ihn vom Trichter und schüttelt ihn mit wenig kaltem Wasser. Der Niederschlag ist nämlich ein Gemenge von Octaminnitrat und einem Praseosalz, von dem weiter unten die Rede sein soll; letzteres ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, während ersteres bei wiederholtem Auslaugen mit neuen Mengen Wasser vollständig in Lösung geht. Es wird abfiltrirt und das Filtrat mit concentrirter Salpetersäure gefällt; das so erhaltene Nitrat ist sehr rein.

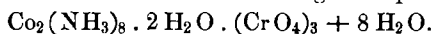
Chromate. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie wie die Chloride und die Doppelsalze der letzteren 2 Moleküle chemisch gebundenes Wasser enthalten, welches bei 120° noch nicht entweicht. Versetzt man eine Octaminpurpureochloridlösung mit Kaliumbichromat, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher chlorhaltig ist, die Menge des Chlors ist aber viel zu gering, als dass man veranlasst wäre, hier ein Chloridchromat anzunehmen; durch Umkrystallisiren aus schwach essigsaurer Lösung erhält man das Salz leicht chlorfrei in Form kleiner bronzebrauner Krystallblättchen. Die Analyse ergab die Formel:



Chromsäure (CrO_3)	43.92	44.51 pCt.
Ammoniak	19.19	20.17 »
Wasser	5.73	5.34 »

Dasselbe Salz erhält man, wenn man statt des Octaminchlorids das Sulfat oder Nitrat anwendet. Fällt man jedoch statt mit saurem

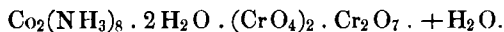
mit neutralem Kaliumchromat, so entsteht ein olivengrüner Niederschlag, der bei Anwendung von Octaminpurpureochlorid in der Kälte ebenfalls chlorhaltig herausfällt, aus warmer Lösung jedoch oder durch Auswaschen mit warmem Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden, chlorfrei erhalten werden kann. Eine concentrirte Lösung von Octaminitrat wird in der Wärme durch neutrales chromsaures Kali nicht gefällt, der Niederschlag entsteht in geringer Menge erst beim Erkalten der Flüssigkeit. Bisweilen entsteht auch dann kein Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von etwas Essigsäure; zu viel von letzterer ist zu vermeiden, da sonst die Farbe der Flüssigkeit und des Niederschlags in rothbraun übergeht. Die Zusammensetzung des olivengrünen lufttrockenen Niederschlags entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Chromsäure . . .	38.80	38.36 pCt.
Wasser	18.53	18.41 »

Es stellt lufttrocken ein braungrünes lockeres Pulver dar, das beim Trocknen bei 100—120° C. braun wird; in warmem Wasser ist es mit olivenbrauner Farbe löslich; wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert, so wird sie rein braun und beim Erkalten scheidet sich das Chromat mit 2 Molekül Krystallwasser ab.

Werden stark essigsäure Lösungen dieser beiden Salze auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten ein orangeroth gefärbtes Salz in Form eines krystallinischen Pulvers ab, welches der Analyse zufolge ein saures Chromat ist von der Formel:

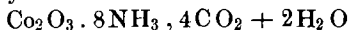


	Gefunden	Berechnet
Chromsäure . . .	51.58 —	52.91 pCt.
Ammoniak . . .	18.78 —	17.97 »
Wasser	2.25 2.31	2.38 »

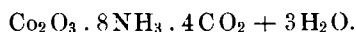
In Wasser ist diese Verbindung ziemlich leicht mit orangerother Farbe löslich und wird durch verdünnte Salpetersäure aus seiner warmen Lösung allmählich als rothes Krystallpulver gefällt.

Platindoppelsalz. Octaminpurpureochlorid giebt in wässriger Lösung mit Platinchlorid einen braunen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser sehr wenig löslich ist; dieser dürfte ebenfalls 2 Moleküle atomistisch gebundenes Wasser enthalten, doch habe ich seine Formel noch nicht mit genügender Sicherheit ermittelt.

Saures Carbonat. In meiner zweiten Mittheilung habe ich auf Grund meiner Analysen für dieses Salz die Formel



aufgestellt, trotzdem ich den Kohlensäuregehalt etwas niedriger fand, als ihn diese Formel verlangt. Ich habe dasselbe zu wiederholten Malen in absolut reinem Zustande dargestellt, indem ich die oxydirte und concentrirte ammoniakalische Kobaltcarbonatlösung mit Kohlensäure sättigte und dann erst allmählich mit Alkohol fällte; ich erhielt es so in Form kleiner Prismen. Mit dem neu dargestellten Präparat führte ich mehrere directe Kohlensäurebestimmungen aus, jedoch ohne dass ich hierdurch einen erheblich höheren Kohlensäuregehalt gefunden hätte. Es musste demnach die aufgestellte Formel noch nicht ganz die richtige sein, und in der That stimmen die Resultate sehr gut, wenn man im Salz nicht 2 Moleküle Wasser, sondern deren 3 annimmt, von welchen jedoch bei 100° C. nur 2 entweichen. Die Formel ist somit folgende:



	Gefunden			Berechnet
Kobalt	22.30	22.33	22.28	22.18 pCt.
Ammoniak . . .	—	25.43	25.93	25.56 »
Kohlensäure . .	33.03	32.85	32.84	33.08 »
Wasser (bei 100°)	6.59	6.41	—	6.76 »

Das dritte Molekül Wasser, welches bei 100° noch nicht entweicht, lässt sich schwer nachweisen, da das Salz in höherer Temperatur bereits Zersetzung erleidet; auch eine Verbrennung würde nicht zum Ziele führen, da die Differenz im Wasserstoffgehalt kaum 0.2 pCt. beträgt, mithin noch immer innerhalb der möglichen Analysefehler liegt, doch glaube ich, spricht die Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen hinlänglich für die Formel mit 3 Molekülen Wasser.

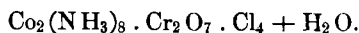
Praseochloridnitrat. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Octaminnitrates aus Decaminpurpurechlorid erhält man ein grünes Salz in ansehnlicher Menge. Die stark salpetersaure Lösung, welche vom Gemenge des Octaminnitrates und dieses Praseosalzes abfiltrirt worden war, setzt nach mehrtägigem Stehen grüne, krystallinische Krusten und grössere, nadelförmige Krystalle dieses Salzes ab. Es wurde mit Salpetersäure, dann, nach vollständigem Absaugen derselben, mit Alkohol gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst; beim Auswaschen mit Wasser werden die Krystalle matt.

Es ist in Wasser weit weniger löslich, als Praseochlorid; versetzt man die tiefgrüne wässrige Lösung des letzteren mit verdünnter Salpetersäure oder mit einer Lösung von Kaliumnitrat, so bildet sich in der Flüssigkeit sofort ein glänzender, krystallinischer Niederschlag des Chloridnitrats. In seinem sonstigen Aussehen und Verhalten gleicht es ganz dem Praseokobaltchlorid; seine Formel ist:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt . . .	21.73	21.22 pCt.
Chlor . . .	24.98	24.46 »
Wasser . . .	6.77	6.47 »

Praseochloridchromat. Eine Praseochloridlösung giebt auf Zusatz von dichromsaurem Kali sofort einen gelbgrünen, blättrigkrystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser kaum löslich ist, in warmem jedoch sich zu einer braunen Flüssigkeit löst. Derselbe Niederschlag entsteht, wenn man statt Praseochlorid das vorher erwähnte Chloridnitrat anwendet. Neutrales Kaliumchromat erzeugt in einer wässrigen Praseochloridlösung selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag, aber auf Zusatz von Essigsäure bildet sich sofort derselbe gelbgrüne Körper wie mit dichromsaurem Kali. Die Formel desselben ist:



	Gefunden	Berechnet
Chlor . . .	21.86	22.54 pCt.
Wasser . . .	2.64	2.85 »

Platindoppelsalz. Praseochlorid scheint mit Platinchlorid ebenfalls eine Verbindung einzugehen, dieselbe dürfte aber sehr leicht löslich und zersetzbar sein; wenigstens entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Praseochloridlösung kein Niederschlag; erst nach 24stündigem Stehen in der Kälte konnte ich wenige, lange, feine, grüne Nadeln bemerken. Wird eine mit Platinchlorid versetzte Praseochloridlösung mit Salzsäure angesäuert und mit etwas Alkohol versetzt, so bilden sich in der Flüssigkeit Flocken, die aus feinen, grünen Nadeln bestehen. Die Analyse derselben berechtigt jedoch noch nicht, dieselben als ein Platindoppelsalz anzusehen, da der Platinegehalt viel zu gering (4.12 pCt.) ist.

Hexaminsalze.

Darstellung. Die Hexaminsalze gehören bisher noch zu den am wenigsten bekannten Kobaltammoniumverbindungen. Die einzigen Repräsentanten dieser Reihe sind F. Rose's Dichrokobaltchlorid¹⁾, Erdmann's Hexaminnitrit²⁾ und Künzel's schwefligsaures Triamin-kobaltsesquioxid³⁾. Von diesen drei Verbindungen gehört nur Rose's Dichrokobaltchlorid bestimmt der Hexaminreihe an, von den anderen beiden ist dieses noch nicht ganz entschieden. Dichrokobaltchlorid

¹⁾ F. Rose, Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871, S. 41.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (1866) Bd. 97, 385.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (1857) Bd. 72, 209.

erhielt Rose, als er ammoniakalische Kobaltchlorürlösungen an der Luft so weit eindunsten liess, dass sich Kobaltoxydhydrat abschied und dann mit Salzsäure fällte. Die Menge des erhaltenen Salzes war stets eine sehr geringe.

Meine zur Darstellung der Octaminsalze aus Kobaltcarbonat angegebene Methode eignet sich auch vollkommen zur Darstellung der Hexaminsalze. Ich verfuhr folgendermassen: die oxydirte und auf einen kleinen Rest eingedampfte ammoniakalische Lösung des Kobaltcarbonats wurde über Schwefelsäure im Vacuum vollständig zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht fast nur aus Octamincarbonat. Dieses rohe Carbonat diente als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Hexaminsalze; es wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Ammoncarbonat auf dem Wasserbade völlig eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser übergossen, wieder mit einer kleinen Menge Ammoncarbonat versetzt und noch einmal eingedampft, wobei etwas Kobaltoxydhydrat sich abschied. Wiederholt man das Eindampfen mit Wasser noch ein drittes Mal, so enthält der Rückstand ausser Kobaltoxydhydrat fast nur Hexamincarbonat. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Salzsäure erhält man die betreffenden Hexaminsalze. Selbstverständlich ist es nicht nothwendig, vom festen Octamincarbonat auszugehen, es kann auch direkt die Lösung desselben angewandt werden.

Hexaminchlorid (Dichrokobaltchlorid). Man erhält es am besten, indem man den durch Eindampfen von Kobaltoctamincarbonat auf angegebene Weise erhaltenen Rückstand mit Salzsäure, die man vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, übergiesst, wobei das Kobaltoxydhydrat unter Chlorentwicklung sich löst, und die trübe Lösung in einem Kolben unter fortwährendem Umschwenken über freier Flamme bis nahe zum Kochen erhitzt, sodann rasch mit Wasser abkühlt. Während des Erhitzens bemerkt man, dass der in der Flüssigkeit suspendirte Niederschlag sich immer dunkler grün färbt; beim Erkalten scheidet sich das Hexaminchlorid als feinkrystallinischer Niederschlag, der mit Praseochlorid verglichen eine etwas dunklere, mehr schmutziggrüne Farbe zeigt. Mitunter enthält er etwas von letzterem Salz, von dem er jedoch leicht zu trennen ist durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser, Filtriren, Zusatz von mehr concentrirter Salzsäure zum Filtrat und Erhitzen desselben bis fast zum Kochen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
Kobalt . . .	25.20	25.13	25.16 pCt.
Chlor . . .	44.79	—	45.42 »
Ammoniak . .	—	22.75	21.78 »

Uebereinstimmend mit F. Rose fand auch ich, dass das Salz sein Krystallwasser auch bei längerem Erhitzen auf 120° nicht vollständig verliert und dass der Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust nicht sicher bestimmt werden kann. Das Salz löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht mit blauvioletter Farbe auf, bei gelindem Erwärmen geht diese in rothviolett über und concentrirte Salzsäure fällt dann ein dunkelrothes, in Wasser ziemlich leicht mit kirschrother Farbe lösliches Salz. Dieses ist ein Octaminsalz und zwar das Octaminpurpureochlorid. Ich erwartete, dass sich hierbei ein rothes Hexaminchlorid bilden würde, das sich zum Dichrokobaltchlorid so verhalten sollte, wie das Octaminpurpureochlorid zum Praseochlorid. Trotzdem ich wiederholt Versuche in dieser Richtung angestellt habe, erhielt ich immer nur Octaminsalz; es scheint somit das Hexaminchlorid auch in saurer Lösung noch leichter in Octaminsalz überzugehen, als dieses in Decaminsalz. Die Analyse des erhaltenen rothen Salzes ergab für die bei 110° C. getrocknete Substanz:

	Gefunden	Ber. f. $\text{Co}_2(\text{NO}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_6$
Kobalt . . .	23.78	— 23.46 pCt.
Ammoniak . .	26.52	26.41 27.04 »

Das Hexaminchlorid zeigt in wässeriger Lösung folgende Reaktionen:

Kalilauge scheidet beinahe sofort Kobaltoxydhydrat aus; diese leichte Zersetzbarkeit der Hexaminsalze überhaupt durch Alkalien ist für dieselben sogar sehr charakteristisch, da Octaminsalze erst nach längerem Stehen, Decamin- und Luteosalze noch schwerer zersetzt werden. Dichromsaures Kali erzeugt bald einen Niederschlag, der aus gelbgrünen Blättchen besteht, die bedeutend grösser sind, als die unter gleichen Umständen in einer Praseochloridlösung sich bildenden, nahezu mikroskopisch kleinen Kryställchen.

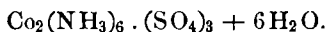
Quecksilberchlorid erzeugt ebenfalls einen blättrig krystallinischen Niederschlag von dunkelgrüner Farbe.

Platinchlorid erzeugt keinen Niederschlag; erst nach längerem Stehen, besonders wenn man noch etwas Alkohol zusetzt, scheidet sich ein hellbrauner, flockiger Körper in geringer Menge ab.

Zu bemerken ist noch, dass die Hexaminsalze in Wasser bedeutend löslicher sind, als die entsprechenden Octaminverbindungen.

Hexaminsulfat. Behandelt man den durch Eindampfen des rohen Octamincarbonats mit Wasser erhaltenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung von Hexaminsulfat; nach dem Abfiltriren versetzt man mit Alkohol, wobei nach einigem Stehen das Hexaminsulfat als tief kirschroth gefärbtes Oel sich abscheidet; die über letzterem stehende verdünnte alkoholische Lösung wird abgossen und das Oel wiederholt mit neuen Mengen Alkohol

verrieben, bis die Waschflüssigkeiten keine saure Reaction mehr zeigen. Bei längerem Verreiben der öltartigen Flüssigkeit mit absolutem Alkohol wird das Salz allmählich krystallinisch, so dass es sich schliesslich zu einem groben Pulver zerkleinern lässt; dieses kann, nachdem es an der Luft getrocknet wurde, noch weiter gepulvert werden. So dargestellt, ist es ein krystallinisches Pulver von rother Farbe, das sich in Wasser leicht zu einer violettroth gefärbten Flüssigkeit löst; die Analyse ergab die Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kobalt . . .	19.21	19.26	19.15 pCt.
Ammoniak . .	17.57	16.09	16.56 »
Wasser . . .	—	17.81	17.52 »

Die wässrige Lösung des Hexaminsulfats wird durch concentrirte Salzsäure gefällt; der rothe Niederschlag enthält sowohl Schwefelsäure als Chlor; Kobalt und Ammoniak sind aber in demselben in dem Verhältniss 2:8 enthalten, er ist somit ein Octaminsalz.

Neutrales Kaliumchromat erzeugt einen schmutzig grünen, flockigen Niederschlag, der bald eine hellbraune Farbe annimmt.

Dichromsaures Kali giebt nur eine Trübung, erst nach längerem Stehen scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag ab.

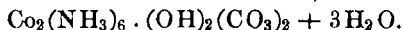
Hexaminnitrat. Dieses Salz fand ich, als ich die oxydirte Lösung des Kobaltcarbonats in Ammoniak und Ammoncarbonat auf einen kleinen Rest eindampfte und zur Darstellung des Octaminnitrats mit Salpetersäure fällte. Beim Reinigen des so erhaltenen Niederschlags befindet sich das Hexaminnitrat in dem am leichtesten in verdünnter Salpetersäure löslichen Antheil und kann daraus durch nochmalige Fällung mit concentrirter Salpetersäure, Auflösen des Niederschlags in wenig kaltem HNO_3 -haltigem Wasser und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure und Aetzkalk in reinem Zustande erhalten werden; es besitzt eine dunkelkirschrothe Farbe, ist an der Luft zerfliesslich und besitzt die Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kobalt . . .	15.56	16.02	16.03 pCt.
Ammoniak . .	13.89	—	13.85 »

Hexamincarbonat. Es findet sich dieses bei der Darstellung der Octamincarbonate in den am leichtesten löslichen Partien. Auf Zusatz von Alkohol fällt es als violettroth gefärbtes Oel heraus. Durch wiederholtes Auflösen und partielles Füllen mit Alkohol kann es schliesslich ziemlich rein erhalten werden. Das Oel wurde, wie beim Sulfat angegeben, mit Alkohol verrieben, bis es krystallinisch erstarrte und gepulvert werden konnte. Nach dem Abpressen zwischen

Filtrpapier wurde es der Analyse unterworfen; diese ergab, dass es ein basisches Carbonat der Hexaminreihe ist, von der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt	26.38	27.57 pCt.
Ammoniak . . .	24.72	23.83 »
Wasser (bei 100°)	12.10	12.61 »

Bei einer anderen Darstellung wurde das ölarartige Carbonat, statt mit Alkohol verrieben zu werden, in wenig Wasser gelöst und die Lösung an der Luft verdunsten gelassen, bis das Salz in Form eines krystallinischen Kuchens zurückblieb. Die Analyse desselben ergab Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass es ein neutrales Hexamincarbonat ist, von der Formel $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, trotzdem ich um einige Procente Kohlensäure zu wenig gefunden habe und es daher für nothwendig halte, die Analysen mit reinerem Material zu wiederholen.

Heptaminsalze (Derivate des Melanochlorids).

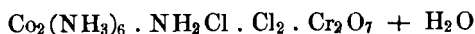
Zur Darstellung des Melanochlorids benutze ich noch immer die schon früher angegebene Methode; sie gestattet zwar nicht grosse Mengen desselben auf einmal zu bereiten, giebt aber doch bei Anwendung von 30 g krystallisirtem Kobaltchlorür eine Ausbeute von 2—3 g des reinen Salzes.

Meine Untersuchungen bezogen sich beim »schwarzen Salz« hauptsächlich darauf, ob seine unregelmässige Zusammensetzung:



sich auch in anderen Derivaten desselben erhält; da dieses in der That der Fall ist, glaube ich hierin eine Bestätigung für diese von mir aufgestellte Formel zu finden.

Melanochloridchromat. Das Melanochlorid löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer mit nelkenbrauner Farbe auf; diese Lösung wird durch neutrales Kaliumchromat nicht gefällt; erst beim Ansäuern entsteht ein brauner Niederschlag. Saures Kaliumchromat erzeugt dagegen sofort einen dunkelbraunen, lockeren, chlorhaltigen Niederschlag. Wenngleich die Chlorbestimmung (wegen Mangel an Substanz durch direkte Fällung der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat) etwas zu niedrig ausgefallen ist, so ergibt sich doch aus der Analyse des lufttrockenen Salzes, dass demselben die Formel:

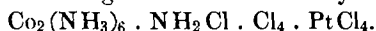


zukommen muss.

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	20.06	20.47 pCt.
Stickstoff . . .	17.01	17.00 »
Chlor	15.71	18.47 »
Wasser	3.51	3.12 »

Das Chloridchromat löst sich in heissem Wasser auf und fällt beim Erkalten scheinbar unverändert wieder heraus, doch ist anzunehmen, dass auch hierbei, wie das beim Platin- und Quecksilberdoppelsalz geschieht, ein Austritt von Salzsäure stattfindet.

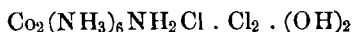
Ptatindoppelsalze. Die wässrige, frisch bereitete Lösung des Melanochlorids giebt mit Platinchlorid sofort einen braunschwarzen Niederschlag; dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse führte zur Formel:



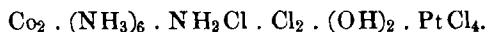
	Gefunden	Berechnet
Platin)	42.27	41.93 pCt.
Kobalt {		
Stickstoff . . .	13.41	13.00 »
Chlor	39.53	42.40 »

Das zur Analyse verwendete Salz wurde bei 120° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet; bei dieser Temperatur hatte es 1.43 pCt. an Gewicht verloren (die Rechnung verlangt für 1 Mol. H₂O = 2.33 pCt.; für ½ Mol. H₂O = 1.18 pCt.)

Erwärmt man die wässrige Lösung des Melanochlorids bis sie nicht mehr nelkenbraun ist, sondern eine rothe Farbe angenommen hat, so fällt auf Zusatz von Platinchlorid ein rothbrauner Niederschlag. Dieser ist ebenfalls ein Platindoppelsalz und unterscheidet sich von dem eben beschriebenen durch einen Mindergehalt von 2 Mol. Salzsäure. Es erleidet somit das Melanochlorid beim Erwärmen seiner wässrigen nelkenbraunen Lösung, bis dieselbe roth geworden ist, eine Veränderung dadurch, dass Salzsäure austritt. In der rothen Lösung muss daher ein basisches Chlorid von der Formel:

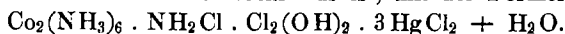


enthalten sein. Den Austritt von Salzsäure hat auch F. Rose bemerkt, denn er giebt an, dass die nelkenbraune Flüssigkeit neutral reagirt, dass sie sich jedoch bald roth färbt und dann saure Reaktion zeigt. Das rothbraune lufttrockene Platindoppelsalz verliert bei 110° C. nichts an Gewicht und hat die Formel:



	Gefunden	Berechnet
Kobalt)	43.55	44.10 pCt.
Platin {		
Chlor	33.69	34.68 »

Quecksilberdoppelsalz. Die nelkenbraune Lösung des Melanochlorids wird durch Quecksilberchloridlösung nicht gefällt; erst wenn dieselbe durch längeres Stehen oder gelindes Erwärmen die rothe Farbe angenommen hat, entsteht beim Erkalten ein voluminöser aus feinen, langen, blassrothen Nadeln bestehender Niederschlag; dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab, dass derselbe das Quecksilberdoppelsalz des basischen Melanochlorids ist, mit der Formel:



	Gefunden		Berechnet
Kobalt . . .	—	9.13	9.98 pCt.
Quecksilber .	50.17	50.57	50.35 »
Chlor . . .	26.40	27.37	26.81 »
Stickstoff .	7.44	—	7.05 »
Wasser . . .	—	1.82	1.51 »

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser ziemlich leicht löslich und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten in grösseren Krystallen von schwach bräunlichrother Farbe nieder; das umkrystallisirte Salz scheint sich in seiner Zusammensetzung nicht geändert zu haben (eine Chlorbestimmung ergab 26.20 pCt.).

Andere Verbindungen z. B. ein Sulfat oder Nitrat von der Base $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{NH}_2$ gelang mir nicht darzustellen; ich will hier nur noch erwähnen, dass das Melanochlorid auch mit Pikrinsäure einen braunen, chlorhaltigen Niederschlag giebt, der getrocknet beim Erhitzen heftig verpufft; die Analyse desselben habe ich indessen noch nicht ausgeführt.

378. Richard Meyer und Erwin Müller: Die Synthese der Cuminsäure.

(Eingegangen am 2. August.)

Vor kurzem haben wir mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, die Synthese der Cuminsäure und die der isomeren *p*-Propylbenzoësäure durch Einwirkung von Natrium und feuchter Kohlensäure auf *p*-Bromcumol beziehungsweise *p*-Brompropylbenzol zu bewirken¹⁾. Während der Versuch bei der letzteren Säure ohne jede Schwierigkeit vor sich ging, bot die synthetische Cuminsäure die Abnormität dar, dass ihr Schmelzpunkt um einige Grade tiefer lag, als der der natürlichen Säure

¹⁾ Diese Berichte XV, 496, 698.