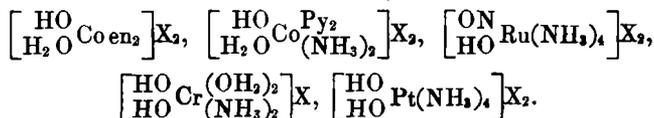


## 585. A. Werner: Über Hydroxo-pentammin-kobaltisalze.

(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

## Beitrag VI zur Theorie der Hydrolyse.

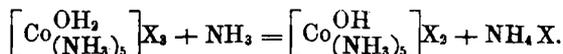
Die in früheren Mitteilungen beschriebenen Hydroxometallammoniak-salze enthalten neben der Hydroxylgruppe noch Wasser, den Nitroso-rest oder eine zweite Hydroxylgruppe in direkter Bindung mit den Metallatomen:



Inwieweit die gleichzeitig an die Metallatome gebundenen Gruppen die Reaktionsverhältnisse der Hydroxylgruppen beeinflussen, läßt sich theoretisch nicht voraussehen, und da sich diese Gruppen häufig an Umsetzungen der Hydroxylgruppen beteiligen und den Reaktionsverlauf komplizieren, so erschien es wünschenswert, die Eigenschaften von Hydroxoverbindungen kennen zu lernen, in denen neben der Hydroxylgruppe keine anderen reaktionsfähigen Gruppen an die Metallatome gebunden sind. Nur bei solchen Verbindungen durfte man erwarten, die Reaktionsverhältnisse der an Metall gebundenen Hydroxyle in ihrer unveränderten Form studieren zu können. Da sich nun nachgewiesenermaßen in stabilen Metallammoniak- die an Metall geketteten Ammoniak- und Aminmoleküle an den Umsetzungen nicht beteiligen, so war das nächstliegende, die Untersuchung auf solche Hydroxometallammoniak-salze auszudehnen, deren Zentralatome neben der Hydroxylgruppe nur Ammoniak- oder Aminmoleküle ketteten. Verbindungen, welche diese Konstitutionsverhältnisse aufweisen, sind z. B. die Hydroxo-pentammin-kobaltisalze,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{X}_2$ .

Ich habe deshalb diese Verbindungen dargestellt und eingehender untersucht, worüber im folgenden Näheres mitgeteilt werden soll.

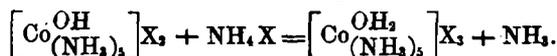
Hydroxo-pentammin-kobaltisalze entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Aquo-pentammin-kobaltisalze nach folgender Reaktionsgleichung:



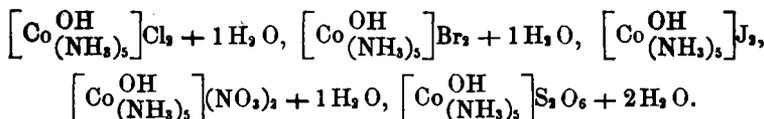
Sie ähneln im Aussehen, speziell auch durch ihre bläulichrote Farbe, den Acido-pentamminsalzen, sind aber vollständig verschieden von den Aquo-pentamminsalzen. In wäßriger Lösung reagieren sie basisch und zwar erheblich stärker als die bis jetzt beschriebenen

**Hydroxokobaltiake.** Der basische Charakter ist aber doch nicht so stark ausgeprägt, daß Silberoxyd aus Silbernitrat ausgeschieden würde.

Dagegen wird aus Ammoniumsalzen sofort Ammoniak frei gemacht, wobei Aquo-pentamminsalze zurückgebildet werden, welche sich beim Arbeiten in konzentrierten Lösungen sofort ausscheiden:

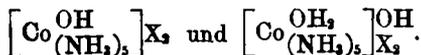


Von der Hydroxo-pentamminreihe sind folgende Salze dargestellt worden:



Mit Ausnahme des Jodids enthalten alle Salze ein oder mehrere Moleküle Wasser. Dieses Wasser kann aber ohne wesentliche Änderung der Farbe und der sonstigen Eigenschaften der Salze entfernt werden, so daß ihm für die Frage nach der Konstitution des komplexen Radikals unserer Salzreihe keine Bedeutung zukommt. Demzufolge können die dargestellten Verbindungen auch nicht als basische Salze der Aquopentamminreihe aufgefaßt werden. Solche Salze scheinen überhaupt nicht zu bestehen, denn auch das von S. M. Jørgensen<sup>1)</sup> als basisches Aquopentamminkobaltdithionat beschriebene Salz gehört zur Hydroxo-pentammin-kobaltreihe.

Für die Auffassung, daß alle diese Verbindungen, die man infolge ihres Wassergehaltes auch als basische Aquo-pentamminsalze formulieren könnte, tatsächlich Hydroxo-pentamminsalze sind, sprechen folgende Tatsachen: 1. Zwischen den wasserhaltigen und den entwässerten Salzen ist chemisch kein Unterschied nachzuweisen, was unbedingt der Fall sein müßte, wenn dieselben verschiedene Konstitution im Sinne folgender Formeln hätten:



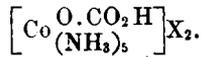
2. Die wasserhaltigen Salze zeigen in ihren Eigenschaften keine Analogie mit den Aquo-pentammin-kobaltsalzen, sondern ähneln, z. B. in der Farbe, den Acido-pentamminsalzen (Chloro-pentamminsalzen).

3. Das Verhalten der Verbindungen gegenüber Kohlendioxyd und Fettsäureanhydriden läßt sich nur mit der Hydroxydformel in Übereinstimmung bringen.

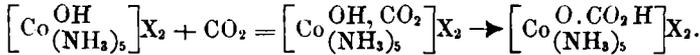
Mit diesem Verhalten wollen wir uns im folgenden zunächst beschäftigen. Leitet man in konzentrierte Lösungen von Hydroxo-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 25, 418 [1882].

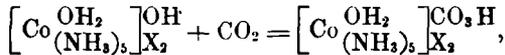
pentammin-kobaltisalzen Kohlendioxyd ein, so bilden sich Salze, welche Kohlensäure in komplexer, d. h. direkter Bindung mit dem Metallatom enthalten. Die gebildeten Salze entsprechen folgender Formel:



Die Bildung dieser Verbindungen erklärt sich dadurch, daß die direkt an Kobalt gebundene Hydroxylgruppe Kohlensäuremoleküle anzulagern vermag:

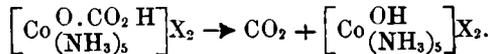


Dagegen wäre ihre Bildung unverständlich, wenn in den wäßrigen Lösungen in vorherrschendem Betrage basische Aquo-pentamminsalze enthalten wären; denn diese müßten mit Kohlensäure im Sinne folgender Gleichung reagieren:



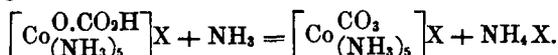
d. h. unter Bildung von normal dissoziierenden Salzen der Aquo-pentamminreihe. Die Entstehung von Bicarbonato-kobaltverbindungen spricht somit entschieden dafür, daß in diesen Salzen Verbindungen mit direkt an Kobalt gebundenen Hydroxylgruppen vorliegen.

Die Bicarbonato-pentammin-kobaltisalze zeigen insofern ein überraschendes Verhalten, als sie in wäßriger Lösung stark alkalisch reagieren. Dies ist auffallend, denn einerseits enthalten diese Salze den Rest COOH, von dem man schwach saure Eigenschaften erwarten sollte, und außerdem befindet sich dieser Rest in nichtionogener Bindung mit dem Kobalt, so daß eine hydrolytische Spaltung der Bicarbonatosalze ausgeschlossen sein sollte. Wenn sich die Bicarbonatosalze in ihrem Verhalten trotzdem dem Natriumbicarbonat an die Seite stellen, so ist dies also jedenfalls eine neuartige Erscheinung, auf deren theoretische Deutung bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen sein wird. Beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen verlieren die Bicarbonato-pentammin-kobaltverbindungen Kohlensäure, wobei sich Hydroxo-pentammin-kobaltisalze zurückbilden:

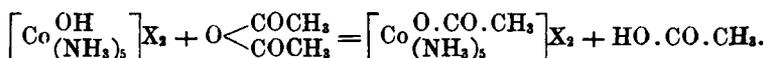


Diese leichte Zerlegung erinnert an die Unbeständigkeit der Carbonate dreiwertiger Metalle und spricht ebenfalls dafür, daß die Hydroxylgruppe der Hydroxo-pentamminsalze in direkter Bindung mit dem Metallatom steht. Durch Ammoniak wird den Bicarbonato-pentamminsalzen ein Molekül Säure entzogen, und sie gehen in die früher

von mir und N. Goslings<sup>1)</sup> schon auf anderem Wege dargestellten Carbonato-pentamminsalze über<sup>2)</sup>:



Gleichfalls beweisend für die Konstitution der Hydroxo-pentamminsalze ist ihr Verhalten gegenüber Fettsäureanhydriden. Da nämlich diese Verbindungen infolge ihrer direkt an Metall gebundenen Hydroxylgruppe mit den Alkoholen vergleichbar sind, in denen eine Hydroxylgruppe an Kohlenstoff gebunden ist, so war nicht ausgeschlossen, daß sie sich gegen Säureanhydride wie Alkohole verhalten würden. Dies ist in der Tat der Fall; durch Essigsäureanhydrid erfolgt die Acylierung der Hydroxylgruppe in den Hydroxo-pentamminkobaltisalzen fast momentan, und es entstehen Acetato-pentamminkobaltisalze:

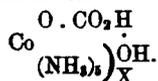


Propionsäureanhydrid reagiert mit den Hydroxo-pentamminkobaltisalzen unter Bildung von Propionato-pentamminkobaltisalzen.

Die Acetato-pentamminkobaltisalze sind recht beständige Verbindungen, deren Acetatrest so stabil mit dem Kobalt verbunden ist, daß

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2378 [1903].

<sup>2)</sup> Sämtliche Carbonato-pentamminsalze enthalten ein Molekül Wasser, das sie, wie ich neuerdings festgestellt habe, auch beim Trocknen bei höherer Temperatur nicht abgeben, und dem somit in konstitutioneller Beziehung eine bestimmte Bedeutung zukommen muß. Ferner reagieren diese Salze in wäßriger Lösung stark alkalisch. Ich glaube deshalb, daß die Carbonato-pentamminsalze als intramolekulare Salze aufzufassen sind, in denen der Bicarbonatrest mit einer basischen Hydroxylgruppe des Pentamminrestes im Sinne folgender Strukturformel verbunden ist:



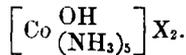
Diese Konstitution entspricht den Betainformeln stickstoffhaltiger Verbindungen vom Typus des Glykokolls, Taurins usw., und ich möchte deshalb vorschlagen, intramolekulare Salze mit der in den Carbonato-pentamminsalzen angenommenen Konstitution als »Betoxinsalze« zu bezeichnen. Ich werde später Gelegenheit haben, zu zeigen, daß solche intramolekularen Oxoniumsalze nicht nur in der anorganischen, sondern auch in der organischen Chemie eine wichtige Rolle spielen. Die alkalische Reaktion der Carbonato-pentamminsalze erklärt sich dann aus dem schwachen Säurecharakter des intramolekular mit der stark basischen Hydroxylgruppe verbundenen Bicarbonatrestes, weil dadurch in wäßriger Lösung ähnliche hydrolytische Vorgänge werden eintreten können wie bei den Salzen sehr schwacher Säuren mit starken Basen.

durch Fällung der wäßrigen Lösungen mit Metallsalzen andere Salze der Reihe dargestellt werden können.

Wir haben das Nitrat, Chlorid, Chloroplateat dargestellt und genauer untersucht.

Die Propionatverbindungen sind unbeständiger und verwandeln sich leicht in Aquo-pentamminsalze.

Durch die mitgeteilten Versuchsergebnisse glaube ich die Konstitution der Hydroxo-pentamminsalze in erschöpfender Weise bewiesen zu haben; diese Verbindungen müssen folgender allgemeinen Formel entsprechen:

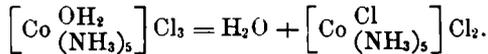


Die Hydroxo-pentamminsalze können leicht in genetische Beziehung zu drei anderen Kobaltammoniakreihen gebracht werden, nämlich zu den Aquo-pentammin-kobaltisalzen, den Acido-pentammin-kobaltisalzen und den Hexammin-kobaltisalzen, und zwar in folgender, an den Chloriden darzulegender Weise.

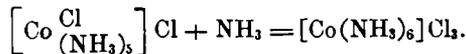
Durch Addition von Salzsäure geht das Hydroxo-pentammin-kobaltchlorid in Aquo-pentammin-kobaltchlorid über:



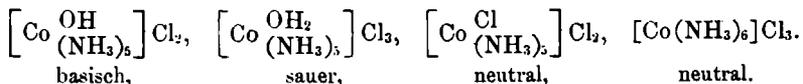
Dem Aquochlorid kann durch Erhitzen oder durch Einwirkung von Salzsäure in der Wärme das Molekül Wasser entzogen werden und es entsteht Chloropentamminkobaltchlorid:



Durch Einwirkung von konzentriertem Ammoniak läßt sich das Chloropentamminchlorid in Hexamminchlorid überführen:



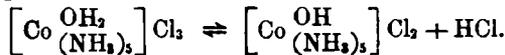
Vergleicht man nun die Chloride der vier Salzreihen in bezug auf ihr Verhalten in wäßriger Lösung gegen Lackmus, so ergeben sich folgende Unterschiede:



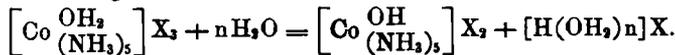
Daß die Aquo-pentamminsalze ausgesprochen sauer reagieren, d. h. in wäßriger Lösung teilweise hydrolysiert sind, scheint trotz der zahlreichen Untersuchungen über diese Verbindungen bis jetzt übersehen oder wenigstens nicht beachtet worden zu sein. Diese Eigenschaft ist aber für die Theorie der Hydrolyse von nicht zu unterschätzender Bedeutung, denn aus der Tatsache, daß von den vier

in Betracht gezogenen Chloriden nur dasjenige der Aquoreihe Hydrolyse zeigt, muß geschlossen werden, daß dem Wassermolekül der Aquosalze bei der Hydrolyse eine prinzipielle Bedeutung zukommt.

Da nun bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Aquo-pentamminsalze, wobei die infolge der Hydrolyse entstandene Säure in Ammoniumsalze übergeführt wird, Hydroxo-pentamminsalze entstehen, so ergibt sich für den Vorgang der Hydrolyse folgende, einzig mögliche Formulierung:



Das Verhalten der Aquo-pentamminsalze ist somit ein wichtiger Beweis für die von mir aufgestellte Theorie, daß die Hydrolyse der Metallsalze auf eine Spaltung der Aquosalze in Hydroxoverbindungen und Säuren zurückzuführen ist. Und da die Aquosalze nichts anderes als anorganische Oxoniumsalze sind, so beruht die Hydrolyse auf der Spaltung eines Oxoniumsalzes in Säure und die zugrunde liegende Sauerstoffverbindung. Unsere obige Formulierung des Hydrolyseprozesses ist aber jedenfalls in dem Sinne noch unvollständig, als in derselben die für den Verlauf des Prozesses ausschlaggebende Rolle des Wassers als Lösungsmittel nicht zum Ausdruck kommt. Diese Rolle des Wassers besteht nun sicher darin, sich mit dem Wasserstoff der freien Säure zu Additionsverbindungen, die folgendem Oxoniumtypus:  $[\text{H}(\text{OH}_2)_n]\text{X}$  entsprechen, zu vereinigen. Berücksichtigen wir auch diesen Vorgang, so erhalten wir für die Hydrolyse der Aquo-pentamminsalze folgenden Ausdruck:



Der hydrolytische Endzustand in der wäßrigen Lösung eines Aquosalzes entspricht hiernach einem Gleichgewichtszustande, der durch das Bestreben zweier Sauerstoffverbindungen (Metallhydroxydverbindung und Wasser), sich mit Säure unter Bildung von Oxoniumsalzen zu vereinigen, bestimmt wird.

### Experimenteller Teil.

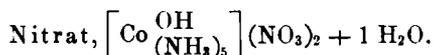
#### I. Über Hydroxo-pentammin-kobaltisalze.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde von den Aquo-pentammin-kobaltisalzen,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{X}_3$  (Roseokobaltisalze), ausgegangen. Letztere konnten aus Chloro-pentammin-kobaltichlorid,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2$  (Chloropurpurechlorid), nach der von S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> für das

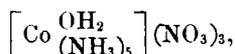
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 58 [1885].

Chlorid ausgearbeiteten Methode leicht in größeren Mengen erhalten werden. Sämtliche Aquo-pentammin-kobaltisalze reagieren in wäßriger Lösung deutlich sauer, woraus zu schließen ist, daß sie bis zu einem bestimmten Betrage hydrolytisch gespalten sind.

Die Versuche, durch Zusatz von Pyridin diesen hydrolytischen Prozeß so zu steigern, daß sich aus den Lösungen Hydroxo-pentamminsalze abscheiden lassen, waren ergebnislos. Das Pyridin wirkt anscheinend zu schwach. Hingegen hat sich zu diesem Zweck Ammoniak als sehr geeignet erwiesen. Löst man die hellziegelroten Aquo-pentamminsalze in gewöhnlichem Ammoniak auf, so entstehen dunkelblaurote Lösungen, aus denen durch Alkohol oder durch zweckdienliche Metallsalze Hydroxo-pentammin-kobaltisalze ausgefällt werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen und die Bedingungen, unter denen sie sich bilden, finden sich im folgenden beschrieben.



Das Nitrat ist dasjenige Salz der Reihe, welches sich am leichtesten, und infolge seiner großen Krystallisationsfähigkeit ohne Schwierigkeiten, im Zustande absoluter Reinheit gewinnen läßt. Als Ausgangsmaterial verwendet man Aquo-pentammin-kobaltinitrat,



welches auf folgendem Wege aus Chloro-pentammin-kobaltichlorid darzustellen ist.

20 g Chloro-pentamminsalz werden mit 500 ccm Wasser und 50 ccm konzentriertem Ammoniak bis zur vollständigen Lösung gekocht, hierauf mit Eiskochsalz-Gemisch stark abgekühlt und mit 100 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die Salpetersäure wird zuerst in kleinen Anteilen und unter gutem Rühren und, nachdem das Ammoniak abgesättigt ist, wobei die Temperatur nicht höher als 10° steigen soll, der Rest auf einmal zugesetzt. Nun fügt man noch 100 ccm absoluten Alkohol zu, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Ausbeute 24 g.

Für die Darstellung des Hydroxonitrats hat sich folgende Vorschrift bewährt.

5 g Aquonitrat werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 25 ccm konzentriertem Ammoniak übergossen, wobei sie sich zum größten Teil mit dunkelcarminroter Farbe auflösen. Nach Abfiltrieren einer geringen Menge ungelösten gelbroten Pulvers wird die ammoniakalische Flüssigkeit auf kleiner Flamme einige Zeit erwärmt und dann mit 60 ccm siedendem Alkohol versetzt. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich das Hydroxonitrat in schönen, großen, carminroten Nadeln ab. Ausbeute 2.7 g.

Das in dieser Weise dargestellte Salz ist jedoch in der Regel noch nicht analysenrein (Analyse I). Zur Reinigung wird folgendermaßen verfahren.

12 g Rohprodukt werden in 50 ccm Ammoniak aufgelöst und die filtrierte Lösung mit einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 50 ccm Äther versetzt. Das Hydroxonitrat fällt dabei als blaurotes, aus feinen Nadelchen bestehendes Krystallpulver aus. Ausbeute 7 g. Dieses Produkt wird noch einmal in wenig konzentriertem Ammoniak aufgenommen, von etwas ungelöstem Pulver abfiltriert und zur Lösung, die jetzt mehr dunkelblutrot und nicht mehr so intensiv purpurn gefärbt ist, vorsichtig Alkohol zugetrofft. Sobald die Krystallanscheidung beginnt, überläßt man die Lösung der Krystallisation, wobei sich das Salz in schönen, violettroten Schuppen abscheidet. Diese werden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Das Nitrat enthält lufttrocken 1 Mol. Wasser, wie aus den analytischen Daten hervorgeht:

Rohmaterial: 0.1211 g Sbst.: 0.0629 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1106 g Sbst.: 33.3 ccm N (20°, 726 mm).

Gereinigtes Material: 0.1071 g Sbst.: 0.0545 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1024 g Sbst.: 30.2 ccm N (22°, 720 mm).

$\text{CoN}_7\text{O}_7\text{H}_{16} + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 19.47, N 32.34.

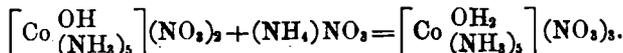
I (Rohprodukt). Gef. » 19.77, » 32.83.

II » 19.36, » 32.42.

Beim Trocknen bei 80° bis zur Gewichtskonstanz verloren 0.0958 g Sbst. 0.0054 g.

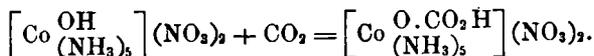
Ber. 1  $\text{H}_2\text{O}$  5.94. Gef. 1  $\text{H}_2\text{O}$  5.64.

In Wasser ist das Nitrat mit blauroter Farbe ziemlich leicht löslich, in warmem leichter als in kaltem. Aus der in der Wärme gesättigten Lösung krystallisieren beim Erkalten blutrote Nadeln, die an der Luft oberflächlich matt werden. Es ist denselben aber meistens ein feinkrystallinisches Pulver beigemischt, von dem sie auch durch nochmaliges Umkrystallisieren nur schwierig zu trennen sind. Es hat den Anschein, als ob bei der Krystallisation aus Wasser das Hydroxonitrat teilweise verändert würde. Die wäßrige Lösung zeigt alkalische Reaktion. Der alkalische Charakter ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, daß aus Silbernitrat Silberoxyd abgeschieden wird. Aus Lösungen von Ammoniumsalzen wird sofort Ammoniak in Freiheit gesetzt, und es bilden sich Aquo-pentamminsalze:

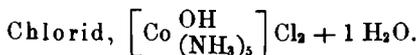


In trockenem Zustande bleibt das Salz an der Luft unverändert, denn eine Probe hatte nach 48 Stunden keine Gewichtsveränderung erfahren.

Leitet man dagegen in die konzentrierte wäßrige Lösung Kohlendioxyd ein, so scheidet sich Bicarbonato-pentammin-kobaltnitrat aus:



Mit Essigsäureanhydrid überschichtet, geht das Salz in Acetato-pentammin-kobaltnitrat über.



10g Aquo-pentammin-kobaltchlorid werden in 30ccm gewöhnlichem Ammoniak gelöst und die filtrierte, einige Zeit erwärmte Lösung mit 50 ccm Alkohol versetzt. Die Lösung erstarrt dabei zu einem aus glänzenden Schüppchen bestehenden Brei, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute 8 g.

Zur Reinigung löst man das Produkt in wenig Ammoniak, filtriert von Ungelöstem ab, versetzt mit geringen Mengen Alkohol bis zur Abscheidung eines geringen Niederschlages, filtriert diesen ebenfalls ab und versetzt dann die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Für die Analyse wurde ein zweimal in dieser Weise gereinigtes Material verwendet.

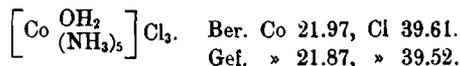
0.0998 g Sbst.: 0.0615 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1094 g Sbst.: 27.5 ccm N (21.5°, 722.5 mm). — 0.2257 g Sbst.: 0.2578 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1035 g Sbst. verloren bei 80° 0.0074 g ohne wahrnehmbare Veränderung.

$\text{CoN}_5\text{OH}_{16}\text{Cl}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ . Ber. Co 23.59, N 28.01, Cl 28.35,  $\text{H}_2\text{O}$  7.21.  
Gef. » 23.45, » 27.80, » 28.23, » 7.15.

In Wasser löst sich das Salz mit blauroter Farbe auf; die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus deutlich alkalisch. Wird die Lösung mit festem Chlorammonium versetzt, so bemerkt man sofort intensiven Ammoniakgeruch, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der, mit Alkohol und Äther gewaschen, ein ziegelrotes Krystallpulver darstellt, welches in Wasser leicht mit saurer Reaktion löslich ist.

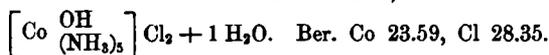
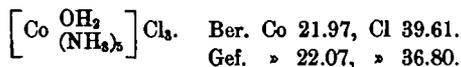
Das Salz ist Aquo-pentammin-kobaltchlorid.

0.1072 g Sbst.: 0.0616 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1035 g Sbst.: 0.1654 g  $\text{AgCl}$ .



Löst man das Hydroxochlorid in konzentriertem Ammoniak auf und setzt zu dieser Lösung Chlorammonium, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag, der aber nicht aus Aquo-pentammin-kobaltchlorid besteht, denn die wäßrige Lösung desselben reagiert alkalisch. Bei verschiedenen Darstellungen schwankte seine Zusammensetzung etwas, sie lag aber stets zwischen derjenigen des Hydroxochlorids und derjenigen des Aquochlorids, wie z. B. folgende Analysen zeigen:

0.0809 g Sbst.: 0.0469 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1007 g Sbst.: 0.1498 g AgCl.



Ob dieses Verhalten durch die Existenz eines anomalen Chlorids bedingt wird, ist nicht näher untersucht worden.



Als Ausgangsmaterial verwendet man Chloro-pentammin-kobaltchlorid. 20 g desselben werden durch Kochen in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 50 ccm konzentriertem Ammoniak aufgelöst. Die filtrierte und durch Eis und Kochsalz stark gekühlte Lösung wird langsam mit 65 ccm Bromwasserstoffsäure (1.78) versetzt und hierauf mit 100 ccm absolutem Alkohol vermischt. Das als fleischrotes Pulver abgeschiedene Aquobromid (23 g) wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

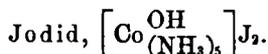
Zur Umwandlung des Aquobromids in Hydroxo-pentamminbromid verfährt man folgendermaßen: 10 g Aquobromid werden mit 70 ccm Ammoniak überschichtet, wobei sie bis auf einen geringen gelben Rückstand (Hexamminsalz?), den man abfiltriert, in Lösung gehen. Hierauf erwärmt man die Lösung und versetzt sie mit 150 ccm Alkohol und 25 ccm Äther, worauf sich das Hydroxobromid als blaßvioletter, amorpher, flockiger Niederschlag ausscheidet. Ausbeute 7.5 g.

Dieses Rohprodukt wird durch zweimaliges Umfällen aus ammoniakalischer Lösung mit einem Alkohol-Äther-Gemisch gereinigt und stellt dann ein blaß bläulichrotes Pulver dar.

0.1176 g Sbst.: 0.0553 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1763 g Sbst.: 0.1969 g AgBr. — 0.1165 g Sbst.: 21.4 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1014 g Sbst.: 18.9 ccm N (24°, 724 mm). — 0.1032 g Sbst. verloren bei 80° 0.0057 g.

CoN<sub>5</sub>OH<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> + 1H<sub>2</sub>O. Ber. Co 17.41, N 20.66, Br 47.20, H<sub>2</sub>O 5.31.  
Gef.  $\gg$  17.48,  $\gg$  20.30, 20.45,  $\gg$  47.54,  $\gg$  5.52.

Das wasserfreie Salz hat eine mehr blaurote Farbe als das wasserhaltige. Das Bromid löst sich in Wasser leicht mit blauroter Farbe auf; die Lösung reagiert alkalisch. Durch Kaliumbromid wird das Salz aus der wäßrigen Lösung nicht ausgesalzen. Beim Zusatz von Bromammonium zur wäßrigen Lösung wird Ammoniak frei, und es scheidet sich ein fleischfarbenedes Salz aus, dessen wäßrige Lösung noch schwach basisch reagiert.



Dieses Salz läßt sich am einfachsten aus reinem Hydroxo-pentammin-kobaltchlorid darstellen. Zu diesem Zweck wird das letztere in konzentriertem Ammoniak aufgenommen und die ammoniakalische Lösung mit festem Jodkalium versetzt. Das Jodid scheidet sich sofort als violettes Krystallpulver aus, welches abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird.

0.1016 g Sbst.: 0.0389 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1020 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 722 mm). — 0.1094 g Sbst.: 0.1231 g AgJ.

CoN<sub>5</sub>OH<sub>16</sub>J<sub>3</sub>. Ber. Co 14.21, N 16.88, J 61.18.  
Gef. » 14.57, » 16.02, » 60.80.



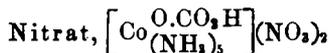
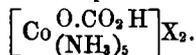
Das Dithionat wurde aus dem Chlorid in folgender Weise erhalten. 1.35 g reines Chlorid wurden in 4 ccm konzentriertem Ammoniak aufgenommen und die filtrierte Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Natriumdithionat versetzt. Das Hydroxodithionat schied sich sehr bald in kurzen Prismen und carminroten Blättern aus, die zu großen, federartigen Aggregaten vereinigt waren. Aus warmem verdünntem Ammoniak ließ es sich sehr gut umkrystallisieren und wurde dabei in größer ausgebildeten, carminroten Prismen und Blättern erhalten.

0.1086 g Sbst.: 0.0470 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1191 g Sbst.: 21.2 ccm N (22°, 723 mm). — 0.1369 g Sbst.: 0.1818 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1191 g Sbst. verloren bei 80° 0.0120 g.

CoN<sub>5</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Co 16.51, N 19.61, S 17.95, H<sub>2</sub>O 10.08.  
Gef. » 16.46, » 19.64, » 18.23, » 10.08.

Dieses Dithionat ist identisch mit dem früher von S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> als basisches Dithionat der Aquo-pentammin-kobaltreihe beschriebenen Salz.

## II. Über Bicarbonato-pentammin-kobaltisalze,



5 g Hydroxonitrat werden in 40 ccm Wasser gelöst und in die filtrierte wäßrige Lösung während 1½ Stunden ein Strom von Kohlensäure eingeleitet. Die Farbe der Lösung wird dabei heller, und am Boden und an den Wandungen scheidet sich eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellrote Krystallmasse ab, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird.

0.1113 g Sbst.: 0.0527 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2588 g Sbst.: 0.0341 g CO<sub>2</sub>. — 0.1096 g Sbst.: 29.6 ccm N (20°, 721 mm). — 0.1296 g Sbst.: 0.0600 g H<sub>2</sub>O, 0.0165 g CO<sub>2</sub>.

CoCN<sub>7</sub>O<sub>9</sub>H<sub>16</sub>. Ber. Co 17.92, N 29.79, CO<sub>2</sub> 13.36, C 3.64, H 4.9.  
Gef. » 18.02, » 29.90, » 13.20, » 3.55, » 5.2.

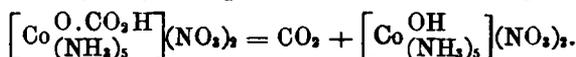
Das Bicarbonato-pentammin-kobaltnitrat wird als blaßkarminrotes, kleinkrystallinisches Salz erhalten, welches an der Luft vollkommen beständig ist. In Wasser löst es sich relativ schwer auf, und die

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 25, 418 [1882].

Lösung reagiert merkwürdigerweise ziemlich stark alkalisch. Die kalte, wäßrige Lösung ist beständig, dagegen wird beim Erwärmen Kohlendioxyd abgegeben. Dieses Verhalten des Bicarbonatnitrats, welches an die Unbeständigkeit von Erdalkalibicarbonaten, Ferrobicarbonat usw. erinnert, ist so auffallend, daß ich dasselbe etwas eingehender untersucht habe, um festzustellen, was sich bei der Zersetzung bildet.

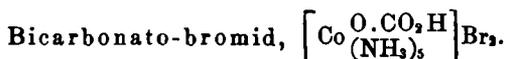
Zu diesem Zwecke wurden Portionen von 3—4 g Carbonatosalz mit 50—60 ccm Wasser während einiger Stunden auf 30—40° erwärmt. Hierbei entwickelte sich Kohlendioxyd, und das Salz löste sich vollständig mit dunkelroter Farbe auf. Die gebildete Lösung wurde nun mit einem Gemisch von 60 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm Äther vermischt, das ausgeschiedene Produkt in Wasser gelöst und der Krystallisation über Schwefelsäure überlassen. Dabei zeigte es sich, daß das Reaktionsprodukt aus verschiedenen Salzen bestand, von denen hauptsächlich Hydroxonitrat in den charakteristischen, blutroten Nadeln sicher nachgewiesen werden konnte. Daneben war wahrscheinlich auch Carbonato-pentammin-kobaltnitrat, welches violettrote Schüppchen bildete, entstanden. Als drittes Produkt wurde ein violettes Krystallpulver, welches oft auch in kleinen Krystallkörnern auftrat und kein Kohlendioxyd enthielt, beobachtet. Es war in Wasser schwerer löslich als das Hydroxo-pentammin-kobaltchlornitrat, und seine Lösung reagierte neutral.

Hieraus ergibt sich, daß das Bicarbonato-pentammin-kobaltnitrat beim Erwärmen in wäßriger Lösung in der Hauptsache unter Verlust von Kohlendioxyd Hydroxo-pentammin-kobaltnitrat regeneriert:



Diese Reaktion erklärt es auch, warum häufig bei der Darstellung von Bicarbonatnitrat Salze erhalten werden, die weniger Kohlensäure enthalten, als die Theorie verlangt.

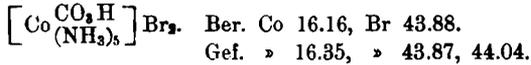
Versetzt man eine Lösung des Bicarbonatnitrats mit Jodkalium, so bildet sich ein lederbrauner Niederschlag, wahrscheinlich ein Perjodid.



Reines Bicarbonatbromid darzustellen, ist wegen der großen Löslichkeit desselben in Wasser sehr schwierig. Leitet man in verdünnte Lösungen von Hydroxo-pentamminbromid Kohlendioxyd ein, so scheidet sich kein festes Salz aus, und beim Fällen der so bereiteten Lösungen mit Alkohol oder mit Bromkalium erhält man immer Gemische verschiedener Produkte. Ein ziemlich einheitliches Produkt wird in folgender Weise gewonnen: In eine filtrierte Lösung von 4g umgefälltem Hydroxobromid in 13 ccm Wasser leitet man Kohlendioxyd ein. Nach etwa einer Stunde setzen sich lange, feine Nadelchen ab, die sich nach etwa 2 Stunden nicht mehr vermehren. Sie werden abgesaugt

und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.55 g. Das gewonnene Salz ist ein violettertes Pulver, welches aus feinen, kleinen Nadeln besteht.

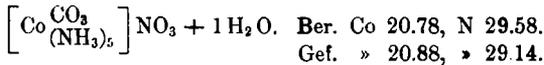
0.1043 g Sbst.: 0.0448 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1013 g Sbst.: 0.1045 g AgBr. — 0.1007 g Sbst.: 0.1042 g AgBr.



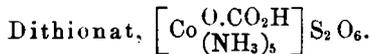
#### Umwandlung des Bicarbonato-nitrats in Carbonato-pentammin-kobaltnitrat.

2 g Bicarbonatnitrat werden mit 10 ccm (20-prozentigem) Ammoniak verrieben und das Reaktionsprodukt nach etwa 15 Minuten abfiltriert. Der Rückstand wird in 150 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst und die filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Nach und nach scheidet sich die neue Verbindung in kleinen, glänzenden Nadeln aus. Ausbeute 1.6 g.

0.1191 g Sbst.: 0.0653 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1114 g Sbst.: 30.5 ccm N (23°, 719 mm).



Das gewonnene Salz hat sich als identisch erwiesen mit dem früher von mir und N. Goslings beschriebenen Carbonato-pentammin-kobaltnitrat. In bezug auf die Eigenschaften der Salze der Carbonato-pentamminreihe ist noch nachzutragen, daß sie alle in wäßriger Lösung sehr stark alkalisch reagieren. Das Carbonatnitrat gibt in wäßriger Lösung keinen Niederschlag mit Chlorcalcium, wodurch die Abwesenheit von Kohlensäure-Ionen angezeigt wird.



1 g Hydroxodithionat wird unter schwachem Erwärmen in 35 ccm Wasser gelöst und in die abgekühlte filtrierte Lösung während 3 Stunden Kohlendioxyd eingeleitet. Es scheidet sich ein ziegelrotes Krystallpulver aus (0.7 g), welches abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird.

0.1030 g Sbst.: 0.0117 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1029 g Sbst.: 0.0431 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1006 g Sbst.: 17.3 ccm N (20°, 727.5 mm). — 0.1078 g Sbst.: 0.1404 g BaSO<sub>4</sub>.

Co CN<sub>5</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Co 16.15, C 3.28, H 4.42, N 19.18, S 17.55.  
Gef. » 15.94, » 3.10, » 5.00, » 19.23, » 17.87.

Beim Aufbewahren verändert sich das Dithionat nicht.

III. Acetato-pentammin-kobaltisalze,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{O.CO.CH}_3 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{X}_2$ .

 Nitrat,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{O.CO.CH}_3 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$ .

10 g Hydroxo-pentammin-kobaltinitrat werden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid zu einem Brei verrieben. Nach etwa 20 Minuten saugt man das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit wenig Wasser und dann mit Alkohol und Äther. Hierbei werden 9.5 g eines violettroten Salzes erhalten, welches man in 1200 ccm destilliertem Wasser von Zimmertemperatur aufnimmt. Wird diese Lösung mit etwas gesättigter Natriumnitratlösung versetzt, so scheidet sich das Acetatonitrat als leuchtend carminrotes Krystallpulver aus. Um die Verbindung rein zu erhalten, ist das Umfällen zu wiederholen. Ausbeute: 6.6 g.

0.1036 g Sbst.: 0.0495 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.112 g Sbst.: 0.0528 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1060 g Sbst.: 28.7 ccm N (16°, 717 mm). — 0.1337 g Sbst.: 0.0370 g  $\text{CO}_2$ , 0.0698 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CoN}_7\text{C}_2\text{O}_8\text{H}_{18}$ . Ber. Co 18.03, N 29.97, C 7.33, H 5.54.  
Gef. > 18.19, 18.07, > 30.85, > 7.55, > 5.84.

In Wasser ist das Acetatonitrat ziemlich leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung schon durch kleine Mengen eines Nitrats (z. B. Natriumnitrat) vollständig ausgesalzen. Chlor- und Bromkalium erzeugen keine Fällungen; durch Jodkalium wird das Jodid ausgeschieden.

 Jodid,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{O.CO.CH}_3 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{J}_2$ .

Versetzt man eine Lösung des Nitrats mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium, so scheidet sich das Jodid als gelbstichig carmoisinrotes Krystallpulver aus, welches aus feinen Nadelchen besteht. Aus einer Lösung von 1.5 g Nitrat in 175 ccm Wasser wurden auf Zusatz von Jodkaliumlösung 1.55 g des Jodids erhalten.

0.1093 g Sbst.: 0.0374 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1076 g Sbst.: 0.110 g  $\text{AgJ}$ . — 0.0972 g Sbst.: 13.6 ccm N (23°, 726 mm).

$\text{CoN}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_{18}\text{J}_2$ . Ber. Co 12.91, N 15.32, J 55.56.  
Gef. > 13.02, • 15.40, • 55.22.

 Chloroplatoat,  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{O.CO.CH}_3 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{PtCl}_4$ .

Eine filtrierte Lösung von 1 g Nitrat in 175 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von Kaliumchloroplatoat versetzt, wobei sich glänzende Krystallnadeln abschieden. Die Fällung war nach kurzer Zeit vollständig. Sie wurde abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.45 g.

0.1023 g Sbst.: 0.0293 g  $\text{CoSO}_4$ , 0.0370 g Pt. — 0.1027 g Sbst.: 12.0 ccm N (21°, 726 mm).

$\text{Co C}_2\text{N}_5\text{O}_2\text{H}_{18}\text{PtCl}_4$ . Ber. Co 10.93, Pt 36.09, N 13.98.  
Gef. » 10.90, » 36.15, » 13.00.

Das Chloroplatooat hat eine blaß bräunlichrote Farbe; die einzelnen Kristalle zeigen starken Glanz. In Wasser ist es unlöslich.

IV. Propionato-pentammin-kobaltisalze,  $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{X}_2$ .

Verreibt man Hydroxo-pentammin-kobaltnitrat mit Propionsäureanhydrid, so verwandelt es sich in ein blaßviolettes Pulver, welches aber im Gegensatz zum Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid in Wasser sehr leicht löslich ist, so daß durch Natriumnitrat aus der wäßrigen Lösung nur geringe Salzmengen ausgefällt werden. So wurden z. B. aus 1.1 g Rohprodukt nur 0.1075 g umgefälltes Produkt erhalten. Die schlechten Ausbeuten sind jedenfalls auch darauf zurückzuführen, daß das Propionatosalz in wäßriger Lösung rasch unter Aufnahme von Wasser in Aquosalz übergeht.†

0.1075 g Sbst.: 0.0494 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1039 g Sbst.: 23.1 ccm N (22°, 727 mm).

$\text{Co C}_3\text{N}_7\text{O}_8\text{H}_{20}$ . Ber. Co 17.29, N 28.74.  
Gef. » 17.48, » 28.95.

Trotz dieser guten Übereinstimmung der Analysenresultate enthält das Propionatosalz jedenfalls stets geringe Spuren von Aquo-pentammin-kobaltnitrat beigemischt. Dies ergab sich bei den Bestimmungen von Kohlenstoff, die regelmäßig zu tiefe Resultate ergaben.

0.1052 g Sbst.: 0.0345 g  $\text{CO}_2$ , 0.0560 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1015 g Sbst.: 0.0337 g  $\text{CO}_2$ , 0.0542 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1231 g Sbst.: 0.0562 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1276 g Sbst.: 0.0461 g  $\text{CO}_2$ , 0.0671 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CoN}_7\text{C}_3\text{O}_8\text{H}_{20}$ . Ber. Co 17.29, C 10.55, H 5.91.  
Gef. » 17.38, » 8.94, 9.06, 9.64, » 5.96, 5.97, 5.88.

Meinen Assistenten, den HHrn. Dr. J. Mansfeld und O. de Vries, spreche ich für ihre eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.