

Zieht man noch in Betracht, dass das Reactionsproduct mehr Permangansäureanhydrid als für die Oxydation eines Wasserstoffatoms erforderlich war, verbrauchte, so muss geschlossen werden, dass der einzige Fall, in welchem die Traube'sche Ansicht experimentell geprüft werden konnte, ein Resultat ergab, welches gegen diese Ansicht zu sprechen scheint.

Ueberblickt man die sämmtlichen, auf die Reaction zwischen Hydroperoxyd und Permangansäure bezüglichen Thatsachen, so erscheint die Berthelot'sche Hypothese viel rationeller und plausibler als die Traube'sche. Dass durch Berthelot's Versuch die Existenz des Hydrotrioxyds noch nicht bewiesen ist, kann durchaus nicht als Argument gegen die entsprechende Hypothese angewendet werden. Sind doch mehrere Reactionen bekannt, bei welchen die intermediär auftretenden Reactionsproducte so gut wie ungreifbar sind. Da im Uebrigen die Berthelot'sche Hypothese fast einwandfrei scheint, was man von der Traube'schen Hypothese nicht sagen kann<sup>1)</sup>, so ist es nicht gut ersichtlich, weshalb die Letztere der Ersteren vorzuziehen sein soll.

Für elementare Lehrbücher ist jedenfalls noch keine der beiden geeignet.

Genf, Privatlaboratorium.

### 578. K. A. Hofmann und A. Jenny: Neue Isomeriefälle bei den Kobalttetramminen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 12. Nov. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Aus dem Studium der complexen unorganischen Verbindungen hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass für die Zahl der mit einem Metallatom zum Complex vereinigten Atome oder Gruppen ein bestimmter Grenzwert, die »Coordinationszahl«<sup>2)</sup>, existirt.

Diese ist bei den Chrom- und Kobalt-Amminen, wie auch bei den Eisencyansäuren = 6<sup>3)</sup>. Eine bestimmte Deutung für diesen empirischen Werth hat Werner<sup>4)</sup> gegeben, indem er annahm, dass das

<sup>1)</sup> Die Annahme, dass das Hydroperoxyd leicht oxydirbaren Wasserstoff in unmittelbarer Verbindung mit activem Sauerstoff enthalten soll, erscheint höchst befremdend.

<sup>2)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 9, 390 [1895].

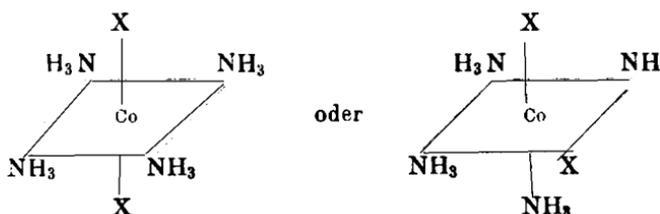
<sup>3)</sup> K. A. Hofmann, Ann. d. Chem. 312, 1—33 [1900].

<sup>4)</sup> A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 267—330, speciell S. 298.

Schwermetall mit den sechs Componenten des Complexes zu einem räumlichen Gebilde vereinigt sei.

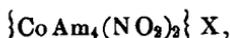
Unter diesem denkt man sich am einfachsten ein Oktaëder, in dessen Centrum das Metallatom sich befindet, während die übrigen Bestandtheile des Complexes in den Ecken fixirt sind.

Diese Vorstellung führt zu der Folgerung, dass von den Tetramminen der allgemeinen Formel  $\{Co Am_4 X_2\} X$  zwei Isomere möglich sind. (Unter X ist ein 1-werthiges Acid zu verstehen.) Denn bei oktaëdrischer Anordnung können die beiden, zum Complex gehörigen, mit X bezeichneten Säurereste oder Halogenatome, in zweierlei Weise gestellt sein, nämlich diagonal (1.6-Stellung) oder vicinal (1.2-Stellung) entsprechend den Bildern:



wobei das dritte Acid X in beiden Fällen ausserhalb des Complexes, aber durch eine Kobaltvalenz, gebunden ist.

Nun bestehen zwei isomere Salzreihen der Formel



nämlich die Flavo- und die Croceo-Salze, und wenn man nicht annehmen will, die beiden Nitritgruppen seien verschieden constituirt<sup>1)</sup> oder die Valenzen des Kobaltatoms verschiedenartig, so bleibt nur die vorerwähnte stereochemische Deutung dieser Isomerie über.

Werner<sup>2)</sup> selbst hat nun in mehreren Arbeiten über die Flavo- und die Croceo-Salze, über die Praseo- und Violeo-Salze und besonders über die Dichloro- und Dinitrito-Diäthylendiaminkobaltsalze



gezeigt, dass diese Isomerien räumlich im Sinne der Oktaëderformel aufzufassen sind.

Wir haben die früher von K. A. Hofmann und S. Reinsch begonnene Untersuchung über Sulfitokobaltamine<sup>3)</sup> fortgesetzt und dabei auch die erwähnte Frage berücksichtigt.

<sup>1)</sup> Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 149 [1899].

<sup>2)</sup> Siehe namentlich diese Berichte 34, 1705 [1901].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 377 [1898].

Als wesentlichstes Resultat hat sich ergeben, dass zwei isomere Tetrammine von der Formel<sup>1)</sup>  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4$  und ebenso zwei isomere analoge Natriumsalze,  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na}$ , existiren.

Die Unterschiede in Krystallform und Löslichkeit, sowie im Verhalten gegen Salzsäure und Schwefelsäure sind so bedeutend, und die Stabilität der Isomeren bei gegenseitiger Berührung unter einer an beiden gesättigten Lösung ist so unbegrenzt, dass von Dimorphie nicht die Rede sein kann, und dass auch Schwefligsäureisomerie nicht anzunehmen ist. Diese Letztere sollte man übrigens nachweisen können durch Reagentien, die specifisch auf schweflige Säure wirken, wie ammoniakalische Nitroprussidsalzlösung, Thallonitrat oder Mercuronitrat. Da mit diesen kein charakteristischer Unterschied aufgefunden werden konnte, so nehmen wir an, dass die Ursache der Isomerie nicht innerhalb der Sulfitgruppen zu suchen ist, sondern in einer räumlich verschiedenen Anordnung der Bestandtheile des Complexes besteht. Die beiden Schwefligsäurereste können bei oktaëdrischer Anordnung des Tetramminmoleküls in 1.2- und in 1.6-Stellung sich befinden und dadurch kommen zwei Isomere zustande.

Da neben den Sulfitotetramminsalzen unter wenig veränderten Bedingungen auch Triammine erhalten werden, so wollen wir diese im weiteren Verlauf dieser Mittheilung beschreiben, um so lieber, als von dem hierher gehörigen Natriumsalz,  $\text{CoAm}_3\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_3)_2\text{Na}$ , ein bequemer Weg zu dem sonst schwerer zu erhaltenden Dichlorid,  $\text{CoAm}_3\text{H}_2\text{OCl}_2$ , führt.

Als Ausgangsmaterial der zunächst zu beschreibenden Sulfitokobaltamine benutzten wir wie früher entweder das schön krystallisirte Carbonatotetramminchlorid oder eine durch 48-stündiges Verweilen an der Luft oxydirte ammoniakalische Kobaltacetatlösung<sup>2)</sup>. Leitet man in diese unter Wasserkühlung schweflige Säure ein, so entsteht ein braungelber Niederschlag und darüber eine rothbraune Flüssigkeit. Diese beiden Materialien werden wir im Folgenden kurz als Sulfitniederschlag und als Sulfitfiltrat bezeichnen.

Von den beiden disulfitotetramminkobaltsauren Salzen



wurde das Erstere schon früher von K. A. Hofmann<sup>3)</sup> dargestellt, aber als Sulfitoäquotetrammin angesehen, d. h. ein Molekül Wasser wurde zum Complex gerechnet, entsprechend der Formel



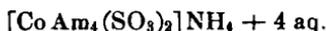
<sup>1)</sup> Für die durch Trocknen über Schwefelsäure vom Krystallwasser befreiten Salze gültig.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 381 [1898].

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 394 [1898]. Siehe auch Werner und Grüger, ebenda 398.

Die neuesten Versuche ergaben, dass alles Wasser entfernt werden kann, ohne dass Zersetzung eintritt, und deshalb müssen wir jetzt die Verbindung als Tetrammin,  $[\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4 + 3 \text{ aq.}$  auffassen, wie dies Werner<sup>1)</sup> schon früher gethan hat.

Zur Darstellung kann man das Sulfitfiltrat (Bezeichnung siehe vorhin) mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzen und die nach ca. 24 Stunden ausgeschiedenen dunkelbraunen Prismen absaugen. Das Filtrat hiervon liefert bei längerem Stehen zwar noch mehr von diesen Krystallen, aber daneben auch in allmählich steigender Menge schöne, röthlich gelbe Prismen von der Formel



Auch beim Digeriren von Carbonatotetramminchlorid mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumsulfid entstehen häufig beide Verbindungen gleichzeitig, doch konnten wir bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse die braunen Prismen ganz rein erhalten: 5 g Carbonatotetramminchlorid, 5 g neutrales Ammoniumsulfid, 10 ccm Wasser werden gut zusammengerieben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Die braunen Prismen lassen sich durch Lösen in Wasser und Fällen mit Spirit leicht umkrystallisiren. Die Farbe wechselt je nach der Grösse der Individuen von schwarzbraun bis gelbbraun.

Die Prismen sind doppelbrechend mit gerader Auslöschung. Wasser löst mässig leicht mit gelbbrauner Farbe. Concentrirte Schwefelsäure wird rothviolett, rauchende Salzsäure gelb gefärbt.

Nitroprussidnatrium giebt auch auf Zusatz von Ammoniak keine Färbung. Thalliumnitrat erzeugt nach einigen Minuten einen flockigen Niederschlag. Durch Mercuronitrat entsteht keine Fällung. Die auf Thon getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse:

0.1974 g Sbst.: 36.6 ccm N (20°, 721 mm). — 0.2184 g Sbst.: 0.2872 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2318 g Sbst.: 0.0520 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. — 0.3446 g Sbst.: 0.0528 g H<sub>2</sub>O (im Vacuum).

$[\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ . Ber. N 19.49, S 17.82, Co 16.43, H<sub>2</sub>O 15.04.  
Gef. » 20.09, » 18.04, » 16.47, » 15.32.

Die von Strandmark im mineralogischen Institut der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführte Krystallmessung ergab, dass die Prismen dem monoklinen System angehören:

$$a : b : c = 0.859 : 1 : 0.534. \quad \beta = 111^\circ 23'$$

mit den Formen  $\{ 110 \}$ ,  $\{ 120 \}$ , am oberen Ende  $\{ 001 \}$  und  $\{ \bar{1}22 \}$ , am unteren ein steileres, wegen Streifung nicht messbares Doma. Zwillinge nach  $\{ 100 \}$  und  $\{ 110 \}$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 412 [1898].

$$(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 77^{\circ} 17'$$

$$(110):(001) = 73^{\circ} 27'$$

$$(\bar{1}\bar{1}2):(\bar{1}20) = 62^{\circ} 58'$$

Spaltbarkeit nach (110).

Optische Axenebene senkrecht (010) und nahe senkrecht Axe c.

Das Wasser spielt hier nur die Rolle von Krystallwasser, denn es entweicht schon im Vacuum vollständig, und die zurückbleibende Substanz giebt mit Salzsäure und Schwefelsäure noch dieselben Reactionen wie die ursprünglichen wasserhaltigen Prismen; auch erhält man diese vollständig wieder, wenn man den Trockenrückstand in Wasser löst und mit Sprit fällt.

Dass ein Tetrammincomplex vorliegt, geht schon aus der Darstellung (Carbonatotetramminchlorid) hervor, wird aber bewiesen durch die Ueberführung in das Tetramminchlorid: Praseochlorid. Wir lösten dazu die Substanz in concentrirter Schwefelsäure und setzten dann unter Kühlung rauchende Salzsäure hinzu. Das allmählich ausfallende, grüne Krystallpulver wurde mit Eiswasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und analysirt.

0.1916 g Sbst.: 38.9 ccm N (17°, 717.7 mm). — 0.2486 Sbst.: 0.4220 g AgCl. — 0.1758 g Sbst.: 0.0552 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

(CoAm<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)Cl + 1 aq Praseochlorid. Ber. N 22.31, Cl 42.25, Co 23.45.

Gef. » 22.22, » 41.95, » 23.03.

Die kryoskopische Untersuchung ergab, dass das Tetramminsalz [CoAm<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NH<sub>4</sub> + 3 aq in wässriger Lösung in zwei Theile gespalten wird. Die Gefrierpunktserniedrigung (d) lieferte die Werthe 173 und 174, statt der berechneten Molekulargröße 359.54.

0.2844 g Sbst. und 32.00 g Wasser: d = 0.095. — 0.3430 g Sbst. und 33.42 g Wasser: d = 0.109.

Nach unserer Formulierung gehören zum Complex das Kobaltatom, 4 Ammoniakmoleküle und die beiden Sulfitgruppen, während das salzartig gebundene Ammonium ausserhalb des Complexes steht und deshalb in wässriger Lösung abdissoziiren muss. Dadurch zerfällt das Molekül in zwei Theile, und das scheinbare Molekulargewicht ist dann halb so gross als wenn das Ammonium mit zum Complex gehörte. Die Gefrierpunktserniedrigung bestätigt also unsere Annahme von der Constitution dieses Tetrammins.

Der Vergleich mit dem folgenden Salz und mit den von Werner untersuchten Tetramminen macht die 1.2-Stellung der Sulfitgruppen im Octaëdergebilde wahrscheinlich.

Die im trocknen Zustande isomere Verbindung krystallisirt in röthlich-gelben Prismen von der Formel [CoAm<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NH<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O und entsteht meistens neben den vorhin beschriebenen, dunkelbraunen Krystallen, wie das auch bei deren Darstellung oben schon angegeben wurde. Da aber die röthlich-gelben Prismen erst später sich aus-

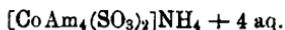
scheiden und auch erheblich leichter in Wasser löslich sind, so bietet die Trennung keine besonderen Schwierigkeiten.

Die röthlich-gelben Prismen haben eine Auslöschungsschiefe von  $40^\circ$ . An der Luft sind sie ziemlich beständig, im Vacuum über Schwefelsäure verwittern sie äusserst schnell. Concentrirte Schwefelsäure löst anfangs gelbroth, nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit blau-stichigroth.

Auch rauchende Salzsäure liefert anfangs eine gelbrothe Lösung, die bald bräunlich wird und nach einigen Stunden grüne Krystalle abscheidet. Diese bestehen aus rechteckigen Tafeln mit deutlichem Pleochroismus von gelbgrün nach reingrün und von gerader Auslöschung; Wasser löst die grünen Krystalle ziemlich schwer mit grüner Farbe, die beim Stehen, schneller beim Erwärmen, in violett umschlägt.

Danach liegt Praseochlorid  $(\text{CoAm}_4\text{Cl}_2)\text{Cl} + 1 \text{ aq}$  vor und unsere röthlich gelben Prismen enthalten auch den Tetrammincomplex wie die vorher beschriebenen dunkelbraunen Krystalle. Im Verhalten gegen Mercuronitrat, Thalliumnitrat und ammoniakalisches Nitroprussidnatrium liess sich kein beachtenswerther Unterschied constatiren.

0.1726 g Sbst.: 0.0374 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.2068 g Sbst.: 0.0446 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.1344 g Sbst.: 0.1682 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2878 g Sbst.: 48.8 ccm N ( $18^\circ$ , 722 mm). — 0.1980 g Sbst.: 33.8 ccm N ( $16^\circ$ , 715.3 mm). — 1.0788 g Sbst.: 0.1792 g  $\text{H}_2\text{O}$  im Vacuum und 0.2192 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $80^\circ$ .



Ber. Co 15.64, S 16.97, N 18.56,  $3 \text{ H}_2\text{O}$  14.32,  $4 \text{ H}_2\text{O}$  19.10.

Gef. » 15.87, 15.81, » 17.18, » 18.58, 18.71, » 16.37, » 20.31.

D. b. 16.37 pCt. Wasser entwichen schon im Vacuum und 20.31 pCt. Wasser bei  $80^\circ$ , ohne dass Zersetzung oder eine Veränderung der Eigenschaften zu beobachten war. Wir können daher alles Wasser als Krystallwasser ansehen und die aus den rothgelben Prismen erhaltene, wasserfreie Substanz für isomer erklären mit dem Trockenrückstand der dunkelbraunen Krystalle. Durch Lösen in Wasser und Fällen mit Sprit erhält man jede der beiden Verbindungen wieder zurück, ohne dass ein Uebergang der einen in die andere nachgewiesen wurde.

Es giebt also zwei Tetrammine von der Formel  $[\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4$ , die sich sehr charakteristisch verschieden verhalten gegen Salzsäure und Schwefelsäure, sofern man die anfänglich dabei auftretenden Färbungen berücksichtigt. Auch nach Farbe, Krystallform und Löslichkeit unterscheiden sich die beiden so wesentlich, dass man annehmen muss, in dem Complex  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2$  können die Gruppen in zweierlei verschiedener Weise gelagert sein. Eine Schwefligsäureisomerie halten wir wegen des ähnlichen Verhaltens gegen die Schwefligsäurereagentien für mindestens sehr unwahrscheinlich, und somit bliebe

nur die Wahl anzunehmen, die drei Valenzen des Kobaltatoms seien verschieden, oder die räumliche Lagerung der Ammoniakmoleküle und der Schwefligsäurereste bedinge die Isomerie. Wir entscheiden uns für die letztere Ansicht, da sonst bei den Kobaltaminen überhaupt vielmehr Isomerien zu erwarten wären als trotz eifrigen Suchens aufgefunden werden konnten.

Der Vergleich mit den von Werner <sup>1)</sup> untersuchten Tetramminen ergibt dann für die rothgelben Prismen die 1.6-Stellung der Säuregruppen im Octaëdergebilde, für die braunen Krystalle aber die 1.2-Stellung.

Die zu den beiden Ammoniumsalsen  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 + 3 \text{ aq}$  und  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 + 4 \text{ aq}$  analogen Natriumsalze

$\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 2 \text{ aq}$  und  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 4 \text{ aq}$  entstehen nebeneinander bei folgendem Verfahren.

100 g Kobaltsulfat wurden gelöst und durch Natronlauge Kobaltdihydroxydul gefällt. Dieses lösten wir nach dem Auswaschen mit Wasser in der eben nöthigen Menge 30-procentiger Essigsäure, versetzten mit 500 ccm concentrirtem Ammoniakwasser und liessen zur Oxydation 48 Stunden unter öfterem Umrühren in offener Schale stehen.

Beim Einleiten von schwefliger Säure bis zur schwach sauren Reaction fiel ein bräunlich-gelber Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren mit einem Gemenge von 200 ccm Natriumbisulfatlösung (käuflich, ca. 40-procentig) und 200 ccm concentrirtem Ammoniakwasser bei gewöhnlicher Temperatur vermischt wurde. Noch bevor alles in Lösung gegangen war, begann bereits die Abscheidung eines gelben Krystallpulvers <sup>2)</sup>, das nach einer Stunde abgesaugt wurde. Das Filtrat lieferte allmählich braune Krystalle, die wir nach sechzehn Stunden absaugten; sie erwiesen sich als ein disulfatotetramminkobaltisaures Natrium von der Formel  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 2 \text{ aq}$ .

Aus dem Filtrate schieden sich nach weiteren 12 Stunden auch goldgelbe, glänzende Nadeln in grosser Menge ab; diese stellen das isomere Tetrammin  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 4 \text{ aq}$  dar.

Wenn die beiden Salze gemengt auftreten, so kann man durch Schlämmen mit Sprit die specifisch leichteren, goldgelben Nadeln von den schwereren braunen Krystallen trennen. Auch lösen sich die goldgelben Nadeln viel leichter in Wasser, sodass die beiden Verbindungen ohne grosse Mühe rein zu erhalten sind.

Die braunen Krystalle wurden übrigens schon früher von Hofmann und Reinsch <sup>3)</sup> aus Carbonatotetramminchlorid mit ammonia-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1703 [1901]. <sup>2)</sup> Siehe S. 3868 dieser Abhandlung.

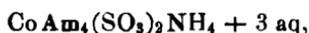
<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 395.

kalischer Natriumsulfidlösung erhalten. Hierbei erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse als geeignet: 5 g Carbonatotetramminchlorid, 50 g käufliche Natriumbisulfidlösung und 50 g 7-procentiges Ammoniakwasser.

Auch Werner und Gröger<sup>1)</sup> erhielten das braune Salz



und zwar, was besonders wichtig ist, durch Einwirkung von Natronlauge auf das früher beschriebene braune Ammoniumsalz,



wodurch erwiesen ist, dass beide derselben Säure angehören.

Das braune Natriumsalz besteht aus doppelbrechenden, rechteckigen Platten von gerader Auslöschung und je nach der Grösse der Krystalle gelbbrauner bis schwarzbrauner Färbung.

Die von Steinmetz im mineralog. Institut der Akad. d. Wissenschaften zu München ausgeführte Messung ergab Folgendes:

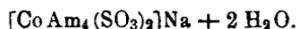
Krystalle, deren Flächen theils so matt, theils so gerundet sind, dass eine genaue Messung nicht möglich ist. Ebenso ergibt die optische Untersuchung keine sicheren Aufschlüsse über die Symmetrie der Krystalle, da dieselben fast undurchsichtig sind.

Höchstwahrscheinlich sind sie monoklin, zeigen die Flächen von (100), (001), (10 $\bar{1}$ ) und (010) und sind insgesamt Zwillinge nach (100).

Der Winkel  $\beta$  ergibt sich zu etwa 120°. Nach (100) ist eine deutliche Spaltbarkeit vorhanden.

Aus der bräunlich-gelben, gesättigten, wässrigen Lösung fällt die Verbindung auf Spritzzusatz in denselben Formen wieder aus. Ist aber die Lösung sehr verdünnt, so krystallisirt das Salz mit 3 Molekülen Wasser, aber von demselben chemischen Verhalten, aus.

0.1062 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 722 mm). — 0.1912 g Sbst.: 28.0 ccm N (12°, 716 mm). — 0.0964 g Sbst.: 14.2 ccm N (12°, 716 mm). — 0.2100 g Sbst.: 31.2 ccm N (11.5°, 711 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.1442 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2354 g Sbst.: 0.3252 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5298 g Sbst.: 0.7264 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3374 g Sbst.: 0.4554 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1682 g Sbst.: 0.0396 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. — 0.5262 g Sbst.: 0.1266 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. — 0.3542 g Sbst.: 0.0864 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.5090 g Sbst.: 0.1110 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1364 g Sbst.: 0.0074 g H<sub>2</sub>O im Vacuum und 0.0120 g H<sub>2</sub>O bei 100°. — 0.7186 g Sbst.: 0.0484 g H<sub>2</sub>O im Vacuum, 0.0638 g H<sub>2</sub>O bei 100° und 0.0790 g Gewichtsabnahme bei 115° unter theilweiser Zersetzung,



Ber. N	16.18,		S	18.49,
Gef. »	16.35, 16.36, 16.45, 16.47,		»	18.57, 18.94, 18.81, 18.52,
Ber. Co	17.05,	Na 6.64,	2 H <sub>2</sub> O	10.40,
Gef. »	17.24, 17.65,	» 7.87, 7.05,	»	(im Vac.) 5.40, 6.73.
			»	(bei 100°) 8.79, 8.87.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 415.

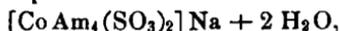
Das Wasser entweicht zwar verhältnissmässig schwierig; da aber erst bei 115° mit einem Verlust von 10.99 pCt. die Zersetzung begann, so dürfen wir die bei 100° entweichenden Wassermoleküle, also die zwei in obiger Formel angenommenen, als Krystallwasser auffassen.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe. Rauchende Salzsäure liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine bräunlich-gelbe Lösung, die allmählich braunroth und schliesslich blau wird. Nach einigen Stunden scheiden sich grüne Krystalle von Praseochlorid und daneben etwas Violeochlorid ab. Da diese beiden zur Tetramminreihe gehören, so ist auch unser braunes Sulfit als disulfitotetramminkobaltsaures Natrium anzusehen und zwar, wie der Vergleich mit dem später zu besprechenden Isomeren und die genetische Beziehung zu dem vorher beschriebenen, braunen Ammoniumsalz lehren, als die 1.2-Form des Octaädertypus.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab den Werth 173.23, statt der berechneten Molekulargrösse 346.49.

0.3010 g Substanz und 32.80 g Wasser:  $d = 0.098$ .

Auch hier findet demnach in wässriger Lösung eine Spaltung in zwei Theile statt, entsprechend unserer Formulirung



wonach die vier Ammoniakmoleküle und die beiden Sulfitgruppen mit dem Kobaltatom zu einem Complex vereinigt sind, während das Natriumatom salzartig gebunden ist und ausserhalb des Complexes in der dissociationsfähigen Sphäre sich befindet.

Bis auf das Krystallwasser identisch mit dem braunen Natriumsalz,  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , ist die aus verdünnterer, wässriger Lösung durch Spirit ausfallende Verbindung  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2 \text{Na} + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Sie erscheint in langgestreckten, rothbraunen, doppeltbrechenden Nadeln von gerader Aulöschung.

Dieselben gehören nach den Untersuchungen von Steinmetz dem rhombischen System an.

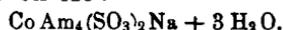
$$a : b = 1 : 0.7058.$$

Alle Krystalle zeigen den übereinstimmenden Habitus: eine Combination eines Prismas mit dem Winkel von 70°26' (110:110) mit der Basis.

Nach der Basis ist vollkommene Spaltbarkeit vorhanden.

Schwach dichroitisch, die Schwingungen parallel a sind hellbraun, parallel b mehr röthlich-braun gefärbt.

0.1296 g Sbst.: 18.4 ccm N (14°, 712 mm). — 0.1186 g Sbst.: 16.2 ccm N (12°, 720 mm). — 0.3016 g Sbst.: 0.0684 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.3290 g Sbst.: 0.0684 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1706 g Sbst.: 0.2200 g  $\text{BaSO}_4$ . — 1.1178 g Sbst.: 0.0592 g  $\text{H}_2\text{O}$  im Vacuum und 0.0690 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100°, 0.1162 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei 115°, 0.1278 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei 120°.



Ber. N 15.38, Co 16.20, Na 6.31, S 17.58.

Ber. » 15.63, 15.34, » 16.64, » 6.71, » 17.70.

Für 3 H<sub>2</sub>O sind berechnet 14.83 pCt., im Vacuum entweichen 5.29 pCt., also der dritte Theil; bei 115° gehen 10.39 pCt., bei 120° 11.43 pCt. weg; erst dann beginnt langsam die Zersetzung.

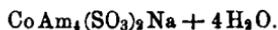
Zwar entweicht, wie ersichtlich, das dritte Wassermolekül nur schwierig, sodass man versucht sein könnte, dieses zum Complex zu rechnen, aber der bei 120° erreichte Verlust von 11.43 pCt. erfolgt ohne Zersetzung der Substanz und beträgt mehr als  $\frac{2}{3}$  des Gesamtwassers. Dazu kommt noch, dass das Verhalten gegen concentrirte Salz- und Schwefel-Säure übereinstimmt mit dem der wasserärmeren braunen Krystalle  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Wir dürfen daher auch in der wasserreicheren Form alles Wasser als Krystallwasser annehmen und die Verbindung als  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$  formuliren. Es handelt sich hier offenbar nur um verschiedene Hydrate derselben Substanz. Dagegen unterscheiden sich die bei der Darstellung des braunen Natriumsalzes auftretenden goldgelben Nadeln  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$  von diesem ganz wesentlich durch das Verhalten gegen Salzsäure und gegen Schwefelsäure.

Die goldgelben Nadeln werden rein erhalten durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Sprit. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als langgestreckte, rechteckige, doppeltbrechende Platten mit einer Auslöschungsschiefe von 42°.

Die Analogie mit dem früher beschriebenen Ammoniumsalz,  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , ist so auffallend, dass man beide als Salze derselben Säure auffassen muss.

Die goldgelben Krystalle des Natriumsalzes verwittern leicht und verlieren im Vacuum alles Wasser. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure anfangs mit gelbrother Farbe, die sehr bald in violett-roth umschlägt. Concentrirte Salzsäure liefert eine gelbrothe Lösung, die nach kurzer Zeit bräunlichgelb, dann einige Stunden später grün erscheint. Dabei scheiden sich die bekannten grünen Krystalle von Praseochlorid aus, woraus die Zugehörigkeit zur Tetramminreihe erhellt. Ammoniakalische Nitroprussidlösung giebt keine Farbenreaction. Thallonitrat ruft eine schwache Trübung hervor, dann fällt allmählich ein gelblicher Niederschlag aus. Quecksilberchlorid färbt die Lösung allmählich bräunlich, dann entsteht ein fleischfarbener Niederschlag.

0.1634 g Sbst.: 0.0336 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 0.2028 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2852 g Sbst.: 0.0584 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.2606 g Sbst.: 0.3118 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3462 g Sbst.: 0.0710 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.4326 g Sbst.: 0.0864 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1254 g Sbst.: 16.2 ccm N (9°, 720 mm). — 0.0876 g Sbst.: 11.3 ccm N (9°, 719 mm). — 1.0504 g Sbst.: 0.1894 g H<sub>2</sub>O, im Vacuum über Phosphorpentoxyd entwichen.



Ber. Co 15.41, S 16.75, N 14.68, Na 6.02, H<sub>2</sub>O 18.84.  
Gef. » 15.05, 15.03, » 17.01, 16.42, » 14.71, 14.66, » 6.64, 6.44, » 18.03.

Da alles Wasser bereits im Vacuum entweicht und da die Substanz auch nach dem Verlust des gesammten Wassers mit Salzsäure und Schwefelsäure dieselben Reactionen gab wie zuvor, so können wir in dem goldgelben Natriumsalz nur Krystallwasser annehmen und das wasserfreie Molekül  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na}$  für isomer erklären mit dem Trockenrückstand der braunen Krystalle  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 2$  resp.  $3\text{H}_2\text{O}$ .

Löst man die entwässerten Verbindungen in kaltem Wasser auf, so bleibt die Isomerie bestehen, denn beim Fällen mit Sprit erhält man dieselben Krystalle wieder wie sie vor dem Wasserverlust waren, ohne dass ein Uebergang der einen Form in die andere beobachtet werden konnte.

Nach Farbe, Löslichkeit und charakteristischen Reactionen gehören zusammen:

1. Das Ammoniumsalz,  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 + 3\text{aq}$ , braune, doppeltbrechende Prismen mit gerader Auslöschung. Das Wasser entweicht im Vacuum vollständig. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe. Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz zuerst bräunlichgelb, allmählich violett, zuletzt blau.

2. Das Natriumsalz,  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 2\text{aq}$ , gelbbraune bis schwarzbraune, doppeltbrechende, rechteckige Platten mit gerader Auslöschung. Im Vacuum entweicht das zweite Wassermolekül langsam, rascher bei  $110^\circ$ .

Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe. Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz zuerst bräunlichgelb, allmählich braunroth, dann violett und schliesslich blau.

Das Natriumsalz,  $\text{CoAm}_3(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 3\text{aq}$ , langgestreckte, doppeltbrechende, rothbraune Nadeln von gerader Auslöschung. Auch hier entweicht das letzte Molekül Wasser nur langsam. Ist in den Reactionen mit dem Vorhergehenden so ähnlich, dass wir nur ein neues Hydrat, nicht aber einen neuen Complex annehmen dürfen.

3. Das Ammoniumsalz,  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 + 4\text{aq}$ , röthlichgelbe, doppeltbrechende Prismen mit einer Auslöschungsschiefe =  $40^\circ$ . Verwittern über Schwefelsäure sehr schnell; das letzte Wassermolekül entweicht langsam im Vacuum, rasch bei  $80^\circ$ .

Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe, die bald blautichig roth wird.

Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz gelbroth, dann bräunlich.

4. Das Natriumsalz,  $\text{CoAm}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 4\text{aq}$ , goldgelbe, langgestreckte, rechteckige Platten, doppeltbrechend mit einer Auslöschungsschiefe =  $42^\circ$ .

Das Wasser entweicht vollständig schon im Vacuum.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe, die bald violetroth wird.

Rauchende Salzsäure färbt sich mit der Substanz gelbroth, bald bräunlich.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass Salz 1. und 2. einerseits und Salz 3. und 4. andererseits in den wesentlichsten Eigenschaften übereinstimmen, während 1. und 2. sich von 3. und 4. charakteristisch unterscheiden.

Da aus den Krystallen der Verbindungen 1. und 4. das Wasser schon im Vacuum vollständig entweicht und auch 2. und 3. sich ohne Aenderung der Eigenschaften nahezu wasserfrei erhalten lassen, so können wir schliessen, dass zwei isomere Moleküle  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{Me}^I$  existiren, die beide durch Salzsäure schliesslich nur in Tetramminchloride übergeführt werden konnten. Diese Isomerie durch Annahme von Polymerie oder Schwefligsäureisomerie erklären zu wollen, erscheint uns unbefriedigend, da die Unterschiede im Verhalten der beiden Körper gegen Salzsäure und Schwefelsäure zu bedeutend sind, und da die specifischen Reagentien auf Schwefligsäure in beiden Fällen übereinstimmend wirken. Wollte man die Isomerie auf eine Verschiedenheit der drei Valenzen des Kobaltatoms zurückführen, so müsste man bei den Kobaltaminen überhaupt weit mehr Isomeriefälle beobachten können als der Fall ist.

Wir glauben, dass unsere beiden Salzreihen stereoisomer sind im Sinne der von Werner eingeführten Octaëderformeln.

Zwar ist eine stricte Beweisführung für deren Nothwendigkeit in unserem Falle nicht möglich, doch hat Werner<sup>1)</sup> eine solche geliefert in seinen vorhin mehrfach erwähnten Untersuchungen über Tetrammine mit einfachen, einwerthigen Säureresten und Halogenatomen. Er fand unter anderem, dass die Nitritotetrammine,  $[\text{Co Am}_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ , in zwei Reihen vorkommen, nämlich als dunkelbraune, schwerer lösliche Salze von der 1.2-Stellung der Nitritgruppen im Octaëdergebilde, und als gelbe, leichter lösliche Verbindungen von der Tendenz mit Wasser zu krystallisiren, denen er die 1.6-Stellung zuweist.

Dies stimmt mit unseren Resultaten insofern überein, als die Salze 1. und 2. der obenstehenden Tabelle dunkelbraun und schwer löslich sind, während 3. und 4. gelbe, leichter lösliche und wasserreichere Verbindungen darstellen.

Danach können wir die beiden Disulfitotetramminkobaltsalze 1.  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 + 3 \text{ aq}$  und 2.  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 2 \text{ aq}$  zur 1.2-Diacidotetramminreihe stellen und die beiden anderen Salze 3.  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 + 4 \text{ aq}$  und 4.  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 4 \text{ aq}$  zur 1.6-Reihe zählen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1705 [1901].

Nach der Analysenformel gehört scheinbar zu den Tetramminen das Salz  $\text{Co}_2\text{Am}_8(\text{SO}_3)_3 + 6\text{aq}$ . Dieses entsteht durch Kochen des Sulfitniederschlages (cf. S. 3857) mit 7-procentigem Ammoniakwasser. Die braune Lösung lässt nach dem Filtriren bräunlichgelbe, kleine Krystalle ausfallen. Diese bestehen aus doppelbrechenden, langgestreckten Platten mit einer Auslöschungsschiefe von  $20^\circ$ . Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde die Substanz analysirt.

0.1252 g Sbst.: 20.4 ccm N ( $13^\circ$ , 719 mm). — 0.1806 g Sbst.: 29.3 ccm N ( $15^\circ$ , 719 mm). — 0.1322 g Sbst.: 21.9 ccm N ( $13^\circ$ , 716 mm). — 0.1668 g Sbst.: 0.1938 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1542 g Sbst.: 0.1766 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1368 g Sbst.: 0.1582 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2046 g Sbst.: 0.0583 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.1994 g Sbst.: 0.0562 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.1200 g Sbst.: 0.0336 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.2180 g Sbst.: 0.0272 g  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust im Vacuum. — 0.3704 g Sbst.: 0.0516 g  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust im Vacuum und 0.0648 g  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust bei  $85^\circ$ .

$\text{Co}_2\text{Am}_8(\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ber. N 18.46, S 15.94.  
 Gef. » 18.17, 17.98, 18.32, » 15.94, 15.69, 15.86.  
 Ber. Co 19.60,  $4\text{H}_2\text{O}$  11.96,  $6\text{H}_2\text{O}$  17.94.  
 Gef. » 20.91, 20.66, 20.50, » 12.38, 13.39, » 17.49.

Das Wasser entweicht also vollständig bei  $85^\circ$ . Hierbei erfolgt noch keine Zersetzung, sodass nur Krystallwasser anzunehmen ist. Concentrirte Schwefelsäure liefert eine blautichig rothe, rauchende Salzsäure eine grüne Lösung. Diese trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung von violettrothem Chloropentamminkobaltchlorid (früher Purpureochlorid genannt). Dieses wurde in wenig Wasser gelöst und daraus mit starker Salzsäure gefällt.

0.1174 g Sbst.: 30.5 ccm N ( $21^\circ$ , 719 mm). — 0.2524 g Sbst.: 0.0518 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$\text{CoClAm}_5\text{Cl}_2$ . Ber. N 27.94, Co 23.55.  
 Gef. » 27.90, » 23.77.

Das Filtrat von dem Pentamminchlorid erscheint allmählich intensiv blau gefärbt und enthält Kobaltosalz.

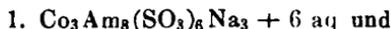
Das hier untersuchte Sulfit,  $\text{Co}_2\text{Am}_8(\text{SO}_3)_3 + 6\text{aq}$ , gehört also nicht zur Tetramminreihe, sondern ist eine Doppelverbindung von Pentamminsulfit mit einem wenig beständigen Triamminsulfit.

Die complicirte Zusammensetzung dieses Körpers hat uns davon abgehalten, seine Constitution vollständig aufzuklären.

Es ist überhaupt die Anzahl der Kobaltamminschwefligsäureverbindungen so gross, und die Darstellung einzelner hängt von so vielen, schwer zu ermittelnden Bedingungen ab, dass wir unsere Untersuchung im Wesentlichen auf die einfachen, leicht zugänglichen und gut krystallisirenden Stoffe beschränkten.

Von den früher<sup>1)</sup> dargestellten Amminen haben wir das als Tetrammin,  $\text{Co Am}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4$  aufgefasste Sulfit neuerdings nicht mehr in reiner Form erhalten und glauben auch nach unserer jetzigen Kenntniss der Sulfito-Tetrammine und -Pentammine, dass diese Verbindung complicirterer Natur ist als wir damals annahmen. Vielleicht enthält sie, ähnlich wie das kurz vorhin beschriebene Sulfit, ein Pentammin und ein Triammin im selben Molekül.

Als Beispiele complicirterer Zusammensetzung seien hier erwähnt zwei Verbindungen, die unter Umständen<sup>2)</sup> bei der Darstellung der einfachen Tetramminsalze nebenher auftreten, nämlich die Natriumsalze:



Kocht man den Sulfitniederschlag einige Minuten mit einer wässrig-ammoniakalischen Lösung von Natriumsulfit, so erhält man im Filtrate kleine, gelbe Kryställchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, mit heissem Wasser aber eine beständige gelbe Lösung geben.

Rauchende Salzsäure nimmt mit grüner Farbe auf.

Concentrirte Schwefelsäure wird anfangs amethyst-, dann blauschichtig-roth gefärbt.



Ber. N 11.54, S 19.79, Co 18.24, Na 7.11,  $\text{H}_2\text{O}$  11.13.

Gef. » 11.40, 11.47, » 19.29, » 18.81, » 8.04, » 11.63 (aus dem Verlust bei 90°).

Das unter 2. aufgeführte Natriumsalz entsteht aus der oxydirten ammoniakalischen Kobaltacetatlösung nach dem Sättigen mit überschüssiger schwefliger Säure.

Das stark saure Filtrat wird zuerst mit Natriumbisulfit versetzt und erst hierauf mit einem Ammoniaküberschuss. Nach wenigen Augenblicken scheiden sich aus der tief rothbraunen Lösung rosafarbene, feine, doppelbrechende Kryställchen von kobaltoschwefligsaurem Ammonium,  $\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)_2 + 1 \text{ aq}$ , ab.

Diese sind in Wasser sehr schwer löslich. Concentrirte Salzsäure liefert eine blaue Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser sich rosa färbt und auf Zusatz von Natronlauge Kobaltohydroxyd abscheidet.

0.3254 g Sbst: 0.5552 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.3420 g Sbst.: 0.1002 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.1746 g Sbst.: 17.2 ccm N (12°, 707 mm).

$\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_4)_2 + 1 \text{ aq}$ . Ber. S 23.44, Co 21.61, N 10.29.

Gef. » 23.41, » 21.52, » 9.82.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 383 [1898].

<sup>2)</sup> Namentlich bei erhöhter Temperatur.

Aus dem Filtrate dieses Kobaltosalzes erhielten wir innerhalb 24 Stunden gelbbraune Krystalle. Diese wurden nach dem Absaugen mit wenig Wasser gewaschen und lufttrocken analysirt.

$\text{Co}_3 \text{Am}_6 (\text{SO}_3)_6 \text{Na}_2 + 6 \text{aq.}$  Ber. N 9.20, S 21.03, Co. 19.38, Na 5.03,  
Gef. » 9.60, 9.13, » 22.04, » 19.89, » 5.04,

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  11.82,

Gef. » 11.09 (Gewichtsverlust im Vacuum),

» » 11.60 ( » bei  $100^\circ$ ).

Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als langgestreckte, doppelbrechende Platten von gelber Farbe und einer Auslöschungsschiefe  $\approx 41^\circ$ . Wasser löst schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht mit gelbbrauner Farbe. Diese Lösung ist auch in der Hitze beständig. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich amethystroth. Rauchende Salzsäure löst sofort mit intensiv grüner Farbe, nach wenigen Minuten scheidet sich ein grünes Pulver ab. Dieses war aber zu unbeständig, als dass wir es näher untersuchen konnten.

Die drei zuletzt besprochenen Verbindungen zeigen, dass bei der Einwirkung von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit auf oxydirte ammoniakalische Kobaltacetatlösung in der Wärme ammoniakärmere und dabei complicirtere Stoffe entstehen können, und dass selbst eine weitgehende Reduction bis zu einem reinen Kobaltosalz eintreten kann, während die aus den gleichen Reagentien bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Salze einfachere Kobaltiammine enthalten.

Nicht nur die Temperatur, sondern auch die Reaction der Lösung hat einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Reaction zwischen schwefliger Säure und Kobaltiamminen. So erhält man aus dem Carbonatotetramminchlorid,  $\text{Co Am}_4 \text{CO}_3 \text{Cl}$ , mit ammoniakalischem Ammoniumsulfid oder Natriumsulfid im Wesentlichen Salze der Formeln  $\text{Co Am}_4 (\text{SO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4$  resp.  $\cdot \text{Na}$ , wie das früher schon bei der Darstellung der betreffenden Verbindungen erwähnt wurde. In saurer Lösung aber verläuft die Einwirkung ganz anders. Es entsteht dann ein sehr schön violetrothes, saures Sulfid  $\text{Co Am}_4 (\text{CO}_3) \text{SO}_3 \text{H}$  und weiterhin ein Gemisch ammoniakarmer Kobalto-Kobalti-Sulfite.

Uebergießt man festes Carbonatotetramminchlorid,  $\text{Co Am}_4 \text{CO}_3 \text{Cl}$ , mit wässriger schwefliger Säure, so geht unter lebhafter Gasentwicklung alles in Lösung. Nach wenigen Augenblicken aber beginnt die Abscheidung feiner Krystallplättchen, denen sich bald ein terracotta-farbenes, amorphes Pulver beimengt.

Um die Krystallplättchen rein zu erhalten, verwendet man zweckmässig nur soviel Carbonatotetramminchlorid, dass die wässrige schweflige Säure beim Umschütteln in wenigen Secunden das Salz fast vollständig lösen kann. Nach dem Decantiren saugt man die ausfallenden violetrothen, glänzenden Krystallplättchen so rasch wie

möglich ab und bringt sie auf porösen Thon. Unter dem Mikroskop zeigen die Plättchen rhombischen Umriss. Wasser löst nur schwierig mit violettrother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure wird bläulichroth gefärbt. Rauchende Salzsäure liefert eine violette Lösung, die sich bald trübt und nach einigen Stunden der Hauptsache nach grüne Krystalle abscheidet, denen ein rothviolettes Pulver beigemischt ist. Die grünen Krystalle sind doppelbrechende, rechteckige Platten von gerader Auslöschung und deutlichem Dichroismus von rein grün nach gelbgrün, bestehen also aus Praseochlorid  $(\text{Co Am}_1 \text{Cl}_2) \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Daraus folgt, dass die violettrothen Kryställchen ein wahres Tetrammin darstellen. Damit stimmt die folgende Analyse überein.

0.1722 g Sbst.: 0.0526 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — 0.0660 g Sbst.: 12.2 ccm N (12.5°, 721 mm). — 0.1834 g Sbst.: 0.1548 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2108 g Sbst.: 0.0364 g  $\text{CO}_2$ , 0.0894 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Co Am}_1 (\text{CO}_3) \text{SO}_3 \text{H}$ . Ber. Co 22.01, N 20.89, S 11.94, C 4.47, H 4.85.

Gef. » 22.41, » 20.84, » 11.55, » 4.74, » 4.69.

Die von den violettrothen Blättchen abfiltrirte Flüssigkeit scheidet nach kurzem Verweilen ein terracottafarbenes Pulver ab, das mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und lufttrocken analysirt wurde. Die erhaltenen Resultate liessen aber nur erkennen, dass Kobalt, Schwefel und Stickstoff annähernd im Verhältniss 1 : 1 : 1.5 vorhanden waren. Danach hat die Substanz hier kein weiteres Interesse, als dass hervorgeht, wie rasch in saurer Lösung das Carbonatotetramminchlorid durch schweflige Säure in weitgehendem Maasse abgebannt wird.

Von Sulfitokobaltaminen mit drei Molekülen Ammoniak konnten wir drei verschiedene Verbindungen isoliren, nämlich ein Natriumsalz  $\text{Co Am}_3 (\text{H}_2\text{O}) (\text{SO}_3)_2 \text{Na} + 2 \text{aq}$  und zwei Sulfite  $\text{Co}_2 \text{Am}_6 (\text{SO}_3)_3 + 3 \text{aq}$  und  $\text{Co Am}_3 (\text{SO}_3)_2 \text{H} + 2 \text{aq}$ .

Zur Darstellung dieser Triamine lässt man eine ammoniakalische Kobaltacetatlösung dreimal 24 Stunden in offener Schaal auf der Luft stehen. Dann wird filtrirt und in das klare Filtrat schweflige Säure bis zur stark sauren Reaction eingeleitet. Die von dem hierbei ausfallenden Niederachlag getrennte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak unter spontaner Erwärmung das früher erwähnte Kobaltosalz  $\text{Co} (\text{SO}_3)_2 (\text{NH}_4)_2 + 1 \text{aq}$  und weiterhin die beiden Sulfite:

1.  $\text{Co}_2 \text{Am}_6 (\text{SO}_3)_3 + 3 \text{aq}$  und 2.  $\text{Co Am}_3 (\text{SO}_3)_2 \text{H} + 2 \text{aq}$ .

Substanz 1. krystallisirt in ziemlich grossen, anscheinend rhombischen, flachen Prismen von dunkelbrauner Farbe. Da an der Luft etwas Ammoniak entweicht, so wurde 48 Stunden in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet. Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas musste die in einem Schiffchen abgewogene Portion mit etwas Schwefel-

säure angesäuert und dann mit Bleichromat gemengt werden, um einen Ammoniakverlust zu vermeiden.

0.1546 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 718 mm). — 0.7034 g Sbst.: 0.9374 g BaSO<sub>4</sub>, 0.2138 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. — 0.5934 g Sbst. erlitten im Vacuum einen Gewichtsverlust von 0.0676 g. — 0.5036 g Sbst. verloren im Vacuum 0.0568 g.

Co<sub>2</sub>Am<sub>6</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. N 16.34, S 18.67, Co 22.95.

Gef. » 16.53, » 18.29, » 22.32.

Der Gewichtsverlust im Vacuum über Schwefelsäure beträgt 11.39 pCt. und 11.27 pCt. Die Stickstoffbestimmung in der vacuum-constanten Substanz ergab 15.36 pCt. N. Es ist also im Vacuum Ammoniak entwichen und zwar 1 Molekül Ammoniak neben 2 Molekülen Wasser.

In Wasser ist dieses Sulfit kaum löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine tiefviolette Lösung, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure ein graugrünes Pulver ausscheidet. Dieses löst sich in Wasser mit violetter Farbe und liefert auf Zusatz von Salzsäure, die weiter unten analysirten, hexagonalen, pleochroitischen Pyramiden des Dichrochlorides CoAm<sub>3</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>3</sub>. Danach ist das Sulfit Co<sub>2</sub>Am<sub>6</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3aq entweder eine Triamin- oder eine Aquotriamin-Verbindung.

Die Verbindung 2. CoAm<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H + 2aq krystallisirt in dunkelbraunen, doppelbrechenden, sechseckigen Tafeln. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig mit gelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure liefert eine prachtvoll amethystfarbene Lösung. Rauchende Salzsäure wird rein grün gefärbt und scheidet allmählich ein graugrünes Pulver ab. Giebt man zu der concentrirt schwefelsauren Lösung allmählich rauchende Salzsäure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, so erhält man bald ein olivenfarbendes Pulver. Dieses wurde nach dem Absaugen auf Thon in Wasser gelöst und die tiefviolette Lösung mit einigen Tropfen starker Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle ab, die je nach der Grösse graphit-schwarz bis tiefschwarz gefärbt sind<sup>1)</sup>. Sie bestehen aus doppelbrechenden hexagonalen Pyramiden von metallischem Glanz und starkem Pleochroismus von röthlich violett nach blaugrün.

0.1546 g Sbst.: 26 ccm N (13°, 703 mm).

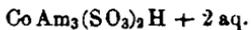
CoAm<sub>3</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>3</sub>. Ber. N 17.95. Gef. N 18.36.

Diese Substanz ist Dichrochlorid oder das damit isomere graue Dichloro-aquotriamin-kobaltichlorid Werner's.

Das nicht mit Salzsäure versetzte ursprüngliche Sulfit wurde auch analysirt:

0.3068 g Sbst.: 0.4476 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3144 g Sbst.: 0.0848 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. — 0.2466 g Sbst.: 31.7 ccm N (15°, 713 mm). — 0.4754 g Sbst.: 0.0590 g H<sub>2</sub>O Verlust im Vacuum).

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 15, 157; 5, 187.



Ber. S 20.86, Co 19.19, N 13.72, 2H<sub>2</sub>O 11.76.

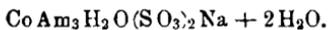
Gef. » 20.01, » 19.78, » 14.10, » 12.41.

Demnach liegt hier ein saures Sulfit eines Kobalttriammins vor.

Die Darstellung des Natriumsalzes,  $\text{Co Am}_3\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_3)_2\text{Na} + 2 \text{ aq.}$ , wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie die der zuletzt besprochenen beiden Sulfiten, nur setzt man zu dem sauren Filtrat der Schwefligsäurefällung statt reinen Ammoniakwassers eine ammoniakalische Natriumsulfitlösung. Aus der klaren dunkelbraunen Lösung beginnt nach wenigen Stunden die Abscheidung von gut ausgebildeten dunkelbraunen Krystallen. Diese werden abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie von rhombischem Umriss mit dem stumpfen Winkel = 110°. Die Auslöschungsrichtung geht parallel den Diagonalen. Wasser löst in der Kälte schwer mit hellgelber Farbe, beim Erwärmen leichter mit bräunlichgelber Farbe. Diese Lösung bleibt auch beim Kochen klar, und nach dem Erkalten scheiden sich die rhombischen Tafeln unverändert wieder aus. Starke Salzsäure wird durch diese Substanz prächtig smaragdgrün, dann bläulich gefärbt; allmählich scheiden sich aus der Lösung graugrüne Kryställchen ab. Diese wurden auch aus der Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure durch starke Salzsäure gefällt und konnten durch Lösen in Wasser (mit blauer Farbe löslich) und Abscheidung auf Zusatz von Salzsäure als graphit-schwarze hexagonale Pyramiden mit starkem Pleochroismus von blaugrün nach röthlich-violett erhalten werden.

Dadurch ist das Salzsäureproduct als Dichrochlorid,  $\text{Co Am}_3\text{H}_2\text{OCl}_3$ , oder dessen Isomeres <sup>1)</sup> und das Ausgangsmaterial als Aquotriammin charakterisirt, was die Analyse bestätigte.

0.3616 g Sbst.: 39.7 ccm N (16°, 722 mm). — 0.1948 g Sbst.: 21.2 ccm N (10°, 718 mm). — 0.4330 g Sbst.: 0.5862 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5340 g Sbst.: 0.1260 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.0886 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.9858 g Sbst.: 0.0967 g H<sub>2</sub>O (als Gewichtsverlust im Vacuum) und 0.1034 g H<sub>2</sub>O (Verlust bei 90°). — 1.0402 g Sbst.: 0.1026 g H<sub>2</sub>O im Vacuum und 0.1094 g H<sub>2</sub>O bei 90°.



Ber. N 12.10, S 18.49, Co 17.00, Na 6.64, 2H<sub>2</sub>O 10.66.

Gef. » 12.14, 12.30, » 18.59, » 17.32, » 5.89, » 10.49, 10.51.

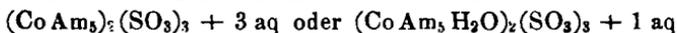
Erhitzt man die Substanz nach Verlust von 10.49 pCt. Wasser auf 100°, so beginnt sie sich zu zersetzen.

Das dritte Molekül Wasser gehört demnach zum Complex, und unsere Verbindung ist anzusprechen als disulfito-aquotriamminkobalt-saures Natrium.

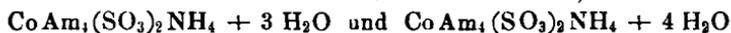
<sup>1)</sup> Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 15, 157.

Die drei zuletzt beschriebenen Sulfitokobalttriammine bieten insofern Interesse, als man über sie hinweg nach den vorhin angegebenen Methoden verhältnissmässig leicht zum Dichrochlorid gelangt. Auch liefern sie den Beweis, dass namentlich in der Wärme aus oxydirter ammoniakalischer Kobaltlösung durch schweflige Säure nicht Tetrammine oder Pentammine, sondern hauptsächlich die ammoniakärmeren Verbindungen mit drei Molekülen Ammoniak entstehen.

Die Existenz eines Pentammins von der Formel

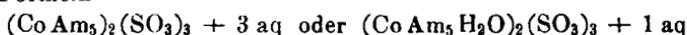


wurde bereits früher von K. A. Hofmann und S. Reinsch<sup>1)</sup> nachgewiesen und neuerdings ausführlich bestätigt. Ueber die Bildungsweise dieses Körpers sei hier nur noch hinzugefügt, dass man am einfachsten ausgeht von der schon vielfach erwähnten, an der Luft oxydirten, ammoniakalischen Kobaltacetat-Lösung. In diese leitet man unter Kühlung durch fliessendes Brunnenwasser Schwefeldioxyd bis zur schwach sauren Reaction und versetzt das Filtrat von dem braungelben Niederschlag mit Ammoniakwasser in geringem Ueberschuss. Alsdann scheiden sich zuerst die beiden Tetrammine,



ab, zuletzt, eventuell auf Zusatz von Sprit, erhält man die bronzeglänzenden Blättchen des Pentammins.

Da wir über die Rolle des Wassers in dieser Verbindung noch nicht völlig in das Klare gekommen sind und daher zwischen den beiden Formeln



nicht mit Sicherheit entscheiden können, so genüge hier die Mittheilung, dass wir aus diesem Sulfit durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit starker Salzsäure nur Ochloropentamminkobaltchlorid erhalten haben.

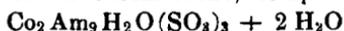
0.1418 g Sbst.: 35 cem N (13°, 706 mm). — 0.3280 g Sbst.: 0.1074 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 0.5558 g AgCl.

(Co Am<sub>5</sub>Cl)Cl<sub>2</sub>: Ber. N 27.94, Co 23.55, Cl 42.42.

Gef. » 27.11, » 24.03, » 41.91.

In betreff aller sonstigen Reactionen verweisen wir auf die frühere Mittheilung<sup>1)</sup>.

Das ebenfalls loc. cit. beschriebene, complicirte Sulfit,



haben wir nach den dortigen Angaben wieder hergestellt und abermals analysirt. Das Resultat stimmt vollkommen mit dem früher erhaltenen überein, sodass wir hier nichts weiter hinzuzufügen haben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 16, 388 [1898].