

Co C N<sub>6</sub> H<sub>13</sub> O<sub>8</sub> + 1 H<sub>2</sub>O. Ber. Co 18.80, N 26.83, CO<sub>2</sub> 14.01, H 4.83.  
Gef. » 19.18, » 26.90, » 14.29, » 5.25.

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

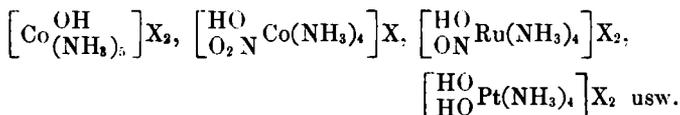
Hrn. Dr. A. Schaarschmidt spreche ich für seine Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.

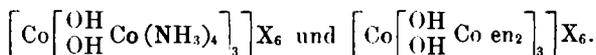
### 588. A. Werner: Über anomale anorganische Oxoniumsalze, eine neue Klasse basischer Salze.

(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.

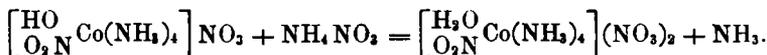


Gelegentlich der Untersuchung der Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalze habe ich nun eine dritte Klasse basischer Salze aufgefunden, die ich als anomale Oxoniumsalze bezeichnen möchte, und über die im folgenden Näheres mitgeteilt werden soll.

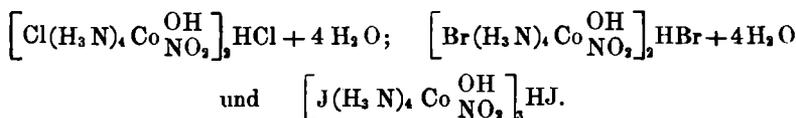
Die Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalze reagieren, wie früher eingehend dargelegt wurde, in wäßriger Lösung stark alkalisch, und infolgedessen wird, wenn man diesen Lösungen Ammoniumsalze zusetzt, sofort Ammoniak in Freiheit gesetzt

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

d. h. sie setzen Ammoniak in Freiheit und bilden normale Aquosalze, z. B.



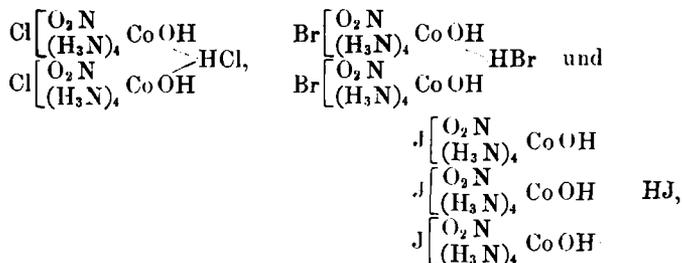
Wesentlich verschieden von Ammoniumsulfat und -nitrat verhalten sich Ammoniumchlorid, -bromid und -jodid. Nach Zusatz dieser Salze zu den Lösungen der Hydroxosalze scheiden sich prachtvoll krystallisierte, in der hellgelben Farbe von den Aquosalzen nicht zu unterscheidende Salze aus, die jedoch nicht sauer, sondern noch schwach alkalisch reagieren. Durch Aufnehmen in Wasser und Versetzen der Lösungen mit Chlor-, Brom- oder Jodkalium können dieselben unverändert umgefällt werden. Die Untersuchung hat ergeben, daß die so gewonnenen Salze folgendermaßen zusammengesetzt sind:



Die Einheitlichkeit dieser Salze steht über allem Zweifel und läßt sich darum leicht beweisen, weil die Salze zu den am schönsten krystallisierten der ganzen Nitro-tetrammin-kobaltreihe gehören. Die Existenz dieser »anormalen« Salze ist eine neuartige Bestätigung der von mir schon oft betonten Auffassung, daß die hydratisierten Metallsalze nichts anderes als Oxoniumsalze sind. Die neuaufgefundenen Salztypen stellen sich den anomalen Ammoniumsalzen, deren Bedeutung ich in einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> beleuchtet habe, und den anomalen organischen Oxoniumsalzen, deren ersten Repräsentanten ich im Pyronchloroplateat<sup>2)</sup> erkannt habe, an die Seite. Die neuen Verbindungstypen verdienen auch darum ein besonderes Interesse, weil sie ein wichtiges Argument gegen die Annahme vierwertigen Sauerstoffs in den Oxoniumsalzen ergeben. Wenn nämlich die Additionsverbindungen von Säuren an Oxyde mit Hilfe von vierwertigem Sauerstoff zu erklären wären, so müßte mit der Anlagerung von 1 Mol. Oxyd an HX die Sättigung erreicht sein, und es könnte dann eine weitere Anlagerung von  $\text{O} : \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array}$  nicht mehr erfolgen. Ich habe früher am Beispiel des Pyrons nachgewiesen, daß diese Folgerung aus der Oxoniumtheorie mit vierwertigem Sauerstoff auf organischem Gebiete

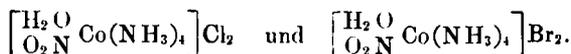
<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 718 [1902].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **322**, 300 [1902].

durch die Tatsachen widerlegt wird, und die jetzt aufgefundenen anomalen anorganischen Oxoniumsalze:



zeigen in überzeugender Weise, daß auf anorganischem Gebiete die Erscheinungen bei der Bildung von oxoniumsalzartigen Verbindungen ganz analog den auf organischem Gebiete beobachteten sind.

Durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das anomale Chlorid und von Bromwasserstoffsäure auf das anomale Bromid erhält man normales Aquo-nitro-tetrammin-kobaltichlorid und -bromid:



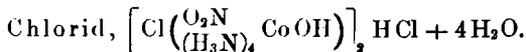
Diese Salze haben hellgelbe Farbe und sind vollständig verschieden von den gleich zusammengesetzten Verbindungen, denen S. M. Jørgensen<sup>1)</sup> diese Konstitution zugeschrieben hatte, die aber in Wirklichkeit Esohydrate<sup>2)</sup> des Chloro-nitro-tetrammin-kobaltichlorids und des Bromo-nitro-tetrammin-kobaltibromids sind:



Die isomeren Chloride und Bromide stehen im Verhältnis der Hydratisomerie zu einander; die Aquosalze sind die unbeständigen Formen und gehen beim Aufbewahren sehr rasch in die Esohydrate über.

## Experimenteller Teil.

### I. Anomale Oxoniumsalze.



6 g Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltinitrat,  $\left[ \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{NO}_3$ , werden mit 100 ccm Wasser übergossen und damit einige Zeit kräftig durch-

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. 7, 292, 296 [1894].

<sup>2)</sup> Als Esohydrate möchte ich Hydrate bezeichnen, deren Wassermoleküle nicht am Aufbau des inneren Kernes der komplexen Radikale beteiligt, sondern außerhalb dieses Kernes gebunden sind.

geschüttelt, bis eine gesättigte Lösung entstanden ist. Hierauf wird vom ungelösten Rückstand (etwa 1 g) abgegossen. Die gesättigte rote Lösung wird so lange mit kleinen Portionen reinem Chlorammonium versetzt, bis sich ein blättrig goldgelber Niederschlag abzuscheiden beginnt. Durch einen weiteren Zusatz von etwas Chlorammonium kann man die Menge desselben wesentlich vermehren. Der gebildete Krystallbrei wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und hierauf in der gerade ausreichenden Menge Wasser aufgenommen. Die entstandene, hellrot gefärbte Lösung wird mit festem Chlorkalium so lange versetzt, bis sich gelbe Krystalle abzuscheiden beginnen. Diese filtriert man nach einigen Minuten von der roten Mutterlauge ab und wäscht sie mit Alkohol und Äther. (Ausbeute  $3\frac{1}{2}$  g.)

0.1174 g Sbst.: 0.0671 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1282 g Sbst.: 29.6 ccm N ( $21^\circ$ , 724 mm). — 0.1383 g Sbst.: 0.1094 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1158 g Sbst.: 26.6 ccm N ( $21^\circ$ , 723 mm). — 0.1095 g Sbst.: 26.6 ccm N ( $23^\circ$ , 723 mm). — 0.1015 g Sbst.: 0.0575 g  $\text{CoSO}_4$ . (24 Stunden an der Luft.)



Ber. Co 21.15, N 25.08, Cl 19.06.

Gef. > 21.25, > 25.88, 24.90, > 19.55.

> 21.55, > 26.00 (an der Luft gelegen 24 Stunden).

Das Salz kann unter Umständen auch mit einem geringeren Wassergehalt auftreten, wie die Analyse folgenden Präparats zeigt.

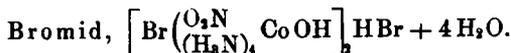
0.1048 g Sbst.: 0.0618 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1581 g Sbst.: 0.1367 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1349 g Sbst.: 32.7 ccm N ( $21^\circ$ , 723 mm).

Gef. Co 22.43, N 26.15, Cl 21.38.

Beim Stehen der Mutterlauge, aus der sich das anomale Chlorid ausgeschieden hat, fällt sehr bald ein blutrotes Salz aus. Dasselbe ist wasserhaltiges Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorid,  $\left[ \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{matrix} \right] \text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$ , dem unter Umständen noch etwas anomales Chlorid beigemischt ist.

In Wasser löst sich das anomale Chlorid mit hellroter Farbe auf; die Lösung reagiert schwach basisch.

Im Exsiccator verliert das Salz seinen Glanz und wird rötlich.



1 g Hydroxonitrat wird in 20 g Wasser gelöst und die rote Lösung portionenweise mit festem Bromammonium versetzt. Nach Zusatz von etwa  $2\frac{1}{2}$  g scheiden sich schöne, bronzegelbe Blättchen aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Aus 1 g Nitrat erhält man etwa 0.75 g des Salzes.

0.1148 g Sbst.: 0.0522 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1287 g Sbst.: 0.1053 g  $\text{AgBr}$ . — 0.1032 g Sbst.: 19.2 ccm N ( $18^\circ$ , 719 mm).

$\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_6\text{H}_{27}\text{Br}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 17.04, N 20.25, Br 34.60.

Gef. > 17.30, > 20.28, > 34.80.

In Wasser ist das Salz leicht löslich; die Lösung reagiert schwach basisch.

Jodid,  $\left[ \text{J} \left( \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ (\text{H}_3\text{N})_4 \end{array} \text{CoOH} \right)_2 \right] \text{H.J.}$

2 g Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltinitrat wurden in 40 g Wasser gelöst und die entstandene Lösung in einer Kältemischung auf etwa  $-5^\circ$  abgekühlt. Nunmehr wurde festes Ammoniumjodid in kleinen Portionen zugesetzt. Nach Zusatz von etwa  $2\frac{1}{2}$  g begann sich ein feinkristallinischer, bronzegelber Niederschlag auszuscheiden, dessen Menge sich nach weiterer Zugabe von 2 g Ammoniumjodid nicht mehr vermehrte. Die kräftig durchgeschüttelte Lösung wurde nun im Kältegemisch gehalten, in dem sie nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte, der abgezogen und durch Waschen mit Alkohol und Äther von der Mutterlauge befreit wurde. Das Salz bestand aus stark glänzenden, bronzegelben Krystallblättchen, die in Wasser mit basischer Reaktion leicht löslich waren. Ausbeute etwa 1 g.

Probe I. 0.1381 g Stbst.: 0.0606 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1180 g Stbst.: 0.0526 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1611 g Stbst.: 0.1344 g  $\text{AgJ}$ . — 0.1142 g Stbst.: 21 cem N ( $19^\circ$ , 724 mm).

Probe II. 0.1100 g Stbst.: 0.0478 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1177 g Stbst.: 19.41 cem N ( $19^\circ$ , 718 mm). — 0.1812 g Stbst.: 0.1585 g  $\text{AgJ}$ .

$\text{Co}_3\text{N}_{15}\text{O}_9\text{H}_{10}\text{J}_4$ .	Ber.	Co 16.41,	N 19.52, J 47.02.
	Gef. I. »	16.70, 16.95, »	20.06, » 45.10.
	» II. »	16.50,	» 19.41, » 47.25.

Durch vorsichtiges Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit, in der sich das anomale Jodid ausgeschieden hat, kann man das Salz wieder in Lösung bringen, und beim nachherigen Abkühlen scheidet es sich in glänzenden, größeren Blättchen ab. Ferner kann man es aus seiner wäßrigen Lösung durch Ammoniumjodid umfällen.

Wird jedoch bei der Darstellung nicht genügend gekühlt, so entsteht häufig ein schwärzlichbrauner, dichter Niederschlag, der aus Perjodid besteht. Die Bildung dieses Perjodids hat nichts Auffallendes, da zahlreiche andere Kobaltammoniate sich ähnlich verhalten.

Beim Liegen am Licht verändert sich das anomale Jodid langsam unter Bräunung.

II. A quo-nitro-tetrammin-kobaltisalze,  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$ .

Chlorid,  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$ .

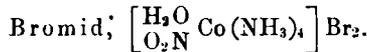
Wird das anomale Chlorid kurze Zeit mit konzentrierter Salzsäure verrieben, so entsteht ein feinkristallinisches, gelbes Produkt, welches sofort abfiltriert werden muß, weil sich ihm sehr bald Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorid beimischt. Um analysenreines Material zu erhalten, wurde in folgender Weise vorgegangen. Je  $\frac{1}{4}$  g des anomalen Chlorids wurden in einer kleinen Schale unter Eiskühlung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Masse von Salzsäure ganz durchtränkt war. Nach kurzem Verreiben wurde das Produkt auf eine Tonplatte gebracht und, nachdem die

größte Menge der Salzsäure aufgesaugt war, mit absolutem Alkohol mehrere Male befeuchtet und dann tüchtig mit Alkohol und Äther gewaschen. In dieser Weise wurde ein gelbes Krystallpulver erhalten, welches in wäßriger Lösung stark saure Reaktion zeigte und bei der Analyse folgende Resultate ergab:

0.1010 g Sbst.: 0.0602 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1039 g Sbst.: 25.6 ccm N (23°, 723 mm). — 0.1221 g Sbst.: 0.1328 g Ag Cl.

CoN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Co 22.52, N 26.80, Cl 27.07.

Gef. » 22.66, » 26.40, » 26.90.



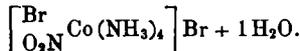
Je  $\frac{1}{4}$  g anomalen Bromids wurde in einer kleinen Krystallisierschale unter guter Eiskühlung tropfenweise mit stark abgekühlter konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, bis sich beim Verreiben mit einem Glasstab ein dicker Brei gebildet hatte. Dann wurde das Gemisch rasch auf eine Tonplatte aufgetragen und, nachdem die Bromwasserstoffsäure zum größten Teil entfernt war, mit absolutem Alkohol befeuchtet. Die feste Masse wurde hierauf mit Alkohol auf ein Filter gespült und mit Alkohol und Äther trocken gewaschen. Es wurde ein gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches sich nach kurzer Zeit rötlich färbte und deshalb sofort analysiert wurde.

0.1061 g Sbst.: 0.0473 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2033 g Sbst.: 0.2158 g AgBr. — 0.1322 g Sbst.: 25.3 ccm N (25°, 717 mm).

CoN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Co 16.81, N 20.00, Br 45.56.

Gef. » 16.96, » 20.17, » 45.20.

Das Nitro-aquo-tetrammin-kobaltibromid ist sehr unbeständig, denn auch beim Aufbewahren im trocknen Zustande geht es in ein neues, zinnobrotes Salz über. Fast momentan erfolgt diese Umwandlung, wenn man dasselbe mit wenig Wasser verreibt. Das neue Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das ursprüngliche. Die beiden Salze sind hydratisomer; das neue Salz ist das Esohydrat des Bromo-nitro-tetrammin-kobaltibromids,



Dieses Salz ist schon von S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> dargestellt worden, der es unrichtigerweise als Aquo-nitro-tetrammin-kobaltibromid bezeichnete, trotzdem er festgestellt hatte, daß das Wassermolekül ohne Änderung der Eigenschaften des Salzes beim Erwärmen auf 90° entfernt werden kann. Wir haben es nach der Vorschrift von Jörgensen dargestellt und beim Vergleich die Identität desselben mit dem aus Aquobromid gewonnenen erkannt.



(aus Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltinitrat und schwefelsaurem Ammonium).

1 g Hydroxo-nitro-nitrat wurde in 20 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung mit festem Ammoniumsulfat versetzt. Dabei schied sich sofort ein

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. 7, 296 [1894].

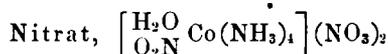
schwer löslicher, gelber Niederschlag aus, während sich gleichzeitig starker Ammoniakgeruch bemerkbar machte. Ausbeute 1 g.

0.1358 g Sbst.: 0.0742 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1120 g Sbst.: 25.3 ccm N (21°, 724 mm). — 0.1563 g Sbst.: 0.1267 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{CoN}_5\text{O}_7\text{H}_{11}\text{S}$ . Ber. Co 20.63, N 24.54,  $\text{SO}_4$  33.58.

Gef. » 20.77, » 24.43, » 33.38.

Das Salz ist identisch mit dem von S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> dargestellten; in wäßriger Lösung reagiert es deutlich sauer.



(aus Hydroxy-nitro-nitrat und Ammoniumnitrat).

Eine gesättigte wäßrige Lösung von Hydroxy-nitro-tetrammin-kobaltnitrat wird mit festem Ammoniumnitrat versetzt. Es scheidet sich dabei ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag aus, dessen wäßrige Lösung sauer reagiert, und der, wie die Analyse ergeben hat, aus Aquonitrat besteht. Da sich dem Niederschlage manchmal, infolge der Schwerlöslichkeit des Hydroxonitrats, geringe Mengen des letzteren beimischen, so wurde zur Analyse zweimal mit Ammoniumnitrat umgefälltes Material verwendet.

0.1432 g Sbst.: 0.0710 g  $\text{CoSO}_4$ .

$\text{CoN}_7\text{O}_9\text{H}_{14}$ . Ber. Co 18.8. Gef. Co 18.74.

Das Salz ist identisch mit dem von S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> dargestellten.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. A. Schaarschmidt, sei auch an dieser Stelle der Dank für seine eifrige Unterstützung ausgesprochen.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.

### 589. A. Werner: Über Chloro-nitro-tetrammin-kobaltisalze.

(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorid,  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}$ , ist zuerst von S. M. Jörgensen durch Einwirkung von Salzsäure auf die komplexe Verbindung  $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4][(\text{O}_2\text{N})_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$  dargestellt worden<sup>2)</sup>. Bald darauf hat er gezeigt, daß man es leicht aus den verschiedensten 1.6-Dinitro-tetramminsalzen (Croceo) $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$  erhalten kann<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **7**, 296 [1894].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **5**, 194 [1893].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **7**, 290 [1894].