

Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

V.

In dieser Zeitschr. 3, 267—330 hat Herr Dr. A. WERNER einen „Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen“ geliefert. Von meinen noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über eine scharf begrenzte Abteilung der Metallammoniaksalze trivalenter Metalle ausgehend, versucht er eine neue Theorie nicht nur dieser, sondern auch aller übrigen Metallammoniaksalze, ja der meisten Metallsalze überhaupt auszubilden. Es ist mir natürlich sehr angenehm gewesen, die allgemeine Aufmerksamkeit auf das Gebiet gelenkt zu sehen, auf dem ich jetzt seit Jahren arbeite. Dabei ist die Abhandlung mit unverkennbarem Talente und in sehr anregender Weise geschrieben. Auch hat der Verfasser vielerlei neue Gesichtspunkte herangezogen, so daß auch für diejenigen, der die Chemie der Metallammoniaksalze genauer kennt, vieles in neuer Beleuchtung erscheint und neues Interesse gewinnt.

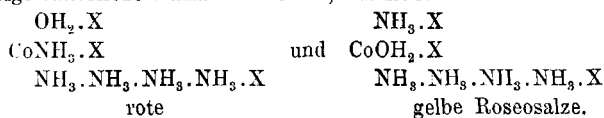
Die neue Theorie kollidiert eigentlich nicht mit den von **BLOMSTRAND** und mir entwickelten. Sie liegen vielmehr in verschiedenen Plänen. **WERNER** sieht von der heutigen Valenzlehre teilweise ab. Die von mir vertretene Theorie ist ausschließlich auf dieselbe gebaut. Von der Valenzlehre abzusehen, ist jedoch im Augenblick dasselbe, als jede theoretische Erklärung von der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen aufzugeben. Steht auch die Valenz als etwas bisher Unerklärtes da, so ist sie jedoch in die Wissenschaft mit historischer Notwendigkeit eingeführt. Von dem Streite zwischen **DAVY** und **BERZELIUS** über den Sauerstoffgehalt des Chlors, durch die Säuretheorie **DULONGS** und **LIEBIGS** weitere Entwicklung derselben, durch **LAURENTS** und **GERHARDTS** Bearbeitung des Begriffes mehrbasischer Säuren und das notwendige Supplement desselben, die Lehre von den mehratomigen Alkoholen, durch die Typentheorie von **WILLIAMSON** und **GERHARDT** und die weitere Entwicklung derselben in der neueren Chemie geht eine logische Konsequenz, welche eben

zum Valenzbegriff führt. Die Notwendigkeit, mit welcher dieser Begriff in die Chemie eingeführt wurde, wird am besten daraus ersehen, daß sowohl die Chemiker, welche besonders die Typentheorie entwickelt haben, so daß dieselbe in GERHARDTS Bedeutung jetzt eine schon lange zurückgelegter Standpunkt ist, als auch die Schule, welche — KOLBE an der Spitze — den Dualismus zu einem Punkte ausgebildet hat, in welchem BERZELIUS' Dualismus fast nicht mehr darin erkennbar ist — daß diese beiden Schulen die Valenz als Grundbegriff aufgestellt haben. Und bisher wenigstens kennen wir denn auch keine mit Sicherheit festgestellte Thatsache, welche es nötig machen sollte, diese bewährte Grundlage zu verlassen. In den Metallammoniaksalzen sucht man auch vergebens eine solche. Die Einwände, welche WERNER gegen die von mir vertretene Theorie dieser Verbindungen anführt, sind in der That wenig zahlreich, und sie scheinen sämtlich auf Irrthümern zu beruhen. Zum Teil rühren diese davon her, daß WERNER selbst aus meiner Theorie Konsequenzen zieht, welche daraus nicht gezogen werden können. Hierher gehören alle die Schlußfolgerungen, welche darauf hinausgehen, daß nach der älteren Theorie

Verbindungen, wie $\overset{\text{III}}{\text{X}}\text{MX}$ oder $\overset{\text{III}}{\text{X}}\text{MX}$ existieren
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X}$

sollten. Im Gegentheil gipfeln meine Untersuchungen von den aus den trivalenten Metallen sich ableitenden Ammoniakverbindungen, wie mir scheint, deutlich genug in dem Hauptergebnis, daß die Luteo-, Pentamminpurpureo- und Roseosalze, die Aquotetramminpurpureo- und Roseosalze, die Praseo- und Violeosalze, die Croceo- und die unten beschriebenen, damit isomeren Dinitrotetramminsalze, sämtlich die viergliedrige Gruppe — $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$ — enthalten, welche sich ebenfalls in den, nur in der Chromreihe bekannten Rhodo-, Erythro- und Rhodososalzen vorfindet;¹ daß alle diese Verbindungen in näher

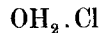
¹ Sofern die von GIBBS (*Proceed. Amer. Acad.* 11, 14; 1876) einmal zufällig erhaltenen gelben Roseosalze, deren Existenz jedoch bisher nur durch eine, nicht sehr gute Stickstoffbestimmung verbürgt wird (alle übrigen Analysen passen ebensogut auf Luteosalze) wirklich existieren, werden sie sich als ein noch fehlendes Glied in obige natürliche Familie einreihen, nämlich:



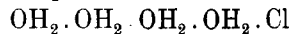
Ich habe daher in den letzten Jahren sehr eifrig nach denselben gesucht, aber bisher ohne Erfolg. Vielleicht werden sie sich nach VORTMANN (*Wien. Akad.*

genetischer Beziehung zu einander stehen; daß es eben jener Atomkomplex ist, welcher allen diesen Verbindungen eine, trotz aller Unterschiede, doch unverkennbare Familienähnlichkeit aufdrückt; daß endlich bei fast allen Umsetzungen, wo nicht vollständige Zersetzung eintritt, jener Atomkomplex unversehrt bleibt. Ob man der viergliedrigen Ammoniakgruppe ein oder mehrere Ammoniake entnehmen kann, und was dann herauskommen wird, das läßt sich a priori nicht sagen. Diese Frage hat daher meine Theorie, die sich ja Schritt für Schritt aus den Thatsachen entwickelt hat, bisher niemals berührt. Daß Verbindungen von einer Konstitution wie der in WERNERS obigen Formeln angedeuteten, falls sie überhaupt existenzfähig sind, einen wesentlich verschiedenen Charakter von denen, welche die viergliedrige Ammoniakgruppe enthalten, zeigen werden, darf man sicher erwarten. Ebensowenig lassen sich nach meiner Theorie mehr als 2 NH_3 in Luteosalzen mit OH_2 vertauschen, — jedenfalls werden solche Verbindungen ganz neue, nicht voranzusagende Eigenschaften zeigen — denn auch dadurch wird die viergliedrige Ammoniakgruppe verstümmelt.

Nun folgert allerdings WERNER aus den „gegenseitigen Beziehungen“ oder, wie er sich auch ausdrückt, aus „dem innigen Zusammenhang“ zwischen den Luteosalzen und allerlei Metallsalzen mit 6NH_3 , 6OH_2 , 6Cl u. s. w., daß eine Grenze der Substitutionsfähigkeit des Ammoniahs durch Wasser nicht besteht. Er meint daher, daß nach meiner Theorie z. B. dem gewässerten Chrom-



chlorid die Konstitutionsformel $\text{CrOH}_2 \cdot \text{Cl}$ zukomme,



und da diese ihm unwahrscheinlich vorkommt, schließt er, daß die Annahme der viergliedrigen Ammoniakgruppe in oben genannten Reihen von Metallammoniahsalzen nicht richtig sein kann. Es wundert mich, daß WERNER nicht bemerkt hat, daß hieraus auch andere Schlufsfolgerungen gezogen werden können, z. B. die folgende: JÖRGENSEN glaubt nicht, daß in der viergliedrigen Ammoniakgruppe irgend ein NH_3 durch OH_2 vertauscht werden kann. WERNER da-

Sitzungsber. M.-N. Abt. 91, 1142; 1885) aus FREMYS Oxykobaltiazsalzen erhalten lassen. Was ich aber bisher auf diesem Wege erhielt, war nur mehr oder weniger unreines Luteosalz. WERNERS Versuch, jene Isomerie zu erklären, scheint mir nicht gelungen. Nach derselben Erklärungsweise müßten 2 isomere Reihen Pentaminpurpureosalze, 4 isomere Reihen Praseosalze und nicht weniger als 5 isomere Reihen Aquotetramminpurpureosalze existenzfähig sein. (Vergl. WERNERS Abhandl. S. 300 bis 301 mit S. 298—299.)

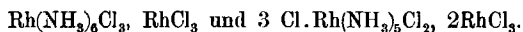
gegen nimmt diese Substitutionsfähigkeit an. Da aber hieraus eine unwahrscheinliche Chromchloridformel folgt, ist WERNERS Annahme unrichtig. Oder: JÖRGENSEN glaubt nicht an die Substitution von NH_3 durch OH_2 in der in einer Gruppe Metallamminsalzen vorhandenen viergliedrigen Ammoniakgruppe. WERNER schließt aus den gegenseitigen Beziehungen von allerlei Salzen zu jenen Metallamminsalzen, daß eine solche Substitutionsfähigkeit besteht. Da letztere aber zu einer unwahrscheinlichen Chromchloridformel führt, existieren die von WERNER angenommenen gegenseitigen Beziehungen nicht. Diese Schlußfolgerungen liegen weit näher, als WERNERS, denn nicht ich bin es, sondern WERNER, der die folgenschwere Substitutionsfähigkeit annimmt.

Den wichtigsten Einwand jedoch, welchen WERNER gegen die ältere Theorie erhebt, formuliert er in folgendem Satze: „In den Verbindungen $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ zeigt überhaupt kein negatives Komplex mehr das Verhalten eines Jons.“ Und er fügt hinzu: „Dieses Verhalten wird durch die Formeln von BLOMSTRAND-JÖRGENSEN nicht mehr erklärt; dieselben können also nicht der richtige Ausdruck für die Konstitution der Metallammoniaksalze sein.“ Jener Satz ist nun zugleich der centrale Punkt der von WERNER selbst entwickelten Theorie. Um so mehr muß es befremden, daß er diesen Satz nur durch zwei Beispiele, und zudem von höchst unvollständig bekannten Verbindungen, zu stützen vermag, und eben in diesen zwei Beispielen hat er sich geirrt.

Das eine Beispiel, das „geradezu typische“, ist PALMÄRS Triamminiridiumchlorid, indem dieses Salz mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur beginnenden Bildung weißer Dämpfe erhitzt werden kann, ohne daß sich Salzsäure entwickelt. Aber wo es sich um eine so wichtige Frage handelt, wäre es doch am sichersten, die Quelle nachzusehen und nicht bei einem kurzen Referate stehen zu bleiben. Und aus PALMÄRS Originalabhandlung¹ sieht man, daß der Verfasser wegen des Verhaltens seines Salzes gegen Chlor und gegen Silbernitrat es als wahrscheinlich betrachtet, daß die Verbindung ein Doppelsalz von Iridiumtrichlorid mit einem ammoniakalischen Chlorid ist, etwa $\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, IrCl_3 . Auch ich finde das sehr wahrscheinlich, obwohl andere Möglichkeiten nicht ausgeschlossen sind. Da Luteoiridiumsals bisher nicht bekannt sind, habe ich die so ähnlichen

¹ *Oefvers. af k. Vet. Akad. Förh. 1889 No. 6, 373.*

Rhodiumsalze in dieser Richtung untersucht. Sowohl Luteo-, wie Chloropurpureorhodiumchlorid liefern beim Fällen mit Natriumrhodiumchlorid blaßrote Doppelsalze (s. näheres unten). Dieselben sind isomer, nämlich:



Beide sind somit $\text{M}^{(\text{NH}_3)_3}_{\text{Cl}_3}$, und ob sie auch nicht so widerstandsfähig gegen konzentrierte Schwefelsäure sind, wie PALMÄRS auf ganz andere Weise dargestelltes Iridiumsalz, so vertragen sie doch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade, ohne Salzsäure zu entwickeln. Mehrere Platinchloriddoppelsalze von Metallammoniakbasen verhalten sich ebenso. Während die Chloropurpureochloride von Kobalt, Chrom, Rhodium und Iridium beim Zusammenreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Ströme von Chlorwasserstoff entwickeln, kann MAGNUS' Salz tagelang unter konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dastehen, ohne seinen Glanz zu verlieren. Darum kann es ja doch nicht als $\text{Pt}^{(\text{NH}_3)_2}_{\text{Cl}_2}$ aufgefaßt werden, denn auf andere Weise, nämlich durch Behandeln mit Silbernitrat, läßt sich darthun, daß es ein Platodiamminsalz ist. Ja, das unlösliche Natriumrhodiumnitrit, $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$, in welchem WERNER doch drei Jonen annehmen muß, wird nach LANG,¹ selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nur äußerst langsam zersetzt. Ich kann hinzufügen, daß es mit konzentrierter Schwefelsäure fast bis zum Kochen erhitzt werden kann, bevor es salpetrige Säure entwickelt. Überhaupt ist konzentrierte Schwefelsäure gegen Verbindungen der Platinmetalle ein recht unsicheres Reagenz, um die An- oder Abwesenheit von Jonen anzuzeigen.

Das andere Beispiel, womit WERNER seinen oben citierten Hauptsatz zu stützen sucht, betrachtet er selbst mit weniger Vertrauen, obwohl es weit schwieriger gewesen ist, seine Anschauung hier experimentell zu widerlegen. Das in Frage stehende Salz ist das salpetrigsaure Triamminkobaltoxyd von ERDMANN.² Nun verhält sich bekanntlich die salpetrige Säure in ihren Verbindungen mit mehreren Metallen höchst eigentümlich. Es schien daher schon im voraus sehr gewagt, eben ein salpetrigsaures Salz heranzuziehen, um den centralen Punkt einer neuen Theorie zu beweisen. Sahen wir doch oben, wie merkwürdig stark diese Säure in Natriumrhodiumnitrit

¹ K. Vet. Akad. Handb. N. F. 5, No. 7, 5. — ² Journ. pr. Chem. 97, 412; 1866.

gebunden ist, und viele andere Beispiele liegen ja nahe. Nun hat außerdem ERDMANN nicht einmal sein Salz so beschrieben, daß es möglich ist, dasselbe mit voller Sicherheit zu identifizieren. In der That weiß man von demselben nicht mehr, als daß es sich aus einer Kobaltchlorürlösung durch Überschuß eines Gemenges von Ammoniak und Kaliumnitrit unter Luftzutritt allmählich als hell bräunlichgelbe Krystallblättchen abscheidet, daß es in kaltem Wasser schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich ist und aus letzterer Lösung sich beim Erkalten als glänzende, tiefgelbe flache Nadeln oder Blättchen absetzt. Die angegebenen Zersetzungen sind die für solche Salze gewöhnlichen. GIBBS¹ erhielt nach ERDMANN'S Darstellungsweise nur geringe Mengen obigen Salzes, hauptsächlich aber Xantho- und etwas Croceosalz. Auf ganz andere Weise, nämlich beim Zusatz von Ammoniumnitrit zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kobaltchlorür, erhielt er „in one experiment“ allmählich sherryfarbene Prismen, welche beim Umkrystallisieren ausschließlich sehr dünne rhombische Tafeln lieferten. Dieses Salz glaubt GIBBS — anscheinend ohne anderen Grund, als die Analyse — mit ERDMANN'S obigem Salze identifizieren zu können. Von diesem Salze sagt er, daß „die Krystalle“ keine Reaktionen mit Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Ammoniumoxalat oder Silbernitrat lieferten, und schließt hieraus, daß es kein bekanntes Kobaltammin enthalten konnte. Ohne davon zu sprechen, daß es selbst unter den GIBBS damals bekannten Salpetrigsäure haltenden Kobaltammoniaksalzen mehrere giebt, welche in kalter Lösung keine Reaktion mit den genannten Prüfungsmitteln liefern, und daß heiße Lösungen nicht immer angewandt werden können, weil die beim Erkalten auskrystallisierenden ursprünglichen Salze die Reaktionen ganz unsicher machen, so ist GIBBS' Schlussfolgerung — wie unten gezeigt werden soll — nicht zutreffend, und außerdem sind ja seit 1875 mehrere Kobaltbasen entdeckt. Vergewärtigt man sich nun noch, daß das bekannte ERDMANN'Sche Kaliumdiamminkobaltnitrit und Natriumkobaltdinitrit mit Luteo-, Xantho- und Croceokobaltsalzen und mit einer, unten zu beschreibenden, mit den Croceosalzen isomeren Reihe Dinitrotetramminkobaltsalzen nicht weniger als acht Doppelsalze liefern, welche sämtlich gelb bis braungelb, krystallinisch und schwer löslich sind und sämtlich die empirische Formel $\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{smallmatrix}$ haben, so sieht man, wie unsicher

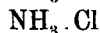
¹ *Proc. Amer. Acad.* **10**, 16; 1875.

die in Rede stehende Verbindung ist, und auf wie losem Boden WERNERS Hauptsatz fußt, der, nachdem PALMÄRS Triamminiridiumchlorid sich als nicht beweiskräftig gezeigt hat, nun ausschließlich auf jenem Salze ruht.

Ich habe mir daher vorgenommen, das in Frage stehende ERDMANNSche Salz mit den isomeren zu vergleichen, und habe deshalb jene acht Doppelsalze dargestellt, von welchen GIBBS schon früher¹ vier beschrieben hat, aber nicht so eingehend, daß es möglich erschien, sich auf diese Beschreibungen zu stützen. In der That ist ERDMANNS Salz von allen acht verschieden. Dagegen verändert es sich, auf geeignete Weise mit warmer oder kalter Salzsäure behandelt, in F. ROSES² Dichrokobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$, H_2O , dessen optische Eigenschaften so eigentümlich sind, daß hier kein Irrtum möglich ist. Umgekehrt liefert sowohl Dichrokobaltchlorid, wie ein zu demselben in sehr naher Beziehung stehendes, rotes Triamminkobaltnitrat, dessen Darstellung und Eigenschaften unten (§ 3, C) beschrieben werden, beim Kochen mit Natriumnitrit annähernd die theoretische Menge von ERDMANNS Salz. Um die Konstitution des letzteren zu ermitteln, müßten somit auch das Dichrokobaltchlorid und das erwähnte Nitrat in die Untersuchung eingezogen werden. Zur Beurteilung der Konstitution des Dichrochlorids ist sein Verhalten gegen Silbernitrat in der Kälte von ausnehmender Wichtigkeit. Es zeigte sich, daß aus seiner kalt und frisch bereiteten Lösung alles Chlor durch Silbernitrat gefällt wird.



Hieraus konnte auf eine Formel $\text{CoNH}_3 \cdot \text{Cl}$ geschlossen werden,



vorausgesetzt, daß nicht das im Salze vorhandene Wassermolekül zur Konstitution gehört. Das ist nun aber der Fall. Schon ROSE bemerkte, wie schwierig das Wasser weggeht. Ich kann hinzufügen, daß das entwässerte Salz nicht mehr Dichrochlorid ist. Daraus folgt unter Rücksicht auf das Konstitutionswasser der Roseosalze mit großer Wahrscheinlichkeit für das Dichrokobaltchlorid die Konsti-



tutionsformel $\text{CoNH}_3 \cdot \text{Cl}$ Das Triamminkobaltnitrat ist dagegen



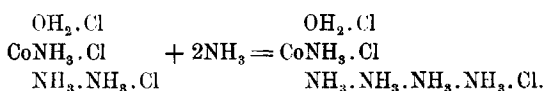
wasserfrei. Da es aber leicht in Dichrochlorid übergeht — wie unten näher auseinandergesetzt werden soll, ist dieser Übergang in

¹ A. a. O. — ² *Unters. ammon. Kobaltverb.*, Heidelberg 1871, S. 41.
Z. anorg. Chem. V.

der That eine bequeme Darstellungsweise des sonst nicht leicht in größerer Menge zu erhaltenden Dichrochlorids — so muß seine Konstitution eine ähnliche sein, und es liegt nahe, dasselbe als das Nitratopurpureonitrat der Triamminkobaltreihe aufzufassen, also

NO_3
als $\text{CoNH}_3 \cdot \text{NO}_3$ Direkt läßt sich dieses schwierig beweisen, denn
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$

das Salz ist als solches in Wasser nicht löslich. Beim Stehen, oder schneller beim Erwärmen, mit Wasser geht es aber, wie so manche Purpureosalze, in das entsprechende, leicht lösliche Triamminroseonitrat über, und die Lösung des letzteren scheidet auf Zusatz von sehr überschüssiger Salzsäure geradezu das Dichrochlorid in großen Krystallen ab. Auch durch ein anderes Verhalten des Dichrochlorids und des Triamminnitratonitrats wird man zu derselben Auffassung geführt. Ersteres nimmt beim Kochen mit Ammoniak 2 Mol. Ammoniak auf. Versetzt man die rot gewordene, erkaltete Lösung unter Abkühlung mit konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich Pentamminroseochlorid ab, das sich wie gewöhnlich beim Kochen mit der Flüssigkeit in Chloropurpureochlorid verändert, und zwar ist dieser Übergang des Dichrochlorids so vollständig, daß die oben stehende Flüssigkeit nach dem Erkalten ganz farblos erscheint. Die Ammoniakaufnahme geschieht somit nach der einfachen Gleichung:



Das Triamminnitratonitrat, auf dieselbe Weise behandelt, muß selbstverständlich sogleich in Triamminroseonitrat übergehen. Letzteres nimmt dann ganz wie das Dichrochlorid 2 Mol. Ammoniak auf, und die erkaltete Lösung, unter Abkühlung mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, scheidet fast jede Spur Kobalt als Pentamminroseonitrat von allen den gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes ab.

$\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$
Wäre Dichrokobaltchlorid nicht ein Roseosalz, sondern $\text{CoNH}_3 \cdot \text{Cl}$, H_2O ,
 $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$

$\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$
und das Nitrat $\text{CoNH}_3 \cdot \text{NO}_3$ zusammengesetzt, so müßten offenbar bei
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$

der Ammoniakaufnahme Luteosalze erwartet werden.

Nun ist es aber eine allgemeine Eigenschaft der Roseosalze, daß sie beim Erwärmen mit salpetrigsauren Alkalien unter geeigneten

Bedingungen in Xanthosalze übergehen. Da sowohl das Dichrokobaltchlorid, wie das Triamminnitratonitrat, das letztere natürlich erst nach Umbildung in Roseosalz, bei dieser Behandlung ERDMANNS salpetrigsaures Triamminkobaltoxyd liefern, müssen wir nach allen Analogien schliessen, dafs letzteres ein Xanthosalz der Triamminreihe,

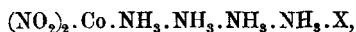
NO_2
somit $\text{Co.NH}_3.\text{NO}_2$ ist. Und diese Schlufsfolgerung kann dadurch
 $\text{NH}_3.\text{NH}_3.\text{NO}_2$

nur bestärkt werden, dafs ERDMANNS Salz bei passendem Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure, oder sogar blofs beim Stehen mit derselben geradezu in Dichrochlorid übergeht.

Hiernach will es mir scheinen, dafs auch WERNERS zweites Beispiel seine Beweiskraft verloren hat, so dafs der centrale Punkt seiner Theorie: „In den Verbindungen $\text{M}^{\text{(NH}_3)_3}_{\text{X}_3}$ zeigt überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Jons“ nun vollständig beispiellos dasteht. Und während die ältere Theorie die hier angedeuteten genetischen Beziehungen leicht erklärlich findet, sehe ich nicht, wie WERNERS Theorie sich mit der Thatsache vereinigen läfst, dafs in einer Verbindung $\text{M}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Cl}_3$ alle drei Chloratome als Ionen auftreten.

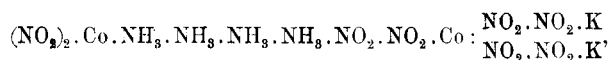
Aber noch einen letzten Einwand gegen die ältere Theorie führt WERNER, und zwar in sehr kategorischer Form, an: Das Kaliumdiamminkobaltnitrit von ERDMANN „vermag die BLOMSTRAND-JÖRGENSENSCHE Auffassung der Metallammoniaksalze in keiner Weise zu erklären, und dieselbe erscheint mir deshalb unhaltbar“.

Um auch diesen Einwand zu beseitigen, mufs ich das Ergebnis einer Untersuchung anticipieren, deren Versuchsergebnisse unten (§ 1 und § 3, B, 8) mitgeteilt werden sollen, und mit welchen ich eben beschäftigt war, als ich WERNERS Abhandlung in die Hände bekam. Es hat sich gezeigt, dafs es, ebenso wie man zwei Reihen Dichlorotetramminsalze, die Praseo- und die Violeosalte, hat, auch zwei Reihen Dinitrotetramminsalze giebt, nämlich erstens die Croceosalze von GIBBS und zweitens die von den Tetramminroseosalzen sich direkt ergebenden Dinitrotetramminsalze, welche ich, da der Name „Flavokobaltsalze“ ausgefallen ist,¹ mit diesem Namen bezeichnen möchte. Beide sind

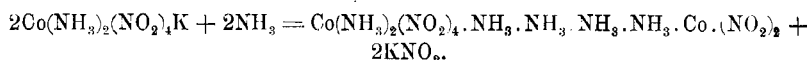


¹ Vergl. GIBBS, *Proceed. Amer. Acad.* 10, 25; 1875.

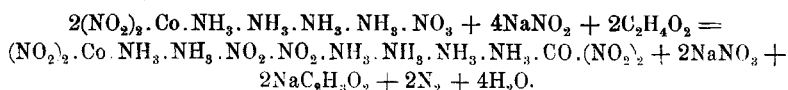
aber in ihren Reaktionen, welche sich unten zusammengestellt finden, ganz verschieden. Es lag nun nahe, zu vermuten, daß Kaliumdiamminkobaltnitrit mit der einen oder anderen dieser zwei Salzreihen in genetischer Beziehung stände. Es könnte z. B. mit verdoppelter Formel als



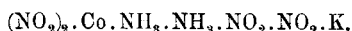
somit als FISCHERS Kaliumsalz, in welchem 1 Atom Kalium durch das metallähnliche Radikal der Croceo- oder der Flavosalze vertauscht war, aufgefaßt werden. In diesem Falle müßten jedoch entweder die Croceo-, oder die Flavokobaltsalze mit Natriumkobaltdinitrit, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{Na}_3$, und mit Kaliumdiamminkobaltnitrit identische Doppelsalze liefern. Das ist aber, wie unten (§ 3, B) näher gezeigt wird, nicht der Fall. Die vier zu erwartenden Doppelsalze sind alle verschieden. Aber doch steht ERDMANNS Kaliumsalz mit einer der obigen Salzreihen in sehr naher Beziehung, und zwar mit den Flavosalzen. Es kann aus den letzteren dargestellt werden und geht umgekehrt selbst leicht in Flavosalz über. Allerdings erhält man bei beiden Umsetzungen weder das Kaliumdiamminkobaltnitrit noch ein Flavosalz für sich. Der Vorgang scheint in beiden Fällen bei dem Doppelsalze beider, welches ungemein beständig ist, stehen zu bleiben. Aber aus diesem, nach beiden Weisen dargestellten Doppelsalze lassen sich sowohl Diamminkobaltnitrite, wie Flavosalze in annähernd der theoretischen Menge isolieren und durch alle Reaktionen identifizieren. Erwärmt man eine Lösung von Kaliumdiamminkobaltnitrit auf passende Weise mit Ammoniak, so wird einfach Kaliumnitrit abgespalten und Ammoniak aufgenommen:



Erwärmt man umgekehrt Flavokobaltnitrat auf geeignete Weise mit Natriumnitrit und Essigsäure, so zersetzt die frei werdende salpetrige Säure einfach ein Viertel des Ammoniaks des Flavonitrats unter Aufnahme von NO_2 , Stickstoffentwicklung und Bildung eben desselben Doppelsalzes:

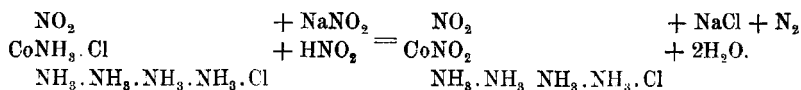


Hieraus folgt für ERDMANNS Kaliumsalz mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitutionsformel:



Es konnte etwas eigentümlich erscheinen, daß der elektronegative Komplex $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ eben an die zweigliedrige Ammoniakgruppe gebunden ist. So etwas kommt doch, und zwar recht häufig, sogar bei der viergliedrigen Ammoniakgruppe vor. Ich habe früher gezeigt, daß Praseochlorid sich mit 1 Mol. Chlorwasserstoff verbindet zu der schön krystallisierenden Verbindung $\text{Cl}_2 \cdot \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}$, ClH , und daß ganz analoge, saure salpetersaure Salze sich aus allen Roseo- und Luteonitraten darstellen lassen. Mit welchem Chloratom dieser Chlorwasserstoff, und mit welcher Gruppe NO_3 diese Salpetersäure verbunden gedacht werden sollte, blieb doch unsicher. Jetzt finde ich aber, daß sowohl Croceo-, wie Flavokobaltnitrat ebenfalls saure Salze: $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NO}_3$, NO_3H , bilden. Und hier muß doch aller Wahrscheinlichkeit nach NO_3H mit NO_3 (als $\text{O} \cdot \text{NO} : \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} : \text{NO} \cdot \text{OH}$) und nicht mit NO_2 verbunden sein. Allerdings werden alle diese sauren salz- und salpetersauren Salze durch Wasser zersetzt; daß dies nicht bei dem Kaliumdiamminkobaltnitrit der Fall ist, hat jedoch offenbar in der großen Neigung der salpetrigen Säure, komplexe Salze zu bilden, seinen natürlichen Grund. Außerdem giebt es ja ganz gewöhnliche Verbindungen, in denen die Gruppe X_2H mit einem stark elektropositiven Radikal zu einem sauren Salze verbunden ist, z. B. $\text{NH}_4 \cdot \text{F}_2\text{H}$. Obige Formel für ERDMANN'S Kaliumsalz ist daher an und für sich nicht unwahrscheinlich, und die genetischen Beziehungen des Salzes zu den Flavokobaltsalzen lassen sie wohl als ziemlich sicher erscheinen.

Ich muß gestehen, daß ich nach der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Flavokobaltnitrat erwartete, auf dieselbe Weise von den Xanthokobaltsalzen zu Triamminkobaltnitrit zu gelangen. Aber es zeigte sich hier von neuem, wie widerstandsfähig die viergliedrige Ammoniakgruppe ist. Sie blieb unversehrt, aber das einzelstehende NH_3X wurde weggenommen und durch NO_2 ersetzt. Das Resultat war GIBBS'S Croceokobaltsalze, welche so aus den Xanthosalzen in annähernd theoretischer Menge und in großer Reinheit mit leichter Mühe gewonnen werden können. Die Reaktion ist einfach:



Daß man bei der mehrstündigen Einwirkung, welche nötig ist, hauptsächlich Croceonitrat statt des Chlorids erhält, war nur zu

erwarten. Es zeigt sich aber hier wieder, was ich früher¹ für das Chloropurpureochlorid nachwies, daß auch in den Xanthokobaltsalzen eins von den fünf Ammoniakten auf andere Weise, und zwar loser als die vier übrigen, gebunden ist.

Da ich nun, wie unten (§ 2) näher auseinandergesetzt werden soll, eine mit den Xanthokobaltsalzen isomere Salzreihe aufgefunden habe, so könnte man vermuten, daß letztere zu den Xanthosalzen in demselben Verhältnis wie die Flavo- zu den Croceosalzen stehe, und daß sie auf die nämliche Weise Flavosalze ergeben würde. Indessen geht jene neue Salzreihe so ungemein leicht in Xanthosalze über, daß die experimentelle Prüfung obiger Vermutung im voraus abgeschnitten ist.

Obgleich es nach obigem nicht möglich erscheint, den Xanthosalzen 2NH_3 zu entziehen und dadurch Nitrotriamminkobaltnitrit darzustellen, so gelingt das Umgekehrte, Bildung von Xanthosalz aus ERDMANNS salpetrigsaurem Triamminkobaltoxyd, ohne Schwierigkeit. Bei geeigneter Einwirkung von Salmiak und Ammoniak entsteht aus demselben, wie unten gezeigt wird, Xanthochlorid in reichlicher Menge. Hieraus folgt aber, daß das eine NO_2 in ERDMANNS Salz anders, und zwar stärker gebunden ist, als die zwei anderen, und hierdurch erfährt diejenige Konstitutionsformel, die sich oben als die wahrscheinliche zeigte, eine willkommene Bestätigung. Mit diesem Verhalten vor Augen scheint eben keine andere möglich.

Bevor ich diese einleitenden und orientierenden Bemerkungen abschliesse, möchte ich noch ein paar Worte über die verschiedenartigen Valenzen des trivalenten Kobaltatoms hinzufügen, welche meine Theorie annimmt, unter Anderen um die Isomerie zwischen den Praseo- und Violeo-, zwischen den Croceo- und Flavo- und eventuell zwischen den roten und gelben Roseosalzen zu erklären. WERNER meint, jene Annahme damit abweisen zu können, „daß Verschiedenheiten von Valenzen ein etwas dunkler Begriff ist, weil die Valenz selbst keinen klaren Begriff darstellt.“ Ich könnte mich daher mit der Frage begnügen: Sind denn die Koordinationszahlen und die Koordinationsstellen klare Begriffe? Aber ich ziehe es vor, hier wie sonst, das Experiment sprechen zu lassen. In den Croceo- und Flavosalzen sind, sowohl nach WERNER wie nach mir, die zwei Nitrogruppen direkt an das Kobaltatom gebunden. Behandelt man nun (§ 3 und § 4) ein Croceo- und ein Flavosalz auf dieselbe Weise

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] **42**, 217.

mit konzentrierter Salzsäure, so werden in dem Croceosalz nur die eine, in dem Flavosalze aber beide Nitrogruppen durch Chlor ersetzt. In dem Croceosalz muß daher die eine Nitrogruppe an eine andere Valenz als in den Flavosalzen gebunden sein. Da aber beide an das trivalente Kobaltatom direkt gebunden sind, muß letzteres wenigstens eine Valenz von besonderer Beschaffenheit enthalten.

Eine Kritik des WERNERSchen Systems liegt ganz außerhalb dem Zwecke dieser Arbeit. Ich wollte nur nachweisen, daß alle diejenigen Einwände gegen die von mir vertretene Theorie der Metallammoniakverbindungen, welche selbst ein so gewandter Theoretiker wie WERNER hervorzubringen wußte, nicht zutreffend sind, daß vielmehr selbst neue und mir wenigstens ganz unerwartete Resultate sich mit der älteren Theorie leicht, mit der von WERNER aufgestellten kaum vereinigen lassen. Es hat sich von neuem gezeigt, daß geistreiche Spekulationen nicht genügen, eine Theorie der Metallammoniaksalze a priori zu konstruieren. Erst „dem unerbittlichen Versuche“ wird es allmählich gelingen, über die verwickelten Verhältnisse dieser ausgedehnten Gruppe von Verbindungen Klarheit zu verbreiten.

Ich gehe jetzt zu dem experimentellen Teile dieser Untersuchung über.

§ 1. Zur Darstellung von Croceokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe.

Nach GIBBS¹ scheint es ganz einfach, Croceokobaltsulfat darzustellen, und nach ERDMANN² ebenso leicht, Triamminkobaltnitrit zu bereiten. Beide Salze sollen fast auf dieselbe Weise erhalten werden, das Croceosulfat bei freiwilliger Oxydation einer mit Kaliumnitrit und Ammoniak versetzten Lösung von Kobaltsulfat, das Triamminkobaltnitrit bei freiwilliger Oxydation einer mit Überschuß von Kaliumnitrit und Ammoniak versetzten Lösung von Kobaltchlorür. Aber keiner der beiden Verfasser giebt bestimmte Mengen an, und da die Oxydationsprodukte nach den angewandten relativen Mengen ganz verschieden sind, können sie nur die angegebenen Resultate erhalten haben dadurch, daß sie immer unwillkürlich dieselben relativen Mengen eingehalten haben. Die vielfachen und vielfach variierten Versuche, welche ich nach beiden Weisen angestellt habe, will ich nicht anführen, sondern nur kurz berichten, daß ich

¹ *Proceed. Amer. Acad.* **10**, 2; 1875. — ² *Journ. pr. Chem.* **97**, 412.

nach GIBBS' Verfahren allerdings immer etwas Croceosulfat, in der Regel aber als Hauptprodukt Triamminkobaltnitrit und eine ähnliche, sehr schwer lösliche Verbindung erhalten habe, während umgekehrt ERDMANN'S Weise mir nur wenig oder kein Triamminkobaltnitrit, hauptsächlich aber Xantho- und Croceonitrat ergeben hat, und zwar bei geringeren Mengen von Kaliumnitrit wesentlich Xanthonitrat, bei größeren fast ausschließlich Croceonitrat. Jedoch ist die Ausbeute auch im letztgenannten Falle sehr weit von der theoretisch berechneten entfernt, denn der bei weitem größere Teil des Kobalts scheidet sich in Gestalt eines grünen amorphen Niederschlages ab.

Dagegen kann ich zur Darstellung von Croceosalzen folgendes Verfahren empfehlen, welches immer leicht und sicher annähernd die berechnete Ausbeute liefert. Ich gehe hier vom Xanthokobalchlorid aus, und da eine leichte und einfache Weise, dieses Salz aus Chloropurpureokobalchlorid zu bereiten, weiter unten (§ 2) angegeben wird, können Croceosalze jetzt ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge erhalten werden. Zur Darstellung derselben kann man 5 g Xanthochlorid und 10 g krystallisiertes Natriumnitrit in 75 ccm heißem Wasser lösen und die Flüssigkeit im Wasserbade unter Zusatz von 20 ccm Essigsäure von etwa 30%, welche in Anteilen, etwa jede Viertelstunde, zugefügt werden, 5 bis 6 Stunden erhitzen. Die freie salpetrige Säure entzieht einfach dem Xanthochlorid 1 Mol. Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und Wasser (vergl. oben, S. 157). Schon die heiße Flüssigkeit beginnt nach der angegebenen Zeit chlorhaltiges Croceonitrat abzuscheiden, dessen Menge beim Erkaltenlassen sehr bedeutend zunimmt. Von diesem Salze können so etwa 4 g gewonnen werden. Einfacher jedoch fügt man zu dem noch heißen Gemisch 50 ccm siedendes Wasser, worin sich alles löst, und dann 20 ccm Ammoniumsulfatlösung (1 : 5), worauf sofort und nach 24 Stunden fast alles Croceosalz in Gestalt des schwer löslichen, tetragonalen Sulfats auskrystallisiert. Dasselbe wird mit kaltem Wasser, dann einmal mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 4.3 g. Das Salz ist, wie folgende Analyse zeigt, rein.

0.4170 g (neben Vitriolöl getrocknet, wobei das lufttrockene in 24 Stunden nur Spuren verloren hatte) ergaben nach Kochen mit Natron Kobaltoxyduloxyd, das in 0.2424 g CoSO_4 umgesetzt wurde, und ein Filtrat, welches zur Bestimmung der salpetrigen Säure diente. In früheren Analysen solcher Salze ist die salpetrige Säure niemals direkt bestimmt worden. Man hat sich mit einer Bestimmung

des Gesamtstickstoffes begnügt und dieselbe bisweilen durch eine Ammoniakbestimmung suppliert; beide dieser Bestimmungen sind aber eben in diesen Verbindungen mit Schwierigkeiten verknüpft.¹ Folgende Bestimmungsweise der salpetrigen Säure hat mir immer gute Resultate geliefert: Zum Filtrat und Waschwasser vom Kobaltoxydhydrat (etwa 300 ccm) wurde etwas mehr als nötig von einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung gesetzt. Dann wurde sofort und auf einmal mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und jetzt unter Umrühren etwa 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Hierdurch erwärmt sich die Flüssigkeit so weit, daß man sogleich mit einer Ammoniumoxalatlösung entfärben kann. Jetzt wird bis zu etwa 50—60° erwärmt und mit der Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

In der in Frage stehenden Analyse wurden 26.1 ccm einer Kaliumpermanganatlösung gebraucht, deren 100 ccm = 0.45149 g N_2O_5 entsprachen. Das Salz enthielt somit 28.26 % N_2O_5 .

0.5107 (desgl.) ergaben 0.2257 g $BaSO_4$ = 15.17% SO_3 .

	Rechnung:	Gefunden:
N_2O_5 76	28.46	28.26
Co 59	22.09	22.13
$\frac{1}{2}SO_3$ 40	14.98	15.17

Aus dem Croceosulfat werden das Nitrat und Chlorid leicht beim Kochen mit Wasser, der berechneten Menge Baryumsalz und ein wenig Essigsäure erhalten. Die Croceosalze, besonders das Nitrat, scheiden sich beim Erkalten des siedendheißen Filtrats annähernd vollständig ab. Beispielsweise ergaben 2 g Sulfat 1.8 g Nitrat.

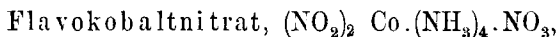
Warum es mir zu thun war, Croceosalze leicht und sicher darstellen zu können, wird aus folgendem verständlich werden.

Meinen letzten Aufsatz in *dieser Zeitschrift*² schloß ich mit folgenden Worten: „Wie man aus Pentamminroseosalzen Xanthosalze darstellen kann, so liefern die Tetramminroseosalze GIBBS' Croceosalze.“ Damals hatte ich jedoch nur das Sulfat der so darstellbaren Salzreihe analysiert. Da das Salz schwer löslich war, tetragonal krystallisierte und dieselbe Zusammensetzung wie Croceosulfat hatte, fühlte ich mich berechtigt, die zwei Salze für identisch zu halten. Bei näherer Untersuchung und beim Vergleichen mit unzweifelhaften

¹ Vergl. GIBBS und GENTH: Researches on the ammonia-cobalt bases 1856, 6; F. ROSE: Untersuch. über ammon. Kobaltverbind., Heidelberg 1871, 49; ERDMANN (Journ. pr. Chem. 97, 398; 1866); S. M. JÖRGENSEN (das. [2] 18, 248).

² 2, 300.

Croceosalzen zeigte es sich indessen, daß die aus den Tetramminroseokobaltsalzen abgeleiteten Salze allerdings isomer, aber keineswegs identisch mit den Croceosalzen von GIBBS sind. Wie die Dichlorotetramminkobaltsalze in zwei Formen, als Praseo- und als Violeosalze, auftreten, so ist dasselbe mit den Dinitrotetramminsalzen der Fall. Da nun GIBBS der einen dieser Reihen den Namen Croceosalze gegeben hat, so möchte ich der anderen den Namen Flavosalze geben, weil Salze von der Zusammensetzung, wie die, welche GIBBS s. Z. mit diesem Namen bezeichnete, kaum existenzfähig sind. Als Ausgangsglied der Darstellung der Flavokobaltsalze habe ich das



benutzt, welches leicht in folgender Weise erhalten wird: 10 g reines Karbonatotetramminkobaltnitrat¹ werden in einem kalten Gemische von 100 ccm Wasser und 14 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.244 bei 15°) gelöst. Zu der klaren Lösung, welche Tetramminroseonitrat enthält, werden in Anteilen 20 g krystallisiertes Natriumnitrit gefügt. Wenn alles gelöst ist, erwärmt man einige Minuten im siedenden Wasserbade, bis die Flüssigkeit tief braungelb geworden. Dann wird sofort abgekühlt und zu der vollständig erkalteten Flüssigkeit etwa 130 ccm derselben verdünnten Salpetersäure gefügt. Beim Umrühren scheidet sich jetzt ein etwas schmutziggelbes Salz ab; gewöhnlich erstarrt das Ganze zu einem Magma von feinen Nadeln. Nach einigen Stunden Stehen wird filtriert. Der Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von saurem und neutralem Flavonitrat besteht, wird unter Saugen zuerst mit der genannten verdünnten Salpetersäure, dann mit Weingeist von 95%, welcher das saure Nitrat in neutrales überführt, bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem, neutralen Salz 9 bis 9.5 g. Da freie salpetrige Säure, wie unten näher gezeigt werden wird, das Salz allmählich zersetzt, ist es wichtig, bei Umbildung des Karbonatonitrats in Roseonitrat nicht einen größeren Überschuß an Säure zu verwenden, als angegeben. Das Salz ist sogleich sehr rein, kann jedoch aus mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertem, heißem Wasser umkrystallisiert und so in dicken gelbbraunen Prismen erhalten werden. Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°. In der Wärme wird es dunkler, beim Erkalten wieder heller.

¹ Diese Zeitschr. 2, 282.

0.4995 g verbrauchten zur Oxydation der salpetrigen Säure 40.8 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, deren 100 ccm = 0.13790 g O = 0.32751 g N_2O_3 entsprachen, hielten somit 26.73 % N_2O_3 .

0.3858 g, welche in 15 Stunden bei 98° nur Spuren verloren hatten, wurden mit Salz- und Schwefelsäure zersetzt und lieferten 0.2124 g $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
N_2O_3	76	27.05	26.73
Co	59	21.00	20.94

Das Flavonitrat löst sich in etwa 33 Teilen kaltem Wasser, während reines Croceonitrat etwa 400 Teile kalten Wassers zur Lösung bedarf. Schon hieraus folgt, daß die Salze nicht identisch sein können, was durch folgende Vergleichung ihrer Reaktionen nur bestärkt wird. Die Reaktionen sind für eine 2%ige Lösung von Flavonitrat und für eine kalt gesättigte (somit weit verdünntere) des Croceonitrats angegeben.

Verdünnte Salpetersäure fällt aus der Flavonitratlösung beim Stehen lange, flache, gelbbraune Nadeln des sauren Nitrats. Dieselben zeigen sich unter dem Mikroskope abgeschnitten unter einem Winkel von 60°, oder durch ein Doma von 120° begrenzt. — Das Croceonitrat liefert beim längeren Stehen ähnliche Nadeln, unter einem Winkel von 53° abgeschnitten, der durch ein Doma von 106° begrenzt. Bisweilen sind sie sehr kurz und regulären sechsseitigen Tafeln ähnlich.

Verdünnte oder konzentrierte Chlor- oder Bromwasserstoffsäure fällt keine der Salzlösungen.

Ammoniumsulfat (1:5) fällt aus der Flavonitratlösung sehr bald einen gelben, glänzenden Niederschlag, ausschließlich aus kleinen tetragonalen Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, bestehend. Das Croceonitrat liefert beim Schütteln und kurzen Stehen gelbe, diamantglänzende tetragonale Tafeln.

Kaliumbijdodid fällt aus der Flavonitratlösung beim Schütteln oder Umrühren schwarze, undurchsichtige, gewöhnlich schief abgeschnittene, blanke Nadeln. Verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. — Selbst die, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte, gesättigte Lösung des Croceonitrats liefert mit Kaliumbijdodid fast sogleich einen mattglänzenden, zinnüberähnlichen Niederschlag, unter dem Mikroskope kurze, rektanguläre, oder durch ein flaches Doma begrenzte, flache Nadeln zeigend, nicht selten zu ähnlichen Aggregaten wie Chloropurpureokobaltplatinchlorid parallel verwachsen.

Natriumdithionat giebt mit Flavonitratlösung bald glänzende, gelbbraune, deutliche Nadeln, unter dem Mikroskope flach, gestreift

und unter einem Winkel von etwa 60° abgeschnitten erscheinend. Mit Croceonitratlösung erscheinen beim Stehen glänzende, dunkelgelbe Krystalle, unter dem Mikroskope grofse, scharf begrenzte, aber unregelmäfsig ausgebildete rhombische, oder eher monokline Formen zeigend.

Natriumgoldchlorid fällt aus der Flavonitratlösung bald einen braungelben, krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope vielerlei Aggregate unregelmäfsig ausgebildeter und gestreifter rhombischer Tafeln zeigend. — Aus der Croceonitratlösung erscheint sofort hellgelber, seidenglänzender Niederschlag, unter dem Mikroskope ausschliesslich flache, schief abgeschnittene, gestreifte Nadeln zeigend.

Kaliumplatinchlorür scheidet aus der Flavonitratlösung beim Schütteln sofort einen gelbbraunen, deutlich krystallinischen Niederschlag ab. Unter dem Mikroskope zeigt derselbe rhombische Tafeln von 54° , jedoch häufig verzerrt, häufig den Seiten parallel gestreift, bisweilen zu gezahnten Nadeln verwachsen. — Die Croceonitratlösung wird erst nach längerem Stehen gefällt, und zwar höchst unvollständig. Der Niederschlag besteht aus rötlich-chamois gefärbten Krystallblättern, unter dem Mikroskope als ziemlich grofse, flache, unter einem Winkel von 56° abgeschnittene Nadeln erscheinend.

Natriumplatinchlorid fällt aus der Flavonitratlösung beim Schütteln fast sogleich einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope sehr schief abgeschnittene Nadeln zeigend. — Die kalt gesättigte Croceonitratlösung wird nicht gefällt. Die gesättigte Lösung in lauwarmem Wasser giebt dagegen bald einen gelben, glänzenden Niederschlag, unter dem Mikroskope flache Nadeln zeigend, durch ein Doma von etwa 127° begrenzt.

Fluorsiliciumwasserstoff fällt aus der Flavonitratlösung beim Schütteln bald einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope nicht selten wohlausgebildete rhombische Tafeln von 73° , oder Zwillinge solcher, häufig aber auch nur abgerundete knotige Aggregate zeigend. — Die Croceonitratlösung wird nicht gefällt.

Kaliumchromat fällt die Flavonitratlösung zitronengelb. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag sich, aus farnkrautähnlichen Aggregaten bestehend, aus unter geraden Winkeln zusammengewachsenen, gezahnten Nadeln gebaut. — Die Croceonitratlösung liefert beim Umrühren sofort einen zitronengelben Niederschlag, fast ausschliesslich aus scharf begrenzten, quadratischen Tafeln bestehend.

Kaliumdichromat scheidet aus der Flavonitratlösung beim Schütteln bald orangegelbe, matt glänzende Blättchen aus; in lau-

warmer Lösung entstehen gewöhnlich rhombische Tafeln von 79°. — Die Croceonitratlösung wird ebenfalls, besonders beim Umrühren, bald orangegelb gefällt. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag dünne Nadeln, häufig zu Kreuzen, Sternen und Rosetten verwachsen.

Ammoniumoxalat fällt die Flavonitratlösung gelbbraun kristallinisch. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag wohl ausgebildete schiefe Oktaeder. — Die Croceonitratlösung wird nicht gefällt.

Festes Kaliumjodid, reichlich auf einmal der Flavonitratlösung zugesetzt, bringt einen orangegelben Niederschlag hervor, unter dem Mikroskope lange Nadeln zeigend. — Die Croceolösung liefert unter denselben Umständen kleine schiefe Oktaeder.

Über das wesentlich verschiedene Verhalten der zwei Salzreihen gegen Natriumkobaltidnitrit und gegen Kaliumdiamminkobaltidnitrit, sowie beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird unten (§ 3, B und § 4) berichtet werden.

Dafs sowohl die Flavo- wie die Croceosalze Tetramminsalze sind, geht aus folgendem Verhalten mit voller Sicherheit hervor. Sowohl das Flavo-, wie das Croceonitrat lösen sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, das Croceosalz sogleich mit blutroter Farbe. Nach 12 Stunden sind beide Lösungen tief violett gefärbt, und wenn man jetzt unter guter Abkühlung konzentrierte Salzsäure zutropft, bis das Aufbrausen von Chlorwasserstoff schwach wird, so scheidet sich beim Stehen glänzend grünes Praseochlorid ab, und zwar aus beiden Lösungen so vollständig, dafs die obenstehenden Flüssigkeiten nach 48 Stunden fast ungefärbt erscheinen.

Einen direkten Übergang zwischen Croceo- und Flavosalzen, oder umgekehrt habe ich nicht auffinden können. Da aber beide Salzreihen beim Erwärmen mit Salmiak und Ammoniak in Xanthosalze übergehen, und da die letzteren unter geeigneter Einwirkung von salpetriger Säure, wie oben nachgewiesen, in Croceosalze übergehen, so können die Flavosalze durch die Xanthosalze in Croceosalze übergeführt werden. Der Übergang zu Xanthosalz geschieht übrigens nicht leicht. Werden aber je 2 g von den zwei Nitraten mit 25 ccm Salmiaklösung (1:15) im Wasserbade 4 bis 5 Stunden erwärmt und ab und zu Ammoniak zugesetzt, so scheidet sich nach Erkalten und Zusatz von 2 Volumen halbverdünnter Salzsäure aus beiden Lösungen reichlich Xanthochlorid ab, welches nach Waschen mit halbverdünnter Salzsäure, Auflösen in kaltem Wasser und Wiederabscheidung mit Salzsäure rein ist und sich durch alle Reaktionen

(s. u.) identifizieren läßt. Doch ist die Umbildung auch so keine vollständige. In Ammoniak allein (ohne Salmiak) lösen sich sowohl Flavo-, wie Croceonitrat und erscheinen nach Wegkochen des Ammoniaks unverändert.

Von anderen Flavokobaltsalzen habe ich die folgenden untersucht.

Flavokobaltdinitrat, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{NO}_3, \text{HNO}_3$. — Es ist hauptsächlich in Gestalt dieses Salzes, daß das Flavonitrat bei seiner Darstellung mittelst verdünnter Salpetersäure abgeschieden wird. In reinem Zustande erhält man das saure Nitrat beim Auflösen von 2 g des normalen in 80 ccm kaltem Wasser und Versetzen der klaren Lösung mit 200 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4). Beim Stehen des Gemisches in kaltem Wasser scheidet sich das Dinitrat als prächtig glänzender, gelbbrauner Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope ausschließlich Tafeln, durch ein Doma von 120° abgeschnitten, zeigt. Nach 12stündigem Stehen wird die annähernd vollständige Fällung durch ein Bimssteinfiltrum filtriert, einmal mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen und durch Durchsaugen trockener Luft getrocknet. Zersetzt sich allmählich bei 100° . Wasser und Weingeist zersetzen schnell, der letztere unter Rücklassung des normalen Salzes in matten Pseudomorphosen.

0.6550 g gebrauchten zur Neutralisation (mit Silbernitrat als Indikator¹) 3.74 ccm Natronlösung, deren 20 ccm = 0.405 g NaOH waren. Sie enthielten somit 18.3 % freie Salpetersäure (Rechnung 18.32).

Flavokobaltsulfat, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{SO}_4$. — Die Lösung von 2 g Nitrat in 70 ccm kaltem Wasser wird mit 15 ccm Ammoniumsulfatlösung (1:5) versetzt, worauf sich sofort ein reichlicher, etwas schmutziggelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet; mit kaltem Wasser, das nur wenig löst, unter Saugen zu waschen. Ausbeute 1,65 g. Läßt sich aus heißem, essigsauerm Wasser umkrystallisieren und wird dann als blanke, braungelbe tetragonale Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt, erhalten. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl und nur Spuren bei 100° . Über offener Flamme erwärmt, verpufft es schwach.

0.4179 g gebrauchten zur Oxydation der salpetrigen Säure 36.7 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.32751 g N_2O_3), enthielten somit 28.76 % N_2O_3 , und ergaben 0.2424 g CoSO_4 .

0.4477 g ergaben 0.2012 g BaSO_4 .

¹ Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 44, 64.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	22.09	22.08
N ₂ O ₃	76	28.46	28.76.

Flavokobaltchromat, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{CrO}_4$. — Aus der fast gesättigten kalten Nitratlösung scheidet normales Kaliumchromat annähernd die berechnete Menge des Flavochromats als gelben, körnig krystallinischen Niederschlag, unter dem Mikroskope als gezahnte Nadeln, häufig unter geraden Winkeln zu farnkrautähnlichen Aggregaten verwachsen, erscheinend. Das lufttrockene verliert nicht an Gewicht neben Vitriolöl.

0.4331 g lieferten 0.1230 g Co₂O₃ und 0.0616 g Cr₂O₃.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	21.28	21.58
Cr	52.5	9.47	9.76.

Flavokobaltdichromat, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$. — Wie das Chromat, nur mit Anwendung einer gesättigten Lösung von Kaliumdichromat erhalten. Sehr bald entsteht ein reichlicher, hell orangegelber Niederschlag, anscheinend aus ziemlich großen, flachen Nadeln bestehend, welche unter dem Mikroskope als aus einem Netzwerk viel dünnerer gebaut erscheinen. Diese Krystalle verändern sich jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit bald, nach 24 Stunden vollständig, in weit weniger voluminöse, gelbbraune, kurze, dicke, scharf ausgebildete, wahrscheinlich monokline Prismen. Ausbeute sehr annähernd die berechnete. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4545 g ergaben 0.1073 g Co₂O₃ und 0.1072 g Cr₂O₃.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	18.02	17.98
2Cr	105	16.03	16.18.

Flavokobaltplatinchlorür, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. — Man löst 1 g Flavonitrat in 35 ccm kaltem Wasser und fällt mit 1 g Kaliumplatinchlorür, in 10 ccm Wasser gelöst. Der matt braungelbe, krystallinische Niederschlag scheidet sich sehr bald aus und wird zuerst mit einer gesättigten Lösung des Salzes, dann mit kaltem Wasser, in welch letzterem er jedoch mit gelber Farbe etwas löslich ist, schliesslich mit Weingeist von 95% gewaschen. In Weingeist von 50% ist es nicht ganz unlöslich. Ausbeute 1.15 g (Rechnung 1.39). Verliert neben Vitriolöl nur Spuren.

0.5138 g ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.3783 g AgCl und 0.2326 g Co₂O₃ + Pt, welche in 0.3344 g CoSO₄ + Pt umgesetzt wurden, woraus 0.1295 g Pt erhalten wurden.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	15.23	15.03
Pt	195	25.16	25.20
4Cl	142	18.32	18.21.

Flavokobaltplatinchlorid, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4]_2 \cdot \text{PtCl}_6$. — Wie das Platinchlorür-Doppelsalz, nur mit Anwendung von 10 ccm einer 10%igen Lösung von reinem H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Gelbbraune Nadeln. Ausbeute 1.2 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0.5028 g ergaben wie das Platinchlorür-Doppelsalz 0.5104 g AgCl, 0.2092 g $\text{Co}_3\text{O}_7 + \text{Pt}$, 0.2996 g $\text{CoSO}_4 + \text{Pt}$ und 0.1155 g Pt.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	13.95	13.95
Pt	195	23.08	22.97
6Cl	213	25.18	25.07

Flavokobaltgoldchlorid, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{AuCl}_4$. — Wie die zwei vorhergehenden, nur mit Anwendung von 15 ccm einer Lösung von Kaliumgoldchlorid, deren 1 ccm = 0.050 g Gold entsprach. Der fast sofort entstehende, bräunlichgelbe, deutlich krystallinische Niederschlag zeigt unter dem Mikroskope bisweilen wohlausgebildete, kurze, schief abgeschnittene Prismen, gewöhnlich aber vielfache, ziemlich grofse, verästelte und gezahnte Aggregate. Leichter löslich als die zwei Platinsalze (in der Croceoreihe ist das Umgekehrte der Fall), selbst in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich. Ausbeute 1.7 g (Rechnung 2.12). Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.5622 g lieferten nach Auflösen in warmem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von schwefliger Säure 0.1976 g Au; aus dem Filtrat wurde, nach Wegkochen der schwefligen Säure, das Kobalt mit Natron gefällt und das schwarze Kobaltoxyd in 0.1565 g CoSO_4 umgesetzt. Das Filtrat vom Kobaltoxyd lieferte 0.5750 g AgCl.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	10.57	10.64
Au	197	35.30	35.15
4Cl	142	25.48	25.31

§ 2. Zur Darstellung von Xanthokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe.

So leicht sich auch Xanthokobaltsalze bilden nach den ursprünglich von GIBBS und GENTH¹ angegebenen Darstellungsweisen (Einleiten der aus Stärkemehl und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe in ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen oder in

¹ *Researches*, 48.

neutrale, saure oder ammoniakalische Lösungen von Roseo- oder Purpureokobaltsalzen) und ebenfalls nach der von GIBBS¹ später angegebenen Methode (Einwirkung von überschüssigem Kaliumnitrit auf eine siedende, essigsäure Lösung von Chloropurpureokobaltchlorid), so liefert keine dieser Weisen auch nur entfernt die berechnete Ausbeute, und zudem bilden sich oftmals gleichzeitig andere Verbindungen, welche die Reindarstellung der Xanthosalze erheblich erschweren. Ich will daher ein Verfahren mitteilen, welches nicht nur ungemein einfach in der Ausführung ist und sehr annähernd die berechnete Ausbeute an reinem Xanthochlorid liefert (aus welchem sich dann alle anderen Xanthosalze darstellen lassen), sondern welches auch in der Beziehung Interesse darbietet, daß sich als Übergangsglied das Chlorid einer mit den Xanthosalzen isomeren Salzreihe bildet. Ich gehe hier von dem in dem Handel vorkommenden, fast ganz reinen Chloropurpureokobaltchlorid aus. Man erwärmt 10 g desselben in einer Kochflasche über offener Flamme und unter häufigem Umschütteln mit 150 ccm Wasser und 25 ccm verdünntem (10%) Ammoniak, bis sich alles mit tief carmoisinroter Farbe gelöst hat. Die Flüssigkeit, welche nun alles Kobalt als basisches Pentamminroseochlorid enthält, wird von einer Spur abgeschiedenem schwarzen Kobaltoxyd abfiltriert, vollständig abgekühlt und jetzt so genau wie möglich mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Dann werden in der Flüssigkeit 10 g krystallisiertes Natriumnitrit gelöst, welches weder Gasentwicklung noch Niederschlag erzeugt.

Fügt man aber jetzt etwa 10 ccm halbverdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet sich fast alles Kobalt in Gestalt eines chamoisroten Niederschlages ab; derselbe ist feinpulverig und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus kleinen Sternen oder gezahnten Nadeln bestehend und vollständig homogen. Nachdem das Ganze ein paar Stunden in kaltem Wasser gestanden, hat der Niederschlag sich gesetzt, er wird abfiltriert und mit kaltem Wasser, das sehr wenig löst, dann mit Weingeist unter Saugen gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 9 bis 9,5 g. Dieses Salz muß wie Xanthokobaltchlorid zusammengesetzt sein, denn schon beim Stehen im trockenen Glase geht es im Verlaufe einiger Wochen ohne Gewichtsveränderung geradezu in letzteres Salz über. Auch beim Erwärmen für sich oder mit Wasser verändert es sich in Xanthochlorid. Zur Darstellung dessen aus dem chamoisroten Salze erwärmt man zweck-

¹ *Proc. Amer. Acad.* 10, 21.

mäßig 1 Teil desselben mit 10 Teilen Wasser und einigen Tropfen Ammoniak bis zum Auflösen und fügt jetzt unter Abkühlen 10 Theil konzentrierte Salzsäure hinzu, wo alles in Gestalt von Xanthochlorid ausfällt, und zwar so vollständig, daß man nach Waschen desselben mit Weingeist unter Saugen fast genau dasselbe Gewicht Xanthochlorid erhält, welches man an chamoisrotem Salz verwendete. Von dem so dargestellten Xanthokobaltchlorid ergaben:

0.3749 g (welche bei 100° nur Spuren verloren hatten) nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.4130 g AgCl = 27.24% Chlor (Rechnung 27.20).

Und von dem aus diesem Chlorid durch Fällen mit verdünnter Salpetersäure dargestellten Xantonitrat verbrauchten

0.4673 g (neben Vitriolöl getr.) zur Oxydation der salpetrigen Säure 17.5 ccm Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.32751 g N_2O_5) und enthielten somit 12.26% N_2O_5 (Rechnung 12.10).

Um unsere bisher ziemlich dürftigen Kenntnisse der Xanthokobaltsalze zu supplieren, theile ich die wichtigsten Reaktionen einer 2^o/igen (d. h. etwa gesättigten) Lösung von Xanthochlorid hier mit:

2 Volumen verdünnte Salpetersäure fällen fast vollständig. Der Niederschlag (Xantonitrat) ist orangegelb und besteht aus kleinen, mikroskopischen Oktaedern, nicht scharf ausgebildet und oftmals vielfach verwachsen.

2 Volumen halbverdünnte Salzsäure fällen fast vollständig. Der Niederschlag ist dunkler orangegelb als der vorhergehende und zeigt unter dem Mikroskope recht scharf ausgebildete, schiefe Oktaeder.

2 Volumen halbverdünnte Bromwasserstoffsäure verhalten sich ebenso, aber die Oktaeder sind viel kleiner und gewöhnlich zu gekrümmten Nadeln und Aggregaten solcher verwachsen.

$\frac{1}{4}$ normale Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium scheidet aber sofort einen dunkelgelben Niederschlag von unter dem Mikroskope scharf ausgebildeten, schiefen Oktaedern ab.

Kaliumplatinchlorür erzeugt sogleich einen reichlichen krystallischen, chamoisgefärbten Niederschlag, aus deutlichen Nadeln bestehend, die sich unter dem Mikroskope als aus viel dünneren, federförmig verwachsenen gebaut zeigen. Die Fällung ist sicherlich ganz vollständig.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sofort reichlichen, ledergelben Niederschlag, der unter dem Mikroskope vielerlei Aggregate rhombischer Tafeln zeigt, häufig als gezahnte Nadeln gestaltet.

Wasserstoffsiliciumfluorid fällt fast sogleich glänzend krystallinisch. Bei reichlicher Flufskieselsäure ist die Fällung annähernd

vollständig. Unter dem Mikroskope grofse, rhomboidale Tafeln von 79°, jedoch sind die Seiten sehr häufig gekrümmt.

Wasserstoffgoldchlorid erzeugt beim Stehen deutliche, gelbbraune Nadeln; unter dem Mikroskope zeigen sie sich schief abgeschnitten und ziemlich dick.

Quecksilberchlorid fällt bald hellledergelbe, deutliche Nadeln. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben breit, schief abgeschnitten, häufig kreuzweise, oder schief farnkrautähnlich verwachsen.

Natriumdithionat giebt reichlichen, gelben Niederschlag deutlicher Nadeln.

Kaliumchromat fällt vollständig. Der zitronengelbe Niederschlag zeigt unter dem Mikroskope krummlinige, farnkrautähnliche Aggregate sehr kleiner, fast quadratischer Tafeln.

Kaliumdichromat giebt sehr bald einen reichlichen orangegelben Niederschlag. Unter dem Mikroskope zeigt derselbe zugespitzte Nadeln, gewöhnlich parallel zu vielerlei scharf gezahnten Aggregaten verwachsen.

Ammoniumoxalat fällt sehr bald und vollständig gelb und krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigt der Niederschlag rektanguläre Tafeln, häufig mit hervortretenden Diagonalen, nicht selten kreuzweise verwachsen, fast immer hohlmeifselförmig ausgekehlt.

Kaliumferrocyanid (und ein Tropfen verdünnter Ammoniak; s. u.) giebt beim Umrühren sehr bald einen schön roten, krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskope schief abgeschnittene, oder durch ein Doma beendigte Prismen, oftmals zu schiefen Kreuzen, oder zu Sternen verwachsen.

Kaliumbiodid erzeugt bald einen dunkel kantharidenglänzenden Niederschlag von unter dem Mikroskope scharf ausgebildeten, wenn nicht zu dick, dichroitischen Prismen.

Über das Verhalten gegen Natriumkobaltnitrit und Kaliumdiamminkobaltnitrit siehe unten § 3, B.

Indem ich hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Platinchloriddoppelsalzes, des Ferrocyanids¹ und des Fluorsilikats auf meine Abhandlung über die Xanthorhodiumsalze²

¹ Bei der Darstellung dieses schönen Salzes ist es zweckmäfsig, die Flüssigkeit ganz schwach ammoniakalisch zu halten. Ein einzelner Tropfen ganz verdünnten Ammoniaks reicht gewöhnlich hin, die Bildung eines häufig gleichzeitig entstehenden, bräunlich-grauen Pulvers zu verhindern, von dem die Krystalle sonst durch Schlämmen zu befreien sind.

² *Journ. pr. Chem.* [2] **34**, 416, 413 (Not.), 421 (Not.)

verweise, füge ich nur noch ein paar Worte über die Xanthokobaltsulfate hinzu.

Saures Xanthokobaltsulfat, $4(\text{NO}_2) \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$.
 — Löst man 1 g Xanthochlorid in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen, und versetzt man die klare Lösung mit 60 ccm Weingeist von 95%, so wird sehr annähernd alles Kobalt als gelber voluminöser Niederschlag gefällt, unter dem Mikroskope ausschließlich als aus langen, dünnen Nadeln bestehend erscheinend. Der Niederschlag ist zuerst mit einem Gemenge von 1 Volumen verdünnter Schwefelsäure und 3 Volumen Weingeist von 95% chlorfrei, dann mit absolutem Weingeist (reiner Weingeist von 95% zersetzt schon teilweise) säurefrei zu waschen und sogleich neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute 1,3 g.

0.4915 g ergaben 0.2125 g CoSO_4 .

0.5204 g (andere Darstellung) lieferten 0.2240 g CoSO_4 .

	Rechnung:	Gefunden:
4 Co 236	16.41	16.45 16.38.

Normales Xanthokobaltsulfat, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_5 \cdot \text{SO}_4$, wird leicht aus dem vorhergehenden Salze erhalten, das zu diesem Zwecke nur ein paarmal mit Weingeist unter Saugen gewaschen wird. Dann wird es in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung mit $\frac{1}{2}$ Volumen Weingeist gefällt. Der Niederschlag läßt sich mit Weingeist von 95% sehr leicht säurefrei waschen. Er ist gelb, pulverig und erscheint unter dem Mikroskope aus sehr kleinen, kurzen Prismen bestehend. Die Ausbeute ist der ursprünglich angewandten Menge Xanthochlorid gleich. Das Salz reagiert neutral, ist chlorfrei und wasserfrei und läßt sich aus 25 Teilen heißem, schwach essigsaurem Wasser umkrystallisieren. So werden $\frac{4}{5}$ als gelbbraunes, schön krystallinisches Salz gewonnen.

Dafs das obenerwähnte chamoisrote Salz, welches ich vor der Hand Nitritokobaltchlorid nennen will, von dem Xanthokobaltchlorid ganz verschieden ist, geht schon aus seiner Schwerlöslichkeit hervor. Während 1 Teil Xanthokobaltchlorid sich in etwa 50 Teilen kaltem Wasser löst, bedarf 1 Teil Nitritokobaltchlorid in frisch dargestelltem Zustande etwa 200 Teile kalten Wassers zur Lösung. Je länger aber das Präparat gestanden hat, um so leichter löslich zeigt es sich, bis es zuletzt von 50 Teilen kalten Wasser gelöst wird, wenn es nämlich vollständig in Xanthochlorid übergegangen ist. Dabei wird es immer mehr gelb. Die Lösung des frischen Salzes ist rötlich-gelb, nicht wie die des Xanthosalzes rein gelb, und liefert mit solchen

Reagentien, durch welche sie sofort gefällt wird — denn in gelöstem Zustande geht das Salz noch leichter als in trockenem in Xanthochlorid über — eigentümliche Reaktionen. So erzeugt Kaliumplatinchlorür beim Umrühren einen fast scharlachroten Niederschlag (unter dem Mikroskope zeigt derselbe sich aus rektangulären Prismen, bisweilen aus quadratischen Tafeln bestehend, gewöhnlich jedoch wenig gut ausgebildet). Wasserstoffplatinchlorid giebt sofort einen hoch-, fast scharlachroten Niederschlag (unter dem Mikroskope rhombische Tafeln von 85° , somit fast quadratisch). Kaliumdichromat liefert sehr bald einen orangefarbenen, ziemlich voluminösen Niederschlag (unter dem Mikroskope breite Blätter, wahrscheinlich eigentlich rektangulär, aber unregelmäßig ausgebildet und verwachsen). Kaliumdiamminkobaltnitrit erzeugt einen reichlichen, körnig krystallinischen, wie Schwefelantimon gefärbten Niederschlag (unter dem Mikroskope nicht wohl ausgebildete, gezahnte Nadeln). Festes Ammoniumnitrat giebt eine fast vollständige, hoch- bis scharlachrote Fällung (unter dem Mikroskope oktaederähnliche Krystalle). Dagegen fällt Fluorsiliciumwasserstoffsäure erst nach längerem Stehen, und der Niederschlag besteht aus dem leicht erkennbaren Xanthokobaltfluorsilikat. Ähnlich verhält sich die frisch bereitete Chloridlösung gegen Ammoniumoxalat und gegen Quecksilberchlorid.

Dafs das Nitritochlorid kein Roseosalz ist, was die Farbe sonst wohl andeuten könnte, geht erstens daraus hervor, dafs es wasserfrei ist, und dafs der Übergang in Xanthochlorid ohne namhafte Gewichtsveränderung vor sich geht. Aber die obenerwähnten Reaktionen sind auch nicht die der Roseosalze, und das Salz verhält sich gegen Reagentien insofern wie ein Purpureosalz, als offenbar nur die zwei Chloratome, nicht aber die Gruppe NO_2 , leicht mit anderen Radikalen vertauscht werden können. Eine Isomerie, wie die zwischen den Praseo- und Violeosalzen, zwischen den Croceo- und Flavosalzen ist natürlich möglich, scheint mir aber wegen des so überaus leichten Überganges in Xanthosalz weniger wahrscheinlich. Eher wäre wohl zu vermuten, dafs das Nitritochlorid und die entsprechenden Salze die Gruppe O.NO in der Purpureostellung enthalten, während die Xanthosalze wirkliche Nitropurpureosalze darstellen. Leider läfst sich diese Vermutung kaum experimentell prüfen, eben weil die fraglichen elektronegativen Radikale zweifellos in der Purpureostellung vorhanden und deshalb den gewöhnlichen Reagentien nicht zugänglich sind.

Da das Nitritochlorid sich nicht reinigen läfst, ist es von Wichtigkeit, die obengenannten relativen Mengen bei der Darstellung zu

verwenden. Als Reinheitsprobe ist, wegen des eigentümlichen Überganges des Salzes in Xanthosalz, eine Chlorbestimmung hinreichend. Bei den genannten relativen Mengen findet man den richtigen Chlorgehalt (27.2%), wogegen ein Präparat, das mit 20 g Natriumnitrit dargestellt worden war, nur 26.3% ergab, indem es selbstverständlich ein wenig N_2O_3 statt Chlor enthält. Umgekehrt zeigte ein Präparat, das mit nur 5 g Natriumnitrit bereitet war, einen Chlorgehalt von 28.0%, indem dasselbe einige Procente Chloropurpureochlorid enthält.

§ 3. Über Verbindungen der allgemeinen Formel $M(NH_3)_3X_3$.

Die hervortretende Bedeutung in theoretischer Beziehung, welche WERNER solchen Verbindungen beigelegt hat, veranlasste mich, einige solche Salze etwas genauer zu untersuchen, um so mehr, als F. ROSES Dichrokobaltchlorid und ERDMANNS Triamminkobaltnitrit bisher ganz unerklärt dastehen. Indessen bedürfen und verdienen besonders die eigentlichen Triamminkobaltsalze eine gründlichere Erforschung, als ihnen im folgenden zu teil geworden, indem ich mich damit begnügen mußte, über die wichtigsten Hauptpunkte ihrer Konstitution und ihrer gegenseitigen Beziehungen einige Klarheit zu gewinnen.

A. Von zwei isomeren Verbindungen $Rh(NH_3)_3Cl_3$.

1. Luteorhodium-Rhodiumchlorid, $Rh(NH_3)_6Cl_3$, $RhCl_3$. — Selbst eine ganz verdünnte Lösung von Luteorhodiumchlorid wird sogleich und sicherlich vollständig durch wässriges Natriumrhodiumchlorid gefällt. Der Niederschlag ist blaßrot und selbst bei starker Vergrößerung anscheinend gänzlich amorph. Löst man aber 1 g Luteorhodiumchlorid in etwa 600 ccm halbverdünnter Salzsäure und versetzt die siedende Lösung mit einem siedendheißen Gemisch von 30 ccm einer Natriumrhodiumchloridlösung, welche in 1 ccm 0.015 g Rhodium enthält, mit 170 ccm halbverdünnter Salzsäure, so scheidet sich der Niederschlag zwar ebenfalls sogleich und wahrscheinlich vollständig ab; derselbe ist aber jetzt krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus sehr kleinen, häufig kreuzweise verwachsenen Nadeln bestehend. Während die amorphe Fällung beim vollständigen Auswaschen durchs Filter geht, ist dies mit dem krystallinischen Niederschlag nicht der Fall. Letzterer läßt sich mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzen, ohne Chlorwasserstoff abzugeben. Selbst bei höherer Temperatur ist die Ein-

wirkung nicht stark, und hat man nicht zu lange erhitzt, so scheidet das Salz sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab.

0.4069 g (bis 100°, wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.1610 g Rh und 0.6656 g AgCl

		Rechnung:	Gefunden:
2Rh	206	39.54	39.56
6Cl	213	40.88	40.46.

2. Chloropurpureorhodium-Rhodiumchlorid, $3\text{Cl.Rh}(\text{NH}_3)_3\text{.Cl}_2$, 2RhCl_3 . — 2 g reines Chloropurpureorhodiumchlorid wurden in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 36 ccm obiger Lösung von Natriumrhodiumchlorid gefällt. Der Niederschlag ist blafsroth, zeigt sich unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch, kann jedoch mit kaltem Wasser gewaschen werden, ohne durchs Filtrum zu gehen. Die Fällung ist bei weitem nicht vollständig. Aus dem Filtrate kann indessen das vorhandene Chloropurpureochlorid durch konzentrierte Salzsäure abgeschieden werden. Auch dieses Doppelsalz verträgt Erhitzen im Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure, ohne Chlorwasserstoff zu entwickeln.

0.2325 g (bei 100°, wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.0917 g Rh = 39.44%, und 0.3800 g AgCl = 40.47% Chlor (Rechnung wie bei vorhergehendem).

B. Von acht isomeren Verbindungen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$.

GIBBS¹ hat zuerst hervorgehoben, daß die Doppelsalze, welche Luteo-, Xantho- und Croceokobaltsalze mit Natriumkobaltnitrit und Kaliumdiamminkobaltnitrit bilden, isomer sein müssen. Von solchen Salzen hatte SADTLER² schon Luteo- und Xanthokobalt-Kobaltnitrit dargestellt, jedoch nur das erstere analysiert. GIBBS selbst stellte Luteo-, Xantho- und Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit dar. Er meint zwar, auch Xanthokobalt-Kobaltnitrit dargestellt zu haben³. Da er aber dasselbe aus Nitraturpurpureokobaltnitrat erhielt und angiebt, das Doppelsalz enthalte auf 2 Atome Co $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , während das wirkliche Xanthokobalt-Kobaltnitrit wasserfrei ist, kam es mir wahrscheinlicher vor, daß das von GIBBS beschriebene Salz ein Nitraturpurpureosalz sei. Allerdings sagt GIBBS, daß es die Reaktionen der Xanthosalze „distinctly“ giebt, aber weder welche, noch wie er dieselben ausgeführt hat bei diesem „selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslichen“ Salz. Es schien mir daher wohl

¹ *Proceed. Amer. Acad.* **10**, 11; **11**, 31. — ² *Sill. Amer. Journ.* [2] **49**, 198.

³ *L. c.* **11**, 8 u. 35.

möglich, daß das ursprüngliche Salz ein Nitratopurpureosalz sei, das sich aber schon unter dem Einfluß der Reagentien in ein Xanthosalz verändert. So verhält sich nun eben die Sache. Fällt man eine frisch und kalt bereitete gesättigte Lösung von Nitratopurpureokobaltnitrat (wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes wandte ich 1 l derselben an) mit Natriumkobaltnitrit (wie unten angegeben bereitet), so entsteht fast sogleich ein hochroter krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskope ausschließlich aus kleinen, an beiden Enden geklüfteten Nadeln bestehend erscheint, und der nach untenstehenden Analysen und Reaktionen zweifellos Nitratopurpureokobalt-Kobaltnitrit, $[\text{NO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_{3/5})_3 \cdot [\text{Co}(\text{NO}_{2/6})_2]_2, 2\text{H}_2\text{O}]$, ist. Es wurde mit kaltem Wasser, das sehr wenig löst, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet.

0.4090 g verloren neben Vitriolöl langsam 0.0102 g und ergaben, nach Kochen mit Natron, 0.1201 g Co_3O_7 und ein Filtrat, das zur Oxydation 32.8 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, (100 ccm = 0.43106 g N_2O_3), gebrauchte.

		Rechnung :	Gefunden :	GIBBS fand :
5 Co	295	22.28	22.32	22.38
6 N_2O_3	456	34.45	34.57	
30 N	420	31.72		31.87
2 H_2O	36	2.68	2.49	

Hier ist es recht deutlich, wie unvollständig Analysen solcher Salze sind, wenn die salpetrige Säure nicht bestimmt wurde. Denn die Bestimmungen von GIBBS entsprechen völlig meiner Formel, während die Formel von GIBBS 43.15% N_2O_3 erfordert. Zudem läßt es sich sehr hübsch in einem Versuche nachweisen, sowohl daß das Salz ein Kobaltnitrit, wie daß es ein Nitratopurpureosalz ist. Wird es nämlich mit einer Thalliumsulfatlösung geschüttelt, so wird es schön scharlachrot unter Bildung von unlöslichem Thalliumkobaltnitrit, eine Reaktion auf Kobaltnitrite, welche wir GIBBS verdanken, aber das Filtrat enthält nun Nitratopurpureokobaltsulfat, welches, da Thallium ein sehr leicht lösliches Dithionat bildet, hier sogleich durch Zusatz von Natriumdithionat nachgewiesen wird, wodurch fast jede Spur Kobalt in Gestalt von dem sehr charakteristischen Nitratopurpureodithionat¹ gefällt wird. Erwärmt man dagegen das ursprüngliche Salz mit Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, so löst es sich leicht, geht aber gleichzeitig in Xanthosalz über. Nach Abkühlen fällt nun Salzsäure Xanthochlorid, das nach gehöriger Reinigung durch alle Reaktionen nachgewiesen werden kann (z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 , K_4FeCy_6 u. s. w.).

¹ Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 23, 243.

Von Xantho- und Croceokobaltsalzen gelang es GIBBS nicht, Kobaltidnitrite darzustellen, weil es kaum möglich ist, Natriumkobaltidnitrit ohne Überschufs von Natriumnitrit darzustellen, und doch ist dies nach GIBBS unumgänglich notwendig, weil die neugebildeten Doppelsalze durch Natriumnitrit sehr leicht zersetzt werden. Ich muß gestehen, daß ich diese Schwierigkeit gar nicht empfunden habe. Die Lösung von Natriumkobaltidnitrit, mit welcher ich gearbeitet habe, wurde ganz einfach aus säurefreiem Kobaltchlorid und krystallisiertem Natriumnitrit nach folgender Gleichung bereitet: $\text{CoCl}_2 + 7\text{NaNO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ und in einer solchen Konzentration, daß 100 ccm 1.7 g Kobalt enthielten. Das Stickoxyd entweicht bei starkem Umrühren. In der Regel wurde die Lösung in frisch bereitetem Zustande verwendet; sie zersetzt sich übrigens nicht leicht und ist wenigstens noch nach mehreren Wochen verwendbar.

Mein Zweck bei der Darstellung folgender acht Doppelsalze war, wie schon in der Einleitung bemerkt, dieselben mit ERDMANNS Triamminkobaltnitrit zu vergleichen. Daher habe ich den Eigenschaften der Salze viel Aufmerksamkeit widmen und besonders durch bestimmt angegebene Reaktionen die einzelnen Bestandteile dieser einander so ähnlichen Salze nachweisen müssen.

1. Luteokobalt-Kobaltidnitrit, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{NO}_2)_6\text{Co}$. — Zur Darstellung wurde eine Lösung von 2 g Luteochlorid in 500 ccm kaltem Wasser mit 30 ccm der genannten Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ gefällt. Hierbei wird sicherlich alles Luteosalz als gelber pulveriger Niederschlag abgeschieden. Unter dem Mikroskope zeigt er ganz kleine, farnkrautähnliche Aggregate, häufig zu Kreuzen, Sternen u. a. verwachsen. Mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Fast ganz unlöslich in kaltem Wasser.

0.4444 g ergaben 0.2770 g CoSO_4 und gebrauchte 45.4 ccm Kaliumpermanganatlösung, deren 100 ccm = 0.45 149 g N_2O_5 waren.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	23.79	23.73
3N ₂ O ₅	228	45.97	46.00

Das trockene Salz wird, mit Thalliumsulfat geschüttelt, beim Stehen scharlachrot (von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Tl}_3$). Wird es mit kalter, halb verdünnter Salzsäure hingestellt, so entwickelt sich salpetrige Säure, und es geht Kobalt in die Lösung. Der gelbe Rückstand ist Luteochlorid, der, mit halb verdünnter Salzsäure und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, nach Auflösen in

kaltm Wasser die gewöhnlichen Luteosalzreaktionen (mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$; HNO_3 ; K_3FeCy_6 ; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$ u. s. w.) giebt.

2. Xanthokobalt-Kobaltidnitrit, $[\text{NO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6]_{12}$. Aus der Lösung von 2 g Xanthochlorid in 100 ccm kaltm Wasser scheiden 20 ccm obiger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ fast sogleich einen gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag ab. Unter dem Mikroskope schieb abgeschnittene Nadeln, häufig hohlmeißelförmig ausgekehlt, oder zu geklüfteten Zwillingen parallel verwachsen. Letztere sind nicht selten wieder zu Kreuzen und Sternen verwachsen. Wird wie das Luteosalz gewaschen, ist aber nicht so schwer löslich. Das lufttrockene verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren.

0.4234 g (neben Vitriolöl getrocknet) ergaben 0.1306 g $\text{Co}_6\text{O}_7 = 23.44\%$ Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 42.7 ccm obiger Chamäleonlösung (= 45.54% N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

Mit Thalliumsulfat wird das Salz scharlachrot. Wie das Luteosalz mit halbverdünnter Salzsäure behandelt, liefert es reines Xanthochlorid, durch die Reaktionen mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, HNO_3 , HCl , H_2SiF_6 , K_2PtCl_4 und K_4FeCy_6 als solches nachgewiesen.

3. Croceokobalt-Kobaltidnitrit, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3 \cdot (\text{NO}_2)_6\text{Co}$. — Aus der Lösung von 1 g Croceochlorid in 100 ccm lauwarmem Wasser scheiden 5 ccm obiger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ beim Erkalten und Umrühren bald einen reichlichen, orangeroten, glänzend krystallinischen Niederschlag aus. Wie die vorhergehenden zu waschen. Unter dem Mikroskope zeigt er rhombische Tafeln von annähernd 60° , fast regelmäßige sechseitige Tafeln und Prismen mit verschiedenen Kombinationen. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4460 g ergaben 0.1406 g Co_6O_7 (23.83% Co, Rechnung 23.73) und verbrauchten 44.7 ccm obiger Chamäleonlösung = 45.3% N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Wird mit Thalliumsulfat sehr bald scharlachrot. Schon die kaltwässerige Lösung des Doppelsalzes giebt mit Kaliumbijdodid sehr bald das rote Croceoperjodid in dessen gewöhnlichen Formen und mit Natriumgoldchlorid ebenfalls sehr bald hellgelbe, glänzende, schieb abgeschnittene Nadeln. Die Lösung in lauwarmem Wasser giebt mit Kaliumchromat beim Umrühren einen gelben Niederschlag von tetragonalen Tafeln und Pyramiden.

4. Flavokobalt-Kobaltidnitrit, $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3 \cdot (\text{NO}_2)_6\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — In einer Lösung von 2 g Flavonitrat in 80 ccm kaltm Wasser bringen 10 ccm obiger Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ sogleich oder beim kürzeren Stehen keinen Niederschlag hervor. Aber Umrühren mit dem Glasstabe erzeugt so reichlich, daß die

Flüssigkeit fast erstarrt, einen prachtvollen, goldfarbenen und goldglänzenden, blättrig krystallinischen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope als aus grofsen, scharf begrenzten rhombischen Tafeln von 112° oder 56° bestehend zeigt. Wird unter Saugen mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Verliert neben Vitriolöl 2 Mol. Wasser.

0.4398 g (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl 0.0169 g, ergaben 0.1338 g Co_3O_4 und verbrauchten 42.8 ccm obiger Chamäleonlösung.

0.4115 g (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0.0150 g und lieferten 0.2472 g CoSO_4 .

		Rechnung:	Gefunden:	
4Co	236	22.96	23.12	22.87
6N ₂ O ₃	456	44.36	43.94	—
2H ₂ O	36	3.50	3.62	3.65

Wird mit Thalliumsulfat bald scharlachrot. Die Lösung des Doppelsalzes in lauwarmem Wasser liefert mit K_2PtCl_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ die unter Flavosalze (S. 164) beschriebenen Reaktionen mit voller Sicherheit.

5. Luteokobalt-Diamminkobaltnitrit, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\cdot\text{Co}(\text{NO}_2)_2]_2$. — 0.5 g Luteochlorid, in 100 ccm siedendem Wasser gelöst, liefert mit 2 g Kalium-Diamminkobaltnitrit, in derselben Menge fast siedenden Wassers gelöst, fast sogleich dieses Doppelsalz als orangegelben, körnig krystallinischen Niederschlag. Derselbe zeigt unter dem Mikroskope kleine gezahnte Nadeln, anscheinend aus ineinandergeschobenen Oktaedern bestehend und nicht selten kreuzweise verwachsen. In kaltem Wasser fast unlöslich, selbst in kochendem schwer löslich. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.6035 g ergaben 0.1859 g Co_3O_4 ($= 23.39\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 61.0 ccm obiger Chamäleonlösung ($= 45.64\%$ N₂O₃; Rechnung 45.97).

Wird das Salz mit einer warmen, starken Ammoniumnitratlösung geschüttelt, so hält das Filtrat so viel Ammonium-Diamminkobaltnitrit, dafs es mit Sicherheit das charakteristische Silbersalz abscheidet. — Wird es mit halbverdünnter Salzsäure stehen gelassen, so zersetzt sich allmählich der Säurerest $(\text{NO}_2)_2\cdot(\text{NH}_3)_2\cdot\text{Co}(\text{NO}_2)_2$, unter Rotfärbung der Flüssigkeit und Geruch nach salpetriger Säure. Wird die rote Flüssigkeit durch frische, halb verdünnte Salzsäure ersetzt und dieses einigemal etwa je zwei Stunden wiederholt, so bleibt schliesslich ein Rückstand von Luteochlorid, welcher, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, eine wässrige Lösung giebt, welche mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 +$ verdünnter H_2SO_4 , K_3FeCy_6 die gewöhnlichen Luteosalzreaktionen

liefert. Da der Luteorest im Salze nicht einmal $\frac{1}{6}$ vom Gewichte des Salzes beträgt, so dürfen zu diesem Versuche nicht allzu geringe Mengen des Salzes genommen werden.

6. Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit, $[\text{NO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot [(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_2]_2$. — Zu einer Lösung von 2 g Kalium-Diamminkobaltnitrit in 100 ccm lauwarmem Wasser wird 1 g Xanthochlorid, in 50 ccm kaltem Wasser gelöst, gesetzt. Das Doppelsalz scheidet sich allmählich als körnig krystallinischer, orangegelber Niederschlag aus, unter dem Mikroskope ziemlich große Oktaeder zeigend, welche bisweilen zu grob gezahnten Nadeln verwachsen sind, bisweilen sich zu quadratischen Tafeln mit stark hervortretenden Diagonalen zusammenziehen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4793 g ergaben 0.1503 g Co_3O_7 ($= 23.83\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 49.2 ccm obiger Chamäleonlösung ($= 46.34\%$ N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

Mit Ammoniumnitrat wie das Luteosalz behandelt, giebt es mit Silbernitrat ERDMANN'S Silbersalz. Mit halb verdünnter Salzsäure erhält man weit leichter als bei dem Luteosalz einen gelben Rückstand, der aus Xanthochlorid besteht, und, wie das ähnlich dargestellte Luteochlorid gereinigt, die gewöhnlichen Reaktionen der Xanthosalze mit K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ und K_4FeCy_6 lieferte.

7. Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$. — Wird sogleich als orangegelber krystallinischer Niederschlag aus einer heißen verdünnten Croceochloridlösung mit einer verdünnten Lösung von Kalium-Diamminkobaltnitrit abgeschieden. Zeigt unter dem Mikroskope kurze, gewöhnlich an beiden Enden zerklüftete Nadeln. Fast ganz unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4358 g lieferten 0.1377 g Co_3O_7 ($= 24.01\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 44.4 ccm obiger Chamäleonlösung ($= 46.00\%$ N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

Die Lösung des Salzes in lauwarmem Wasser liefert mit KJ_2 das gewöhnliche rote Perjodid, hier jedoch wegen der großen Verdünnung ausschließlich in kurzen isolierten Prismen. Aber weder mit KAuCl_4 , noch mit K_2CrO_4 können hier sichere Reaktionen erhalten werden, weil das Salz so schwer löslich ist, daß es beim Erkalten unverändert auskrystallisiert. Um den Croceorest im Salze sicher nachweisen zu können, habe ich daher ein ähnliches Verfahren eingeschlagen, wie bei den entsprechenden Luteo- und Xanthosalzen, nur mit Anwendung verdünnter Salpetersäure statt Salzsäure. Beim

Stehenlassen des Salzes unter verdünnter Salpetersäure zersetzt sich nämlich der Diamminkobaltnitritrest allmählich, indem die Flüssigkeit rotbraun wird und nach salpetriger Säure riecht, während der Croceorest in Croceokobaltdinitrat übergeht, das in verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Man kann den Übergang verfolgen, wenn man mit einigen Stunden Zwischenraum die obenstehende Flüssigkeit durch reine Säure ersetzt und dabei eine Probe des Salzes herausnimmt. Unter dem Mikroskope zeigt dieselbe dann die gelben zerklüfteten Nadeln, mit immer mehr rötlicheren sechsseitigen Tafeln oder Oktaedern des Croceodinitrats vermischt. Nach 24 Stunden ist alles in letzteres übergegangen. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand unter Saugen zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist von 70—80% säurefrei gewaschen, wobei das Dinitrat in normales Croceonitrat übergeht. Letzteres, an der Luft getrocknet, liefert eine wässrige Lösung, die mit KJ_2 , KAuCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2CrO_4 nun die gewöhnlichen Croceosalzreaktionen giebt. Selbst die verdünnte Lösung erzeugt mit Kaliumdiamminkobaltnitrit sehr bald das ursprüngliche Salz in den gewöhnlichen zerklüfteten Nadeln.

8. Flavokobalt-Diamminkobaltnitrat, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_4$. $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$. Aus Lösungen von Flavokobaltnitrat fallen solche von Ammonium- oder Kalium-Diamminkobaltnitrit das Doppelsalz als gelbbraunen, krystallinischen Niederschlag, mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Selbst eine halbprozentige Lösung von Flavonitrat wird nach kurzer Zeit gefällt. Aber während alle die vorhergehenden Doppelsalze in der einen oder anderen besonders charakteristischen Krystallform auftreten, ist dieses Salz in dieser Beziehung ein wahrer Proteus, der selbst unter wenig abweichenden Bedingungen höchst verschiedene Gestalten zeigt. Beispielsweise will ich nur anführen, daß eine 2%ige Lösung von Flavonitrat mit einer 4%igen von Ammonium-Diamminkobaltnitrat einen matten, hellbraungelben, körnig krystallinischen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskope bisweilen Warzen feiner Nadeln, bisweilen ziemlich undeutliche Aggregate rhombischer Tafeln zeigt; bisweilen sind letztere deutlicher und von einem Winkel von etwa 64° . In einer 1%igen Lösung von Flavonitrat erscheint der Niederschlag langsamer, ist glänzender und zeigt fast ausschließlich die genannten Tafeln, doch sind dieselben selten gut ausgebildet und die Messungen nur annähernd. Aber schon in einer $\frac{2}{3}$ %igen Lösung des Nitrats zeigen sich andere Formen,

wesentlich rektanguläre Tafeln mit allen vier Ecken fast unter 45° abgeschnitten. Aus einer $1\frac{1}{2}\%$ igen Lösung sind die Tafeln fast quadratisch, doch sind die Ecken unter etwa 45° schwach abgeschnitten. Aus einer heißen, 2% igen Lösung des Nitrats, mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure und derselben Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit versetzt, bildeten sich wieder andere Formen, zum Teil allerdings rechtwinkelige, aber schlecht ausgebildete Tafeln, zum Teil aber auch und häufig lange, gegliederte Nadeln, nicht selten gekrümmt und zu besenförmigen Aggregaten von wenigen Strahlen verwachsen. Ohne Essigsäure entstehen fast ausschließlich die letzten, zugleich aber rhombische Tafeln von 64° . Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei Anwendung von Kaliumdiamminkobaltnitrit. Das lufttrockene Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl.

0.4318 g ergaben 0.1363 g Co_2O_3 ($= 24.03\%$ Co; Rechnung 23.79) und verbrauchten 43.5 ccm obiger Kaliumpermanganatlösung ($= 45.50\%$ N_2O_5 ; Rechnung 45.97).

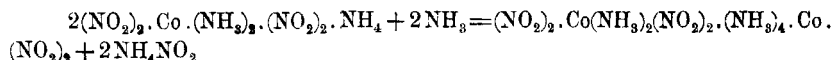
0.4100 g (einer anderen Darstellung) ergaben 0.2572 g CoSO_4 ($= 23.88\%$ Co) und gebrauchten 41.4 ccm derselben Chamäleonlösung ($= 45.59\%$ N_2O_5).

Werden 0.2 g des Salzes in 25 ccm warmem Wasser und 1 Tropfen verdünnter Essigsäure gelöst, so bleibt die Flüssigkeit klar, selbst nach vollständigem Erkalten, und giebt nun mit Silbernitrat beim Stehen einen nicht geringen Niederschlag von Silberdiamminkobaltnitrit in den allerdings ziemlich variierenden, aber recht charakteristischen Formen dieses Salzes. Wird das Flavokobaltdoppelsalz genau wie die vorhergehende Verbindung mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht es weit schneller als jene in saures Flavonitrat über, welches, nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Weingeist (der in neutrales Nitrat verwandelt) und Trocknen an der Luft, sich in etwa 40 Teilen Wasser löst und nun mit KJ_2 , K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 und $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ die Reaktionen des Flavonitrats mit aller Schärfe liefert.

Dieses Doppelsalz hat ein besonderes Interesse dadurch, daß es aus Diamminkobaltnitrit ohne Mitwirkung von Flavosalzen und ebenfalls aus Flavosalzen ohne Mitwirkung von Diamminkobaltnitriten gebildet werden kann, was die nahe genetische Beziehung zwischen diesen zwei Salzreihen recht klarlegt.

a) Versetzt man 2 g Ammonium- oder Kaliumdiamminkobaltnitrit mit 1 ccm 20% igen Ammoniaks, erhitzt bis gegen Kochen und übersättigt jetzt die Flüssigkeit schwach mit Essigsäure, so

scheiden sich bei freiwilligem Abkühlen ziemlich große, gelbbraune Blätter aus, welche unter dem Mikroskope als recht wohl ausgebildete, längliche, sechseckige Tafeln erscheinen, von einer rhombischen Tafel von 64° und 116° abgeleitet. Nach vollständigem Abkühlen wird der Niederschlag unter Saugen mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1.3 bis 1.45 g. Nach der Gleichung:

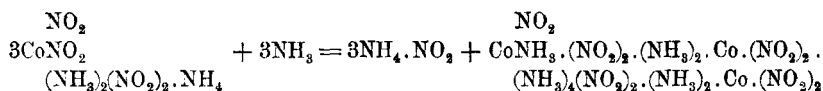


berechnen sich 1.68 g.

0.4895 g (neben Vitriolöl getrocknet, wobei das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) ergaben 0.1552 g Co_3O_7 ($= 24.09\%$ Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 49.4 ccm obiger Chamäleonlösung $= 45.5\%$ N_2O_5 (Rechnung 45.94).

0.3949 g (desgl., aus einer anderen Darstellung) ergaben nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, Eindampfen und Glühen 0.2476 g CoSO_4 ($= 23.86\%$ Co).

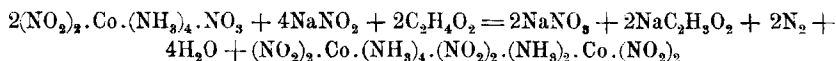
Auch in der Kälte scheidet Ammoniak aus derselben Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit einen glänzend krystallinischen, braungelben Niederschlag ab, unter dem Mikroskope als aus sehr dünnen unregelmäßigen Blättchen bestehend erscheinend, häufig zu schief kreuzförmigen Aggregaten verwachsen. Bei längerem Stehen scheiden sich in reichlicher Menge sehr lange, gezahnte Nadeln ab. Doch ist die Fällung selbst beim langen Stehen nicht so vollständig wie in der Hitze. 2 g Ammoniumsalz lieferten nur 1.1 g Salz. Die in der Kälte so gebildeten, langen Nadeln bestehen nicht aus Flavokobalt-, sondern aus Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit, nach folgender Gleichung entstanden:



Denn werden sie mit Salzsäure nach S. 179 behandelt (was das Flavokobaltdiamminkobaltnitrit vollständig zersetzt), so liefern sie Xanthokobaltchlorid, das nach gehöriger Reinigung mit voller Sicherheit durch die Reaktionen mit K_2PtCl_4 , H_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ und K_4FeCy_6 identifiziert wurde.

b) Werden 2 g Flavokobaltnitrat mit 2 g krystallisiertem Natriumnitrit und 25 ccm Wasser, unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in siedendem Wasserbade erhitzt, so fällt beim schnellen Abkühlen unter Umrühren ein krystallinisches braungelbes Salz in reichlicher Menge nieder,

das, mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, 1.25 g wiegt. Nach der Gleichung:



berechnen sich 1.77 g. Bei langsamem Erkalten werden teils Aggregate erhalten, denen ganz ähnlich, welche durch Fällung einer 2%igen Lösung von Flavonitrat mittelst Ammoniumdiamminkobaltnitrits entstehen (S. 181), teils rhombische Tafeln, unter einem Winkel von etwa 65° abgeschnitten, teils annähernd regelmässige sechsseitige Tafeln. Bei einige Stunden langem Erwärmen scheint die Wirkung weiter zu gehen, sicherlich unter Bildung von Natrium-Diamminkobaltnitrit; wenigstens giebt die so erhaltene Lösung, selbst stark verdünnt, mit Silbernitrat sogleich das entsprechende Silbersalz.

0.4205 g des Doppelsalzes (welches neben Vitriolöl nichts an Gewicht verloren hatten) ergaben 0.2641 g CoSO_4 (= 23.91% Co; Rechnung 23.79) und gebrauchten 42.8 ccm obiger Chamäleonlösung, enthielten somit 45.95% N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Dafs die nach a und b dargestellten Salze in der That Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit sind, dafür sind die angeführten quantitativen Bestimmungen selbstverständlich kein Beweis. Aber durch kalte, verdünnte Salpetersäure werden beide auf die S. 181 erwähnte Weise zersetzt unter Bildung von Flavokobaltdinitrat, das beim Waschen mit Weingeist in das normale Nitrat übergeht, und letzteres, so dargestelltes und lufttrockenes Salz ergibt bei beiden Doppelsalzen eine wässerige Lösung, die mit KJ_2 blanke, schwarze Nadeln abscheidet, mit K_2PtCl_4 rhombische Tafeln von 54°, mit H_2SiF_6 rhombische Tafeln von 73°, mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rhombische Tafeln von 79° und mit $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ rhombische Tafeln von 112° liefert. Ebenso liefern beide Doppelsalze, wenn sie auf die S. 182 angegebene Weise behandelt werden, ERDMANNS Silbersalz in dessen charakteristischen Gestalten. Dafs weder das Flavonitrat noch das Silber-Diamminkobaltnitrit hier in den berechneten Mengen erhalten werden kann, besonders nicht das erstere, welches teilweise durch die bei der Zersetzung des Diamminkobaltnitritrestes entstehende salpetrige Säure zersetzt wird, ist einleuchtend. Aber es läfst sich doch etwa 60% der berechneten Menge Flavonitrats und 80% der berechneten Menge Silber-Diamminkobaltnitrits gewinnen.

C. Über einige Triamminkobaltsalze.

In meiner Abhandlung von den Nitratopurpureokobaltsalzen¹ habe ich bemerkt, daß eine ammoniakalische, mit Ammoniumnitrat versetzte Lösung von Kobaltnitrat durch Oxydation mit Luft mir zwei neue Kobaltammoniaksalze geliefert hatte, welche eingehender Untersuchung bedarfen, während ich bei diesem Prozeß nur etwa $\frac{1}{3}$ des Kobalts in Gestalt von Nitratopurpureonitrat erhalten konnte. Es hat sich nun später gezeigt, daß das eine jener Kobaltammoniaksalze das Nitrat der Reihe Salze darstellt, welche MAQUENNE² zuerst beschrieben hat, und welche VORTMANN³ später Anhydrooxykobaltiaksalze genannt hat (dieses Nitrat bildet schwarzgrüne bis schwarze, lange, stark dichroitische Nadeln), während das andere, welches in tief karmoisinroten Nadeln auftritt, wasserfreies Triamminkobaltnitrat oder, aus den in der Einleitung (s. o. S. 154) angeführten Gründen, aller Wahrscheinlichkeit nach Nitratotriamminkobaltnitrat ist. Da letzteres Salz der Ausgangspunkt meiner Darstellung von F. ROSES Dichrokobaltchlorid war, will ich die Darstellungsweise ausführlich angeben, um so mehr, als dieselbe auch eine vorzügliche Ausbeute von Anhydrooxykobaltiaknitrat liefert.

Man löst 50 g Kobaltkarbonat (etwa 44% Kobalt haltend) in der eben nötigen Menge verdünnter Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit 200 g Ammoniumnitrat. Zu dem Filtrat (etwa 400 ccm) fügt man 600 ccm 20%iges Ammoniakwasser und saugt jetzt, ohne Rücksicht auf das sich gewöhnlich ausscheidende Kobaltoammoniaknitrat, einen kräftigen Luftstrom durch das Ganze, bis nach 36 bis 48 Stunden die Flüssigkeit nicht mehr sehr stark nach Ammoniak riecht. Die schwarze Flüssigkeit wird nun zugleich mit den noch vorhandenen Krystallen von FREMYS Oxykobaltiaknitrat in eine Schale gebracht und in starken Zug hingestellt, bis nach 5 bis 6 Tagen der Ammoniakgeruch fast völlig verschwunden ist und das Ganze einen dicken Brei bildet, dessen grünschwarzes aufgeschlammtes Salz fast ausschließlich aus Anhydrooxykobaltiaknitrat besteht. Man versetzt nun mit einem Gemenge von 1 Volumen konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1.39) und 2 Volumen Wasser und bringt damit das Salz auf das Filtrum. Wenn alles auf das Filtrum gebracht worden, wird mit kaltem, salpetersauren Wasser (20 ccm verdünnter Salpetersäure + 11 Wasser) gewaschen, worin das Anhydrooxykobaltiak-

¹ *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 228; 1880. — ² *Bull. soc. chim.* [2] **89**, 206; 1883.

³ *Sitzungsber. d. Wien. Akad.* 2. Abt. **91**, 1142; 1885.

nitrat unlöslich ist (während es von reinem Wasser zersetzt wird), bis das Filtrat vollständig farblos erscheint.

Das Salz auf dem Filtrum wird jetzt in heissem, salpetersauren Wasser (von derselben Stärke), dessen Temperatur 70 bis 75° nicht überschreiten darf, gelöst. Aus den Filtraten scheidet sich beim Erkalten und Stehen das Salz in größeren, fast schwarzen glänzenden Nadeln ab, mit kaltem salpetersauren Wasser, dann säurefrei mit Weingeist zu waschen und neben Vitriolöl zu trocknen. Ausbeute von Anhydrooxynitrat etwa 36 g.

Die tiefroten Filtrate von dem rohen Anhydrooxynitrat werden auf dem Wasserbade bis auf etwa 700 ccm eingedampft, wodurch gewifs alles als Roseokobaltnitrat vorhandene Kobalt in Nitratopurpureonitrat übergeht. Nach Erkalten wird letzteres abfiltriert und mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,39 spez. Gew. + 2 Vol. Wasser) gewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint. Nach Waschen mit kaltem Wasser, wobei sich eine verhältnismäfsig geringe Menge einer Verunreinigung mit kirschroter Farbe löst, bis das Waschwasser durch das gleiche Volumen verdünnter Salpetersäure fast ganz vollständig gefällt wird, und dann mit Weingeist, werden etwa 30 g rohes Nitratopurpureokobaltnitrat erhalten.

Die tief violetten Filtrate von dem rohen Nitratopurpureonitrat werden auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kalter verdünnter Salpetersäure ausgezogen, bis man annehmen kann, dafs fast alles Ammoniumnitrat entfernt worden ist. Hierbei bleibt Triamminkobaltnitrat zurück als schönes rotvioletttes Krystallpulver, das unter dem Mikroskope ausschliesslich als fast immer gerade abgeschnittene Prismen erscheint. Es wird unter Saugen mit Weingeist von 95% säurefrei gewaschen und ist dann chemisch rein. Ausbeute etwa 22 g. Aus der noch stark gefärbten Mutterlauge läfst sich beim Eindampfen noch etwas, doch weniger reines Salz gewinnen. Das lufttrockene, reine Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°.

0.4710 g ergaben 0.2441 g CoSO_4 , welche nach Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure und weiterem Glühen nicht das Gewicht änderten.

0.4807 g lieferten nach Kochen mit reinem Barythydrat in der Platinschale u. s. w. eine Lösung von Baryumnitrat, welche 0.5644 g BaSO_4 lieferte.

Rechnung für $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$: Gefunden:		
Co	59	19.93
3NH ₃	51	17.23
3NO ₃	186	62.84
	296	100.00

Das Salz ist als solches in kaltem Wasser nicht löslich, aber beim Erwärmen mit Wasser, oder schon bei mehrstündigem Stehen mit kaltem Wasser geht es in ein wasserhaltiges, leicht lösliches Salz über. Die Lösung trocknet neben Vitriolöl zu zerfließlichen, carmoisinroten Krystallwarzen ein sicherlich von dem Salz, welches VORTMANN¹ unter dem Namen Hexamminkobaltnitrat beschrieben hat, und das nach seiner Analyse die Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hat. Das neben Vitriolöl vollständig getrocknete Salz verlor nach meiner Untersuchung bei 100° 10.67% Wasser und enthielt 17.15% Kobalt. Hiernach hat es die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Rechnung 16.86% Co und für 2 von 3 Mol. Wasser: 10.29% Wasser). Das bei 100° getrocknete Salz ist nicht mit dem wasserfreien Nitratotriamminnitrat identisch, denn es ist noch zerfließlich. Es enthält daher wahrscheinlich noch 1 Mol. Wasser.

Dichrokobaltchlorid, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\cdot\text{Cl}_3$, kann aus dem Nitratotriamminnitrat dargestellt werden, wenn man 1 Teil desselben mit 5 Teil Wasser stehen läßt und nach 24 Stunden die klare Lösung mit 4 Vol. konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach weiteren 24 Stunden haben sich dann ziemlich grofse und wohlausgebildete schwarze Krystalle von sehr reinem Dichrochlorid abgesetzt. Die obenstehende Flüssigkeit ist blau. Gewöhnlich habe ich doch das Dichrochlorid aus dem Nitratotriamminnitrat auf etwas andere Weise dargestellt: 10 g des letztgenannten Salzes lösen sich in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach einigem Stehen zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit. Zu dieser wird unter Abkühlung mit Eis so lange konzentrierte Salzsäure getropft, als noch Aufbrausen stattfindet. Nach 24 Stunden hat sich dann ein pulveriges olivengrünes Salz, aus sehr kleinen Krystallen bestehend, abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird so scharf wie möglich dekantiert und das Salz mit konzentrierter Salzsäure übergossen, welche dasselbe anscheinend nicht verändert. Aber wenn das Salz nun nach dem Dekantieren der konzentrierten Salzsäure mit halb verdünnter Salzsäure übergossen wird, so findet man es nach 24 Stunden in deutliche, fast schwarze Krystalle von Dichrochlorid verändert. Nach wiederholtem Dekantieren mit halb verdünnter Salzsäure, die nur sehr wenig löst, bis das Dekantat schwefelsäurefrei, wird das Salz mit halbverdünnter Salzsäure auf das Filtrum gebracht und unter Saugen mit absolutem Weingeist säurefrei gewaschen und neben

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1900.

Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 6.2 bis 6.4 g (Rechnung 7.92). Unter dem Mikroskope erscheint dieses Salz genau, wie es F. ROSE¹ beschrieb, nämlich teils, und zwar in sehr untergeordneter Menge, als blaßrote, nicht dichroitische, sechsseitige Tafeln mit deutlich hervortretenden Diagonalen, teils aber, und hauptsächlich als mit Pyramiden zugespitzte hexagonale Prismen von prachtvollem Dichroismus (|| hellrot, + dunkelgrün). Da indessen eine Chlorbestimmung mit dem Salze etwa 1% zu niedrig ausfiel, mußte ich annehmen, daß das Salz doch unrein war. Es wurde daher in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, und hierbei zeigte es sich, daß die roten Tafeln zurückblieben, indem sie fast unlöslich in kaltem Wasser sind, während die fast schwarzen Prismen sehr leicht löslich sind. Es leuchtet somit ein, daß die roten Tafeln nicht, wie F. ROSE annahm, eine besondere Krystallform des Dichrochlorids, sondern eine ganz andere Verbindung darstellen, welche ich noch nicht Gelegenheit hatte zu untersuchen. Die Lösung schied neben Vitriolöl im Vacuum allmählich große Krystalle des reinen Dichrochlorids aus.

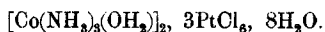
Meine Analysen des reinen Salzes stimmen mit F. ROSES ganz überein. Nur war es mir nicht möglich, bei 133° konstanten Gewichtsverlust zu erhalten. Das Salz fährt bei dieser Temperatur fort, langsam an Gewicht zu verlieren (0.3 bis 0.5 pro mille in je 24 Stunden). Mehr als 21% habe ich es so verlieren gesehen, ohne daß das Gewicht konstant wurde. Aber schon, wenn der Gewichtsverlust dem Wassergehalt entspricht, ist das Salz nicht mehr Dichrochlorid: es ist grün fast wie Praseokobaltchlorid und in Wasser größtenteils unlöslich geworden. Zur Aufklärung der Konstitution des Dichrochlorids kann ich mitteilen: 1. daß es mit konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte reichlich Chlorwasserstoff entwickelt; 2. daß Silbernitrat aus der frisch und kalt bereiteten wässerigen Lösung sofort alles Chlor als Chlorsilber abscheidet.

0.4875 g (welche neben Vitriolöl nur schwache Spuren verloren hatten) ergaben 0.3213 g $\text{CoSO}_4 = 25.09\%$ Co (Rechnung 25.16).

0.4317 g desselben Präparates wurden in kaltem Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure sofort in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. So wurden 0.7646 g $\text{AgCl} = 43.82\%$ Cl erhalten. Aus dem Filtrat wurde beim Kochen eine geringe Menge Chlorsilber abgeschieden, welche, in Wasserstoff geglüht, 0.0214 Ag hinterließen = 1.63% Cl. Im ganzen wurden somit 45.45% Cl erhalten (Rechnung 45.42), und in der Kälte wurden 2.90, statt 3 Atome Chlor gefällt.

¹ *Unters. ammon. Kobaltverb.*, Heidelberg 1891, S. 42.

Ferner: 3. daſs eine 10⁰/_oige (d. h. faſt geſättigte) kaltwäſſerige Löſung von Dichrochlorid mit einer ſtarken Löſung von Natriumplatinchlorid (1 : 3) allmählich (am beſten neben Vitriöl) ein Platinchloriddoppelsalz abſcheidet von der Zuſammensetzung

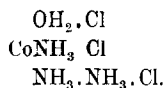


Dasselbe iſt rotbraun, glänzend krystalliniſch, ſehr ſchwer in kaltem Waſſer, nicht in Weingeiſt löslich, und erſcheint unter dem Mikroſkope als ſechsſeitige Tafeln und vielerlei Aggregate ſolcher, oder als ſechsſtrahlige Sterne und ähnliche, an Schneeflocken auffallend erinnernde Geſtalten. Von dem lufttrockenen Salze verloren:

0.4775 g neben Vitriöl unter deutlicher Verwitterung 0.0115 g H₂O. Der Rückſtand ergab nach Schmelzen mit Soda 0.7565 g AgCl und 0.2156 g Co₃O₇ + Pt, welche in 0.2618 g CoSO₄ + Pt umgewandelt wurden, worin 0.1708 g Pt gefunden wurden.

Neben Vitriöl:	Rechnung:	Gefunden:
2Co 118	7.43	7.43
3Pt 585	36.84	36.65
18Cl 639	40.24	40.12
2H ₂ O im lufttrockenen : 36	2.22	2.41

Aus den angeführten Eiɡenſchaften des Dichrokobaltchlorids folgt mit Sicherheit, daſs daſſelbe 3 Jonen enthält. Erinnert man ſich nun noch, daſs das Waſſer aus der Verbindung nicht ohne Zerſetzung derſelben ausgetrieben werden kann, ſo gelangt man zu der Konſtitutionsformel:



Dieſe gewinnt ſehr an Wahrſcheinlichkeit dadurch, daſs das Dichrochlorid bei einfachem Erwärmen mit Ammoniak 2NH₃ aufnimmt und in Pentamminroſeoehchlorid übergeht (vergl. die Einleitung, S. 154); denn wären alle die Ammoniake des Dichrochlorids an Kobalt gebunden, ſo müſſte ſicherlich Luteochlorid entſtehen. Ferner wird obige Konſtitutionsformel des Dichrochlorids dadurch beſtätigt, daſs das unlösliche und das lösliche Triamminkobaltnitrat ſich offenbar zu einander wie Nitratopurpureo- und Roſeonitrat verhalten, und daſs die Löſung des letzteren einmal mit Salzsäure in der Kälte geradezu Dichrochlorid abſcheidet, dann aber mit demſelben gemeinſame Reaktionen zeigt.

So liefern eine 10⁰/_oige Löſung von Dichrochlorid und eine durch Kochen von 1 Theil Nitratotriamminnitrat mit 10 Theilen Waſſer erhaltene Löſung von Triamminroſeonitrat beide:

mit Kaliumchromat fast sogleich einen reichlichen, dunkel olivenfarbenen, fast schwarzen Niederschlag, der selbst bei 500maliger Vergrößerung nicht erkennbare Krystalle zeigt, obwohl er dabei krystallinisch erscheint;

mit Natriumplatinchlorid beim Stehen die obengenannten rotbraunen, in Gestalt an Schneeflocken erinnernde Sterne und Tafeln;

mit Kaliumplatinchlorür beim Umrühren nach kurzer Zeit einen braunen, anscheinend gänzlich amorphen Niederschlag, welcher dadurch sehr gekennzeichnet ist, daß er durch verdünnte Salzsäure sofort zersetzt wird unter Bildung gelber Oktaeder, vermutlich von Ammoniumplatinchlorid;

mit Ammoniumdiamminkobaltnitrit einen reichlichen braungelben Niederschlag von langen, flachen, schief abgeschnittenen, schwach dichroitischen Nadeln.

Gegen Kaliumgoldchlorid verhalten Dichrochlorid und Triamminroseokobaltnitrat sich dagegen, wie so manche Roseochloride und Roseonitrate, verschieden, indem die Chloridlösung einen reichlichen gelbbraunen Niederschlag von langen, sehr dünnen Nadeln liefert, während die Nitratlösung einen rotbraunen Niederschlag von sehr dünnen rektangulären Tafeln ergibt.

Nitrotriamminkobaltnitrit, $(\text{NO}_2) \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{NO}_2)_2$. — Dieses Salz, welches ERDMANN zuerst dargestellt hat, läßt sich sowohl aus Dichrochlorid, wie aus Nitratotriamminkobaltnitrat darstellen, aus dem letzteren jedoch nur nach vorheriger Umbildung in Roseosalz.

Erwärmt man 8 g Nitratotriamminnitrat mit 75 ccm Wasser und 10 g Natriumnitrit, bis sich alles mit tief orangegelber Farbe gelöst hat, fügt dann, um Zersetzung vorzubeugen, einige Tropfen Essigsäure hinzu, und stellt jetzt das Ganze in kaltes Wasser, so scheidet sich das Triamminnitrit sogleich und in reichlicher Menge ab. Nach 24stündigem Stehen werden die Krystalle abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heißem, essigsauerm Wasser umkrystallisiert. So wird das Salz in glänzenden, bräunlichgelben, rhombischen Tafeln von 114° oder in flachen Nadeln, unter 57° abgeschnitten, erhalten. Ausbeute etwa 5 g. Das lufttrockene verliert nichts neben Vitriolöl. Bei langsamem Verdunsten einer schwach essigsauen Lösung kann das Salz in ziemlich großen, gelblichbraunen Krystallen erhalten werden.

0.4723 g ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0.1464 g $\text{Co}_2\text{O}_3 = 23.55\%$ Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 48.3 ccm einer Chamäleonlösung, wovon 100 ccm = 0.45149 g N_2O_5 waren, d. h. sie enthielten 46.17 % N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Aus 4 g Dichrochlorid wurden auf die nämliche Weise 3.4 g Triamminkobaltnitrit erhalten.

0.2828 g von diesem Salz ergaben 0.0887 g Co_2O_3 (= 23.83 % Co) und verbrauchten 28.5 ccm obiger Chamäleonlösung = 45.46 % N_2O_5 .

Während es somit sehr leicht gelingt, das Triamminkobaltnitrit sowohl aus dem entsprechenden Nitrat wie aus dem Dichrochlorid darzustellen, ist es mir nicht möglich gewesen, trotz zahlreicher Variationen der relativen Mengen der Rohmaterialien, dasselbe in einigermaßen reichlicher Menge nach ERDMANN'S¹ Verfahren zu erhalten, obwohl sich immer etwas des Salzes auf diese Weise zu bilden scheint. Auch die Weise, nach welcher GIBBS² angiebt, dasselbe erhalten zu haben, ist in hohem Grade irreleitend. Er läßt ein Gemisch von mit etwas Essigsäure versetztem Kobaltchlorür und Ammoniumnitrit sich freiwillig oxydieren und krystallisiert die sich allmählich abscheidenden Krystalle aus essigsauerm Wasser um. Ich habe hierüber zahlreiche Versuche angestellt. Gewöhnlich habe ich 10 g Kobaltkarbonat, in der eben nötigen Menge verdünnter Salzsäure zu 50 ccm gelöst, angewandt, und zwar so, daß immer ein kleiner Überschufs von Kobaltkarbonat vorhanden war. Die klare Lösung wurde mit 5,3 oder 2 ccm Essigsäure von 30% versetzt und dann mit 300 ccm einer etwa 6%igen Lösung von Ammoniumnitrit gemischt, welche jedoch etwas alkalisch reagierte. In allen Fällen war das Gemisch sauer, schied bald etwas Ammoniumkobaltnitrit, dann bei längerem Stehen gröfsere Krystalle ab. Dieselben bestanden aber immer aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit, das so, nach Umkrystallisieren aus heifsem Wasser, in grofsen, sehr schönen Krystallen erhalten werden kann. Um unter einfacheren Bedingungen zu arbeiten, wandte ich dieselbe Menge Kobaltchlorür, aber statt der Ammoniumnitritlösung ein Gemenge von äquivalenten Mengen Salmiak (20 g) und Natriumnitrit (27 g), in 150 ccm Wasser gelöst, an. Die Kobaltlösung wurde auch hier mit 5, 3 oder 1 ccm 30%iger Essigsäure versetzt. Auch hier wurden ganz dieselben Erscheinungen beobachtet: Bildung von Ammoniumkobaltnitrit und später von gröfsere gelbbraunen Krystallen, die nach Abschlämmen des gröfsten Teiles des ersteren, Waschen mit möglichst wenig eiskaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion und Umkrystallisieren aus heifsem Wasser reines Ammoniumdiamminkobaltnitrit darstellten. Auch bei gänzlicher Unterlassung des Essigsäurezusatzes blieb das Resultat

¹ *Journ. pr. Chem.* **97**, 412; 1866. — ² *Proceed. Amer. Acad.* **10**, 14; 1875.

dasselbe, nur daß sich hier weniger Ammoniumkobaltnitrit bildete.¹ Ich versuchte nun ammoniakalische Lösungen, und bei denselben relativen Mengen von Kobaltchlorid, Salmiak und Natriumnitrit, aber beim vorherigen Versetzen des Gemisches der zwei letzteren mit 5 ccm 20%igem Ammoniak, erhielt ich in der That reichliche Ausbeute an Triamminkobaltnitrit (etwa 10 g reines Salz), welches jedoch zuerst durch Umkrystallisation aus heißem essigsäuren Wasser von einer sehr ähnlichen, aber weit schwieriger löslichen Verbindung, welche unten besprochen werden soll, gereinigt werden muß. Bei mehr Ammoniak, z. B. 10 ccm 20%igem Ammoniak, erhielt ich wieder nur wenig Triamminkobaltnitrit, aber fast ausschließlich das schwer lösliche, gelbe Salz. Auch aus neutralem Kobaltchlorür ohne Zusatz von Essigsäure und einer schwach ammoniakalischen Lösung von Ammoniumnitrit erhält man Triamminkobaltnitrit in reichlicher Menge. Ich muß daher vermuten, daß die Ammoniumnitritlösung, mit welcher GIBBS arbeitete, ammoniakalisch gewesen ist, und daß die zugesetzte geringe Menge Essigsäure nicht hinreichte, das freie Ammoniak zu sättigen, es sei denn zu übersättigen.

0.4458 g wie oben dargestelltes Triamminkobaltnitrit gaben 0.1415 g Co_3O_7 , = 24.12% Co (Rechnung 23.79) und verbrauchten 45.5 ccm der S. 190 erwähnten Chamäleonlösung, enthielten somit 46.08% N_2O_5 (Rechnung 45.97).

Das nach obiger Weise dargestellte Triamminkobaltnitrit ist in allen Beziehungen identisch mit dem aus Dichrochlorid, oder Triamminkobaltnitrat dargestellten. Die lauwarne Lösung wird weder durch Silbernitrat, Kaliumchromat, Kaliumbiodid, oder Ammoniumoxalat gefällt. Auch färbt es sich mit Thalliumsulfat nicht rot. Daß das Salz eine mit Nitratotriamminnitrat analoge Konstitution hat, zeigt sich schon dadurch, daß es, wenn es längere Zeit (wenigstens ein paar Stunden) mit starker Salmiaklösung und Ammoniak, welches letzteres ab und zu in kleinen Anteilen zugefügt wird, im Wasserbade erwärmt wird, in Xanthochlorid übergeht, welches beim Erkalten auskrystallisiert. Denn hieraus geht hervor, daß 2 von den 3 NO_2 auf eine andere, und zwar der Doppelzersetzung leichter zugängliche Weise, als das dritte gebunden sind. Wenn aber letzteres somit im Salze in der Purpureostellung vorhanden sein muß, so scheint

¹ Dieses Verfahren ist ganz bequem zur Darstellung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit und entspricht wesentlich der Darstellungsweise des entsprechenden Kaliumsalzes, welche ich früher angab (*Journ. pr. Chem.* [2] 28, 249). Auch hier kann man ohne wesentlich geringere Ausbeute ähnliche relative Mengen verwenden, wie oben (10 g Kobaltkarbonat, 20 g Salmiak, 33 g Kaliumnitrit).

keine andere Konstitution möglich, als $\text{CoNH}_3 \cdot \text{NO}_2$ Aber be-
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$

sonders deutlich geht seine nahe Beziehung zum Dichrokokaltchlorid daraus hervor, dafs, ebenso wie letzteres, wie oben nachgewiesen, leicht in Triamminnitrit übergeht, man beim geeigneten Erwärmen von Triamminnitrit mit konzentrierter Salzsäure Dichrochlorid in reichlicher Menge erhält. So ergaben 5 g Triamminkobaltnitrit beim Erwärmen mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure über offener Flamme bis zur lebhaften Gasentwicklung (wesentlich von Stickstoffoxychlorid und salpetriger Säure) und darauffolgendem Stehen in der Kälte einen reichlichen Niederschlag von Dichrochlorid, das sich unter dem Mikroskope völlig homogen zeigte. Nach einigen Stunden wird die obenstehende Flüssigkeit scharf abgegossen und der fast schwarze, krystallinische Niederschlag ein paar mal mit halbverdünnter Salzsäure dekantiert und zuletzt unter Saugen mit absolutem Weingeist säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Die Ausbeute beträgt volle zwei Drittel der berechneten. Etwas Kobalt wird nämlich immer zu Kobaltchlorür reduziert. Die Umbildung geschieht auch schon in der Kälte, bedarf aber dann langer Zeit, um vollständig zu werden. In der Wärme ausgeführt, ist die Reaktion wohl die schnellste Weise, Dichrochlorid darzustellen. Sie bietet den Vorteil, dafs das Salz sogleich rein ist, sofern das angewandte Triamminnitrit rein war. Die Verunreinigung, welche bei dem letzteren am häufigsten angetroffen wird, und welche wohl das meiste früher dargestellte Triamminnitrit enthalten hat, ist das oben erwähnte, schwer lösliche gelbe Salz. Enthält das Triamminnitrit davon beigemischt, so enthält das daraus dargestellte Dichrochlorid sein Zersetzungsprodukt mit Salzsäure, nämlich ein braunrotes Salz, welcher ein besonderes Interesse darbietet, und über welches ich jetzt, was mir bisher darüber bekannt geworden, berichten will.

§ 4. Über ein Chloronitrotetramminkobaltchlorid.

Bei den Versuchen, Triamminkobaltnitrit darzustellen, hatte ich als Nebenprodukt erhebliche Mengen des obenerwähnten, schwer löslichen, gelben Nitrits erhalten. Dasselbe ist bräunlichgelb bis gelb und wird beim Erkalten der fast siedenden, schwach essigsauren Lösung in kleinen, glänzenden, gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen erhalten. Es ist in kaltem Wasser äufserst schwer löslich,

und auch von heißem, essigsaurem Wasser bedarf es sicherlich weit über 200 Teile zur Lösung. Es ist somit leicht in reinem Zustande zu erhalten. Es wird mit Thalliumsulfat nicht rot, und auch mit Silbernitrat habe ich aus demselben kein Silberdiamminkobaltnitrit, abscheiden können. Es wird daher wohl weder ein Kobaltdinitrit, noch ein Diamminkobaltnitrit sein können. Mehrere Analysen verschiedener Darstellungen haben mir in demselben 23.1 bis 23.3% Kobalt und 43.8 bis 44.4% salpetrige Säure ergeben. Das würde allerdings der Formel $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_7(\text{NO}_2)_6$, oder einem Doppelsalz von Triammin- und Tetramminkobaltnitrit entsprechen. Indessen stelle ich diese Formel mit allem Vorbehalt hin. Dafs das Salz ein Tetramminnitrit enthält, ist sicher. Denn in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter, beim Stehen schön violett werdender Farbe, und die violette Lösung scheidet beim Zutropfen von konzentrierter Salzsäure unter Abkühlung allmählich Praseochlorid in reichlicher Menge ab. Dafs das im gelben Salze enthaltene Tetramminnitrit Croceonitrit ist, läfst sich ebenfalls leicht nachweisen. Nicht nur liefert die kalt gesättigte Lösung mit Kaliumbijdodid, obwohl erst nach einiger Zeit, das rote Croceokobaltperjodid, sondern beim Erwärmen mit Salmiaklösung liefert das gelbe Nitrit ein Filtrat, das Croceochlorid enthält, denn auch nach vollständigem Erkalten giebt dasselbe die gewöhnlichen Croceoreaktionen mit KJ_2 , KAuCl_4 , K_2CrO_4 und $\text{K}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_2$. Außerdem wird das gelbe Nitrit mit verdünnter Salpetersäure auf die beim Croceokobaltdiamminkobaltnitrit angegebene Weise zersetzt, und zwar liefert 1 g desselben über 0.5 g Croceonitrat von allen den gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes. Hierbei müfste das in dem Nitrit enthaltene Triamminkobaltnitrit somit gänzlich zersetzt werden, und in der That zersetzten sich 0.5 g Triamminkobaltnitrit, welche gleichzeitig auf dieselbe Weise behandelt wurden, in derselben Zeit vollständig. Aber unter den Zersetzungsprodukten des gelben Nitrits mit konzentrierter Salzsäure habe ich kein Dichrochlorid gefunden. Dagegen ist das andere Zersetzungsprodukt mit Salzsäure sehr merkwürdig.

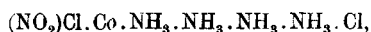
Werden 5 g des gelben, schwer löslichen Nitrits mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure bis zu sehr lebhafter Gasentwicklung über offener Flamme erhitzt und dann stehen gelassen, so erstarrt allmählich das Ganze zu einem äußerst voluminösen Magma langer, dünner, bräunlicher Nadeln. Werden diese auf einem gehärteten Filtrum abfiltriert, mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist unter Saugen gewaschen, an der Luft getrocknet, dann in kaltem

Wasser gelöst, wo gewöhnlich nicht angegriffene Reste des gelben Nitrits zurückbleiben, und die Lösung mit 2 Vol. konzentrierter Salzsäure unter Abkühlung hingestellt, so scheidet sich das bräunliche Salz in reinem Zustande ab und wird, wie oben, gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem Salz etwa 2 g. Das reine Salz hat eine eigentümliche bräunlichrote Farbe und bildet eine sehr voluminöse Masse langer, dünner, seidenglänzender Nadeln. Das lufttrockene verliert nichts neben Vitriolöl und bei mehrstündigem Verweilen bei 100° nur schwache Spuren. In Vitriolöl löst es sich mit zuerst blutroter, dann violetter Farbe und scheidet nun, nach Zutropfen von konzentrierter Salzsäure unter Abkühlen, beim Stehen fast alles Kobalt als Praseochlorid ab. Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß ein Tetramminsalz vorliegt.

0.3125 g ergaben 0.3672 g AgCl und 0.2000 g CoSO₄.

0.3334 g lieferten 0.1071 g Co₃O₄ und verbrauchten 12.1 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.43106 g N₂O₃ entsprachen.

Hiernach ist das Salz Chloronitrotetramminchlorid



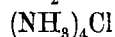
das erste bekannte Salz mit zwei verschiedenen elektronegativen Radikalen an Kobalt gebunden.

		Rechnung :		Gefunden :
$\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_3$	38	15.57	—	15.64
Co	59	24.18	24.36	24.46
2Cl	71	29.10	29.08	—

Das Salz löst sich, obwohl nicht sehr leicht, in kaltem Wasser mit eigentümlich bräunlichroter Farbe, die doch sehr bald, beim Erwärmen oder Ammoniakzusatz sogleich, in eine gelbe übergeht,



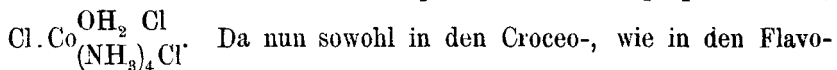
sicherlich unter Bildung eines entsprechenden Roseosalzes CoNO₂



Daher gelingt es nicht, selbst beim schnellen Arbeiten, durch Silbernitrat nur das eine Chloratom abzuscheiden. Aus demselben Grunde lassen sich keine besonderen Reaktionen für das Salz als solches angeben. Über das gelbe Roseosalz hoffe ich bald näheres berichten zu können.

Die Bildung dieses Chloronitrochlorids aus dem gelben, schwer löslichen Nitrit ist ein neuer Beweis dafür, daß letzteres ein Croceosalz enthält. Denn erwärmt man Croceonitrat, oder Croceochlorid mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man auf die nämliche Weise wie aus dem gelben Nitrit ebendasselbe Chloronitrochlorid, nur in

noch reichlicherer Menge. Die Croceosalze tauschen somit bei dieser Behandlung nur eine der zwei Nitrogruppen mit Chlor um. Anders verhalten sich die Flavosalze. Behandelt man Flavokobaltnitrat auf dieselbe Weise mit konzentrierter Salzsäure, so werden beide Nitrogruppen durch Chlor substituiert: es entsteht Praseochlorid und durch sekundäre Wasseraufnahme Aquotetramminchloropurpureochlorid,



Da nun sowohl in den Croceo-, wie in den Flavosalzen beide Nitrogruppen an Kobalt gebunden sind, so scheint mir aus dem verschiedenen Verhalten der zwei Salzreihen gegen Salzsäure mit aller Sicherheit zu folgen, daß in den Croceosalzen die eine Nitrogruppe an eine andere Valenz der Kobaltatome gebunden sein muß als in den Flavosalzen, und daß somit das trivalente Kobaltatom in der That verschiedenartige Valenzen hat.

Das Obige bedarf deutlich genug in vielen Stücken der Vervollständigung, und ich bitte daher, den Inhalt von § 4 nur als vorläufige Mitteilung zu betrachten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juli 1893.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1893.