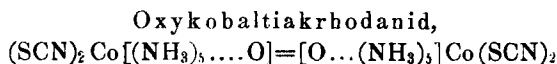


366. Julius Sand und Otto Genssler: Ueber Pentammin-nitrosokobaltsalze.

[Mittheil. a. d. chem. Laborat. der kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]  
(Eingeg. am 17. Juni 1903; mitgetheilt i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Vor kurzer Zeit hat der Eine von uns mitgetheilt, dass beim Einleiten von trockner Luft in eine mit Ammoniakgas gesättigte, trockne amyalkoholische Lösung von Kobaltoammoniumrhodanid



in gelbglänzenden Nadeln ausfällt.

Dieses Salz gab die charakteristische Oxykobaltiakhreaction, beim Uebergiessen mit Wasser unter Aufbrausen Sauerstoffgas zu entbinden. Das Rhodanid enthält nur zweiwerthiges Kobalt und die Verbindung kommt so zu Stande, dass die »Partialvalenzen« der Sauerstoff-Sauerstoffdoppelbindung durch die beiden sechsten »Coordinations- oder Nebenvalenzen der zwei Kobaltatome abgesättigt werden. In dieser Weise wird die sehr lockere Bindung des Sauerstoffmoleküls in diesem »Pseudop-roxyd« bewirkt.

Wir wollen hier nun über Versuche berichten, die zu zwei eigenthümlichen Körperklassen geführt haben. Leitet man nämlich in stark ammoniakalische Kobaltosalzlösungen bei Luftabschluss reines Stickoxydgas ein, so entstehen je nach Art des verwendeten Kobaltosalzes zwei isomere Salzreihen. In diesen Substanzen haben zwei Moleküle Stickoxyd dieselbe Function übernommen, wie das Sauerstoffmolekül im Oxykobaltiakhodanid.

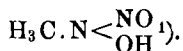
I. Reihe: In ammoniakalische Kobaltchlorürlösung von bestimmter Concentration leitet man bei vollkommenem Luftabschluss reines, mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschenes Stickoxyd. Nach einer Stunde haben sich reichlich schwarze, glänzende Krystalle abgeschieden, die nach dem Waschen mit concentrirtem Ammoniak im Vacuum über Aetzkali getrocknet wurden. Die Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{NOCl}_2$  und wir geben dem Chlorid die Constitution



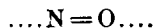
Das Chlorid liefert nämlich beim Uebergiessen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter stürmischem Aufbrausen Stickoxyd  $\text{NO}$ ; ganz wie Oxykobaltiakhodanid mit Wasser Sauerstoffgas liefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1436 [1903].

Das Stickoxyd verhält sich bei Additionsreactionen wie eine Substanz  $N_2O_2$ , so entstehen aus Stickoxyd mit den Grignard'schen Halogenmagnesiumalkylen Körper mit Stickstoff-Stickstoffbindung, so z. B. aus  $CH_3.Mg.J$  und  $NO$  eine Säure von der Zusammensetzung des Methylnitramids, wahrscheinlich Nitrosomethylhydroxylamin,



Man darf also annehmen, dass in Folge der Partialvalenzen des Systems



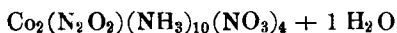
bei den Reactionen mit Stickoxyd vorübergehend eine Combination



auftritt, die in unserem Falle in die Kobaltoammoniakverbindung mit den beiden freien Partialvalenzen sich ganz so einlagert, wie das Sauerstoffmolekül bei der Bildung der Oxykobaltiaksalze.

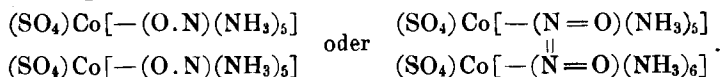
II. Reihe: Leitet man in ammoniakalische Lösungen von Kobaltosulfat und Kobaltonitrat von bestimmter Concentration, unter den Vorichtsmaassregeln wie oben, Stickoxyd, so erhält man schon nach einer Stunde aus beiden Lösungen schön krystallisirte, ziegelrothe Fällungen.

Diese Niederschläge besitzen, abgesehen von einem Gehalt an Krystallwasser, das im Vacuum über Schwefelsäure langsam aber vollkommen entweicht, ganz die Zusammensetzung wie das oben angeführte schwarze Chlorid, nämlich



Während aber das schwarze Chlorid durch Wasser vollkommen zerstört wird unter Bildung von Kobaltosalz und unter Freiwerden von Stickoxyd, verhalten sich das rothe Nitrat und Sulfat wie echte Kobaltiamminsalze, sie sind in Wasser und verdünnten Säuren unzersetzt löslich, aus Wasser umkrystallisirbar, und die wässrigen und sauren, roth gefärbten Lösungen geben sehr charakteristische Reactionen.

Wir geben diesen rothen Salzen die Constitution



<sup>1)</sup> Sand und Singer, diese Berichte 35, 3186 [1902]. Wir werden in naher Zeit über diese Versuche, auch über die Einwirkung von Stickoxyd auf Brombenzolmagnesium, die zu einer Synthese des Bamberger'schen Nitroso-phenylhydroxylamins geführt haben, berichten.

Wir fassen also die rothen Salze als Derivate einer complex gebundenen Säure von der Zusammensetzung der untersalpetrigen, mit dreierwerthigem Kobalt auf.

Der Beweis dafür ist, dass das gegen verdünnte Säuren beständige rothe Sulfat beim Uebergiessen mit kalter 96-procentiger Schwefelsäure quantitativ ein Sechstel des Gesamtstickstoffes als Stickoxydul  $N_2O$  abspaltet, und dass man aus der zurückbleibenden purpurrothen, schwefelsauren Lösung mit Salzsäure Chloropurpureosalz,  $Co[(NH_3)_5Cl]X_2$ , isoliren kann.

Die schwarze Salzreihe entspricht also den Oxykobaltisalzsalzen. Das Chlorid enthält nur zweierwerthiges Kobalt und giebt mit Wasser Stickoxydgas NO.

Die rothe Salzreihe enthält die (NO)-Gruppen in wirklicher Valenzbildung. Das Sulfat und Nitrat enthalten dreierwerthiges Kobalt, sie sind gegen Wasser beständig, und das Sulfat liefert mit concentrirter Schwefelsäure Stickoxydulgas  $N_2O$ .

Wir haben bis jetzt folgende Substanzen hergestellt und analysirt:

I. Schwarze Reihe. Chlorid:  $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}Cl_4$ . Schwarze Krystalle, mit Wasser Zersetzung unter NO-Entbindung.

II. Rothe Reihe. Nitrat:  $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 1H_2O$ . Rothe Krystalle, in kaltem Wasser nicht leicht, aber vollkommen löslich, ändert beim Umkrystallisiren aus Wasser die Zusammensetzung nicht. — Silbernitratdoppelsalz:  $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + AgNO_3$ <sup>1)</sup>. Braunstichig gelbe, spitze Nadeln. — Salpetersäureverbindung:  $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + 2HNO_3$ <sup>2)</sup>. Blassrother, flüchtig glänzender Niederschlag aus der wässrigen Lösung des ersten Nitrats gefällt mit verdünnter Salpetersäure. Gehört vielleicht in die Klasse der Oxoniumsalze. — Salpetersäureperchloratverbindung:  $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(ClO_4)_4 + 2HNO_3$ <sup>2)</sup>. Sehr schwach rötlich gefärbter Niederschlag, erzeugt aus der wässrigen Lösung des ersten Nitrats mit Ueberchlorsäure (Oxoniumsalz). Ausserdem giebt die wässrige Lösung des ersten Nitrats — auch nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure — sehr charakteristische krystallisirte Fällungen mit Chloroplatinsäure, Ferrocyankalium, Kaliumbichromat, Pikrinsäure; aber nicht mit Salzsäure oder Ammonoxalat. (Unterschied von Xantho- und Isoxantho-Salzen). — Sulfat:  $Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(SO_4)_2 + 1H_2O$ . Rother, krystallinischer Nieder-

<sup>1)</sup> Auch die Zusammensetzung dieser Verbindung bestätigt die angenommene Doppelformel für das erste Nitrat.

<sup>2)</sup> Nach der Analyse enthalten die drei Säureverbindungen  $1H_2O$  weniger als der obigen empirischen Zusammensetzung entspricht. Doch ist der Unterschied in den Analysenzahlen geringfügig.

schlag aus ammoniakalischer Kobaltosulfatlösung mit Stickoxyd, in Wasser schwer löslich, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren mit Ausnahme von Salpetersäure (Oxoniumsalzbildung?). Mit concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entsteht quantitativ  $\text{N}_2\text{O}$ . — Sulfat:  $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}(\text{SO}_4)_3$ . Aus dem ersten Sulfat durch Entwässern im Vacuum über Schwefelsäure. — Schwefelsäurenitratverbindung:  $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4 + \text{H}_2\text{SO}_4^1)$ . Aus der verdünnt schwefelsauren Lösung des ersten Sulfates gefällt mit verdünnter Salpetersäure in hellrothen Krystallflütern. Eine ähnliche Fällung entsteht mit Ueberchlorsäure.

Ueber diese Arbeit, die sich auch auf Versuche mit Kohlenoxyd erstreckt, wird bald ausführlich berichtet werden.

### 367. W. Nernst und E. H. Riesenfeld: Ueber quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen.

[Aus dem Göttinger Universitätsinstitut für physikalische Chemie.]

(Eingegangen am 19. Juni 1903.)

Gelegentlich von Dampfdichtbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen sah sich der Eine von uns<sup>2)</sup> genöthigt, sehr kleine Substanzmengen mit einer Genauigkeit von mindestens 1 pCt. zu wägen; da die hierzu von ihm construirte Waage sich gut bewährte, so wurden die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche gemacht, die gleiche Waage zur quantitativen Analyse unter Benutzung von nur nach Milligrammen oder Zehntel davon zählenden Substanzmengen zu verwenden, d. h. eine quantitative Mikroanalyse auszuarbeiten. Es liess sich vorhersehen, dass mit dem Vortheil sehr geringer Substanzmengen auch eine gewaltige Zeitersparniss gegenüber dem Arbeiten in der üblichen Weise verbunden sein würde. Natürlich musste wenigstens zunächst eine gewisse Einbusse an procentischer Genauigkeit mit in den Kauf genommen werden; immerhin zeigen die nachfolgenden Messungen, dass auch mit den bisher benutzten Mitteln sich für viele Zwecke hinreichend exact arbeiten lässt.

Mikrowaagen sind bereits von Warburg und Ihmori<sup>3)</sup> und neuerdings von Salvioni<sup>4)</sup> benutzt worden; vielleicht empfiehlt sich für

<sup>1)</sup> Siehe Note 2 auf S. 2085.

<sup>2)</sup> W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1903.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 27, 481 [1886].

<sup>4)</sup> E. Salvioni, Accad. Pelcritana, Messina 1901; vergl. auch die inzwischen erschienene Arbeit von F. Giesen, Drude's Ann. 10, 830 [1903].