

668. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniate.

VI. Mitteilung:

Über Octammin- μ -amino-ol-dikobaltisalze.

(Eingegangen am 12. November 1907.)

Wird eine ammoniakalische Kobaltnitratlösung durch einen langsamen Luftstrom oxydiert und nachher vorsichtig mit Schwefelsäure abgesättigt, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches Sulfat (Vortmanns Sulfat) aus¹⁾. Dieses Salz ist, wie schon früher gezeigt wurde²⁾, nicht einheitlich. Es lassen sich aus demselben zwei Verbindungsreihen isolieren, eine rote und eine grüne, die beide zur Klasse der mehrkernigen Kobaltiae gehören. Durch die im folgenden mitgeteilte Untersuchung wird die Konstitution der roten Reihe klargelegt.

Mit dieser Verbindungsreihe habe ich mich schon vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit A. Baselli beschäftigt³⁾ und in Bezug auf ihre Konstitution festgestellt, daß sie ein vierwertiges komplexes Radikal enthält, welches aus zwei durch Stickstoff verketteten Kobaltatomen, an die acht Ammoniakmoleküle gebunden sind, besteht. Da angenommen wurde, daß die beiden Kobaltatome durch eine Imidogruppe verbunden seien, wurden die Salze Imido-octammin-dikobaltisalze genannt. Über die Art der Verteilung der acht Ammoniakmoleküle auf die beiden Kobaltatome und die Funktion des in den Salzen enthaltenen Wassers (Nitrat: 1 Mol., Sulfat: 3 Mol., Chlorid und Bromid: 5 Mol.) vermochten die damaligen experimentellen Beobachtungen noch keinen Aufschluß zu geben, und die weitere Untersuchung mußte deshalb zuerst diese beiden Fragen erledigen.

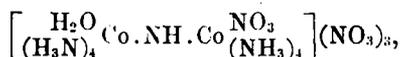
Über die Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die Kobaltatome konnte durch Spaltungsversuche Aufschluß erhalten werden. Die Salze lassen sich nämlich durch Erhitzen mit einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure in Pentammin- und Tetramminsalze spalten, woraus sich ergibt, daß mit jedem Kobaltatom vier Ammoniakmoleküle verbunden sind: $[(\text{H}_3\text{N})_4 \text{Co} \cdot \text{NH} \cdot \text{Co}(\text{NH}_2)_4]$. In dieser Formel ist an jedem Kobaltatom noch eine Koordinationsstelle frei. Werden diese Koordinationsstellen durch Wassermoleküle besetzt, so entsteht folgende Formel $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{H}_3\text{N})_4 \end{array} \text{Co} \cdot \text{NH} \cdot \text{Co} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{NH}_2)_4 \end{array} \right]$, und es hätten in unseren Ver-

¹⁾ Vortmann, Wien, Monatsh. 6, 412 (1885).

²⁾ Ztschr für anorgan. Chemie 16, 111 (1898).

bindungen somit Diaquo-octammin-imido-dikobaltisalze vorliegen können¹⁾. Beim eingehenden Vergleich der Eigenschaften der Salze mit den aus dieser Formel zu erwartenden, ergab sich jedoch, daß dies nicht der Fall ist, wie im folgenden dargelegt werden soll.

Beim Nitrat der Reihe lag schon eine Beobachtung vor, die mit der Diaquoformel im Widerspruch stand, denn die Analysen desselben hatten ergeben, daß es, den Nitratsauerstoff abgerechnet, auf zwei Kobaltatome nur ein Atom Sauerstoff enthält, und nicht zwei, wie es die Diaquoformel verlangt. Da diese Tatsache jedoch durch die Auffassung des betreffenden Salzes als Nitrat einer Nitratoreihe:



erklärt werden konnte, so wurde ihr zunächst keine Beachtung geschenkt. Bei der weiteren Untersuchung hat sich jedoch herausgestellt, daß das Nitrat unmöglich einer Nitratoreihe angehören kann, denn auch unter den subtilsten Bedingungen erweisen sich sämtliche Nitratgruppen als gleich reaktionsfähig und durch andere Säurereste ersetzbar, was sicher nicht der Fall wäre, wenn sich eine Nitratgruppe in direkter, die anderen drei dagegen in indirekter Bindung befinden würden.

Ferner wurde gefunden, daß auch das Rhodanat der Reihe ein Atom Sauerstoff weniger enthält als die Diaquoformel erwarten läßt, so daß in demselben ein Rhodanatorhodanat hätte vorliegen müssen. Nun befinden sich aber bekanntlich direkt an Kobalt gekettete Rhodanatgruppen in außerordentlich stabiler Bindung und erfahren beim Auflösen der Salze in Wasser keine elektrolytische Dissoziation. Beim Fällen der Lösung des Rhodanats mit Metallsalzen hätten sich somit Salze einer Rhodanatoreihe bilden sollen. Der Versuch lehrte jedoch, daß dabei sämtliche Rhodanreste durch andere Säurereste ersetzt werden und Salze der ursprünglichen roten Verbindungsreihe zurückgebildet werden. Im Rhodanat konnte somit keine direkt an Metall gebundene Rhodanatgruppe enthalten sein. Weitere Versuche ergaben außerdem, daß das Chlorid und Bromid der Reihe, die überschüssiges Wasser enthalten, beim Trocknen über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz, soviel Wasser verlieren, daß auf zwei Kobaltatome nur noch ein Atom Sauerstoff zurückbleibt, trotzdem dabei keine Chloro- oder Bromoreihen entstehen.

¹⁾ Ich habe dieselben in der Tat längere Zeit als solche aufgefaßt. (Diese Berichte 40, 64 [1907]).

Alle diese Versuche führten somit zum Resultat, daß, bei Annahme einer Imidobrücke zwischen den beiden Kobaltatomen, dem komplexen Radikal folgende Formel zukommen muß:

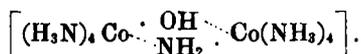


Von dieser Formel ist sicher bewiesen: 1. daß die Kobaltatome dreiwertig sind, 2. daß jedes Kobaltatom vier Ammoniakmoleküle kettet, 3. daß die Bindung der beiden Kobaltatome durch ein Stickstoffatom vermittelt wird, 4. daß das komplexe Radikal noch eine Gruppe mit einem Sauerstoffatom enthält.

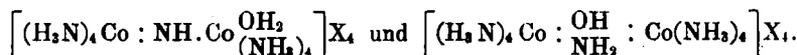
Neben der aufgestellten Aquoformel gibt es nur noch eine andere Formel, die allen diesen Forderungen entspricht, nämlich die folgende:



in welcher der Stickstoff das eine Kobaltatom durch eine Hauptvalenz, das andere durch eine Nebervalenz kettet. In dieser Formel hat das eine Kobaltatom noch eine freie Koordinationsstelle, während das zweite eine freie Hydroxylgruppe trägt. Solchen Hydroxylgruppen kommt aber, wie die Untersuchungen über Ol-kobaltiaxsalze gezeigt haben, das Bestreben zu, Koordinationslücken auszufüllen. Geschieht dies in obiger Formel, so erhalten wir für die Konstitution des komplexen Radikals folgenden Ausdruck:



Die Salze der roten Verbindungsreihe mußten somit konstitutionell einer der folgenden beiden Formeln entsprechen:



Die Versuche, in den Verbindungen eine Imidogruppe nachzuweisen, waren ohne Erfolg, denn weder mit Essigsäure noch mit verdünnten Mineralsäuren trat in der Kälte Salzbildung ein; mit Essigsäureanhydrid erfolgte keine Acetylierung, und mit salpetriger Säure entstand keine Nitrosoverbindung.

Ferner konnte in keinem Falle der Nachweis für die direkte Bindung eines Säurerestes an Kobalt erbracht werden, was unbedingt hätte der Fall sein müssen, wenn an einem Kobaltatom eine freie Koordinationsstelle zur Verfügung gestanden hätte.

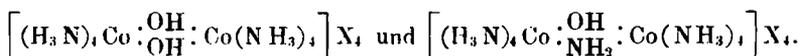
Endlich ist noch hervorzuheben, daß nach Formel I konstituierte Salze in wäßriger Lösung hätten sauer reagieren müssen, denn sämt-

liche bis jetzt bekannten Aquokobaltisalze sind in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten und reagieren deshalb sauer. Unsere Verbindungen reagieren aber in wäßriger Lösung vollkommen neutral und können deshalb keine Aquosalze sein.

Die erste Formel erscheint deshalb als Ausdruck der Konstitution unserer Verbindungen ausgeschlossen.

Dagegen lassen sich auf Grund der zweiten Formel alle Eigenschaften und Reaktionen der roten Verbindungsreihe in bester Weise erklären, was kurz dargelegt werden möge. 1. Die chemische Zusammensetzung des Nitrats und Rhodanats und diejenige der entwässerten anderen Salze entspricht der von der Formel verlangten. 2. Da die beiden Kobaltatome koordinativ gesättigt sind, wird die Tatsache erklärt, daß sämtliche Säurereste ionogenen Charakter haben. 3. Das komplexe Radikal enthält kein Wasser, wodurch einerseits die Unfähigkeit der Salze, in Verbindungen mit direkt geketteten Säureresten überzugehen, und andererseits die Erscheinung, daß die Salze in wäßriger Lösung nicht sauer reagieren, erklärt werden. 4. Am Stickstoffatom, welches die beiden Kobaltatome verbindet, sind sämtliche vier Koordinationsstellen besetzt, und verhält sich diese Amidogruppe deshalb wie Ammoniak in den Metallammoniak, d. h. gegen chemische Reagenzien in der Kälte vollkommen indifferent. 5. Da die Hydroxylgruppe durch koordinative Bindung auch mit dem zweiten Kobaltatom verbunden ist, so hat sie ihre Additionsfähigkeit für Wasserstoffionen verloren, wodurch sich erklärt, daß die Salze in wäßriger Lösung neutral reagieren.

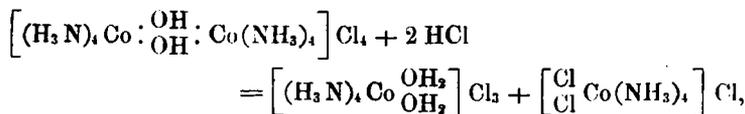
Auf Grund der entwickelten Konstitutionsformel stellen sich die Salze der neuen Verbindungsreihe den früher beschriebenen Octammin-diol-dikobaltisalzen an die Seite, wie aus beistehenden Formeln ersichtlich ist:



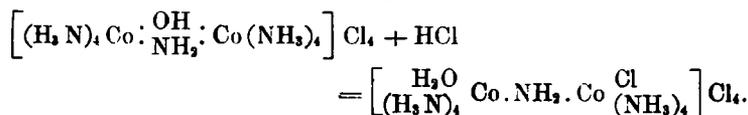
Sie unterscheiden sich von den Diolsalzen nur dadurch, daß eine Hydroxylgruppe durch die valenzchemisch und koordinativ äquivalente Amidogruppe ersetzt ist. Ich möchte vorschlagen, solche Amidogruppen, die zwei Metallatome verbinden, im Namen der Verbindungen durch » μ -a mino« zu bezeichnen. Die hier beschriebenen Verbindungen wird man dann Octammin- μ -amino-ol-dikobaltisalze nennen.

Zum Schluß sei noch ein interessantes Verhalten der Verbindungen hervorgehoben, welches mit der aufgestellten Formel in bestem Einklang steht,

Die Diolsalze lassen sich, wie ich gefunden habe, durch konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren im Sinne folgender Gleichung glatt aufspalten:



wobei ein Molekül Diaquo-tetramminsalz und ein Molekül Diacido-tetramminsalz entstehen. Es hat sich nun gezeigt, daß die Ol-brücke der Octammin- μ -amino-ol-dikobaltisalze durch kalte konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren in gleicher Weise aufgespalten wird, während die Amidobrücke unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird, z. B.



Die hierbei sich bildenden Verbindungen sind als Acido-aquo-octammin- μ -amino-dikobaltisalze zu bezeichnen und sollen später eingehend beschrieben werden. Durch das Mitgeteilte ist die Konstitution dieser mehrkernigen Kobaltiakreihe somit als vollkommen klargelegt zu betrachten, und es ist dadurch ein neuer Konstitutionstypus erkannt worden, der, wie spätere Mitteilungen zeigen werden, bei mehrkernigen Metallammoniakten häufig wiederkehrt.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Vortmanns Sulfat.

Auf Grund sehr vieler Einzelversuche ist folgende Darstellungsmethode für das Vortmannsche Sulfat ausgearbeitet worden.

100 g Kobaltnitrat $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$ werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und die filtrierte Lösung zu einem Gemisch von 846 ccm 23.00-prozentigem Ammoniak und 154 ccm Wasser gegeben.

Die so erhaltene, braunrote, ammoniakalische Lösung wird in einem 1½ Liter fassenden Kolben, der sich in einem auf 30—32° erwärmten Wasserbade befindet, durch 8-stündiges Durchsaugen eines langsamen Luftstromes oxydiert. Die Temperatur soll dabei möglichst konstant auf 30—32° gehalten werden und die Stärke des Luftstromes so geregelt werden, daß sich während der Operation keine schwarzen Krystalle von Oxykobaltiaknitrat abscheiden. Die oxydierte Flüssigkeit läßt man über Nacht (14 Stunden) stehen, verteilt sie dann auf zwei Kolben und neutralisiert sie durch langsames Zuließenlassen von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Durch äußere Kühlung mit Eiswasser und Zusatz von Eisstücken zu der Flüssigkeit ist dafür zu sorgen,

daß die Temperatur beim Neutralisieren nicht über 10° steigt. Die Operation des Neutralisierens erfordert zwischen 4—5 Stunden und der Neutralisationspunkt macht sich durch eine kräftige Gasentwicklung und Umschlag der Farbe nach rot bemerkbar. Die neutralisierte Lösung läßt man einige Stunden stehen, wobei sich das Sulfat in rotbraunen bis braunschwarzen Krystallschüppchen abscheidet. Es wird abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Als Ausbeuten wurden bei 151 Darstellungen erhalten:

aus 8.7 kg Kobaltnitrat 1270 g Sulfat.

» 6.4 » » 810 » » ,

aus 15.1 kg Kobaltnitrat 2080 g Sulfat,

im Mittel somit aus 100 g etwa 14 g des Sulfats.

II. Verarbeitung des Sulfats.

50 g Sulfat werden mit der doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Salpetersäure verrieben, wobei ein dünnflüssiger Brei entsteht, der nach und nach erstarrt und zum Schluß ganz hart wird. Dabei nimmt die Reaktionsmasse eine blaurote Farbe an. Man verreibt nun die entstandene Masse mit Wasser, saugt die saure Flüssigkeit ab und wäscht das rote Reaktionsprodukt säurefrei. Sobald die Masse fast säurefrei geworden ist, beginnt sich grünes Salz aufzulösen. Man laugt nun solange mit Wasser aus, bis sich dieses nicht mehr grün, sondern rot färbt, und läßt die grüne Lösung in verdünnte Salpetersäure einfließen, wobei sich das grüne Nitrat fast quantitativ abscheidet. Über die Konstitution dieses Salzes wird in einer nächsten Mitteilung das Nähere mitgeteilt werden.

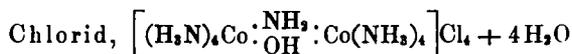
Die vom grünen Salz befreite rote Reaktionsmasse, die aus Octammin- μ -sulfato-amino-dikobaltnitrat besteht, stellt das Ausgangsmaterial dar, aus dem die in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen dargestellt wurden. Aus 369 g Sulfat wurden 220 g rotes und 61 g grünes Nitrat gewonnen.

III. Verarbeitung des Octammin- μ -sulfato-amino-dikobaltnitrats auf Octammin- μ -amino-ol-dikobaltisalze.

Je 5 g des Sulfatonitrats werden in einem Erlenmeyerkolben mit der 15-fachen Menge konzentrierter Salzsäure (1.19) überschichtet und unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen, bis sich das rotviolette Salz vollständig in ein braunes umgewandelt hat. Gewöhnlich ist dies nach eintägigem Stehen der Fall. Das gebildete Salz wird über Tuch abgesaugt, mit Alkohol säurefrei gewaschen, nach dem Trocknen in kaltem Wasser aufgelöst und die Lösung unter Kühlung mit dem halben Volumen konzen-

trierter Salzsäure versetzt. Es scheiden sich sofort in reichlicher Menge braunviolette Krystalle aus, die nach zwei- bis dreistündigem Stehen von der Lauge getrennt werden. Die Mutterlauge gibt beim 12-stündigem Stehen im Eisschrank noch etwas mit einem violetten Pulver verunreinigtes Salz. Die Mutterlauge vom Rohprodukt ist dunkelgrün gefärbt und gibt auf Zusatz von 5—6 Vol. Alkohol (wobei zu kühlen ist) eine flockige, kolloidale Substanz, die, abgesaugt, eine violette Farbe zeigt; ihre nähere Untersuchung steht noch aus. Bei der Verarbeitung von 163 g Sulfatonitrat wurden 71 g umkrystallisiertes, braunviolettes Salz gewonnen, und 270 g gaben in gleicher Weise 150 g. Über seine Zusammensetzung und Konstitution wird später Näheres mitgeteilt werden. Im Folgenden wird es kurz als Chlorochlorid bezeichnet werden.

IV. Octammin- μ -amino-ol-dikobaltisalz.



Über dieses Salz sind die ersten Angaben von A. Baselli und mir¹⁾ gemacht worden. Die erneute Untersuchung desselben hat ergeben, daß die Schwierigkeiten, denen wir früher²⁾ bei der Darstellung des reinen Chlorids begegneten, auf die bei Gegenwart von Salzsäure sehr leicht erfolgende Bildung eines von ihm derivierenden Chlorochlorids zurückzuführen sind. Nachdem diese Tatsache erkannt worden war, bot die Gewinnung reinen Chlorids keine Schwierigkeiten mehr. Als Ausgangsmaterial verwendet man das Chlorochlorid, dessen Darstellung im Vorhergehenden beschrieben worden ist.

5 g desselben werden bei gewöhnlicher Temperatur in 35 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung im Exsiccator stehen gelassen. Nach wenigen Stunden scheiden sich blutrote, prismatische Krystalle aus, die man nach etwa 12 Stunden abfiltriert. Ausbeute 3.5 g. Das so gewonnene Salz zeigt in der Regel noch einen etwas zu hohen Chlorgehalt (1—1.5 %), wird aber durch einmaliges Umkrystallisieren aus 35 ccm warmem, schwach essigsäurehaltigem Wasser rein erhalten. Hierbei entstehen glänzende, flach prismatische, braunrote Krystalle (2.2 g). Die Mutterlauge gibt auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure noch ca. 1 g unreines Nitrat. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation ist noch stark braun gefärbt und enthält neben rotem noch grünes Salz. Durch Zusatz von etwas Salpetersäure werden diese Salze fast quantitativ ausgeschieden (1 g), und können durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden.

0.1278 g Sbst.: 0.0792 g CoSO_4 . — 0.0884 g Sbst.: 0.0544 g CoSO_4 . — 0.1036 g Sbst.: 0.0639 g CoSO_4 . — 0.1163 g Sbst.: 0.1333 g AgCl . — 0.1513 g

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **16**, 150 (1898).

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **16**, 151 (1898).

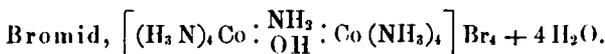
Subst.: 33.8 ccm N (20°, 730 mm). — 0.1338 g Subst.: 30.0 ccm N (18°, 729 mm). — Bei 60° verloren 0.1672 g Subst. nur ganz langsam an Gewicht, bei 70—75° rascher 0.0248 g, worauf auch bei 80° keine Gewichtsänderung mehr erfolgte. Die Farbe des Salzes war dabei matt rotbraun geworden. 1.0003 g Subst. verloren in 4 Tagen bei 65° 0.1463 g an Gewicht und blieben dann konstant.



Ber. N 25.17, Cl 28.30, Co 23.50, 4H₂O 14.36.
Gef. » 25.20, 25.05, » 28.34, » 23.58, 23.42, 23.47, » 14.83, 14.62.

In Wasser löst sich das Salz langsam mit brandroter Farbe auf. In warmem Wasser ist es reichlich löslich; beim längeren Erwärmen tritt jedoch Zersetzung ein unter Ammoniakentwicklung, die man aber durch Zusatz von etwas Essigsäure verhindern kann. Eine bei Zimmertemperatur (ca 18°) gesättigte Lösung des reinen Chlorids gab in 1.0763 g Lösung 0.0342 g AgCl. 1 Teil des Chlorids ist somit in ca. 36 Teilen schwach essigsäurem Wasser löslich.

Durch Einwirkung von Salzsäure wird das Chlorid in Pentaminkobalti- und Tetraminkobaltisalz gespalten. Zwar kann man aus der Reaktionsflüssigkeit, wenn das Chlorid mit Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis sich alles umgewandelt hat, neben Purpurechlorid, das sich nahezu quantitativ abscheidet, nur spurenmäßig Dichlorotetramminchlorid isolieren, weil dabei fast alles Tetramminsalz unter Bildung von CoCl₂ und NH₄Cl zersetzt wird, und dasselbe Resultat gibt die Spaltung mit ganz verdünnter Salzsäure oder mit Salzsäure (1:1) bei niedriger Temperatur (ca. 35°). Dagegen erhält man, wenn man das Chlorid in konzentrierter Schwefelsäure löst, dann konzentrierte Salzsäure zusetzt und die Lösung an einem warmen Ort stehen läßt, in guter Ausbeute Praseochlorid neben Chlorpentamminchlorid.



Die Darstellung dieses Salzes ist schon früher beschrieben worden¹⁾. Zur Reinigung wurde das aus 1 g Sulfat erhaltene Bromid in 10 ccm essigsäurehaltigem Wasser unter Erwärmen gelöst. Aus der rotviolett, filtrierte Lösung schieden sich beim Stehen im Eisschrank schön ausgebildete, prismatische, stark glänzende Krystalle von granatroter Farbe aus (0.7 g). Aus der Mutterlauge fällt Bromkalium noch geringe Mengen des Salzes in glänzend roten Schüppchen aus.

Beim Stehen über Schwefelsäure verwittert das Bromid, wird aber beim Umkrystallisieren aus Wasser wieder in der ursprünglichen Gestalt erhalten. Über Phosphorpentoxyd im Vakuum verliert die Substanz langsam 4 Moleküle Wasser, und ebenso bei 60°. 0.3506 g verloren über Phosphorpentoxyd

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 16, 155 [1898].

0.0361 g und dann nichts mehr. 0.2824 g ebenso 0.0303 g. 0.1058 g verloren bei 60° 0.0108 g und zeigten dann auch bei 75° keine Gewichtsabnahme mehr.

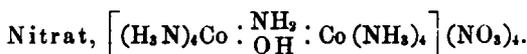
0.1022 g Sbst.: 0.0475 g CoSO₄. — 0.1030 g Sbst.: 0.1139 g AgBr. —
0.1067 g Sbst.: 0.1181 g AgBr.



Ber. Co 17.38, Br 47.10, 4H₂O 10.60.

Gef. > 17.69, > 47.07, 47.1, > 10.30, 10.7, 10.2.

1 Teil Bromid löst sich bei Zimmertemperatur in ungefähr 75 Teilen Wasser. Wird die Lösung des Bromids nach Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure erwärmt, so schlägt die Farbe der Lösung nach braun um, und es scheidet sich ein schön blättriges, olivenbraunes Salz aus, welches aus dem Bromid einer Bromoreihe besteht.



Wie schon Ztschr. für anorgan. Chem. 16, 153 erwähnt ist, gelingt es nicht, aus der Lösung des Chlorids durch Fällen mit Salpetersäure chlorfreies Nitrat zu erhalten, denn die Lösung gibt beim Kochen mit Silbernitrat und Salpetersäure etwas Chlorsilber.

2 g Chlorid wurden deshalb in 50 ccm schwach essigsäurehaltigem Wasser unter Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und mit 1/3 Volum konzentrierter Salpetersäure versetzt. Da die nach dem Abkühlen entstandenen, mit Alkohol und Äther gewaschenen, roten Schüppchen nach nochmaligem Lösen in warmem Wasser und Ausfällen mit Salpetersäure nicht chlorfrei waren, wurden sie in 40 ccm Wasser unter Erwärmen aufgelöst und die warme Lösung vor dem Filtrieren vorsichtig mit etwas Silbernitratlösung versetzt. Das entstandene Chlorsilber wurde abfiltriert und die Lösung tropfenweise mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure versetzt, wobei sich das Salz in schönen dunkelroten Nadelchen und Schüppchen ausschied (1.5 g).

0.1016 g Sbst.: 0.0590 g CoSO₄.

Co₂N₁₃H₂₇O₁₃. Ber. Co 22.04. Gef. Co 22.11.

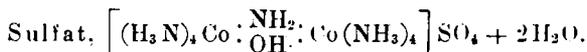
Auf 80° erhitzt, verliert die Substanz nicht an Gewicht. 1 Teil des Salzes löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 120 Teilen Wasser auf. Übergießt man das Nitrat mit konzentrierter Salzsäure, so geht es zunächst leicht mit tiefvioletter Farbe in Lösung; bald erstarrt aber das Ganze zu einem dunkelvioletten Krystallbrei des schon erwähnten Chlorochlorids.

Wurden 0.4 g des Nitrats mit einer fast gesättigten Bromammoniumlösung verrieben und einige Zeit stehen gelassen, das erhaltene Produkt auf Ton abgesaugt und dieselbe Operation noch viermal wiederholt, so erfolgte eine vollständige Umwandlung in das oben beschriebene Bromid.

0.0793 g Sbst.: 0.0366 g CoSO₄. — 0.1507 g Sbst.: 0.1649 g AgBr.

Co₂N₉H₂₇OBr₄ + 4H₂O. Ber. Co 17.38, Br 47.10.

Gef. > 17.55, > 46.60.



Stellt man das Sulfat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Chlorid dar, so ist dasselbe in der Regel chlorhaltig, weil sich etwas von einem Chlorosulfat beimischt. Löst man nämlich dieses Sulfat in verdünnter Salpetersäure, so gibt es zwar in der Kälte mit Silbernitrat keine Fällung, dagegen sehr bald beim Erwärmen.

Wir haben das reine Sulfat deshalb in der Weise dargestellt, daß aus einer schwach essigsäuren Lösung des Chlorids das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber ausgefällt wurde und die entstandene Lösung hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde. Nach sehr kurzer Zeit schied sich granatrote, flache prismatische Kryställchen ab, die sich beim Trocknen zu kleinen, braunroten, silberglänzenden Schuppen vereinigten. In Wasser ist das Sulfat vollständig unlöslich. Über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum verliert das Salz seine 2 Mol. Wasser.

0.2486 g Sbst. verloren 0.0180 g an Gewicht. — 0.0997 g Sbst.: 0.0600 g CoSO_4 .

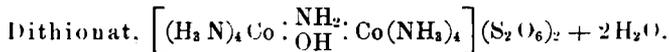
$\text{Co}_2\text{N}_9\text{H}_{27}\text{O}_9\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 22.90, $2\text{H}_2\text{O}$ 6.98.
Gef. » 22.89, » 7.24.

Überschichtet man das Sulfat mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt dann bis zur Abscheidung von Kobaltosulfat, so wird reiner Stickstoff entwickelt.

0.4042 g Sulfat: 7.4 ccm N (16° , 722 mm). — 0.3004 g Sbst.: 5.3 ccm N (18° , 722 mm).

$\frac{2}{3}$ Atom N: Ber. N 1.81. Gef. N 2.03, 1.94.

Überschichtet man das Sulfat mit wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so verwandelt es sich sofort in eine violettbraune Masse. Diese ist in Wasser mit brauner Farbe leicht löslich, und aus der so gebildeten Lösung scheidet Bromwasserstoffsäure eine braungraue Krystallmasse aus. Schwefelsäure erzeugt in dieser Lösung einen grauen, in Wasser unlöslichen, silberglänzenden Niederschlag. Diese Salze gehören einer Bromreihe an.



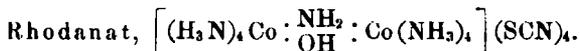
Zur Darstellung dieses Salzes löst man 1 g Chlorid unter Erwärmen in 25 ccm essigsäurem Wasser auf und läßt die Lösung in eine gesättigte Natriumdithionatlösung hineinfließen. Das Dithionat fällt sofort in schönen, federartigen, stark silberglänzenden Blättern von dunkel himbeerroter Farbe aus. Nach einigem Stehen wird es abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbente 1.2 g chlorfreies Produkt.

In Wasser ist das Salz bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich; beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein.

0.1046 g Sbst.: 0.0505 g CoSO_4 . — 0.1400 g Sbst.: 24.8 ccm N (21° , 726 mm). — 0.1196 g Sbst.: 0.1750 g BaSO_4 . — 0.1336 g Sbst. zeigten bei

zwölfstündigem Stehen über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum keine Gewichtsabnahme; bei 65° verloren sie langsam 0.0070 g an Gewicht und bei 80° gingen die letzten Spuren weg (0.0003 g). Beim weiteren Erhitzen blieb das Gewicht konstant, und auch bei 100° trat kein neuer Gewichtsverlust ein. Totalabnahme 0.0073 g.

$\text{Co}_2\text{N}_9\text{H}_{27}\text{O}_{13}\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 19.60, Co 18.33, S 19.90, $2\text{H}_2\text{O}$ 5.60.
Gef. » 19.70, » 18.38, » 20.04, » 5.45.

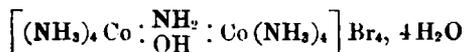


Wird 1 g Chlorid in 25 ccm essigsäurehaltigem Wasser über freier Flamme aufgelöst und die Lösung in eine gesättigte Rhodankaliumlösung einfiltriert, so scheiden sich nach einiger Zeit rote Kryställchen aus, die zu schönen, federähnlichen, leicht auseinander fallenden Aggregaten verwachsen sind. Das Produkt wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen (0.9 g). Bei Zimmertemperatur löst sich 1 Teil Salz in ca. 45 Teilen Wasser. Über Phosphorpentoxyd im Vakuum oder bei 60° verliert das Salz nicht an Gewicht; bei 70–80° dagegen tritt langsame Zersetzung ein, wobei sich die Substanz dunkel färbt.

0.1099 g Sbst.: 0.0657 g CoSO_4 . — 0.1370 g Sbst.: 43.6 ccm N (20°, 723 mm).

$\text{Co}_2\text{N}_{13}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{S}_4$. Ber. Co 22.71, N 35.05.
Gef. » 22.75, » 35.35.

Das Salz wurde mit einer fast gesättigten Bromammoniumlösung stehen gelassen und verrieben, dann auf Ton abgesaugt und die gleiche Operation noch viermal wiederholt. Nach dem Waschen mit Alkohol zeigte das luftrockne Salz in 0.1181 g Substanz 0.1300 g AgBr oder 46.85 % Br, während sich für



47.10 % berechnen. Es waren somit sämtliche vier Rhodanreste durch Brom ersetzt worden.

Meinem Assistenten, Hrn. O. de Vries, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Arbeit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1907.