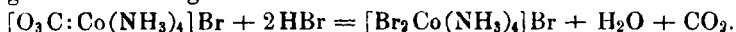


179. A. Werner und A. Wolberg: Ueber Dibromo-tetrammin-kobaltsalze.

(Eingegangen am 17. Februar 1905.)

Dichloro-tetrammin-kobaltsalze $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ wurden von A. Rose entdeckt und in Folge ihrer auffallend grünen Farbe Praseosalze genannt; eine eingehende Untersuchung derselben wurde von A. Werner und A. Klein¹⁾ durchgeführt. Entsprechende Dibromosalze sind bis jetzt nicht beschrieben worden; nur ein einziges Salz, das Dibromotetramminkobaltbromid²⁾, hat A. Werner vor längerer Zeit dargestellt, um dessen elektrolytische Leitfähigkeit festzustellen. Diese Lücke in unserer Kenntniss der Diacidotetramminkobaltsalze haben wir nun ausgefüllt, indem wir die der Formel $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ entsprechenden Dibromotetramminkobaltsalze dargestellt und genau charakterisirt haben. Als Ausgangsmaterial diente uns das zuerst von S. M. Jörgensen erhaltene Carbonato-tetrammin-kobaltbromid, $[\text{O}_3\text{C}:\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$, ähnlich wie früher für die Gewinnung der Dichlorotetramminsalze das Carbonatotetramminkobaltchlorid verwendet wurde³⁾. Unter der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure geht das Carbonatotetramminkobaltbromid in Dibromotetramminkobaltbromid über, nach folgender Gleichung:



Das Bromid der Reihe kann in das Chlorid übergeführt werden und aus diesem sind die verschiedensten Salze darstellbar. Wir haben

1) Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 28 [1897].

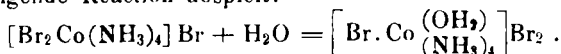
2) Zeitschr. für phys. Chem. 12, 46 [1893].

3) Gegen die Verwendung von Carbonatotetramminchlorid zur Darstellung von Dichlorotetramminkobaltsalzen hat S. M. Jörgensen Einwendungen erhoben. Er findet, es sei vortheilhafter, Carbonatosulfat zu verwenden, weil dieses reiner zu erhalten und deshalb eine Beimischung von Pentamminsalz nicht zu befürchten sei. Dem ist aber entgegenzuhalten, dass es auf einen Pentammingehalt des Ausgangsmaterials garnicht ankommt, weil Pentamminsalze aus schwefelsaurer Lösung durch Salzsäure nicht ausgefällt werden und man in Folge dessen auch aus unreinem Carbonatotetramminkobaltchlorid beim Behandeln mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ vollständig reines Praseosalz erhält. Dieses verschiedene Verhalten von Tetrammin- und Pentammin-Salzen hat mir sogar dazu gedient, Gemische von Tetrammin- und Pentammin-Salzen, wie sie gelegentlich als Nebenproducte bei der Darstellung von Kobaltiakten erhalten werden, auf reines Tetramminsalz zu verarbeiten. Zu diesem Zwecke löst man die Gemische in kalter Schwefelsäure auf und setzt, nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, so lange concentrirte Salzsäure zu, als starkes Aufbrausen stattfindet. Die Mischung hat nach 24 Stunden sämtliches Tetramminsalz als Dichlorotetramminbisulfat abgeschieden, welches durch Abfiltriren über Glaswolle von der die Pentamminsalze enthaltenden Mutterlauge getrennt wird.

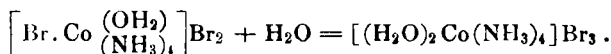
in dieser Weise das Jodid, Chloroplatinat, Chloraurat, Chloromercurat, Sulfat, Nitrat, Bichromat und Rhodanat der neuen Reihe erhalten.

Alle Dibromotetramminkobaltsalze sind intensiv grün gefärbt. Von den blaugrünen Dichlorotetramminalsalzen unterscheiden sie sich durch eine mehr zeisiggrüne und viel lebhaftere Farbe. Die Löslichkeit in Wasser ist in der Regel geringer als diejenige der entsprechenden Dichlorotetramminalsalze. In der Zusammensetzung stimmen sie mit den Dichlorosalzen überein; so enthält z. B. das Chlorid ein Molekül Wasser wie das entsprechende Dichlorochlorid, während das Bromid und das Jodid und sämtliche anderen dargestellten Salze wasserfrei sind. Einen charakteristischen Unterschied beobachtet man in der Zusammensetzung der Sulfate. Während nämlich in der Dichlororeihe nur ein saures Sulfat besteht, welches der Formel $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\text{H}$ entspricht, ist das Sulfat der Dibromoreihe ein neutrales, von der Zusammensetzung $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Die Dibromotetramminalsalze lösen sich mit grüner Farbe in Wasser, werden aber in Lösung ausserordentlich schnell verändert, indem sich infolge des Eintritts von Wassermolekülen in das complexe Radical folgende Reaction abspielt:



Die so entstandenen, violett gefärbten Bromoaquotetramminkobaltsalze können aus den frisch bereiteten wässrigen Lösungen isolirt werden, gehen aber in der Lösung ziemlich rasch in Diaquotetramminkobaltsalze über:



Diese, in wässriger Lösung vor sich gehenden Umwandlungen kann man, durch Bestimmung der Aenderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit der Salze mit der Zeit, messend verfolgen, wie A. Mioti¹⁾ und A. Werner früher am Dibromotetramminkobaltbromid und Bromoaquotetramminkobaltbromid gezeigt haben. Eine ganz eigenthümliche Veränderung erfahren einige Dibromotetramminalsalze, wenn sie in wässriger Lösung erhitzt werden. Die Lösung färbt sich langsam dunkel und scheidet dann braunschwarze Krystalle ab, die einer complexen Kobaltammoniakreihe angehören, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden soll.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

20 g Carbonatotetramminkobaltbromid werden in einem Kölbchen mit 45 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure von 1.48 spec. Gew.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 12, 46 [1893].

überschichtet, wobei die Masse unter starker Kohlendioxydentwicklung eine rothbraune Färbung annimmt. Das Kölbchen wird hierauf unter stetigem Umschütteln über directer Flamme vorsichtig und so lange erhitzt, bis die braune Farbe der Masse in eine lebhaft grüne umgewandelt ist. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse mit 50 ccm kaltem Wasser vermischt, wodurch beigemischte Bromoaquo-Verbindung in Lösung geht. Das obenstehende Wasser färbt sich tiefviolett, während sich das schwer lösliche, grüne Salz zu Boden setzt. Die violette Lösung wird abgossen, das Product nochmals mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann abgesaugt und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat ungefärbt abläuft. Das grüne Salz, das aus Dibromotetramminkobaltbromid besteht, wird auf Thonplatten getrocknet und stellt dann eine grüne, fast structurlose Masse dar.

Die Ausbeute beträgt ca. 24 g.

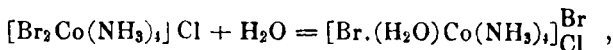
Dieses Dibromotetramminkobaltbromid diente als Ausgangsmaterial für alle im Nachfolgenden beschriebenen Verbindungen.

Chlorid, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} + 1\text{aq.}$

Rohes Dibromotetramminbromid wird in einer Porzellanschale mit concentrirter Salzsäure in der Kälte während 8 Stunden digerirt und zwar unter öfterem Verreiben und Zerdrücken der Masse. Nach dieser Zeit bringt man die Reaktionsmasse auf ein Saugfilter, zieht zunächst die überschüssige Salzsäure ab und wäscht hierauf die auf dem Filter befindliche grüne Masse mit abgekühltem Wasser. Das Wasser läuft anfangs, in Folge der noch vorhandenen Salzsäure, farblos ab; nach und nach färbt es sich aber, indem vorhandenes Bromoaquo-Chlorid in Lösung geht, violett. Das Waschen mit kaltem Wasser wird so lange fortgesetzt, bis dieses leichter lösliche Aquosalz vollständig entzogen ist und das Filtrat grün erscheint. Nun werden in den Filtrirkolben ca. 100 ccm concentrirte Salzsäure gegeben und das durch Ubergiessen mit Wasser entstehende grüne Filtrat direct in die Salzsäure einfiltrirt, wobei es sofort Kryställchen abscheidet, die, sobald die Salzsäure zu verdünnt wird, durch Filtration getrennt werden müssen. In den Kolben giebt man dann eine neue Menge Salzsäure und setzt diese Behandlungsweise in der beschriebenen Weise so lange fort, bis das Dibromochlorid aus der Reaktionsmasse ausgelaugt ist und das Filtrat deshalb farblos abläuft.

Das auf einem Filter gesammelte Dibromotetramminkobaltchlorid wird mit kaltem Wasser rasch ausgewaschen, mit absolutem Alkohol und Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaction nachgespült und auf Thonplatten getrocknet.

Es besteht aus stark glänzenden, dunkelgrünen, prismatischen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch unter Aufnahme von Wasser in das entsprechende Aquosalz übergehen:



wobei die grüne Lösung rothviolett wird. Zur Analyse wurde eine im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknete Probe verwendet.

0.1536 g Sbst.: 0.0710 g CoSO_4 . — 0.2206 g Sbst.: 0.1000 g CoSO_4 . — 0.1294 g Sbst.: 0.1908 g Halogensilber ($\text{AgCl} + \text{AgBr}$).

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. Ber. Co 18.20, Br 49.70, Cl 11.00.

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. » » 17.40, » 47.23, » 10.50.

Gef. » 17.25, » 47.00, » 10.38.

Aus dem Vergleich der obigen Daten ergibt sich, dass das Dibromotetramminkobaltchlorid ein Molekül Wasser enthält, das jedoch sehr fest gebunden ist, denn bei 100° findet zwar Gewichtsabnahme statt, aber gleichzeitig tritt Zersetzung des Salzes ein.

Bromid, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$. Das Bromid kann in reinem Zustande nur aus einem leichter löslichen Salze durch Fälln mit Bromwasserstoffsäure dargestellt werden. Man filtrirt deshalb die kalte Lösung des Chlorides in concentrirte Bromwasserstoffsäure.

Die sich sofort ausscheidenden grünen Kryställchen werden mit kaltem Wasser bis zur Entfernung des violetten Filtrates und dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Auf diese Weise erhält man rein grüne, heller als das Chlorid gefärbte, prismatische Nadeln, die in Wasser bedeutend schwerer löslich sind als Chlorid. Eine exsiccator-trockne Probe ergab bei der Analyse:

0.2865 g Sbst.: 0.1226 g CoSO_4 . — 0.1668 g Sbst.: 0.2560 g AgBr .

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$. Ber. Co 16.08, Br 65.40.

Gef. » 16.28, » 65.32.

Das Bromid enthält somit, abweichend vom Chlorid, kein Krystallwasser und stimmt in der Zusammensetzung mit dem Dichlorotetramminkobaltbromid überein.

Jodid, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{J}$. Ganz reines Chlorid wird auf einem Filter mit kaltem Wasser begossen und die sich bildende Lösung in eine Jodkaliumlösung filtrirt. Es entsteht sofort ein grünlich brauner, schwerer Niederschlag, der sich in Form kleiner Nadeln am Boden des Saugkolbens sammelt.

Dieselbe Verbindung mit ihrer unreinen Farbe entsteht auch, wenn man statt Jodkalium Jodwasserstoffsäure verwendet und auch dann, wenn man die Oxydation der Jodwasserstoffsäure durch schweflige Säure abzuschwächen sucht. Das erhaltene Product wurde nach öfterem Auswaschen mit Alkohol und Aether auf Thonplatten und dann bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

0.1942 g Sbst.: 0.0746 g CoSO_4 . — 0.1910 g Sbst.: 0.2778 g Halogensilber ($\text{AgBr} + \text{AgJ}$).

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{J}$. Ber. Co 14.25, J 30.67, Br 38.64.

Gef. » 14.61, » 30.24, » 38.11.

Das Analysen-Ergebniss zeigt zur Genüge, dass im vorliegenden Falle ein Mono- und nicht ein Poly-Jodid vorliegt. Die grünlich-braunen Prismen sind in Wasser schwer löslich; ein Uebergang in Aquo-Derivat scheint nur langsam zu erfolgen, denn die grüne Lösung des Jodids behält ihre Farbe in der Kälte ziemlich lange bei.

Bei längerem Liegen an der Luft färben sich die Nadeln unter tiefgreifender Zersetzung vollständig braun.

Chloroplatinat, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{PtCl}_6$. Das Platinchloridsalz erhält man, wenn eine kalte Lösung von Dibromotetrammin-Chlorid oder -Sulfat in eine concentrirte Lösung von H_2PtCl_6 einfiltrirt wird. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, der aus gelblich-grünen, glänzenden, schuppenartigen, kleinen Krystallen besteht und nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether eine zusammengeballte Krystallmasse darstellt.

Eine exsiccatorrockne Probe gab, in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt, PtS_2 , das durch Glühen im Porzellantiegel in metallisches Platin übergeführt wurde.

0.0864 g Sbst.: 0.0170 g Pt.

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 19.77. Gef. Pt 19.67.

Das Chloroplatinat ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Chloraurat, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}.\text{AuCl}_3$. Wenn man in eine Dibromotetramminchloridlösung festes Goldchlorid einträgt, so erhält man eine hellgrüne, nadelförmige Krystallmasse. Die Kryställchen werden mit Alkohol und Aether gewaschen und sind dann reines Chloraurat, das sich im Wasser mit goldgelber Farbe leicht auflöst.

Eine exsiccatorrockne Probe wurde in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrat wurde das Kobalt mit Schwefelammonium gefällt.

0.1220 g Sbst.: 0.0386 g Au, 0.0163 g Co_2O_3 .

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}.\text{AuCl}_3$. Ber. Co 9.42, Au 31.52.
Gef. » 9.50, » 31.63.

Sulfat, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4$. Reines, pulverisirtes Dibromochlorid wird mit verdünnter Schwefelsäure (2 Theile concentrirte Schwefelsäure und 1 Theil Wasser) digerirt, wobei Salzsäure-Dämpfe entweichen. Man unterstützt die Umwandlung durch öfteres Umrühren, giesst nach etwa fünf Stunden die oben stehende Flüssigkeit ab und legt die Paste auf Thonplatten zum Abtrocknen. Das trockne Product wird von neuem mit verdünnter Schwefelsäure überschichtet und die Operation wiederholt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet. Nun wird die ganze Masse mit absolutem Alkohol vermischt, auf einem Saugfilter gesammelt und mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Ein Nachspülen mit Aether befördert das Trocknen.

Auf diese Weise erhält man ein Conglomerat von kleinen, in Wasser leicht löslichen Kryställchen, die heller grün gefärbt sind als das Chlorid. In wässriger Lösung gehen sie rasch in die entsprechende Aquo-Verbindung über.

Eine exsiccatorrockne Probe ergab folgende Werthe:

0.1450 g Sbst.: 0.0670 g CoSO_4 . — 0.1588 g Sbst.: 0.0726 g CoSO_4 . —
0.1593 g Sbst.: 0.0560 g BaSO_4 . — 0.0876 g Sbst.: 10.27 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-
schwefelsäure.

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4$. Ber. Co 17.61, SO_4 14.32, NH_3 20.29.
Gef. » 17.58, 17.37, » 14.43, » 20.10.

Die Analyse zeigt, dass ein neutrales Sulfat vorliegt, was auch daraus hervorgeht, dass das Tetrammindibromosulfat mit Metallsalzen, z. B. Silber- resp. Wismuth-Nitrat, im Gegensatz zum Dichlorotetramminbisulfat, keine Niederschläge giebt.

Nitrat, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$. Dibromochlorid wird auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst und rasch in mässig concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.384) einfiltrirt. Es entsteht sogleich eine reichliche Krystallisation von hellgrünen, prismenähnlichen Gebilden. Die Kryställchen werden sofort abfiltrirt und zur Entfernung des mitgebildeten Aquo-Nitrats mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Eine exsiccatorrockne Probe ergab:

0.1560 g Sbst.: 0.0695 g CoSO_4 . — 0.1355 g Sbst.: 0.1454 g AgBr .

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$. Ber. Co 16.90, Br 45.84.
Gef. » 16.98, » 45.66.

In wässriger Lösung hält sich das Nitrat nur kurze Zeit; es geht rasch in Aquo-Salz über, wobei die Lösung violett wird.

Bichromat, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Wenn man eine kalte Lösung von reinem Dibromotetramminchlorid rasch in eine verdünnte Lösung von Kaliumbichromat einsaugt, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von gelbgrünen Plättchen, die nach Absaugen und Waschen mit Alkohol und Aether reines Dibromotetramminkobaltbichromat darstellen.

Eine exsiccatorrockne Probe wurde mit Salpetersäure angesäuert und das Kobalt mit Natronlange als Kobaltoxyd gefällt. Im Filtrat wurde nach Reduction mit Salzsäure und Alkohol das Chrom als Hydroxyd ausgeschieden.

0.1506 g Sbst.: 0.0316 g Co_2O_3 , 0.0296 g Cr_2O_3 .

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ber. Co 14.84, Cr 13.16.
Gef. » 14.87, » 13.32.

Die gelbgrünen Plättchen ballen sich nach dem Trocknen zu Klumpen zusammen; sie sind im Wasser fast unlöslich, lassen sich aber durch Digeriren mit anorganischen Säuren in entsprechende Salze umwandeln.

Rhodanat, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{CNS}$. Saugt man in eine Lösung von Rhodankalium eine kalte Lösung von reinem Chlorid, so entsteht sogleich ein dichter, krystallinischer, lebhaft grün gefärbter Niederschlag, der nach Auswaschen mit Alkohol bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaction und nachherigem Waschen mit Aether reines Rhodanid ist.

0.0818 g Sbst.: 0.0374 g CoSO_4 . — 0.0695 g Sbst.: 0.1076 g Ag Br + Ag CNS .

$[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{CNS}$. Ber. Co 17.10, CNS 16.81.

Gef. » 17.39, » 16.56.

In Wasser ist das Rhodanat schwer löslich.

Chloromercurat. Quecksilberchloridlösung erzeugt mit reinem Dibromotetramminchlorid sofort eine schwere, grüne, aus kleinen Prismen bestehende Fällung.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1905.

180. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur von Verbindungen mit veränderlicher Constitution.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Je mehr unsere Kenntniss von der weiten Verbreitung intramolekularer Umlagerungen, namentlich von Wasserstoffverbindungen, beim Uebergang in Salze und Ionen zunimmt, um so mehr wächst auch das Bedürfniss, ursprüngliche und umgelagerte Stoffe, also vor allem echte Säuren und Pseudosäuren, sowie echte Basen und Pseudobasen durch eine allgemein anwendbare und zugleich einfache und prägnante Nomenclatur zu unterscheiden. Die betreffenden Bezeichnungen sollen also nicht nur für gewisse specielle Gruppen geeignet sein, sondern auf die sämtlichen, chemisch recht heterogenen Körperklassen übertragen werden können, die sich bei der Salzbildung isomerisiren. Dieser Anforderung entsprechen einige neuerdings eingeführte, an sich nicht unzweckmässige Specialnamen nicht in genügendem Umfang; dies gilt vor allem für die von mir bei Entdeckung der sauren Formen der echten Nitrokörper eingeführte Bezeichnung, »Isonitrokörper«, sowie für den von Bamberger eingeführten Ersatznamen »Nitronsäuren«. Denn der Name »Isonitrokörper« für diese sauren Substanzen bringt deren wesentlichen Unterschied von den indifferenten Nitrokörpern nicht nur nicht zum Ausdruck; er ist sogar incorrect deshalb, weil, wie unten ausgeführt werden wird, das Präfix Iso ausschliesslich zur Bezeichnung scharf gesonderter, constitutiv unveränderlicher Isomeren reservirt werden muss. Aber auch