

496. Karl A. Hofmann und Karl Buchner:
Einwirkung von Guanidin-carbonat auf Kobaltinatriumnitrit:
Trihydroxo-trinitrito-kobaltiate.

[Mittlg. a. d. Chem. Labor. d. Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1909.)

Wir haben früher¹⁾ gezeigt, daß die Nitritgruppen im Kobaltinatriumnitrit gegen Amine zwar normal, aber auffallend langsam reagieren unter Bildung von nitritärmeren Salzen, wie z. B. 1. tetranitrito-*bis*-toluidinokobaltisaures Toluidin, $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]\text{H}_7\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, 2. Nitrito-aquo-*bis*-diazooaminotoluolkobalt, $[\text{NO}_2\text{CoH}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]^{2)}$, 3. tetranitrito-nitrosohydrazin-kobaltisaures Natrium, $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{NO}\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Na}$ und 4. Hydroxo-dinitrito-hydrazinkobalt, $[\text{HO}(\text{N}_2\text{O}_4)\text{CoN}_2\text{H}_4\text{NH}_2]_2$.

Wie aus diesen Beispielen hervorgeht, werden die verbrauchten Nitritreste durch die Komponenten oder Produkte der Umsetzung substituiert, ohne daß die Zahl 6 der koordinierten Komplexeile geändert wird, insofern man das Diazoaminotoluol koordinativ zweiwertig annimmt und ihm außer der gegen Kobalt betätigten Imido-Hauptvalenz noch eine von der Diazogruppe ausgehende Nebenvalenz zuschreibt.

Im Hinblick auf die für die Neugestaltung des Säuren- und Basenbegriffs hochwichtigen Arbeiten³⁾ von Werner und Pfeiffer erschien uns der Abbau der Kobaltinitrite unter Einführung von Hydroxyl interessant, umsomehr als die zu erwartenden Hydroxonitrosäuren, $\{(\text{HO})_n(\text{NO}_2)_{6-n}\text{Co}\}\text{H}_3$, die Bindeglieder zwischen den Nitrito-kobaltisäuren und dem zugrunde liegenden Kobaltihydroxyd vorstellen. Als geeignetes Mittel, um Nitritgruppen im Kobaltinatriumnitrit gegen Hydroxyl zu ersetzen, erwies sich das Guanidin-carbonat, das hier nicht analog dem Ammoniumcarbonat wirkt, sondern übereinstimmend mit den Folgerungen von H. Grossmann und B. Schück⁴⁾ als Carbonat der einsäurigen, alkaliähnlichen Guanidiniumbase, $\text{CN}_3\text{H}_6(\text{OH})$ und demgemäß Säure entzieht, ohne nach Art von Ammoniak in den Komplex einzutreten. Freies Guanidin wirkt auf die Kobaltinatrium-

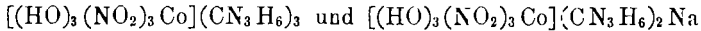
¹⁾ Diese Berichte **41**, 3084 [1908].

²⁾ In der loc. cit. aufgestellten Formel ist ein Wasserstoffatom zu viel angenommen worden.

³⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1909.

⁴⁾ Chem.-Ztg. **30**, 1205.

nitritlösung zu intensiv und fällt fast alles Kobalt als Hydroxyd, während Guanidincarbonat zu den beiden Salzen



führt, denen wahrscheinlich zwei isomere Säuren zugrunde liegen.

Zur Darstellung dieser Salze geht man von einer Kobaltnatriumnitritlösung aus, die man bereitet aus 112 g krystallisiertem Kobaltsulfat, gelöst in 500 ccm Wasser, 180 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser, die der Mischung langsam beigelegt werden. Nach mehrstündigem Verweilen bei 30–40° wird auf 0° abgekühlt, vom Sulfat abgesaugt und auf 1 l gebracht. In dieser Flüssigkeit wird auf 100 ccm Guanidincarbonat 25 g gelöst und ca. 1 Stunde bei 50° wirken gelassen. Das dunkel bordeauxrote Filtrat liefert im Vakuum über Schwefelsäure rote Nadeln, die nach dem Absaugen auf Ton durch wasserfreien Eisessig von beigemengtem Guanidincarbonat befreit und mit Alkohol und Äther getrocknet werden. Man erhält so stark gestreifte, granatrote, langgestreckte Prismen, die wahrscheinlich dem rhombischen Krystallsystem angehören. Die Auslöschung erfolgt parallel der langen Seite; die Schwingungen parallel dieser Kante sind etwas mehr blaurot gefärbt als die dazu senkrechten.

0.0696 g Sbst.: 0.0254 g CoSO_4 , kein Alkali. — 0.1224 g Sbst.: 0.0444 g CoSO_4 , kein Alkali. — 0.1032 g Sbst.: 0.0319 g CO_2 , 0.0527 g H_2O . — 0.1204 g Sbst.: 0.0465 g N (Dumas.)

$\text{CoN}_{12}\text{O}_9\text{C}_3\text{H}_{21}$. Ber. Co 13.78, C 8.41, H 4.91, N 39.25.

Gef. » 13.89, 13.81, » 8.43, » 5.67, » 38.78.

Wasser löst mit rosa Farbe leicht auf; aber schon bei 15° zeigen sich bald braune Flocken, und nach kurzem Erhitzen auf 80° ist der Zerfall in Kobalhydroxyd und Nitrit vollständig. Aus dieser glatten Spaltung darf man auf die Formel $[(\text{HO})_3(\text{NO}_2)_3\text{Co}](\text{CN}_3\text{H}_6)_3 = \text{Guanidinium-Trihydroxo-trinitrito-kobaltiat}$ schließen. Ammoniak und kohlen-saures Ammonium liefern ein sehr leicht lösliches, rotes Ammin neben Guanidincarbonat. Während Eisessig bei 15° innerhalb mehrerer Stunden kaum angreift und auch nur sehr wenig löst, entwickelt eine Mischung von 5 Vol. Eisessig mit 1 Vol. rauchender Salzsäure sofort Stickoxyde und bildet eine grüne Lösung, die nach einigen Stunden reinblau wird und alsdann nur Kobaltosalz enthält. Wäßrige Säuren zersetzen sofort unter Abspalten von salpetriger Säure und hinterlassen auf dem Wasserbad nur Kobaltosalz.

Nach alledem ist das Guanidin nicht nach Art von Amminen komplex, sondern lediglich salzartig gebunden. Das Molekulargewicht, nach der Gefriermethode in wäßriger Lösung bestimmt, wurde gleich nach erfolgter Auflösung nahe dem einfachen Werte gefunden, sank aber bald infolge der oben erwähnten Zersetzung auf 151 herab.

Das Natrium-Guanidinium-Trihydroxo-trinitrito-kobaltiat, $[(\text{HO})_3(\text{NO}_2)_3\text{Co}](\text{CN}_3\text{H}_6)_2(\text{Na})$, wird erhalten, wenn man die Lösung von 20 g Guanidincarbonat in 100 ccm der Kobaltnatriumnitritlösung 3—4 Tage lang bei ca. 15° unter öfterem Umschütteln verweilen läßt und das Filtrat über Schwefelsäure eindunstet. Die großen granatroten Krystalle werden durch Schütteln mit Eisessig von den farblosen Beimengungen befreit und mit Alkohol-Äther getrocknet.

Hr. Dr. Steinmetz hatte die Güte, folgende kristallographische Daten festzustellen:

Krystallsystem rhombisch $a : b : c = 0.3775 : 1 : 0.32$, beobachtete Formen $\{110\}$, $\{011\}$, $\{010\}$. Das Prisma ist immer mit gut ausgebildeten, spiegelnden Flächen vorhanden. Als Endflächen treten von der Form $\{011\}$ ganz vorwiegend (011) und $(0\bar{1}\bar{1})$ auf, während die Flächen $(0\bar{1}\bar{1})$ und $(0\bar{1}\bar{1})$ gar nicht oder nur ganz untergeordnet vorhanden sind. Die Krystalle erhalten dadurch einen hemimorphen Charakter nach der b -Achse. Dieser wird noch dadurch verstärkt, daß die Krystalle durchweg als Doppelindividuen erscheinen, indem nach der Ebene (010) zwei so zusammengewachsen sind, daß auch die vorwiegend ausgebildeten Flächen dazu symmetrisch liegen. Die beiden Individuen sind optisch vollkommen identisch. Auslöschung parallel der c -Achse.

0.0875 g Sbst.: 0.0341 g CoSO_4 , 0.0160 g Na_2SO_4 — 0.1491 g Sbst.: 0.0334 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1254 g Sbst.: 0.0399 g N (nach Dumas).

$\text{CoN}_9\text{O}_9\text{C}_2\text{H}_{13}\text{Na}$. Ber. Co 15.09, C 6.14, N 32.23, H 3.84, Na 5.88.
Gef. » 14.84, » 6.11, » 31.81, » 4.60, » 5.92.

In Wasser lösen sich die Krystalle mit bräunlich-gelbroter Farbe leicht auf. Diese Lösung bleibt bei Zimmertemperatur stundenlang beständig, scheidet aber beim Kochen sofort Kobaltihydroxyd in Menge aus. Eisessig wirkt bei 15° nicht ein, löst auch nur sehr wenig auf. Verdünnte Säuren entwickeln Stickoxyde und liefern auf dem Wasserbade alsbald Kobaltosalz. Ein Gemisch von 5 Tln. Eisessig mit 1 Tl. rauchender Salzsäure löst unter Stickoxyd-Entwicklung mit tief blau-grüner Farbe zu Kobaltchlorür.

Während sonach das Verhalten dieses Natrium-Guanidin-Salzes von dem des zuerst beschriebenen Guanidiusalzes kaum abweicht, ist doch gegenüber konzentriertem Ammoniak insofern ein Unterschied zu bemerken, als neben dem roten, leicht löslichen Ammin gelbe Nadeln auftreten, die sich in Wasser kaum lösen, beim Kochen Kobaltihydroxyd abspalten und von Eisessig-Salzsäure nur sehr langsam in ein grünes Salz verwandelt werden. Möglicherweise liegen den beiden vorhin beschriebenen Salzen zwei isomere Säuren zugrunde.

Ein charakteristisches Silbersalz fällt aus der Lösung des Natrium-Guanidin-Salzes nach Zusatz von verdünnter Silbernitratlösung in rotbraunen, glänzenden Blättchen aus. Diese zeigen quadratischen Umriß, parallele Auslöschung und lassen im konvergenten Licht dunkle Hyperbeln erkennen. Krystallsystem rhombisch.

0.1008 g Sbst.: 0.0322 g CoSO_4 , 0.0298 g AgCl . — 0.0512 g Sbst.: 0.0135 g N (Dumas). — 0.0822 g Sbst.: 0.0159 g CO_2 , 0.0245 g H_2O .

$\text{CoN}_9\text{O}_9\text{C}_2\text{H}_{15}\text{Ag}$. Ber. Co 12.39, C 5.04, N 26.47, H 3.15, Ag 22.66.
Gef. » 12.16, » 5.27, » 26.36, » 3.31, » 22.25.

Wasser löst mit rotgelber Farbe ziemlich beträchtlich auf, beim Kochen wird Kobaltihydroxyd abgeschieden. Chlorkalium und Kaliumbichromat geben sofort die normalen Silberfällungen. Verdünnte Schwefelsäure bildet unter Gasentwicklung Kobaltosulfat. Unter 20-prozentiger Natron- oder Kalilauge entstehen alsbald rötlichgelbe, glänzende Blättchen, die sich in Wasser nicht lösen, beim Kochen Silberoxyd und Kobaltioxyd abspalten und von rauchender Salzsäure mit grüner Farbe gelöst werden.

Läßt man überschüssige Silbernitratlösung längere Zeit auf das Natrium-Guanidin-Salz einwirken, so werden nahezu drei Atome Silber für 1 Co gebunden, wodurch unsere Annahme einer dreibasischen Trihydroxo-trinitrito-kobaltisäure bestätigt wird.

Unter Berücksichtigung unserer eingangs erwähnten, früheren Resultate läßt sich zusammenfassend schließen, daß in den Hexanitrito-kobaltiaten der Komplex hinsichtlich der Qualität der Komponenten vielfachen Änderungen unterworfen werden kann, während die Koordinationszahl 6 erhalten bleibt. Die Trihydroxo-trinitrito-kobaltiate bilden ein neues Glied in der zwischen Acido- und Hydroxosalzen nach Werners System erforderlichen Übergangsreihe und lassen die Strukturverwandtschaft der beiden Körperklassen erkennen.

497. K. A. Hofmann und Karl Buchner: Zur Kenntnis der Nitrito-platosäure.

[Mitteilung a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Unsere Untersuchung¹⁾ über die Kobaltinitrite hat unter anderem ergeben, daß *p*-Toluidin dem Natriumkobaltinitrit salpetrige Säure unter Bildung von Diazoaminotoluol entzieht und bei schwach essigsaurer Reaktion das tetranitrito-*bis*-toluidino-kobaltisäure Toluidin,

¹⁾ Diese Berichte 41, 3084 [1907].