

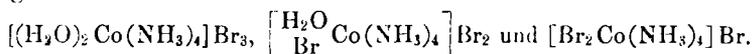
Mittheilungen.

346. A. Werner und A. Wolberg: Zur Kenntniss der Bromo-aquo-tetrammin-kobaltsalze.

(Eingegangen am 28. April 1905.)

Ersetzt man in den Hexamminkobaltsalzen zwei Ammoniakmoleküle durch zwei Wassermoleküle, so erhält man die von Jörgensen¹⁾ untersuchten Diaquotetramminkobaltsalze. Zwischen diesen und den von uns kürzlich beschriebenen Dibromotetramminkobaltsalzen²⁾ lässt die Theorie eine Verbindungsreihe voraussehen, in der vier Ammoniakmoleküle, ein Molekül Wasser und ein Bromatom in directer Bindung mit dem Kobalt stehen, und die deshalb Bromo-aquo-tetramminkobaltsalze zu nennen sind. Diese Salze sollen im Folgenden beschrieben werden.

Das Verhältniss der drei erwähnten Verbindungsreihen wird durch folgende Formeln, die das Verhalten der Bromide kennzeichnen, wiedergegeben:



Die ausserhalb der Klammern stehenden Bromatome haben die Eigenschaft, in wässriger Lösung abzdissociiren, während die innerhalb der Klammern befindlichen zum complexen positiven Ion gehören.

Die Formeln bringen gleichzeitig die für den Chemismus der betreffenden Salze wichtige Rolle der Wassermoleküle zum Ausdruck. Es kommt denselben nämlich die Eigenschaft zu, den ionogenen Charakter der Bromatome zu bedingen. Während sich in der wasserfreien Verbindung nur ein Bromatom als Ion verhält, wie die im Sinne folgender Gleichung stattfindenden Reactionen zeigen:



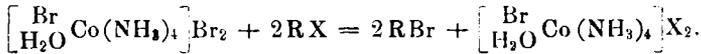
¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 291 [1892].

²⁾ Diese Berichte 38, 993 [1905]. Bei dieser Gelegenheit möchte ich den auf Seite 992 unrichtig angegebenen Namen des Entdeckers der Dichlorotetramminkobaltsalze berichtigen. Die Dichlorotetramminkobaltsalze wurden von F. Rose aufgefunden. Derselbe hat in seiner Habilitationsschrift (Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871) auch die von mir in der Fussnote (Seite 992) erwähnte Reinigungsmethode der betreffenden Verbindungen mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure schon beschrieben, und es kommt ihm somit die Priorität für dieselbe zu.

und in der Verbindung mit zwei Molekülen Wasser sämtliche Bromatome als Ionen wirken:



haben in der Verbindung mit einem Wassermolekül nur zwei Bromatome Ionen-Eigenschaften:



Dadurch wird bewiesen, dass in Folge des Zutritts eines Wassermoleküls zu den Dibromosalzen ein vorher zum chemischen Umsatz wenig befähigtes Bromatom in reactionsfähige Bindung übergeht, und dass durch den Austritt eines Wassermoleküls aus dem Diaquotetramminkobaltbromid ein Bromatom seinen ionogenen Charakter verliert, und da sich das verschiedene Verhalten der betreffenden Verbindungen auch an den frisch bereiteten, wässrigen Lösungen nachweisen lässt, so müssen die Wassermoleküle auch in wässriger Lösung dem complexen Radical zugeordnet bleiben. Die Addition von einem, resp. von zwei Molekülen Wasser an Dibromtetramminsalze entspricht aber nun vollständig der Hydratbildung bei gewöhnlichen Metallsalzen, und in Folge dessen darf das verschiedene Verhalten der nur in ihrem Wassergehalt differirenden Salzreihen als Beweis für die Existenz von Hydraten in wässriger Lösung angesehen werden. Es erscheint wichtig, hier noch einmal mit allem Nachdruck auf die Beweise hinzuweisen, welche die Chemie der wasserhaltigen Metallammoniakate für die Existenz von Hydraten in wässriger Lösung bietet, weil auf diesem Gebiete, allerdings, wie man sich auszudrücken beliebt, von »rein chemischer« Seite her¹⁾, ein für die Beurtheilung der Hydratfrage sehr reichhaltiges Material, welches gleichzeitig zur Ableitung der Constitution der Hydrate geeignet ist, gesammelt wurde²⁾, bevor die Existenz der Hydrate in wässriger Lösung auch durch physikalisch-chemische Methoden bestätigt werden konnte, was in neuerer Zeit oft kaum oder überhaupt nicht berücksichtigt wird.

Von der Bromoaquotetramminkobaltsalzreihe sind das Bromid, Chlorid, Nitrat und das Sulfat dargestellt und soweit charakterisirt

¹⁾ Dr. Em. Baur, Von den Hydraten in wässriger Lösung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von F. B. Ahrens, 13, 12, 488.

²⁾ Diesbezüglich sei z. B. auf folgende Arbeiten verwiesen: S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 290 [1892]; A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 285 [1893]; 8, 161 [1895]; A. Werner und A. Miolati, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 41 u. f. [1893]. A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 209 [1899]; A. Werner und Al. Gubser, diese Berichte 34, 1579 [1901] und A. Werner und J. Klien, diese Berichte 35, 277 [1902].

worden, als es für die Kenntniss der Verbindungsreihe von Werth erschien.

Experimenteller Theil.

Bromid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Br}_2$. — Erwärmt man Dibromotetramminkobaltbromid mit vier Theilen Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoff bis auf 40° , so geht das grüne Salz mit tiefvioletter Farbe allmählich in Lösung. Filtrirt man diese in Alkohol von 96 pCt. ein, so scheiden sich glänzende, im auffallenden Lichte braun erscheinende Kryställchen aus, die nach einigem Stehen abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet werden.

So dargestelltes Bromoaquotetramminkobaltbromid stellt braunviolette Prismen dar, die sich mit violetter Farbe leicht in kaltem Wasser lösen.

Die Farbe der Lösung wird in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme sehr schnell rosaroth. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1834 g Sbst.: 0.0750 g CoSO_4 . — 0.1205 g Sbst.: 0.0487 g CoSO_4 . —
0.1206 g Sbst.: 0.1760 g AgBr.

$\text{CoH}_{14}\text{ON}_4\text{Br}_3$ Ber. Co 15.32, Br 62.33.
Gef. » 15.57, 15.38, » 62.10.

Chlorid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$. — Das zum complexen Radical des Bromoaquotetramminkobaltbromids gehörige Bromatom ist in wässriger Lösung, in Folge der leichten Hydratisirung, so beweglich, dass man durch einfaches Ausfällen der Bromoaquobromidlösung mit Salzsäure kein reines Bromoaquotetramminkobaltchlorid darstellen kann. Es bildet sich stets gleichzeitig etwas Chloroaquotetramminkobaltchlorid.

Umgekehrt ist die Umsetzung durch blosses Digeriren von Bromoaquobromid mit Salzsäure nur sehr schwierig durchzuführen. Verreibt man das reine, trockne Bromoaquobromid mit Salzsäure (2 g concentrirte Salzsäure, 1 g Wasser), so ist die Umwandlung selbst nach fünfmaliger Erneuerung der Salzsäure noch unvollständig. Die Analyse ergab stets zu viel Halogen und zu wenig Kobalt, sodass dem Product noch unverändertes Bromoaquobromid beigemischt war. Erst als concentrirte Salzsäure von 21° B. verwendet wurde, war die Reaction nach dreimaligem Digeriren vollständig. Dabei wurden violette, prismatische Kryställchen von reinem Bromoaquotetramminkobaltchlorid erhalten, die sich in Wasser mit violetter Farbe leicht lösen.

Auch die Farbe dieser Lösungen geht nach kurzer Zeit in Rosa über.

Das Bromoaquochlorid enthält nach den Analysen $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

0.2107 g Sbst.: 0.1076 g CoSO_4 . — 0.2526 g Sbst.: 0.3935 g Halogensilber. — 0.2076 g Sbst.: 0.3255 g Halogensilber.



Ber. Co 19.34, Cl 23.27, Br 26.23.

Gef. » 19.43, » 23.28, 23.43, » 26.23, 26.40.

Nitrat, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{NO}_3$. — Das Nitrat lässt sich nur durch Digestion des reinen Bromoaquobromids mit einem Gemisch von 4 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.384) und 1 ccm Wasser gewinnen.

Nach sechsmaligem Digeriren wird das Product mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und getrocknet. Das Nitrat besteht aus röthlich-violett gefärbten Kryställchen, die sich in Wasser leicht lösen und in Lösung sehr schnell in Diaquonitrat übergehen.

0.687 g Sbst.: 0.0308 g CoSO_4 . — 0.1730 g Sbst.: 0.0768 g CoSO_4 . — 0.1476 g Sbst.: 0.0790 g AgBr.

$\text{CoH}_{14}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}$. Ber. Co 16.90, Br 22.92.

Gef. » 17.06, 16.90, » 22.77.

Sulfat, $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{SO}_4$. — Löst man reines Dibromotetramminsulfat, $[\text{Br}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4$, in warmem Wasser auf, so entsteht eine violette Lösung, die, mit Alkohol und Aether versetzt, hellviolett gefärbte Kryställchen ausscheidet. Nach Auswaschen mit Alkohol und Aether ist dieses Product rein.

0.1052 g Sbst.: 0.0512 g CoSO_4 . — 0.934 g Sbst.: 0.0680 g BaSO_4 .

0.6678 g liefern, mit Kalilauge destillirt, eine 8.37 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure neutralisirende Ammoniakmenge.

$\text{CoH}_{14}\text{O}_5\text{N}_4\text{SBr}$. Ber. Co 18.38, SO_4 30.00, NH_3 21.18.

Gef. » 18.52, » 30.00, » 21.17.

Das Sulfat löst sich in Wasser ziemlich leicht auf, und die neutral reagierende Lösung verändert ihre Farbe nicht so schnell wie die Lösungen der anderen Salze.

Das Sulfat wird auch erhalten, wenn man reines Bromotetramminaquobromid in kaltem Wasser auflöst und die rein violette Lösung mit etwas Schwefelsäure und Alkohol versetzt. Es entsteht eine hellviolette, krystallinische Fällung, die nach Auswaschen mit Alkohol und Aether die gleiche Zusammensetzung zeigt, wie die aus Dibromosulfat gewonnene Verbindung.

0.0884 g Sbst.: 0.0428 g CoSO_4 . — 0.2053 g Sbst.: 0.0997 g CoSO_4 . — 0.1720 g Sbst.: 0.1258 g BaSO_4 .

$\text{CoH}_{14}\text{O}_5\text{N}_4\text{SBr}$. Ber. Co 18.38, SO_4 30.00.

Gef. » 18.42, 18.48, » 30.13.

Trotz übereinstimmender Zusammensetzung haben die auf verschiedenen Wegen dargestellten Sulfate nicht gleiches Aussehen, denn das aus Dibromotetramminkobaltsulfat entstandene ist röthlich-violett, während das aus Bromotetramminaquobromid gewonnene mehr bläulich-violett gefärbt ist. Im Verhalten der beiden Sulfate ist jedoch kein Unterschied zu beobachten. Verreibt man reines, trockenes Bromotetramminaquobromid vier Mal mit ver-

dünnter Schwefelsäure (2 g concentrirte Salzsäure, 1 g Wasser), so entsteht ein dunkelviolett-gefärbtes Salz, welches die Zusammensetzung eines Bromosulfats, $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Br} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_2 \text{SO}_4 \text{Br}_2$, hat:

0.1600 g Sbst.: 0.0697 g CoSO_4 . — 0.1266 g Sbst.: 0.0558 g CoSO_4 . —
0.2370 g Sbst.: 0.0766 g BaSO_4 .

$\text{Co}_2\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_8\text{Br}_4\text{S}$. Ber. Co 16.71, SO_4 13.59.
Gef. » 16.58, 16.77, » 13.31.

Rhodanat. — Bringt man kalte Lösungen von Bromoaquobromid und von Rhodanammonium zusammen, so entsteht eine klare, rothe Lösung, die auf Zusatz von Alkohol und Aether rothe Nadeln ausscheidet. Das Filtrat ist im durchfallenden Lichte roth, fluorescirt aber stark blau.

Folgende Darstellungsweise liefert die besten Resultate: 1 g reines Bromoaquobromid wird unter öfterem Umrühren eine Stunde lang mit einer sehr concentrirten Lösung von Rhodanammonium digerirt. Dabei entsteht eine aus rothen Nadeln bestehende Masse, die mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und getrocknet wird. Die Krystalle lösen sich in Wasser mit rother Farbe auf, was anzudeuten scheint, dass dabei eine Rhodanatoreihe entstanden ist.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1905.

347. O. C. Billeter: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride ¹⁾.

IV. Methylsulfonyl-isocyanat, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}:\text{CO}$.

(Eingegangen am 3. Mai 1905.)

Obgleich das Studium dieses Körpers noch nicht beendet ist, möchte ich doch die bisher erzielten Ergebnisse veröffentlichen, da ich diese Arbeit vorläufig nicht fortsetzen kann. Durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Methylsulfochlorid konnte ich zwar den oben genannten Körper erhalten, aber in einer Ausbeute, die nur 5 pCt. der Theorie erreichte. Die Versuche, welche angestellt wurden, um die Ausbeute zu erhöhen, ergaben bis jetzt kein besseres Resultat oder verliefen in anderer Richtung.

Zuerst zeigte sich, dass es unmöglich ist, zum Methylsulfonylisocyanat zu gelangen, wenn man das cyansaure Silber mit Methylsulfochlorid in molekularen Mengen mischt und das Gemisch erhitzt. Beide Körper wirken in der Kälte nicht auf einander ein, aber beim Erhitzen tritt plötzlich bei 120° eine stürmische Reaction ein, unter Entwicklung von stechend, nach Mercaptan riechenden, zu Thränen

¹⁾ Diese Berichte 36, 3213, 3218 [1903]; 37, 690 [1904].