

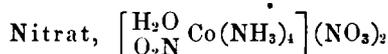
schwer löslicher, gelber Niederschlag aus, während sich gleichzeitig starker Ammoniakgeruch bemerkbar machte. Ausbeute 1 g.

0.1358 g Sbst.: 0.0742 g CoSO_4 . — 0.1120 g Sbst.: 25.3 ccm N (21°, 724 mm). — 0.1563 g Sbst.: 0.1267 g BaSO_4 .

$\text{CoN}_5\text{O}_7\text{H}_{11}\text{S}$. Ber. Co 20.63, N 24.54, SO_4 33.58.

Gef. » 20.77, » 24.43, » 33.38.

Das Salz ist identisch mit dem von S. M. Jörgensen¹⁾ 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 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. Jörgensen¹⁾ 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 worden²⁾. 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 kann³⁾:

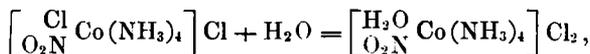


¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **7**, 296 [1894].

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **5**, 194 [1893].

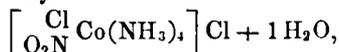
³⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **7**, 290 [1894].

Andere Salze als das Chlorid der Chloronitroreihe sind nicht dargestellt worden und schienen auch nicht darstellbar zu sein, weil sich Chloro-nitro-tetramminchlorid beim Auflösen in Wasser zu rasch hydratisiert:

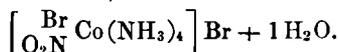


so daß auf Zusatz von Metallsalzen zu solchen Lösungen nur Aquosalze ausgefällt werden. Diese leichte Hydratisierung des Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorids ist eine recht merkwürdige Erscheinung, die gegenüber der Beständigkeit anderer Chlorokobaltiake auffallen mußte. Ich sah mich deshalb veranlaßt, sie genauer zu untersuchen, und teile im folgenden die dabei gewonnenen Resultate mit.

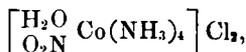
Zunächst ist zu bemerken, daß die leichte Hydratisierung, die mir auch schon früher bei der Bestimmung des elektrolytischen Leitvermögens dieser Verbindung aufgefallen war, vollkommen bestätigt wurde. Als neue Tatsache ist aber hinzugekommen, daß auch der umgekehrte Prozeß, nämlich der Übergang der Aquoverbindung in die Chloroverbindung, unter bestimmten Bedingungen mit derselben Leichtigkeit erfolgt. Diese Tatsache ist von S. M. Jörgensen übersehen worden, was ihn zu einer irrigen Auffassung über die Natur einiger von ihm dargestellten Verbindungen geführt hat. Seine Angaben müssen deshalb in folgenden beiden Punkten berichtigt werden: a) Das von ihm als Aquo-nitro-tetrammin-kobaltchlorid beschriebene Salz ist in Wirklichkeit ein Esohydrat des Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorids,



und b) das sogenannte Aquobromid ist das Esomonohydrat des Bromo-nitro-tetrammin-kobaltbromids,

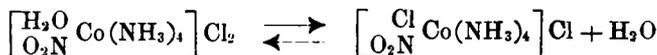


Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Hydratation des Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorids beim Auflösen in Wasser so rasch, daß aus den gebildeten Lösungen auch bei sofortigem Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure nur Aquosalze ausgeschieden werden. Übergießt man dagegen das Chloronitrochlorid auf dem Filter mit Eiswasser und läßt das Filtrat in abgekühlte Lösungen von Fällungsmitteln eintropfen, so gelingt es, den Hydratationsprozeß so weit zurück zu halten, daß sich Chloro-nitro-tetramminsalze ausscheiden. Auf diesem Wege ist es möglich gewesen, nachzuweisen, daß das durch Chlorkalium aus den Lösungen der Aquo-nitro-tetramminsalze ausgefallte Chlorid, welches seiner Zusammensetzung nach Aquochlorid,

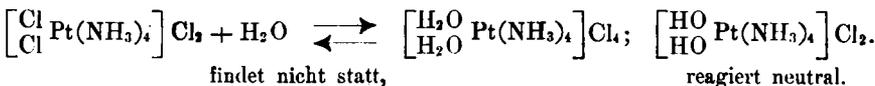
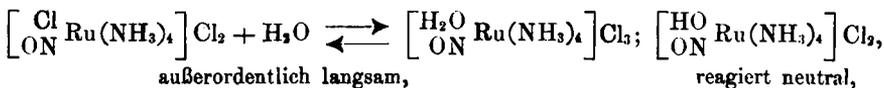
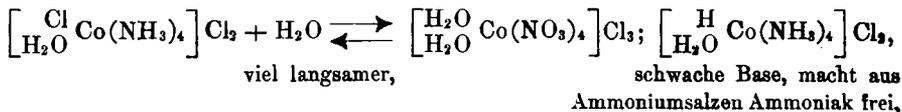
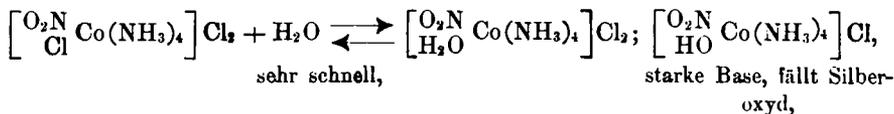


sein könnte, in Wirklichkeit das Eshydrat des Chloro-nitro-tetramminchlorids, $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl} + 1 \text{H}_2\text{O}$, ist. In der Tat erhält man aus den bei niedriger Temperatur dargestellten Lösungen dieser Verbindung durch Fällen mit Rhodankalium, Bromkalium, Jodkalium und Salpetersäure die entsprechenden Chloro-nitro-tetramminsalze. Nachträglich konnte auch noch das wirkliche Aquo-nitro-tetramminchlorid dargestellt werden, welches sich als vollständig verschieden von dem Eshydrat erwiesen hat.

Durch die mitgeteilten Versuche wird einwandfrei bewiesen, daß das direkt an Kobalt gebundene Chloratom der Chloro-nitro-tetramminkobaltisalze eine so große Beweglichkeit besitzt, daß nur noch bei niedriger Temperatur die nichtionogene Natur desselben erkannt werden kann, und daß das an Kobalt gekettete Wasser in den zugehörigen Aquoverbindungen so beweglich ist, daß beim Aussalzen ihrer Lösungen durch Chlorkalium nicht Aquochlorid, sondern Chlorochlorid erhalten wird. Die mitgeteilten Erscheinungen gewinnen eine eigentümliche Beleuchtung, wenn wir sie mit dem Verhalten anderer Chlorokobaltiake vergleichen und bestimmte Eigenschaften der den Chloroverbindungen zugehörigen Hydroxoverbindungen dazu in Beziehung bringen. Es besteht nämlich eine scharf zutage tretende Abhängigkeit zwischen der Leichtigkeit des reversiblen Übergangs von Aquoverbindung in Chloroverbindung:



und der Stärke des basischen Charakters der zur Aquoverbindung gehörigen Hydroxoverbindung in wäßriger Lösung. Dies mag an einigen Beispielen dargetan werden:



Hieraus ergibt sich, daß die Aquoverbindungen um so unbeständiger sind, je stärker basisch sich die zugehörigen Hydroxoverbindungen in wäßriger Lösung verhalten. Diese Tatsache erscheint von prinzipieller Bedeutung, denn sie liefert Aufschluß über die bis jetzt unverständliche Erscheinung, daß sich Salze wie Chlorkalium, Chlor-natrium usw. in wäßriger Lösung unter momentaner elektrolytischer Dissoziation auflösen, trotzdem aber aus wäßrigen Lösungen immer in wasserfreiem Zustande ausgeschieden werden. Bei diesen, von den stark basischen Alkalihydroxyden sich ableitenden Chloriden spielen sich eben die Hydratations- und Dehydratationsprozesse so außerordentlich rasch ab, daß sie durch die uns zur Verfügung stehenden Methoden nicht nachgewiesen werden können.

Experimenteller Teil.

Wasserhaltiges Chlorid, $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_7\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_2 \right] \text{Cl} + 1 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wurde nach folgender Vorschrift¹⁾ dargestellt. 1 Teil wasserfreies Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorid wurde in 12 Teilen mit einigen Tropfen Essigsäure versetztem Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbad aufgelöst. Die filtrierte Lösung, über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator zur Krystallisation gebracht, schied nach einigen Stunden das in schönen, roten Tafeln krystallisierende Hydrat aus.

Um den Beweis zu erbringen, daß in dieser Verbindung tatsächlich ein Salz der Chloronitrosreihe vorliegt, wurde von der schon häufig beobachteten Erscheinung, daß die Bildung von Aquosalzen bei niedriger Temperatur viel langsamer erfolgt als bei höherer, Gebrauch gemacht. Das wasserhaltige Chlorid wurde deshalb möglichst rasch in Wasser von 0° aufgenommen und die entstandene rote Lösung sofort mit geeigneten Fällungsmitteln versetzt. Auf diesem Wege gelang es, die bis jetzt noch unbekanntenen Salze der Chloro-nitro-tetramminreihe zu gewinnen. In reinem Zustande konnten das Rhodanat, das Bromid und das Jodid erhalten werden. Beim Fällen mit Salpetersäure wurde dagegen, infolge der Schwerlöslichkeit des Aquonitrats, ein Gemisch dieses letzteren mit Chloro-nitro-tetramminnitrat erhalten.

Rhodanat, $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_7\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{SCN}$.

Eine durch Schütteln von 1 g Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchloridhydrat mit 40 ccm eiskaltem Wasser erhaltene und durch rasches Filtrieren von ungelöstem Salz befreite Lösung wird unter Eiskühlung mit 8 g Kaliumrhodanat versetzt. Es scheidet sich fast sofort ein rotbraunes krystallinisches Salz ab, welches abfiltriert und mit Alkohol und Äther trocken gewaschen wird. Ausbeute etwa 0.7 g.

¹⁾ Jørgensen, Ztschr. f. anorgan. Chem. 7, 292 [1894].

0.1005 g Sbst.: 0.0570 g CoSO_4 . — 0.1136 g Sbst.: 32.8 ccm N (24°, 723 mm).

$\text{CoCN}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{SCl}$. Ber. Co 21.38, N 30.52.
Gef. » 21.58, » 30.70.

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

In eine in der Kälte bereitete Lösung des Chloridhydrats wird unter Eiskühlung festes Bromkalium eingetragen. Der sofort ausfallende krystallinische Niederschlag wird abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus 0.5 g Chlorid werden etwa 0.6 g Bromid erhalten.

0.1060 g Sbst.: 0.0562 g CoSO_4 . — 0.1287 g Sbst.: 28.7 ccm N (21°, 725 mm).

$\text{CoN}_5\text{O}_2\text{H}_{12}\text{ClBr}$. Ber. Co 20.45, N 24.33.
Gef. » 20.18, » 24.15.

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

Chloridhydrat wird mit der 40-fachen Menge Wasser von 0° übergossen und die entstandene Lösung nach raschem Filtrieren mit festem Jodkalium (auf 1 g Chlorid 5 g Jodkalium) versetzt. Es scheidet sich sofort ein orangefarbener, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus. Auf 1 g Chlorid werden etwa 0.8 g Jodid erhalten.

0.1043 g Sbst.: 0.0485 g CoSO_4 .

$\text{CoN}_5\text{O}_2\text{H}_{12}\text{ClJ}$. Ber. Co 17.60. Gef. Co 17.69.

Nitrat, $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{NO}_3$.

1 g Chloridhydrat wird mit 40 ccm Wasser von 0° übergossen und die entstandene Lösung sofort in das gleiche Volumen auf -5° abgekühlte konzentrierte Salpetersäure einfiltriert. Lokale Erwärmung ist durch beständiges Schütteln der Lösung zu verhindern. Den abgeschiedenen orangefarbenen Niederschlag dekantiert man, bringt ihn dann auf ein Filter und wäscht ihn mit Alkohol und Äther aus.

0.1038 g Sbst.: 0.0579 g CoSO_4 . — 0.1790 g Sbst.: 0.0574 g AgCl .

$\text{CoN}_6\text{O}_5\text{H}_{12}\text{Cl}$. Ber. Co 21.80, Cl 13.10.
Gef. » 21.23, » 7.93.

Es liegt somit ein Gemisch von Chloro-nitro-tetramminnitrat und Nitroaquo-tetramminnitrat vor. Das Chloro-nitronitrat rein zu erhalten, gelang nicht, weil sich das schwer lösliche Aquonitrat immer gleichzeitig ausschied. An dem Nachweis, daß in der Lösung Chloro-nitro-tetrammin-kobaltchlorid enthalten ist, wird dadurch nichts geändert.

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

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.