

Folgende sehr einfache Darstellungsmethode desselben ist schon vor längerer Zeit von E. Zinggeler¹⁾ ausgearbeitet worden.

20 g Diaquo-tetrammin-kobaltisulfat werden unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in 225 ccm warmem Wasser aufgelöst und nach Abkühlen der Lösung unter stetigem Umrühren tropfenweise mit Pyridin versetzt. Jeder Tropfen Pyridin erzeugt einen silberglänzenden Niederschlag, der sich aber so lange wieder auflöst, bis genügend Pyridin zugegeben ist. Bleibt der Niederschlag bestehen, so setzt man noch einen kleinen Überschuß von Pyridin zu. Nach 5—10 Minuten ist die Fällung vollständig. Sie besteht aus prachtvoll glänzenden, hellvioletten, kleinen Blättchen. Das Filtrat ist fast farblos. Ausbeute aus 20 g etwa 15 g.

In Wasser ist das Salz nur sehr wenig mit roter Farbe und schwach alkalischer Reaktion löslich; es stimmt in allen Eigenschaften mit dem von S. M. Jörgensen beschriebenen Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisulfat überein.

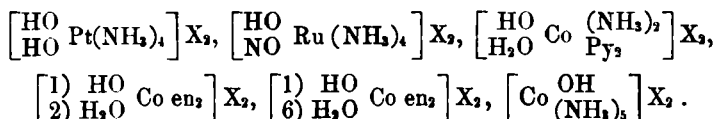
Hrn. Dr. A. Schaarschmidt spreche ich für seine Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.

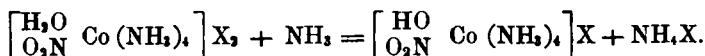
587. A. Werner: Über Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalze.

(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

In früheren Mitteilungen sind folgende Reihen von Hydroxo-metall-ammoniaksalzen beschrieben worden:



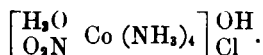
Von diesen sind die zuletzt angeführten zwar schon stark basisch, immerhin aber doch noch zu schwach, um aus Silbernitratlösung Silberoxyd auszuschcheiden. Im folgenden soll nun eine Hydroxo-kobaltiakreihe beschrieben werden, der auch diese Eigenschaft zukommt. Die zu besprechenden Verbindungen sind die Nitro-hydroxo-tetrammin-kobaltisalze: $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf wäßrige Lösungen von Aquo-nitro-tetrammin-kobaltisalzen erhalten werden:



Schon Jörgensen hat die Bildung des Chlorids dieser Reihe bei der Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf Lösungen von Chloro-

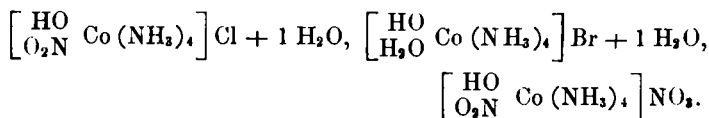
¹⁾ E. Zinggeler, Inauguraldissert., Zürich 1902.

nitro-tetrammin-kobaltchlorid beobachtet, dasselbe jedoch als basisches Chlorid der Aquareihe aufgefaßt:

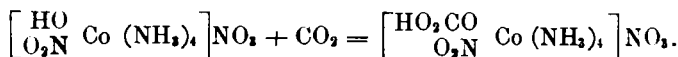


Diese Auffassung ist nicht richtig, wie sich schon aus der Farbe der Verbindungen erkennen läßt. Alle zur Aquareihe gehörigen Verbindungen haben nämlich gelbe Farbe, während das betreffende Chlorid rot ist. Ferner geht das Chlorid in die wasserfreie Verbindung über, ohne daß sich seine Farbe ändert und ohne daß sich seine chemischen Eigenschaften ändern, was unbedingt der Fall sein müßte, wenn der Verlust des Wassers eine Bindungsänderung der Hydroxylgruppe bewirken würde.

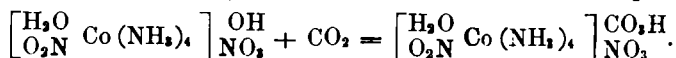
Ferner stimmt das wasserhaltige Chlorid sowohl in der Farbe als auch in seinem Verhalten vollkommen mit dem Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltnitrat überein, welches wasserfrei ist. Außer dem Chlorid und dem prachtvoll krystallisierten Nitrat konnte noch das Bromid dieser Hydroxoreihe erhalten werden; es krystallisiert ebenfalls mit einem Molekül Wasser. Die dargestellten Salze der Reihe entsprechen somit folgenden Formeln:



Die Salze reagieren in wäßriger Lösung sehr stark alkalisch, viel stärker als irgend eine der bis jetzt dargestellten Hydroxoverbindungen. Aus Silbernitrat scheiden sie sofort Silberoxyd aus, welche Eigenschaft keinem der bis jetzt untersuchten Hydroxosalze zukommt. Ferner absorbieren sie in feuchtem Zustande begierig Kohlendioxyd aus der Luft. Man beobachtet infolgedessen, daß sie beim Stehen an der Luft in neue Verbindungen übergehen, und die Untersuchung des Nitrats hat gelehrt, daß dabei ein Bicarbonato-nitro-tetrammin-kobaltsalz entsteht. Die an Kobalt gebundene Hydroxylgruppe hat somit die Eigenschaft, direkt Kohlendioxyd anzulagern:



Dieses Verhalten der Hydroxo-nitrosalze gegen Kohlendioxyd zeigt deutlich, daß unsere Auffassung von ihrer Konstitution richtig ist. Hätten wir es nämlich mit Aquohydroxyden zu tun, so müßten dieselben durch Kohlendioxyd in dissoziierende Carbonate übergehen:



Dies ist jedoch nicht der Fall, denn die Kohlensäure ist in den entstehenden Verbindungen durch ihre Ionenreaktion nicht nachweisbar.

Von allen Eigenschaften der Hydroxo-nitro-tetramminsalze muß der starke Basencharakter ihrer wäßrigen Lösungen als die auffälligste bezeichnet werden. Dies ergibt sich sofort, wenn wir damit die basischen Eigenschaften der Hydroxo-pentammin- und der Hydroxo-aquo-tetramminsalze :



vergleichen. Diese Hydroxosalze reagieren zwar in wäßriger Lösung ebenfalls alkalisch, jedoch viel schwächer als die Hydroxo-nitro-tetramminsalze. Nun hätte man im Gegenteil erwarten sollen, daß die Substitution des Ammoniakmoleküls in den Pentammin-, oder des Wassermoleküls in den Tetramminsalzen durch die Nitrogruppe eine Schwächung des basischen Charakters der Hydroxoverbindungen zur Folge haben würde; denn die Nitrogruppe als stark negative Gruppe sollte durch ihre direkte Bindung an Kobalt den positiven Charakter des letzteren herabsetzen. Wenn wir also feststellen, daß im Gegensatz zu dieser Erwartung der basische Charakter der Hydroxoverbindung gestärkt wird, so müssen wir daraus schließen, daß die Stärke der Base nicht nur vom elektrochemischen Charakter des Metallatoms, sondern auch noch von anderen Faktoren abhängig ist. Welcher Art diese Faktoren sind, wird in einer zusammenfassenden Arbeit über den Basenbegriff, wie er sich aus dem Studium der Hydroxometallverbindungen ergibt, dargelegt werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

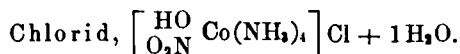
Bei der Darstellung der Chloro-nitro-tetrammin-kobaltsalze nach der Vorschrift von S. M. Jörgensen¹⁾ war demselben öfters unverändertes Croceosalz beigemischt, welches bei der weiteren Verarbeitung sehr störend wirkte. Wir haben deshalb nach folgender Vorschrift gearbeitet.

20 g Croceochlorid wurden mit einer Mischung von 400 ccm Wasser, 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 g Chlorammonium übergossen und auf freier Flamme in einem Becherglase solange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung vollständig aufgehört hatte. Hierbei entstand eine dunkelrote Lösung, welche beim Abkühlen einen krystallinischen, roten Niederschlag ausschied.

Aus diesem Chlorid wurde das Aquonitrat in folgender Weise dargestellt.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem 7, 290 [1894].

Man löste es in der 65-fachen Menge Wasser auf und versetzte diese Lösung unter guter Kühlung mit etwa dem gleichen Volumen einer Mischung von 3 Teilen Salpetersäure und 2 Teilen Wasser. Nach mehrstündigem Stehen schied sich das Nitrat als braungelbes Krystallpulver aus.



Zur Darstellung dieses Salzes geht man vom Chloro-nitro-tetrammin-kobaltichlorid¹⁾ aus. 1 g des Chlorosalzes wird in der gerade ausreichenden Menge 5-prozentigem Ammoniak aufgelöst und die filtrierte Lösung mit Alkohol und Äther bis zur Fällung eines roten Niederschlages versetzt.

0.1642 g Sbst.: 0.1038 g CoSO₄. — 0.1200 g Sbst.: 31.2 ccm N (16°, 780 mm). — 0.1654 g Sbst.: 0.0971 g AgCl.

CoN₅H₁₃O₃Cl + 1H₂O. Ber. Co 24.28, N 28.90, Cl 14.59.

Gef. > 24.05, > 29.00, > 14.51.

Noch viel besser ist folgende Darstellungsmethode:

25 g Chloronitrochlorid werden im Becherglas mit der 15-fachen Menge 7—8-prozentigem Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Salzes erwärmt. Die entstandene dunkelweinrote Lösung scheidet beim Abkühlen das Hydroxochlorid in Form glänzender, körniger, bräunlich-roter Kryställchen ab. Zur Reinigung kann das Salz aus 5-prozentigem Ammoniak bei 35° umkrystallisiert werden.

0.1248 g Sbst.: 0.0801 g CoSO₄. — 0.1903 g Sbst.: 0.1107 g AgCl.

CoN₅H₁₃O₃Cl + 1H₂O. Ber. Co 24.28, Cl 14.59.

Gef. > 24.41, > 14.38.

Beim Trocknen bei 80—85° verliert das Chlorid das Wasser.

0.5886 g Sbst. verloren 0.042 %.

Ber. 1H₂O 7.41. Gef. 1H₂O 7.12.

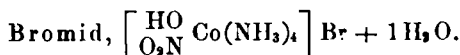
Auch aus dem zugehörigen Hydroxonitrat, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{NO}_3$, kann das Chlorid erhalten werden. Zu diesem Zweck löst man 2 g Nitrat in 40 ccm Wasser auf und versetzt die rote Lösung mit Chlorkalium bis zur Sättigung. Dabei scheidet sich das Chlorid als ziegelrotes Krystallpulver aus. Ausbeute 1 g.

0.1149 g Sbst.: 0.0737 g CoSO₄. — 0.1461 g Sbst.: 0.0862 g AgCl.

CoN₅H₁₃O₃Cl + 1H₂O. Ber. Co 24.24, Cl 14.58.

Gef. > 24.40, > 14.58.

In Wasser löst sich das Chlorid ziemlich leicht auf. Die wäßrige Lösung zeigt gegen Lackmus stark alkalische Reaktion; aus Silbernitrat wird ein Gemisch von Chlorsilber und Silberoxyd abgeschieden.



2 $\frac{1}{2}$ g Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltinitrat werden in 40 ccm Wasser aufgelöst und die erhaltene, vom Rückstand abfiltrierte, rote Lösung bis zur

¹⁾ Darstellung desselben: Ztschr. für anorgan. Chem. 7, 292 [1894].

Sättigung mit festem Bromkalium versetzt. Es scheidet sich ein dunkelziegelrotes Krystallpulver aus, welches abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute $1\frac{1}{2}$ g.

0.1478 g Sbst.: 0.0805 g CoSO_4 . — 0.1738 g Sbst.: 39 ccm N (19° , 720 mm).

$\text{CoN}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 20.50, N 24.37.

Gef. » 20.71, » 24.37.

In Wasser ist das Bromid leicht mit stark alkalischer Reaktion löslich.



Wird Aquonitrat mit der fünffachen Gewichtsmenge 5-prozentigem Ammoniak übergossen, so löst es sich manchmal sofort auf, und die dunkelrote Lösung scheidet dann innerhalb weniger Minuten lange, granatrote Nadeln aus.

In den meisten Fällen tritt jedoch keine Auflösung ein, sondern das braungelbe Aquosalz verwandelt sich sofort in ein rotes Krystallpulver. In diesem Falle setzt man genügende Mengen 50-prozentiges Ammoniak zu, um sämtliches Salz bei etwa 50° aufzulösen. Die filtrierte Lösung scheidet dann beim Abkühlen schöne rubinrote Krystallnadeln aus. Die Krystalle werden an der Luft trübe und sind deshalb im Exsiccator über Kalilauge aufzubewahren.

0.1700 g Sbst.: 0.1057 g CoSO_4 . — 0.1101 g Sbst.: 33.3 ccm N (20° 734 mm).

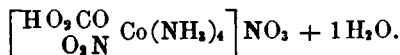
$\text{CoN}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. Co 23.42, N 33.43.

Gef. » 23.65, » 33.32.

In Wasser löst sich das Nitrat langsam, aber ziemlich reichlich mit gelbbrauner Farbe auf. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und fällt aus Silbernitratlösung Silberoxyd aus. Auf Zusatz von Chlorammonium entwickelt sich sofort Ammoniak, und nach kurzem Stehen scheiden sich aus dieser Lösung perlmutterglänzende, hellgelbe Blättchen ab.

NaJ , Na_2SO_4 , K_2PtCl_4 , KSCN erzeugen keine Fällungen.

Bicarbonato-nitro-tetrammin-kobaltinitrat,



Wird in eine wäßrige Lösung von Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltinitrat Kohlendioxyd eingeleitet, so verblaßt die rote Farbe sehr bald und geht in eine gelbrote über. Gleichzeitig scheidet sich ein braungelber, schwer löslicher, kleinkrystallinischer Niederschlag aus. Nach vollständiger Sättigung mit Kohlensäure (1 Stunde) wurde derselbe abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.1151 g Sbst.: 0.0581 g CoSO_4 . — 0.1058 g Sbst.: 26.2 ccm N (20° , 724 mm). — 0.1032 g Sbst.: 0.0514 g CoSO_4 . — 0.1147 g Sbst.: 0.0164 g CO_2 , 0.05409 g H_2O .

Co C N₆ H₁₃ O₈ + 1 H₂O. Ber. Co 18.80, N 26.83, CO₂ 14.01, H 4.83.
Gef. » 19.18, » 26.90, » 14.29, » 5.25.

In Wasser ist das Salz, wie schon erwähnt, fast unlöslich.

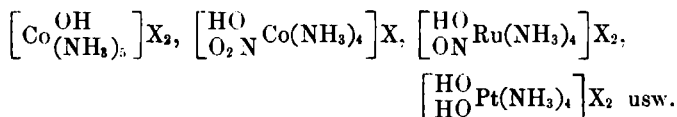
Hrn. Dr. A. Schaarschmidt spreche ich für seine Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.

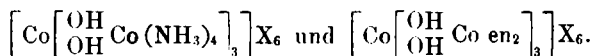
588. A. Werner: Über anomale anorganische Oxoniumsalze, eine neue Klasse basischer Salze.

(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

Durch frühere Untersuchungen sind zwei Klassen basischer Salze konstitutionell erkannt und in bezug auf ihr chemisches Verhalten klargelegt worden. Die erste Klasse bilden die Hydroxosalze, die konstitutionell durch nichtionogen mit den Metallatomen verbundene Hydroxylgruppen charakterisiert sind. Hierzu gehören z. B.



Die zweite Klasse basischer Salze habe ich Ol-Salze genannt. Sie sind konstitutionell dadurch charakterisiert, daß die Hydroxylgruppen in der Weise komplex gebunden sind, daß sie als Bindeglied zwischen zwei Metallatomen wirken. Hierher gehören z. B.



Gelegentlich der Untersuchung der Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalze habe ich nun eine dritte Klasse basischer Salze aufgefunden, die ich als anomale Oxoniumsalze bezeichnen möchte, und über die im folgenden Näheres mitgeteilt werden soll.

Die Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalze reagieren, wie früher eingehend dargelegt wurde, in wäßriger Lösung stark alkalisch, und infolgedessen wird, wenn man diesen Lösungen Ammoniumsalze zusetzt, sofort Ammoniak in Freiheit gesetzt

Untersucht wurde die Einwirkung von Ammoniumnitrat, -sulfat, -chlorid, -bromid und -jodid. Die beiden ersten verhalten sich normal,