Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

VI. Mitteilung.

Durch nachfolgende Arbeit beabsichtigte ich meine letzte Mitteilung¹ in mehreren wesentlichen Punkten zu vervollständigen.

Zur Darstellung und Konstitution der Aquotetrammin-xanthokobaltsalze.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Salzreihe ist das a. a. O. beschriebene Chloronitrotetramminkobaltchlorid. Dasselbe läßt sich in dort erwähnter Weise leicht aus einem schwerlöslichen Salze erhalten, welches sich bei der Darstellung von Triamminkobaltnitrit unter gewissen Umständen in recht erheblicher Menge bildet (vergl. S. 306—308). Über die Beschaffenheit dieses schwerlöslichen Salzes war es mir jedoch nicht gelungen, volle Sicherheit zu erhalten. Nur so viel stand fest, daß es ein Croceosalz war von einer, wie ich damals zu glauben geneigt war, neuen, salpetrige Säure, Ammoniak und Kobalt enthaltenden Säure. Bei näherer Untersuchung hat es sich nun gezeigt, daß das schwerlösliche Salz einfach Croceokobaldiamminkobaltnitrit ist, obwohl sicherlich mit der einen oder anderen schwerlöslichen Verunreinigung gemischt. Schon früher² zeigte ich, daß man aus dem Salze etwa 50% Croceonitrat gewinnen konnte. Für das Diamminnitrit berechnen sich 56.7%. Dagegen war es mir früher nicht gelungen, aus der heißen Lösung mit Silbernitrat Silberdiamminkobaltnitrit abzuscheiden. Jetzt habe ich aber gefunden, daß, wenn man 0.5 g des schwerlöslichen Salzes in 50 ccm Silbernitratlösung (1:20) und ein paar Tropfen Essigsäure unter Kochen auflöst, sich beim Erkalten Silberdiamminkobaltnitrit in prachtvollen diamantglänzenden achtseitigen Tafeln abscheidet. Wird der Niederschlag, wenn die Flüssigkeit sich bis auf 25—30° abgekühlt hat, abfiltriert, mit Silbernitratlösung von genannter Stärke bis zu Farblosigkeit des Filtrates, und dann mit Weingeist silberfrei gewaschen, so lassen sich 0.15 g Silberdiamminkobaltnitrit gewinnen. Versetzt man dagegen die

¹ Diese Zeitschr. 5, 148—196.

² l. c. S. 194.

heiße Lösung des schwerlöslichen Salzes in Wasser mit einer passenden Menge Silberlösung, läßt vollständig erkalten und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, so zeigt derselbe nicht nur unter dem Mikroskop die Nadeln des schwerlöslichen Salzes, sondern er enthält keine Spur Silber. Hier liegt somit ein frappantes Beispiel eines reciproken Prozesses vor, der sich bei dem synthetisch dargestellten Croceokobaltdiamminkobaltnitrit genau wiederfindet, und es kann hier- nach kaum zweifelhaft sein, daß das schwerlösliche Salz in der That wesentlich Croceokobaltdiamminkobaltnitrit darstellt.

Unter diesen Umständen wird es natürlich weit rationeller sein, zur Darstellung des Chloronitrotetramminkobaltchlorides ein einfaches Croceosalz, z. B. das so leicht zugängliche Sulfat, zu verwenden. In der That erhält man so eine treffliche Ausbeute. 10 g Croceosulfat werden mit 100 ccm konz. Salzsäure in siedendem Wasserbade bis zur lebhaften Gasentwicklung erhitzt, dann wird das Becherglas herausgenommen und etwa 24 Stunden stehen gelassen. Das gesuchte Salz hat sich dann als wenig voluminöser, braunroter Niederschlag abgesetzt. Die obenstehende Flüssigkeit wird dekantiert, das Salz mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf ein gehärtetes Filtrum gebracht, ein paar Mal mit halbkonzentrierter Salzsäure, dann mit Weingeist unter Saugen säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Das lufttrockene Salz wird auf dem Filtrum in lau- warmem Wasser, das wiederholt zurückgegossen wird, gelöst, und zu der Lösung etwa das doppelte Volum konz. Salzsäure gefügt. Nach einigem Stehen in kaltem Wasser erfüllt sich die Flüssigkeit mit dem sehr voluminösen, wieder abgeschiedenen Salze in langen, sehr dünnen, bräunlichroten Nadeln. Dasselbe wird wie oben ab- filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 8.1 g (Rechn. 9.14). Auch kalte konz. Salzsäure verwandelt im Verlaufe von 24 Stunden Croceosulfat in Chloronitrotetramminchlorid, ja selbst halbkonzen- trierte Salzsäure wirkt ebenso, doch ist hier längeres Stehenlassen nötig. Die Zusammensetzung ist die früher angegebene: $(\text{NO}_2)_2\text{Cl} \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}$. Jedoch werden schon in der kalt und frisch bereiteten Lösung beide Chloratome durch Silbernitrat sogleich gefällt. Ich vermutete daher,¹ daß das Salz sich beim Lösen unter Wasseraufnahme zu einem ent- sprechenden Roseosalz, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \frac{\text{OH}_2 \cdot \text{Cl}}{(\text{NH}_4)_4} \cdot \text{Cl}$, veränderte, und habe diese Auffassung bei näherer Untersuchung bestätigt gefunden. Alle dar-

¹ l. c. S. 194.

aus abgeleiteten Salze enthalten in der That ein Molekül Wasser, dasselbe ist jedoch loser als gewöhnlich bei Roseosalzen gebunden und entweicht bisweilen schon neben Vitriolöl. Die für wässrige Lösungen anzugebenden Reaktionen beziehen sich daher nicht auf das ursprüngliche Salz, sondern auf das Aquotetramminxanthokobaltchlorid, welches zu gewöhnlichem Xanthochlorid in demselben Verhältnis steht wie das Aquotetramminchloropurpureochlorid (= Oktamminpurpureochlorid von VORTMANN) zu dem gewöhnlichen Chloropurpureochlorid (siehe Näheres unten).

Dafs das eine Chloratom im wasserfreien Salze an dem Kobaltatom gebunden ist, schliesse ich daraus, dafs das Salz, wie schon früher¹ angeführt, auf gewöhnliche Weise mit konz. Schwefelsäure und dann mit Salzsäure behandelt, Praseochlorid liefert; denn hieraus folgt, dafs es die viergliedrige Ammoniakgruppe enthält. Wenn es aber, wie auch die Croceosalze,² mit konz. Schwefelsäure zuerst eine braun- bis blutrote und erst nach Stehen eine violette Lösung liefert, wird dieses wahrscheinlich von der vorübergehenden Bildung eines Sulfatonitrotetramminsalzes $(\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H} \cdot (\text{NH}_3)_4)$ oder dergl.) herrühren. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dafs Croceosulfat schon bei kurzem Stehen mit einem kalten Gemisch von gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und Wasser sich unter Entwicklung salpetriger Säure mit braunroter Farbe auflöst, und dafs diese Lösung beim Zusatz von 4 Volumen kaltem Wasser und Abkühlen fast alles Kobalt in Gestalt von Aquotetramminxanthosulfat $= \text{NO} \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_3)_4$ in rhombischen Tafeln von 62° (vergl. S. 297) abscheidet. Schon durch gewöhnliche verdünnte Schwefelsäure wird das Croceosulfat, bei längerem (mehrwöchentlichem) Stehen unter derselben, allmählich in sein gleiches Gewicht (Rechn. 1.075 g) Aquotetramminxanthosulfat in schön glänzenden, millimeterbreiten Krystalltafeln umgebildet.

Obwohl es nach obigem zweifellos erscheint, dafs das eine Chloratom im wasserfreien Chloronitrochlorid an dem Kobaltatom gebunden ist, so zeigt dieses Chloratom doch andere Eigenschaften als sonst das Purpureochlor. Nicht nur wird es, wie oben erörtert, in wässriger, kalt und frisch bereiteter Lösung des Salzes durch Silbernitrat abgeschieden, sondern es fungiert als Ion auch bei

¹ l. c. S. 195.

² l. c. S. 165.

gänzlichem Abschlufs von Wasser. In der That, wird das trockene Salz in einer wohlverschlossenen Flasche mit einer kalt gesättigten Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol,¹ unter häufigem Schütteln, im Finstern einige Tage hingestellt, so verwandelt das Salz sich in ein Gemenge von einem entsprechenden Nitratonitrotetramminnitrat und von Chlorsilber. Denn wird das Gemenge bis zum Aufhören der Silberreaktion im Filtrat mit absolutem Alkohol und dann mit Wasser ausgezogen, so bleibt Chlorsilber auf dem Filtrum, und das braungelbe wässerige Filtrat enthält nur Spuren von Chlor, höchst wahrscheinlich von einer geringen Menge nicht zersetzten Salzes herrührend.

Von 0.4949 g wasserfreiem Chlorid wurden so erhalten: aus dem Niederschlag $0.5676 \text{ AgCl} = 28.37\% \text{ Cl}$, aus dem Waschwasser $0.0129 \text{ AgCl} = 0.64\% \text{ Cl}$, zusammen $29.01\% \text{ Cl}$ (das Salz hält 29.10%).

Daraus scheint mir zu folgen, dafs das eine Chloratom in der That an eine besondere Valenz des Kobaltatoms gebunden sein mufs, genau wie die eine Nitrogruppe der Croceosalze. Denn in den Praseosalzen wirkt keines der zwei an Kobalt gebundenen Chloratome als Ion.²

Aquotetramminxanthokobaltchlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl}$
 $(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}$

wird leicht aus dem wasserfreien Salze erhalten. Wird 1 Teil des letzteren unter Erwärmen in 12 Teilen Wasser und einigen Tropfen Essigsäure gelöst, und die klare Lösung neben Vitriolöl zum Krystallisieren hingestellt, so scheiden sich blanke, rote Krystalltafeln in reichlicher Menge ab, die nach Abtropfen und Pressen sogleich rein sind und das wasserhaltige Salz darstellen. Sie leiten sich von einer rhombischen Tafel von etwa 59° ab. Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht. Nach Abkühlen scheidet letztere Lösung auf Zusatz von 2 Vol. konz. Salzsäure bald und fast ganz vollständig die bräunlichroten Nadeln des wasserfreien Salzes ab. Das gewässerte Salz verliert in lufttrockenem Zustande alles Wasser neben Vitriolöl; schon nach wenigen Stunden erscheint es dabei deutlich verwittert.

0.5055 g (welche an der Luft während 24 Stunden nichts verloren hatten) verloren neben Vitriolöl, anfangs schnell, schliesslich sehr langsam 0.0343 g Wasser $= 6.79\%$ (Rechn. 6.87) und dann in 12 Stunden bei 90° nur Spuren.

¹ Dieselbe hält in 100 ccm etwa 2.5 g AgNO_3 .

² Vergl. besonders *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 15 ff.

Die kalt gesättigte Lösung (1 Teil wasserfreies Salz bedarf zur Lösung etwa 62 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur) zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

2 Vol. konz. Salzsäure scheiden beim Abkühlen mit kaltem Wasser das wasserfreie Salz in dünnen, bräunlichen Nadeln ab. Gewöhnlich erstarrt das Ganze.

2 Vol. destillierte Bromwasserstoffsäure fallen beim Stehen fast vollständig. Der Niederschlag ist rotbraun, zeigt unter dem Mikroskop ziemlich groÙe, rhombische, schwach dichroitische Tafeln und besteht aus dem Aquotetramminbromid (s. u.).

Verdünnte Salpetersäure fällt beim Stehen fast vollständig einen braungelben Niederschlag von anscheinend regelmäÙigen Oktaëdern (s. u.).

Verdünnte Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat (1:5) fällt fast vollständig einen braungelben Niederschlag von mikroskopischen, gewöhnlich nicht gut ausgebildeten rhombischen Tafeln (s. u.).

Quecksilberchlorid scheidet (wenigstens im Lichte) bald Kalomel ab.

Natriumgoldchlorid fällt bald, besonders beim Umrühren, dunkelzinnoberroten Niederschlag von kurzen, flachen, schief abgeschnittenen rhomboëderähnlichen Prismen (s. u.).

Natriumplatinchlorid scheidet erst bei längerem Stehen und höchst unvollständig schlecht ausgebildete Aggregate gezahnter Nadeln ab.

Wasserstoffplatinchlorid fällt nicht. Auf Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. Weingeist erstarrt das Ganze zu einem Brei chamoisgelber feiner Nadeln.

Kaliumplatinchlorür fällt beim Umrühren bald dunkelrote, unter dem Mikroskop wohl ausgebildete, lange, gewöhnlich gerade abgeschnittene Prismen.

Kaliumchromat giebt beim Schütteln einen orangegelben glänzenden Niederschlag, der unter dem Mikroskop ähnliche Blättchen wie das Sulfat zeigt, jedoch mit kleinen und gewöhnlich mit abgerundeten Seiten. In 24 Stunden verändert er sich unter der Flüssigkeit in einen weit weniger voluminösen, dunkelroten Niederschlag von rektangulären Tafeln mit abgeschnittenen Ecken.

Kaliumdichromat liefert beim kurzen Stehen einen chromsäureroten krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskop zeigt derselbe keilförmige, asymmetrisch ausgebildete Nadeln, häufig mit abgerundeten Seiten.

Natriumdithionat giebt beim Umrühren ziemlich schnell einen voluminösen, gelbbraunen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop bald gerade abgeschnittene, bald durch ein Doma beendigte Prismen zeigt. Dieselben treten in allen Gradationen von fast quadratischen Tafeln bis langen, ganz dünnen Nadeln auf. Beim Stehen ist die Fällung annähernd vollständig.

Kaliumbijdodid fällt braun. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag gezahnte, oftmals farrenkrautähnlich verwachsene, dichroitische Nadeln.

Ammoniumdiamminkobaltnitrit (1:25) liefert sofort einen orangeroten krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen Tafeln von etwa 82° , welche oftmals jedoch zu gezahnten Nadeln und ähnlichem verwachsen sind (s. u.).

Ammoniumoxalat fällt sehr bald vollständig. Der Niederschlag ist bräunlichrot, pulverig und zeigt unter dem Mikroskop vielerlei Aggregate sehr kleiner, anscheinend quadratischer Tafeln.

Ferrocyankalium trübt sogleich graubraun. Beim Stehen setzt sich ein reichlicher amorpher Niederschlag von derselben Farbe ab.

Gewöhnliches Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Fluorsiliciumwasserstoffsäure sind ohne fällende Wirkung.

Wird das wasserfreie Chlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, so liefert es ein intensiv gelbbraunes Filtrat, das stark alkalisch reagiert, schon in der Kälte Ammoniak aus Ammoniaksalzen austreibt, und welches, mit Salzsäure übersättigt und dann mit 2 Vol. konz. Salzsäure versetzt, beim Abkühlen das wasserfreie Chlorid in gewöhnlicher Gestalt fast vollständig abscheidet. Die alkalische Flüssigkeit hält daher zweifellos das Aquotetramminxanthokobalthydrat. Das Chlorid läßt sich mit Ammoniak erhitzen ohne tiefer gehende Veränderung (vergl. S. 296). Wird die abgekühlte Flüssigkeit, nach Übersättigung mit Salzsäure, mit 2 Vol. konz. Salzsäure vermischt, so scheidet sich bald das wasserfreie Chlorid fast ganz vollständig und in gewöhnlicher Gestalt ab. Erhitzt man aber 1 g Chloronitrotetramminchlorid mit 2 g Salmiak, 15 ccm Wasser und etwas Ammoniak, so wird das Salz vollständig in gewöhnliches Xanthochlorid umgebildet, indem es 1 Mol. Wasser mit 1 Mol. Ammoniak vertauscht, genau wie ich das Aquotetramminchloropurpureochlorid in gewöhnliches Chloropurpureochlorid umbilden

verliert das lufttrockene Salz nur schwache Spuren. Aber nachstehende Chlorbestimmung, welche Herr Kand. S. P. L. SÖRENSEN die Güte hatte auszuführen, zeigt sowohl, daß ein basisches Chlorid vorliegt, als auch daß dasselbe 1 Mol. Wasser enthält.

0.8024 g ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.4824 g AgCl.

	Rechnung:	Gefunden:
Cl . . 35.5	14.58	14.87

Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser mit intensiv gelbroter Farbe und alkalischer Reaktion. Weingeist scheidet es aus der wässerigen Lösung vollständig in schön roten, kleinen, scharf begrenzten Krystalle ab. Aus Silbernitrat fällt die Lösung ein Gemenge von Chlorsilber und Silberoxyd. Mit Salzsäure schwach übersättigt und dann mit 2 Vol. konz. Salzsäure versetzt, scheidet die Lösung beim Abkühlen bald das wasserfreie Chlorid in gewöhnlicher Gestalt fast vollständig ab. Die Bildung dieses basischen Salzes beweist, daß die zwei Chloratome im Aquotetramminxanthokobaltchlorid, obwohl sie sich gegen Silbernitrat gleich verhalten, doch in ganz verschiedener Weise gebunden sind, und zwar, daß das eine an der Ammoniakkette, das andere an dem zweiwertigen Radikal OH_2 gebunden ist, denn nur im letzteren Falle können sich, wie viele frühere Erfahrungen gelehrt haben, durch Einwirkung von Ammoniak basische Salze bilden.

Von sonstigen Aquotetramminxanthokobaltsalzen habe ich die folgenden etwas genauer untersucht.

1 g wasserfreies Chlorid, in 65 ccm kaltem Wasser gelöst, wird mit dem gleichem Vol. destillierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Der Niederschlag erscheint schnell, und die Fällung ist nach 24 Stunden annähernd vollständig. Mit halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, wog das Salz 1.35 g (Rechn. 1.44). Dunkel zinnoberrot. Über die Form s. S. 293. Verliert neben Vitriolöl sehr langsam (etwa 0.4 % in 24 Stunden), bei 90° in wenigen Stunden 1 Mol. Wasser.

0.4417 g (lufttrocken) verloren in 3 Stunden bei 90° 0.0246 g und dann in 24 Stunden kaum mehr. Nach dem Kochen mit Natron etc. wurden 0.4712 g AgBr erhalten, welche 0.3620 g AgCl ergaben und somit chlorfrei waren.

0.4324 g (dergl.) verloren neben Vitriolöl 0.0222 g und lieferten 0.1860 g CoSO_4 .

	Rechnung:	Gefunden:
Co . . . 59	16.81	— 16.76
2Br . . . 160	45.58	45.49 —
H ₂ O . . . 18	5.13	5.57 5.13

Aus 1 g wasserfreiem Chlorid wurden wie bei dem Bromid, nur unter Anwendung von 70 ccm verdünnter Salpetersäure, 1.0 g lufttrocknes Nitrat (Rechn. 1.29) erhalten. Braungelbe, scharf ausgebildete, mikroskopische, anscheinend regelmäßige Oktaëder. Ziemlich schwer in kaltem Wasser mit braungelber Farbe löslich. Die Lösung giebt mit Ammoniumoxalat fast sogleich, mit Ammoniumsulfat nach einigem Stehen die gewöhnlichen Reaktionen. Das lufttrockene Nitrat verliert in 24 Stunden nichts neben Vitriolöl, aber in einigen Stunden bei 100° 5.92 % (Rechn. für $1\text{H}_2\text{O}=5.72$) und hat dabei anscheinend keine tiefere Zersetzung erlitten; aber nach 24stündigem Verweilen bei 100° ist es deutlich zersetzt und zeigt erheblichen Gewichtsverlust (16.8 %); nach mehrtägigem Stehen bei 100° wird es ganz schwarz.

0.4220 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten 0.2063 g CoSO_4 .

0.4141 g (dergl.) verbrauchten nach dem Kochen mit Natron etc.¹ 11.50 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.436525 g N_2O_3 waren.

	Rechnung:	Gefunden:
Co 59	18.73	18.63
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$. . . 38	12.07	12.1

1 g Chlorid, in 65 ccm kaltem Wasser gelöst, wird durch 10 ccm verdünnte Schwefelsäure sehr bald gefällt; nach 24 Stunden ist die Fällung annähernd vollständig. Ausbeute 1.0 g (Rechn. 1.18). Braungelb, glänzend krystallinisch; unter dem Mikroskop am häufigsten rhomboidale Tafeln von etwa 62°. Verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers in 24 Stunden neben Vitriolöl oder bei 90°. Sehr schwer in kaltem Wasser löslich.

0.4491 g (neben Vitriolöl getrocknet) ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2451 g CoSO_4 und verbrauchten 13.8 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.43106 g N_2O_3 waren.

¹ Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 161.

	Rechnung:	Gefunden:
Co . . . 59	20.56	20.77
$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$. . 38	13.24	13.3
SO_3 . . . 80	27.87	27.98

Platinchlorürdoppelsalz. $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \frac{\text{OH}_2 \cdot \text{Cl}}{(\text{NH}_3)_4} \cdot \text{Cl} \cdot \text{PtCl}_2$.

Aus 1 g Chlorid, in 65 ccm kaltem Wasser gelöst, scheiden 15 ccm Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 10) beim Umrühren bald rote Krystalle ab, die sich unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete, ziemlich lange, gewöhnlich gerade abgeschnittene Nadeln zeigen. Nach 24 Stunden wird filtriert und mit kaltem Wasser, worin das Salz jedoch nicht unlöslich ist, schliesslich mit Weingeist von 95° Tr., der nicht löst, gewaschen. Ausbeute 1.55 g (Rechn. 2.16). Verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren.

0.4257 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten nach dem Schmelzen mit Soda etc. 0.4604 g AgCl und 0.2207 g Pt + Co_6O_7 (= 51.84%; Rechn. 51.74%). Hieraus wurden 0.2822 g Pt + CoSO_4 erhalten (= 66.29%; Rechn. 66.29%), worin 0.1570 g Pt gefunden wurden.

	Rechnung:	Gefunden:
Co . . . 59	11.17	11.19
Pt . . . 195	36.93	36.88
4Cl . . . 142	26.89	26.75

Goldchloriddoppelsalz. $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \frac{\text{OH}_2 \cdot \text{Cl}}{(\text{NH}_3)_4} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Wie das Platinchlorürdoppelsalz erhalten, nur mit Anwendung von 18 ccm Natriumgoldchloridlösung, von welcher 1 ccm = 0.050 g Gold war. Beim Umrühren scheidet das Salz sich in dunkelroten Krystallen ab, die in Wasser jedoch keineswegs unlöslich sind, ja sich sogar etwas in Weingeist von 95° Tr. auflösen. Ausbeute an lufttrockenem Salze aus 1 g Chlorid 1.75 g (Rechn. 2.32). Unter dem Mikroskop zeigt es wohl ausgebildete, kurze, schief abgeschnittene, nicht selten rhomboëderähnliche Prismen. Verliert nichts neben Vitriolöl.

Man konnte erwarten, daß das Salz 2AuCl_3 enthalten sollte, jedoch hält auch Xanthokobaltgoldchlorid nur 1AuCl_3 auf 1 At. Co.

0.4231 g (neben Vitriolöl getrocknet) lieferten nach dem Auflösen in heissem schwefelsauren Wasser mit schwefliger Säure 0.1448 g Au. Aus dem Filtrate wurden 0.5401 g AgCl erhalten.

	Rechnung:	Gefunden:
Au . . . 197	34.84	34.98
5Cl . . . 177.5	31.39	31.60

Diamminkobaltnitrit. $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \frac{\text{OH}_2}{(\text{NH}_3)_4} \cdot [(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2]_2$.

Wird aus der kalt gesättigten Chloridlösung mittels einer vierprozentigen Lösung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit fast sogleich abgeschieden, doch wird die Fällung nach 24stündigem Stehen vollständig. Indessen wird bei weitem nicht die theoretische Ausbeute erhalten, weil das Salz in kaltem Wasser keineswegs unlöslich ist. Aus 1 g Chlorid wurden etwa 2 g Doppelsalz erhalten (Rechn. 3.05). Orangerot. Gestalt s. S. 294. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4185 g verbrauchten nach dem Kochen mit Natron etc. 43.4 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.436525 g N_2O_3 waren, und lieferten 0.1330 g Co_6O_7 .

	Rechnung:	Gefunden:
3Co . . . 177	23.76	24.15
4 $\frac{1}{2}$ N_2O_3 . 342	45.91	45.3

Oxalat. $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \frac{\text{OH}_2}{(\text{NH}_3)_4} \cdot \text{C}_2\text{O}_4$.

Wird fast vollständig abgeschieden als feines, orangerotes Krystallpulver beim Vermischen der kalt gesättigten Chloridlösung mit Ammoniumoxalatlösung. Mit kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. 1 g wasserfreies Chlorid liefert unschwer 1.05 g Oxalat (Rechn. 1.14). Verliert nichts in 24 Stunden neben Vitriolöl.

0.4321 g ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2437 g CoSO_4 und verbrauchten 27.2 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1815 g disponiblen Sauerstoff waren.

	Rechnung:	Gefunden:
Co 59	21.15	21.42
$\text{C}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_3$ 110	39.43	39.3

Zur Darstellung und Konstitution der Dinitrotriamminkobaltsalze.

In meiner letzten Mitteilung habe ich gezeigt, dass zwischen FR. ROSES Dichrokobaltchlorid, einem neuen roten Triamminkobaltnitrat und ERDMANN'S Triamminkobaltnitrit ein naher genetischer Zusammenhang besteht. Ich meinte sogar, die gegenseitige Stellung der Ammoniakgruppen in diesen Verbindungen angeben zu können,

und stellte z. B. für Dichrochlorid die rationelle Formel $\text{Co.a.Cl}^{\text{.OH}_2\text{.Cl}}$,
 .a.a.Cl

für das Triamminnitrit die Formel $\text{Co.a.NO}_2^{\text{.NO}_2}$ ($\text{a}=\text{NH}_3$) als die wahr-
 .a.a.NO_2

scheinlichsten auf; die erste hauptsächlich, weil alle drei Chloratome des Dichrochlorids schon in der kalt und frisch bereiteten Lösung durch Silbernitrat sofort abgeschieden wurden, die letzte hauptsächlich, weil das Triamminnitrit sich, obwohl nicht eben leicht, in Xanthochlorid umbilden liefs. Das erste Argument hat indessen erheblich an Gewicht verloren, seitdem es sich gezeigt hat, dafs das Chlornitrotetramminkobaltchlorid ein Chloratom enthält, welches, obwohl an Kobalt gebunden, doch sowohl durch wässerige wie durch absolutalkoholische Lösung von Silbernitrat gefällt wird. Und in Bezug auf den Übergang des Triamminnitrites in Xanthochlorid werden unten Thatsachen angeführt, welche zeigen, dafs dieser Prozeß in zwei Phasen verläuft, wodurch eine ganz andere Deutung jener Umbildung geboten wird. Während ich früher aus dem Übergang in Xanthosalz schlofs, dafs die eine Nitrogruppe des Triamminnitrits stärker, oder richtiger in einer für Doppelzersetzung weniger zugänglichen Weise, gebunden war als die zwei anderen — und unter dieser Voraussetzung ist allerdings nur die oben angeführte Formel wahrscheinlich — so haben neuere Versuche mir gelehrt, dafs das Triamminnitrit im Gegenteil eine Nitrogruppe enthält, die der Doppelzersetzung leichter zugänglich ist als die beiden anderen, dass mit anderen Worten dieses Salz das Nitrit einer Reihe Dinitrotriamminkobaltsalze darstellt, welches durch einfache Doppelzersetzung aus dem Chlorid, dem Bromid, dem Sulfat, dem Nitrat, dem Chloroplatinat derselben Reihe entsteht und nur dadurch ein eigentümliches Verhalten gegen Reagentien zeigt, dafs es eines der schwerlöslichsten dieser im ganzen leichtlöslichen Reihe von Salzen ist. Auch dieses liefs sich indessen noch mit meiner oben angeführten Konstitutionsformel des Triamminnitrites vereinigen, wenn man bedenkt, wie häufig zwei mit einander verbundene Nitrogruppen wie ein einheitliches Ganze wirken, und wenn man das ganz ähnliche Verhalten der Pentamminsulfato- und Pentamminkarbonatosalze berücksichtigt. Indessen wird im folgenden nachgewiesen werden, dafs die Dinitrotriamminsalze ganz leicht Ammoniak aufnehmen und dadurch quantitativ in Flavokobaltsalze übergehen, und da die letzteren zweifellos

die Konstitution $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{a.a.a.a.X} \end{smallmatrix}$ haben, so können die ersteren nicht

$\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{a.a.X} \end{smallmatrix} >$ konstituiert sein, sie müssen eine dreigliederige Ammoniak-

gruppe enthalten, das Nitrit muß somit $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{a.a.a.NO}_2 \end{smallmatrix}$ sein und sein

Übergang in Xanthochlorid durch Flavochlorid als Zwischenglied stattfinden.

Inzwischen haben WERNER und MIOLATI¹ eine sehr interessante Untersuchung über die Leitungsfähigkeit einiger Metallammoniaksalze veröffentlicht, welche von einer ganz neuen Seite die von mir entwickelte Auffassung über die Konstitution der Luteo-, der Penta- und Tetramminroseo-, der Penta- und Tetramminpurpureosalze sowie meine Nachweisung des leichten Überganges mancher Purpureosalze in Roseosalze vollständig bestätigen. Besonders verleihen sie auch meiner Anschauung über die Substitution von NH_3 mit OH_2 eine neue und gewichtige Stütze. Nur das Triamminkobaltnitrit von ERDMANN hat ihnen Resultate geliefert, welche nicht wohl mit dem im folgenden anzuführenden chemischen Verhalten dieser Verbindung übereinstimmen. Hierzu muß doch bemerkt werden, daß die von WERNER und MIOLATI untersuchte Probe dieses nach ERDMANN'S Angabe dargestellten Salzes nicht identifiziert worden ist, was überhaupt vor meiner Untersuchung desselben nicht möglich war, — daß WERNER und MIOLATI sich nur durch eine Kobaltbestimmung in Bezug auf die Zusammensetzung desselben vergewissert haben, — daß dies aber bei weitem nicht hinreicht, das Salz zu identifizieren, weil acht andere Salze, wie ich später darlegte, dieselbe empirische Formel haben, und weil diese sämtlich Doppelsalze sind, welche vielleicht eben als solche eine minimale Leitfähigkeit besitzen werden, — daß GIBBS und ich selber bei meinen vielfachen Versuchen, nach ERDMANN'S Verfahren das Salz darzustellen, nur wenig oder nichts davon erhalten konnten; schließlic daß ich nicht bezweifle, daß das Salz in der von WERNER und MIOLATI beschriebenen Gestalt unter Umständen auftreten kann, daß ich es jedoch niemals in dieser Form erhalten habe. Ich ersuche deshalb die genannten Herren, eine

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 1.

Probe ihres Triamminkobaltnitrites auf die von mir¹ angegebene Weise in Dichrokobaltchlorid überzuführen. 1 g des Nitrites soll 0.7 bis 0.75 g reines Dichrochlorid liefern. Bevor ein solcher Beweis für die Identität des von WERNER und MIOLATI untersuchten Salzes mit dem von GIBBS und mir untersuchten vorliegt, lassen sich überhaupt keine Schlusfolgerungen aus ihren Messungen der Leitfähigkeit des Salzes ziehen.

Wie es sich nun hiermit verhalten mag, wird im folgenden nachgewiesen werden, daß nämlich Dinitrotriamminsalze von der Art, welche WERNER von meiner Theorie forderte,² und deren Existenzunfähigkeit ihm ein gewichtiges Argument für die Unzulässlichkeit meiner Theorie war, wirklich existieren, und daß sie, wie ich vorauszusagen wagte,³ einen wesentlich verschiedenen Charakter von denen zeigen, welche die viergliederige Ammoniakgruppe enthalten.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Salzreihe ist das

Dinitrotriamminkobaltnitrit, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2$,

welches ich in meinem letzten Aufsatze als Triamminnitrit beschrieb und über dessen Identität mit dem Salze von GIBBS⁴ sicherlich kein Zweifel obwalten kann, wogegen es vorläufig zweifelhaft bleibt, ob dasselbe mit ERDMANN'S Triamminnitrit identisch ist. Zur Darstellung desselben habe ich wesentlich das früher angegebene⁵ Verfahren angewandt, nämlich Oxydation eines ammoniakalischen Gemenges von Kobaltchlorid, Natriumnitrit und Salmiak. Wie ich schon a. a. O. hervorgehoben habe, ist die Ammoniakmenge hier von ausnehmender Wichtigkeit.⁶ Überhaupt dürfte es selten sein, daß derselbe Prozeß unter wenig abgeänderten Bedingungen so verschieden verläuft wie hier. Ich habe ihn daher etwas genauer untersucht, indem ich immer so verfuhr, daß 20 g Salmiak und 27 g krystallisiertes (etwa 95%iges) Natriumnitrit zusammen in 150 ccm kaltem Wasser gelöst wurden. Dazu wurden variierende Mengen 20%iger Ammoniakflüssigkeit gefügt und zuletzt eine Lösung von 10 g Kobaltkarbonat in der eben

¹ Diese Zeitschr. 5, 193.

² Diese Zeitschr. 3, 273. Zeitschr. phys. Chem. 12, 39.

³ Diese Zeitschr. 5, 149.

⁴ Proceed. Amer. Acad. (1873) 10, 14.

⁵ Diese Zeitschr. 5, 192.

⁶ Um so mehr muß ich bedauern, daß sich eben in der Beziehung a. a. O. ein paar Fehler (wahrscheinlich Schreibfehler) eingeschlichen haben. S. 192 Zeile 4 soll 10 ccm 20%iges Ammoniak statt 5, Zeile 10 soll 20 statt 10 stehen.

nötigen Menge siedender verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung wurde immer von einem geringen Überschufs an Kobaltkarbonat abfiltriert und, nach dem Erkalten, mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Dann wurde ein ziemlich rascher Luftstrom durch das Gemisch etwa vier Stunden lang gesogen, wenn anderes nicht ausdrücklich angegeben. Hier spielen sich nun je nach der Ammoniakmenge folgende Reaktionen ab:

Ammoniumkobaltdinitrit.

Ammoniumdiamminkobaltnitrit.

Dinitrotriamminkobaltnitrit.

Croceokobaltchlorid.

Xanthokobaltchlorid.

Croceodiamminkobaltnitrit.

Die Reaktion VI. ist nur eine Kombination von II. und IV. Hinzu kommt noch eine siebente, die sich bei sehr überschüssigem Ammoniak vollzieht, indem sich eine mit sehr dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe leicht lösliche Verbindung bildet, welche ich nicht isolieren konnte, als deren Zersetzungsprodukt aber wieder Triamminnitrit in reichlicher Menge auftritt.

Allerdings verläuft keine der angegebenen Reaktionen rein; jedoch lassen sich unschwer bei zweckmäßiger Variation der Ammoniakmenge das eine oder das andere obiger Reaktionsprodukte in weit überwiegender Menge erhalten. Weniger als 5 Mol. NH_4NO_2 auf 1 Atom Co (was den oben angegebenen Gewichtsmengen annähernd entspricht) lassen sich mit Vorteil nicht verwenden: entweder erhält man ein komplizierteres Gemenge von Reaktionsprodukten, oder es scheidet sich (schon bei 3 Mol. NH_4NO_2 auf 1 Co) eine große Menge des Kobaltes als grünes Oxyduloxhydrat aus.

I. Die erste Reaktion geht, wie schon ERDMANN¹ nachwies, in stark essigsaurer Lösung vor sich.

II. Die zweite findet nach ERDMANN² in neutraler Lösung statt. Indessen geht der Prozess, wie ich später³ nachwies, auch in schwach essigsaurer Lösung nach dieser Gleichung vor sich, obwohl sich in beiden Fällen gleichzeitig immer etwas Ammoniumkobaltnitrit bildet. Die Bildung dieses unlöslichen, pulverigen Nebenproduktes wird jedoch fast vollständig vorgebeugt, wenn man, statt die Lösung schwach essigsauer oder neutral zu verwenden, zu obigem Gemenge von Salmiak und Natriumnitrit 5 ccm 20 %ige Ammoniakflüssigkeit fügt. Saugt man während einer halben Stunde⁴ ziemlich rasch Luft durch die Flüssigkeit und stellt sie dann in offener Schale zum Verdunsten im Zuge hin, so scheidet sich schon im Verlauf von zwölf Stunden eine reichliche Menge brauner Krystalle ab, deren Menge bei weiterem Verdunsten zunimmt. Sie bestehen aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit, welches in der salzreichen Mutterlauge fast unlöslich ist. Man wäscht mit kaltem Wasser, bis die Chlorreaktion schwach wird, wobei sich noch nicht viel Diamminnitrit löst. Dann wird letzteres Salz mit lauwarmem Wasser ausgezogen, bis das Filtrat mit Silbernitrat nur noch einen geringen Niederschlag von Silberdiamminnitrit giebt, und es krystallisiert dann beim Verdunsten der verdünnten Lösung in gelinder Wärme und Stehenlassen der konzentrierten in der Kälte, in schönen, großen, blanken Krystallen. Auf dem Filtrum bleibt ein wenig Dinitrotriamminnitrit, das in heißem, schwach essigsaurem Wasser gelöst wird und sich beim Stehen der Lösung in prachtvoll goldglänzenden rhombischen Tafeln ausscheidet. Hiervon wird jedoch nur etwa 1 g erhalten. Dagegen erhielt ich in mehreren Versuchen 12—14 g Ammoniumdiamminnitrit. Mit 5 ccm Ammoniak und in dieser Weise ausgeführt, ist der Prozess daher zur Darstellung von Ammoniumdiamminkobaltnitrit sehr geeignet. Aus letzterem erhält man leicht das entsprechende Kaliumsalz: Löst man 4 g des Ammoniumsalzes unter Erwärmen in 25 ccm Wasser auf und versetzt mit 10 ccm Kaliumacetatlösung (1:5), so scheiden sich bei ruhigem Erkalten bald große Krystalle

¹ *Journ. pr. Chem.* (1866) **97**, 404.

² *Journ. pr. Chem.* (1866) **97**, 410.

³ *Diese Zeitschr.* **5**, 191.

⁴ Auch bei 3—4stündigem Durchsaugen von Luft scheiden sich nur verhältnismäßig wenig Krystalle ab, welche wesentlich aus Dinitrotriamminnitrit bestehen, aber doch auch Ammoniumdiamminnitrit enthalten.

des Kaliumsalzes ab. Nach 24 Stunden werden sie mit wenig kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen. So werden leicht 3.8 g Kaliumsalz erhalten, und beim Verdunsten der Mutterlauge können noch ein paar Decigramm gewonnen werden.

III. Wendet man dagegen 12 ccm 20%ige Ammoniakflüssigkeit an und saugt während drei Stunden Luft durch das Gemenge, so scheidet sich ein reichlicher, bräunlich gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Wird derselbe abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Chlorreaktion des Filtrats nur schwach ist, so zeigt es sich, daß hier gar kein Ammoniumdiamminkobaltnitrit gebildet worden ist. Die Krystalle bestehen fast ausschließlich aus Dinitrotriamminnitrit, doch enthalten sie auch etwas Croceokobaldiamminkobaltnitrit (nach VI. gebildet). Werden sie auf dem Filtrum in heißem, schwach essigsauerm Wasser gelöst, so bleibt das schwerlösliche Croceosalz größtenteils ungelöst. Das heiße Filtrat scheidet bei 24-stündigem Stehen das Dinitrotriamminnitrit in ziemlich großen braungelben Blättern ab, von welchen noch vorhandenes gelbes, fast pulveriges Croceosalz leicht abgeschlemmt werden kann. So werden 8—10 g fast ganz reines Triamminnitrit¹ erhalten und nur 0,5—1,5 g Croceodiamminnitrit. Mit 12 ccm Ammoniak und in dieser Weise ausgeführt, eignet der Prozeß sich somit besonders zur Darstellung von Dinitrotriamminkobaltnitrit².

¹ 1 g desselben lieferte 0.7—0.75 g Dichrochlorid.

² Wendet man nur 100 statt 150 ccm Wasser an, so ist der Vorgang derselbe; doch scheint etwas weniger Triamminnitrit und etwas mehr Croceodiamminnitrit gebildet zu werden. Mit 4 Mol. NH_4NO_2 (d. h. 16 g Salmiak und 21.6 g Natriumnitrit) statt 5 (und mit 150 ccm Wasser) erhält man entschieden weniger Triamminnitrit (etwa 6 g) und mehr Croceodiamminnitrit (3—4 g). Mit 3 Mol. NH_4NO_2 (d. h. 12 g Salmiak und 16.2 g Natriumnitrit), somit der nach Gleichung III berechneten Menge, entsteht bald ein grüner Niederschlag, dem sich jedoch bald kleine bräunlichgelbe Krystalle beimischen. Wird der Niederschlag nach dreistündigem Durchsaugen von Luft abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, so dauert es auffallend lange, bevor das Waschwasser chlorfrei wird. Der ausgewaschene Niederschlag, mit heißem Wasser ausgezogen und in einige Cubikcentimeter Essigsäure hineinfiltrierte, liefert eine gelbbraune Lösung, die beim Stehen ziemlich große Krystalle von Triamminnitrit liefert (etwa 3.5 g) nebst etwas Croceodiamminnitrit, das leicht fast vollständig abgeschlemmt werden kann. Wird in letztem Versuche die Salmiakmenge vermindert, so treten wieder ganz andere Verhältnisse ein. Nimmt man z. B. auf 10 g Kobaltkarbonat (wie gewöhnlich in Salzsäure gelöst) 8 g Salmiak, 16.2 g Natriumnitrit, 100 g Wasser und 12 ccm 20%iges Ammoniak, so bildet sich in offener Schale bald ein grüner Niederschlag, der sich jedoch bei 2—3 stündigem Stehen in ein amorphes, chamoisrotes Salz, mit

Aber zu diesem Zwecke ist die Vorschrift genau zu befolgen. In einem Versuche, welcher mit der fünffachen Menge angestellt wurde und wo während etwa der fünffachen Zeit (18 Stunden) Luft durch das Gemenge gesogen wurde, erhielt man allerdings eine sehr große Ausbeute an braunen Krystallen (etwa 75 g), dieselben bestanden aber fast ausschließlich aus dem schwerlöslichen Croceodiamminnitrit und enthielten nur Spuren von dem isomeren Dinitrotriamminnitrit.

IV. Wendet man 30 ccm 20%ige Ammoniakflüssigkeit an und saugt während 4 Stunden Luft durch die Flüssigkeit, in der sich ein sehr reichlicher Niederschlag von bräunlichgelben Krystallen bildet, so besteht derselbe hauptsächlich von Croceokobaltchlorid. Die dunkle, salzreiche Mutterlauge scheint fast kein Croceosalz zu enthalten. Nach dem Abfiltrieren wurde der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat sogleich reichlich rot und krystallinisch durch Kaliumbiodid, und beim Umrühren gelb und krystallinisch durch Ammoniumsulfat (1:5) gefällt wurde. Xanthosalz schien hier gar nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge gebildet zu sein; denn auch die ersten Auszüge des einigermaßen ausgewaschenen Salzes wurden durch Ammoniumoxalat gar nicht gefällt. Der gewaschene Niederschlag löst sich ziemlich leicht in Wasser von 40°, und zwar wurde alles gleich leicht gelöst, so daß hier weder Dinitrotriamminnitrit noch Croceodiamminnitrit vorhanden sein konnte. Bei Fällung der Lösung mit Ammoniumsulfat wurde Croceosulfat sogleich und in reichlicher Menge abgeschieden. Dasselbe wurde nach 24 Stunden abfiltriert mit kaltem Wasser und schließlich mit Weingeist gewaschen, und zwar wog das lufttrockene Salz bei verschiedenen Versuchen 8—10 g. Mit 30 ccm Ammoniak und in dieser Weise ausgeführt eignet sich die Reaktion daher gut zur Darstellung von Croceokobaltsulfat. Hier-

etwas Croceodiamminnitrit gemengt, umbildet. Das letztere tritt in Nadeln auf, und davon kann das blaßrote Salz, welches in Wasser unlöslich ist, recht gut abgeschlemmt werden. Werden nur 10 statt 12 ccm Ammoniak verwendet, so bildet sich bei halbstündigem Stehen in offener Schale nur das chamoisrote Salz. Wird dann filtriert und ausgewaschen, so erhält man das Salz rein. Dasselbe zeigt das Verhalten der Kobaltosalze, enthält kein Ammoniak und kein Chlor, dagegen salpetrige Säure. Es ist in der That ein bisher unbekanntes basisches, salpetrigsaures Kobaltoxydul von der Zusammensetzung $4\text{CoO}, \text{N}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ (gefunden von S. P. L. SØRENSEN: 70.3% CoO , 17.6% N_2O_3 ; Rechnung 69.7 und 17.7%).

mit kann verglichen werden, daß nach GIBBS¹ Croceonitrat bei Oxydation einer mit Ammoniumnitrat und einer stark ammoniakalischen Lösung von Ammoniumnitrit versetzten Lösung von Kobaltchlorid entsteht.

Auch beim bloßen Stehenlassen des obigen Gemenges von Salmiak, Natriumnitrit, Kobaltchlorid und 30 ccm Ammoniakflüssigkeit in offener Schale hatte sich nach 12 Stunden eine reichliche Menge langer gelber Nadeln gebildet. Abfiltriert und wie oben gewaschen, erwies das Salz sich jedoch xanthochloridhaltig, aber nach Waschen mit kaltem Wasser, bis der Auszug durch Ammoniumoxalat selbst beim Schütteln, und durch Kaliumplatinchlorür auch beim Stehen nur schwach gefällt ward, und wonach somit nur Spuren von Xanthosalz zugegen sein konnten, gab das Ungelöste, wie oben behandelt, etwa 8 g reines Croceosulfat. Wendet man aber in letztem Versuche nur 15 ccm Ammoniak an und läßt die Schale offen etwa 48 Stunden stehen, so erhält man nur 1—2 g Croceosulfat, aber 8—10 g Croceodiamminnitrit, nach Gleichung VI gebildet.

Wendet man 100 ccm 20%iges Ammoniak an und saugt während drei Stunden Luft durch die Flüssigkeit, so werden keine Krystalle abgeschieden, sondern nur eine sehr dunkelbraune, fast schwarze, etwas dickliche Lösung erhalten. Läßt man dieselbe in offener Schale im Zuge stehen, bis alles Ammoniak und etwa die Hälfte des Wassers verdunstet ist, so bleibt eine reichliche Menge gelbbrauner Krystalle zurück. Dieselben werden mit kaltem Wasser gewaschen, bis der Auszug durch Ammoniumoxalat gefällt wird, dann die Waschflüssigkeit für sich gesammelt bis zum Aufhören der Chlorreaktion. Aus diesem letzteren Auszuge kann durch Salpetersäure etwas Xanthonitrat abgeschieden werden. Der Rückstand besteht fast ausschließlich aus Triamminnitrit, das wie oben (S. 304) durch heißes essigsaures Wasser von etwas schwerlöslichem Croceodiamminnitrit (1—2 g) getrennt wird und beim Stehen und Erkalten der Lösung in gewöhnlicher Gestalt auskrystallisiert. Auch hier ist die Ausbeute an fast reinem Triamminnitrit 8—9 g. Auch in dieser Gestalt eignet der Prozefs sich somit zur Darstellung von Dinitrotriamminnitrit.

Xanthosalz in einigermaßen erheblicher Menge darzustellen, gelingt nicht bei obigem Verhältnis zwischen Salmiak und Natrium-

¹ *Proceed. Amer. Acad.* (1875) 10, 1 und 2.

nitrit. Bei Verminderung der Menge des letzten, z. B. bei Anwendung von 20 g Salmiak, 6 g Natriumnitrit, 25 ccm 20%igem Ammoniak auf 10 g als Chlorid gelöstes Kobaltkarbonat erhielt ich indessen 8—9 g Xanthonitrat und sonst nur 1—2 g Croceosulfat.

Zur Darstellung des Dinitrotriamminnitrits arbeitet man am besten nach S. 304—306. Bei einiger Übung gelingt es unschwer, bei fraktionierter Lösung in heissem essigsauerm Wasser und Stehenlassen der Lösung das Salz fast ganz frei von dem schwerlöslichen Croceodiamminnitrit zu erhalten. Jedenfalls kann man die gepulverten Krystalle auf ein Filter bringen und mit essigsauerm Wasser von etwa 90° wieder auflösen, bis das Filtrat deutlich heller wird. Das dann AuskrySTALLIerte ist gewöhnlich ganz rein.

Indessen habe ich auch eine andere Darstellungsweise aufgefunden, nach welcher das Salz sogleich rein erhalten wird. In meiner letzten Mitteilung zeigte ich, daß Ammoniumdiamminkobaltnitrit, in der Kälte mit Ammoniak versetzt, beim Stehenlassen Xanthokobaltdiamminkobaltnitrit bildete,¹ und daß es, auf passende Weise in der Hitze mit Ammoniak behandelt, Flavodiamminnitrit lieferte.² Später habe ich gefunden, daß man bei längerem Erwärmen mit Ammoniak Dinitrotriamminnitrit in reinem Zustande erhält. Zu diesem Zwecke werden 10 g Ammoniumdiamminnitrit in 120 ccm lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung, mit 6 ccm konz. Ammoniakflüssigkeit versetzt, auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Bei freiwilligem Erkalten des Wasserbades scheidet sich dann das Triamminnitrit in reichlicher Menge ab in glänzenden, gelbbraunen, rhombischen Tafeln, deren vier Seiten gewöhnlich durch Domen zugeschärft sind. Mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, ist das Salz rein. Ausbeute 6.7 g (Rechn. 8.4). 1 g lieferte 0.75 mikroskopisch reines Dichrochlorid.

Sieht man von der sekundären Reaktion ab, durch welche die aus Ammoniumdiamminnitrit durch Ammoniakaufnahme entstehenden Xantho- und Flavosalze in die Diamminnitrite dieser Salzbasen übergehen, so hat man für diese Umsetzungen folgende einfachen Gleichungen:

¹ Diese Zeitschr. 5, 183.

² Diese Zeitschr. 5, 182, wo Zeile 2 v. u. die Worte: „in 25 ccm lauwarmem Wasser gelöst“ ausgefallen sind.

Es scheint doch wenig wahrscheinlich, daß Ammoniumdiamminnitrit in der Kälte 3, bei kürzerem Erwärmen nur 2, und bei längerem nur 1 Mol. Ammoniak aufnehmen sollte. Weit natürlicher wäre ein Spaltungsvorgang:

Der letzte dieser Spaltungsprozesse (Flavodiamminnitrit in 2 Mol. Triamminnitrit) geschieht in der That leicht: Erhitzt man die gemischten Lösungen von 1.1 g Ammoniumdiamminnitrit in 25 ccm heißem Wasser und von 1 g Flavonitrat in 10 ccm heißem Wasser und $\frac{1}{2}$ ccm Essigsäure eine halbe Stunde in siedendem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten Triamminnitrit in reichlicher Menge ab. In einem Versuch erhielt ich 1.7 g des letzteren Salzes, welche wie gewöhnlich 0.85 g reines Dichrochlorid ergaben. Dagegen ist es mir nicht gelungen, Xanthodiamminnitrit auf die oben angedeutete Weise zu zersetzen,¹ und da es sich überhaupt gezeigt hat, daß die Xanthosalze nicht derselben Reihe wie die Flavo-, sondern zu derselben wie die Croceosalze gehören (vgl. oben S. 295), so vermute ich, daß das bei obigem Prozesse ursprünglich gebildete Salz nicht das gewöhnliche Xanthodiamminnitrit ist, sondern das Diamminnitrit der labilen Form der Xanthosalze, welche ich früher unter dem

¹ 1 g wurde in 50 ccm heißem Wasser und etwas Essigsäure gelöst und auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde gehalten, krystallisierte aber beim Erkalten unverändert und mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften wieder heraus.

Namen Nitritokobaltsalze beschrieb,¹ aber welche wohl passender Isoxanthosalze zu nennen sind. Hierdurch wird alles natürlich erklärt; auch daß ich aus dem in der Kälte gebildeten Diamminnitrit bei Einwirkung von Salzsäure gewöhnliches Xanthochlorid erhielt,² ist nur das, was man bei dem leichten Übergang von Isoxanthosalzen in Xanthosalze erwarten mußte.

Endlich wird das Triamminkobaltnitrat aus allerlei Dinitrotri-
amminsalzen durch einfache Doppelzersetzung mit Natriumnitrit fast
quantitativ abgeschieden. Da aber jene Salze selbst mittels Triammin-
nitrit dargestellt werden müssen, so hat diese Darstellungsweise der Ver-
bindung nur theoretisches Interesse, indem sie zeigt, daß das Salz
einfach als das Nitrit der Dinitrotriamminkobaltreihe aufzufassen ist.
Weil es aber etwas eigentümlich erscheint, daß das Nitrit weit
schwerer löslich als die anderen Salze ist, und da das Salz, wie
so viele Doppelnitrite, schwieriger von Säuren angegriffen wird
als die einfachen Nitrite, so ist es allerdings möglich, daß es als

$\text{Co} \left(\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right)$ aufzufassen ist, oder daß seine Formel zu ver-

doppeln ist: $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$. Letzteres läßt
sich eben wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes, kaum durch die
Gefrierpunkterniedrigung der Lösung darthun. Aber sofern die von
WERNER und MIOLATI bestimmte Leitfähigkeit sich wirklich auf
dieses Salz bezieht, wird man allerdings hierin eine Stütze für eine
der obigen Annahmen finden können. Eben bei einem salpetrig-
sauren Salze wird solches nicht auffallen.

Dinitrotriamminkobaltchlorid. $(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$.

Löst man 1 g Triamminnitrit beim Erwärmen mit 25 ccm Wasser
unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und versetzt das heiße
Filtrat mit $\frac{1}{2}$ Vol. konz. Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit
braunrot und scheidet bei schnellem Abkühlen allmählich das Di-
nitrotriamminchlorid als krystallinisches, intensiv bräunlichrotes Salz
ab, das sich unter dem Mikroskop als aus quadratischen Tafeln,
gewöhnlich an allen Ecken gleichmäßig abgeschnitten, bestehend
zeigt. Dickere Tafeln zeigen gewöhnlich alle Seiten durch Pyra-

¹ Diese Zeitschr. 5, 172.

² Diese Zeitschr. 5, 183.

midenflächen zugeschräfft. Nach 24stündigem Stehen in kaltem Wasser wird die obenstehende Flüssigkeit abgegossen, das Salz auf das Filter mit halbkonzentrierter Salzsäure gebracht und mit Weingeist von 95% Tr. säurefrei gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem Salze etwa 0.4 g, denn viel bleibt in der Mutterlauge gelöst. Wird die letztere in den Zug gestellt, so verdunsten Stickstoff-oxyde und -oxychloride, und es scheidet sich Dichrochlorid in schön ausgebildeten, kleinen schwarzen Krystallen ab. Zur Darstellung des Dinitrochlorids in größerem Maßstabe werden 10 g Triamminnitrit mit 100 ccm halbverdünnter Salzsäure zerrieben und damit unter zeitweiligem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen. Es ist dann fast vollständig in einen rotbraunen Krystallsand verwandelt. Man filtriert durch ein gehärtetes Filter, wäscht ein paar Mal mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist und trocknet neben Vitriolöl. Ausbeute an rohem Salz 7.1 bis 7.3 g. Zur Reinigung wird dieses auf dem Filtrum in heißem Wasser unter Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure gelöst. Am besten arbeitet man mit Anteilen von 1.5 g, welche je in 20 ccm essigsauerm Wasser gelöst, nach sofortigem Abkühlen des Filtrates bis auf etwa 50°, mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und dann wie oben abgekühlt und weiter behandelt werden. So werden aus der obigen Menge rohen Salzes etwa 5 g reines, schön glänzendes, fast zinnoberrotes Salz erhalten, das oftmals in mehrere Millimeter breiten Tafeln auftritt. Durch diese Reinigung erreicht man, daß das noch vorhandene Triamminnitrit (unter dem Mikroskop deutlich erkennbar) teilweise ungelöst zurückbleibt, und daß das gelöste in Dinitrochlorid umgebildet wird. Auch beim Verdunsten der schwach essigsauen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Zug krystallisiert das Salz in mehrere Millimeter breiten, quadratischen Tafeln. Es ist wasserfrei und verliert in lufttrockenem Zustande nichts neben Vitriolöl und nur Spuren in fünf Stunden bei 90°; bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur zersetzt es sich allmählich, wird nach mehreren Tagen blass lilafarben, fast weiß, und verliert dabei erheblich (gegen 40%) an Gewicht.

0.4180 g (neben Vitriolöl getrocknet) wurden beim Kochen mit Salzsäure zersetzt, zur Trockne verdunstet, bis zum Verdampfen des Salmiaks erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure eingetrocknet und schwach geglüht. Erhalten wurden 0.2724 g CoSO_4 , das nach dem Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen das Gewicht nicht änderte, d. h. 65.30% CoSO_4 (Rechn. 65.22%). Enthielt das Salz 1 Mol. Wasser, so dürften nur 60.67% CoSO_4 gefunden werden.

0.4239 g (andere Darstellung) ergaben auf die nämliche Weise 0.2778 g

CoSO₄, das nach dem Befeuchten mit konz. Schwefelsäure etc. 0.2766 g wogen = 65.44% (Mittel) CoSO₄.

0.4224 g lieferten nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2511 g AgCl.

0.3424 g verbrauchten nach dem Kochen mit Natron etc. 24.7 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.436525 g N₂O₃ waren.

	Rechnung:	Gefunden:
N ₂ O ₃ . . . 76	32.00	31.5
Co . . . 59	24.84	24.86 24.91
Cl . . . 35.5	14.95	14.71

In kaltem Wasser löst sich das Salz ziemlich schwer mit rotgelber Farbe, weit leichter bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure (das Nitrat ist sehr leicht löslich). Aus der so frisch und kalt bereiteten Lösung scheidet Silbernitrat sofort alles Chlor als Chlorsilber ab:

0.4405 g ergaben so 0.2647 g AgCl (= 14.87% Chlor).

In heißem Wasser, welches, um Zersetzung vorzubeugen, am besten mit einigen Tropfen Essigsäure zu versetzen ist, löst sich das Salz leicht mit intensiv braunroter Farbe. Aus dieser Lösung scheidet wässriges Natriumnitrit fast sogleich Triamminnitrit in reichlicher Menge ab, und zwar beim Erkalten und Stehen so vollständig, wie es die Löslichkeit des Niederschlages gestattet. Aus 2 g Dinitrochlorid wurden 1,95 g Dinitronitrit gewonnen (Rechn. 2,09). Dasselbe zeigt, besonders nach Umkrystallisieren, die gewöhnlichen mikroskopischen Formen (rhombische Tafeln von 116°). 1 g davon lieferte 0,75 g mikroskopreines Dichrochlorid. Außerdem ergaben:

0.4349 g des so erhaltenen, nicht umkrystallisierten Triamminnitrits, welche in lufttrockenem Zustande nur schwache Spuren neben Vitriolöl verloren hatten, auf dieselbe Weise wie das Chlorid behandelt, 0.2729 g CoSO₄ = 23.90% Co (Rechn. 23.79%), so daß von einem wasserhaltigen Salz keine Rede sein kann.

Wird das Dinitrochlorid mit 10 Thn. konz. Salzsäure auf dieselbe Weise wie das Triamminnitrit erwärmt, so liefert es annähernd die berechnete Menge Dichrochlorid. Aus 1 g wurden 0,8 g erhalten (Rechn. 0,99).

Das Dinitrochlorid ist somit zweifellos eine intermediäre Verbindung zwischen Triamminnitrit und Dichrochlorid, und alle 3 Salze müssen analog konstituiert sein. Schon aus dem hier Angeführten scheint zu folgen, daß das Dinitrochlorid als:

aufgefaßt werden muß, doch ist, wie ich schon oben (S. 300 und 301) erörterte, eine Konstitution wie die nachstehende:

nicht ganz ausgeschlossen. Das folgende Verhalten des Salzes beweist aber, daß dasselbe eine dreigliedrige Ammoniakgruppe enthält. Erwärmt man 1 g Dinitrochlorid mit 20 ccm Wasser, 2 g Ammoniumnitrat und etwas Ammoniak in einigen Minuten bis gegen Kochen, so wird alles mit Leichtigkeit gelöst. Nach schnellem Abkühlen der Flüssigkeit wird sie mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt, worauf sich beim Abkühlen und Umrühren (saures) Flavokobaltnitrat in reichlicher Menge abscheidet. Auf gewöhnliche Weise gereinigt¹ wiegt das neutrale, lufttrockene Flavonitrat 1,0 g (Rechn. 1,18) und zeigt alle Reaktionen dieses Salzes mit voller Schärfe. Der Prozeß ist einfach:

Hieraus folgt mit aller Sicherheit, daß das Dinitrochlorid nach (1) konstituiert sein muß. Denn wäre es nach (2) gebaut, so müßte hier, statt Flavo- oder Croceonitrat, Xanthonitrat erwartet werden. Letzteres bildet sich aber erst bei mehrstündigem Erhitzen des Gemenges, offenbar weil das ursprüngliche Flavonitrat sich mit mehr Ammoniak verbindet.²

Auch das Triamminnitrit liefert auf die nämliche Weise Flavonitrat, obwohl in etwas geringerer Menge (aus 1 g wurden 0,5 bis 0,65 g erhalten), wahrscheinlich weil die aus dem gebildeten Ammoniumnitrit (das hier statt Chlorammonium entsteht) und der verdünnten Salpetersäure entstehende salpetrige Säure auf das Flavonitrat zersetzend einwirkt.³ Erhitzt man dagegen 1 g Triamminnitrit mit 20 ccm Wasser, 2 g Ammoniumnitrat und etwas Ammoniak gegen Kochen, bis alles gelöst ist, und dann noch 5 Minuten in siedendem Wasserbade, und versetzt man die schnell abgekühlte Lösung mit 40 ccm Weingeist von 95% Tr. in Anteilen, so scheidet sich allmählich Flavonitrat ab, das, nach 24 Stunden abfiltriert.

¹ Diese Zeitschr. 5, 162.

² Diese Zeitschr. 5, 165.

³ Diese Zeitschr. 5, 183—184.

mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet, 1 g wiegt (Rechn. 1,13), sich in 35 ccm kaltem Wasser fast vollständig löst und die gewöhnlichen Reaktionen zeigt. Ganz in derselben Menge und auf dieselbe Weise (nur daß man am besten 10 Minuten im Wasserbade erhitzt) wird Flavonitrat aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit erhalten:

Man hat somit folgende Übergänge, welche sämtlich fast quantitativ verlaufen ($n = \text{NO}_2$, $a = \text{NH}_3$):

Diejenigen Reagenzien, durch welche die meisten der Salzreihen, welche die viergliederige Ammoniakgruppe enthalten, gefällt werden, sind gegen Dinitrotriamminchlorid ohne fällende Wirkung. Doch wird eine durch Erwärmen mit Wasser und ein paar Tropfen Essigsäure und Abkühlen dargestellte, ziemlich konzentrierte Lösung durch Kaliumwismutjodid rot und krystallinisch, durch Pikrinsäure in gelben Nadeln und durch Ammoniumdiamminkobaltnitrit als gelbbraune Schuppen, in allen Fällen nach einigem Stehen, gefällt. Die bei weitem größere Mehrzahl der Salze dieser Reihe sind aber leichtlöslich, und da die Lösungen Eindampfen in der Wärme nicht vertragen und durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Plenum oder Vakuum teilweise zersetzt werden, so habe ich nur einige wenige in fester Gestalt dargestellt, andere jedoch mit voller Sicherheit in wässriger Lösung erhalten. So das Nitrat und das Platinchlorürdoppelsalz. Fällt man die wie oben dargestellte, ziemlich konzentrierte Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Silbernitrat, so wird ein gelbbraunes Filtrat erhalten, welches das Nitrat enthält, denn die Lösung wird durch Natriumnitrit fast vollständig unter Abscheidung von Triamminnitrit gefällt. Zerreibt man das Chlorid mit frisch dargestelltem und ausgewaschenem Silberplatinchlorür, so geht das Dinitrotriamminsalz als Platinchlorürdoppelsalz sehr leicht mit rotbrauner Farbe in Lösung: das Filtrat giebt mit Silbernitrat einen reichlichen blafsroten Nieder-

schlag von Silberplatinchlorür, und mit Natriumnitrit fast vollständige Fällung von Triamminnitrit. Von Salzen, welche ich in festem Zustande isolieren konnte, will ich nur mit ein paar Worten das Bromid und das Sulfat erwähnen.

Dinitrotriamminbromid, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Br}$.

Man löst das Chlorid in 20 Thn. warmem Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, kühlt ab und versetzt mit $\frac{1}{2}$ Vol. destillierter Bromwasserstoffsäure, worauf sich bei weiterem Erkalten und Stehen das Bromid abscheidet, mit halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist zu waschen und an der Luft oder neben Vitriolöl zu trocknen. Von demselben Aussehen wie das Chlorid, nur zeigt es unter dem Mikroskop gewöhnlich längere Prismen. Das lufttrockne verliert nichts neben Vitriolöl. Aus der wie bei dem Chlorid gebildeten Lösung fällt Natriumnitrit fast vollständig das Triamminnitrit.

0.4101 g ergaben, wie das Chlorid behandelt, 0.2244 g $\text{CoSO}_4 = 54.72\%$ (Rechn. 54.96). Enthielt das Salz 1 Mol. H_2O , so sollten nur 51.67% CoSO_4 gefunden werden.

0.4071 g lieferten, nach dem Kochen mit Natron etc., 0.2688 g AgBr ($= 28.31\%$ Br), welche in 0.2060 g AgCl umgebildet wurden ($= 28.21\%$ Br).

0.5345 g (andere Darstellung) ergaben 0.2932 g CoSO_4 .

	Rechnung:	Gefunden:	
Co . . . 59	20.92	20.72	20.88
Br . . . 80	28.37	28.26	

Dinitrotriamminsulfat $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Man löst das Chlorid in 20 Thn. warmem Wasser und einigen Tropfen Essigsäure, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Weingeist in Anteilen. Der Niederschlag ist fast amorph und bräunlich gelb, wird aber bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit gelbbraun und deutlich krystallinisch. Noch vorhandenes, bräunlich gelbes Pulver kann leicht mit Weingeist weggeschlemmt werden. Unter dem Mikroskop erweisen die Krystalle sich als flache, unter einem Winkel von etwa 80° abgeschnittene Prismen. Das Salz ist chlorfrei. In kaltem Wasser löst es sich schwer oder langsam, bei Erwärmen mit essigsaurem Wasser ziemlich leicht. Diese Lösung giebt mit 1 Vol. konzentrierter Salzsäure beim Abkühlen und Stehen rote Krystalle des Chlorids, welches jedoch hier gewöhnlich in Pyramidenform auftritt. Die Lösung des Sulfats wird durch Natrium-

nitrit fast vollständig als Triamminnitrit gefällt. Mit konz. Salzsäure auf gewöhnliche Weise erhitzt, liefert das trockene Sulfat Dichrochlorid in reichlicher Menge und mikroskopisch rein. Das lufttrockene Sulfat verliert nichts neben Vitriolöl.

0.4123 g ergaben, wie das Chlorid behandelt, 0.2393 g $\text{CoSO}_4 = 58.04\%$ (Rechn. 57.84). Für wasserfreies Salz berechnen sich 62%.

0.4113 g verbrauchten 29.0 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm $= 0.33891 \text{ g N}_2\text{O}_3$ waren.

0.3960 g lieferten, nach dem Kochen mit Natron etc., 0.1740 g BaSO_4 .

	Rechnung:	Gefunden:
$2\text{N}_2\text{O}_3$. . 152	28.36	28.7
2Co . . 118	22.02	22.07
SO_3 . . 80	14.93	15.52

Einige theoretische Bemerkungen.

Erst nachdem obiges geschrieben war, kam mir WERNER's neueste Abhandlung¹⁾ in die Hände. Wenn er aus den dort mitgeteilten Untersuchungen über die Leitungsfähigkeit einer grösseren Anzahl von Kobalt- und Chromammoniaksalzen²⁾ schließt, „dafs an der Richtigkeit des seinen neuen Anschauungen zu Grunde liegenden Prinzips nicht mehr gezweifelt werden kann“, so mufs ich doch gestehen, dafs wenigstens bei mir noch ein leiser Zweifel obwaltet, nicht nur über jenes Prinzip (oder richtiger jene Prinzipien, denn es giebt deren mehrere, von einander unabhängige) selbst, sondern auch darüber, ob den mitgeteilten Leitungsfähigkeitsbestimmungen

¹⁾ *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 506.

²⁾ Von den Platinammoniaksalzen sehe ich vorläufig ab. Aus dem Verhalten derselben Schlufsfolgerungen in Bezug auf Einzelheiten der Konstitution der Kobaltbasen zu ziehen, scheint mir nicht rätlich. Dazu sind die Unterschiede zu grofs. Platinammoniaksalze von trivalentem Platin scheinen gar nicht existenzfähig. Die Kobaltbasen, welche sich aus di- und tetravalentem Kobalt ableiten, zeigen gar keine Analogien mit denen des di- und tetravalenten Platins. Schliesslich — und das scheint mir ein Unterschied von dem grössten Gewicht — sind bei den Platinbasen Roseosalze gänzlich unbekannt. Übrigens stimmt WERNER's Auffassung der Platinmonodiaminsalze insofern mit meiner, als auch ich schon nach dem chemischen Verhalten derselben geneigt war, das Chlorid als $\text{Cl.Pt.NH}_3.\text{NH}_3.\text{NH}_3.\text{Cl}$ zu betrachten. Schon vor Jahren habe ich an BLOMSTRAND darüber geschrieben. Nach WERNER's und MIOLATIS Bestimmung der Leitungsfähigkeit bin ich davon noch mehr überzeugt.

die Fähigkeit, jene Prinzipien zu beweisen, überhaupt zukomme. In Bezug auf die dadurch gewonnenen Ergebnisse über die Ionenzahlen der Kobalt- und Chromammoniaksalze will es mir nämlich scheinen, daß sie alte gute Bekannte sind. Es sind ja eben genau dieselben, welche ich im voraus auf andere Weise mit voller Sicherheit bewiesen hatte. Nicht nur die Ionenzahlen, sondern auch die gröfsere oder geringere Neigung der Purpureosalze, in Roseosalze überzugehen, hatte ich völlig ins reine gebracht, bevor, und teilweise lange Zeit bevor WERNER und MIOLATI ihre Arbeiten in dieser Richtung angingen. Ihre Versuchsergebnisse sind daher einfach eine Bestätigung — allerdings eine sehr interessante Bestätigung — aber doch nur eine Bestätigung dessen, was ich vorhin nachwies und als Grundlage meiner Theorie benutzte. Dass diese Resultate sowohl mit WERNER's als mit meiner Theorie übereinstimmen, ist selbstverständlich: haben wir doch beide aus eben diesen Resultaten unsere Anschauungen, obwohl in verschiedenen Richtungen entwickelt: eine Theorie der Metallammoniakverbindungen, welche diesen Resultaten nicht gerecht ist, ist nach meinen Untersuchungen überhaupt eine Unmöglichkeit.

Geht aber den von WERNER beigebrachten experimentellen Untersuchungen die Fähigkeit ab, die Grundlage seines Systems zu beweisen (das Dichrochlorid wird unten näher besprochen), so scheint es um so wichtiger, die Schlussfolgerungen, auf welche er dasselbe baute, etwas näher in Augenschein zu nehmen. Dies scheint mir um so mehr angezeigt, weil WERNER's Theorie von mehreren Seiten mit grossem Beifall empfangen worden ist — allerdings kaum von derjenigen Seite, welche sich eingehender mit den Metallammoniaksalzen beschäftigt hat — und weil meine obige experimentelle Untersuchung neue Beiträge zur Beleuchtung der Frage enthält.

In früheren Arbeiten hatte ich nachgewiesen, daß, während in den Luteosalzen alle 3 elektronegative Radikale als Ionen wirken, die Purpureosalze 1, die Praseosalze 2 Äquivalente elektronegatives Radikal enthalten, welche nicht mehr in dieser Eigenschaft auftreten. Da nun die Luteosalze auf 1 At. Metall 6, die Purpureosalze 5 und die Praseosalze 4 Mol. NH_3 enthalten, sprach WERNER aus, daß „mit dem Verluste eines Ammoniakmoleküls gleichzeitig Funktionswechsel eines Säurerestes X eintritt, indem derselbe die Eigenschaft als Ion zu wirken verliert“¹). Hierzu muß jedoch gleich

¹ Diese Zeitschr. 3, 372.

bemerkt werden, daß dieser Satz nur für den Übergang der Luteosalze in Purpureosalze gilt. Schon für die Bildung der Verbindungen $M(NH_3)_4X_3$ hat er nicht mehr allgemeine Gültigkeit. Die Praseosalze zeigen zwar das genannte Verhalten, aber für die Chlornitrotetramminsalze findet das nicht mehr statt: aus dem wasserfreien Chlorid dieser Reihen, $Co(NH_3)_4(NO_2)Cl_2$, werden beide Chloratome selbst durch eine absolutalkoholische Lösung von Silbernitrat gleich leicht abgeschieden. WERNER geht aber noch weiter. Daraus, daß Luteochromchlorid bei Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in Chloropurpureochromchlorid übergeht, — dies ist in der That der einzige Fall, wo jener Funktionswechsel direkt nachgewiesen wurde — zieht er die ohnegleichen kühne Induktionsfolgerung, daß „der Bildungsvorgang der Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$ “ [aus den Praseosalzen] „ganz genau derselbe ist wie derjenige der Bildung der Purpureosalze aus Luteosalzen: Verlust eines Ammoniaks unter Änderung der chemischen Funktion eines Säurerestes“¹⁾. Er kommt so zu dem Satz: „In der Verbindung $M(NH_3)_3X_3$ zeigt überhaupt kein negatives Komplex mehr das Verhalten eines Ions“. Das ist der centrale Punkt in WERNER's System. Mit dem steht und fällt dasselbe. Schon in meinem vorigen Aufsatze wies ich nun nach, daß das eine der einzigen zwei Beispiele, welche WERNER als Stütze seines Hauptsatzes anzuführen vermochte, zu diesem Zwecke vollständig unbrauchbar war. Auch für das andere, Triamminkobaltnitrit, fand ich genetische Beziehungen, nach welchen die Verbindung jedenfalls mit einiger Wahrscheinlichkeit, ganz anders konstituiert sein mußte. Nach dem in gegenwärtiger Arbeit dargelegten Verhalten der Dinitrotriamminalze kann nun nicht mehr geleugnet werden, daß WERNER sich auch betreffend des Triamminitrils getäuscht hat. Gerade entgegen seinem oben hervorgehobenen Postulat hat es sich experimentell ergeben, daß der Bildungsvorgang der Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$ ganz verschieden von demjenigen der Bildung der Purpureosalze aus Luteosalzen ist: Verlust eines Ammoniaks bringt keine Änderung der chemischen Funktion eines Säurerestes hervor.

Indessen bleibt WERNER hier noch nicht stehen. Nach meiner Theorie müssen — so meint er, obgleich ich schon früher nachwies, mit Unrecht — auch Verbindungen von der allgemeinen Formel

¹⁾ Diese Zeitschr. 3, 274.

$X_2.M.NH_3.NH_3.X$ existenzfähig sein. „Auch damit“ sagt er,¹ „stimmen die thatsächlichen Verhältnisse gar nicht überein. Eine Verbindung $M(NH_3)_2X_3$ existiert überhaupt nicht.“² Eine solche Verbindung existiert doch, nämlich $Co(NH_3)_2Cy_3$;³ da ihr Verhalten aber nicht untersucht ist, so will ich mich dabei nicht aufhalten, sondern die weitere Entwicklung WERNERS etwas näher ansehen. Es zeigt sich, sagt er, „dafs beim Austritt eines weiteren Ammoniakmoleküls aus $M(NH_3)_3X_3$ zugleich Ersatz desselben durch ein Säureradikal eintritt: es entsteht ein Komplex $M(NH_3)_2X_4$ “.⁴ So etwas geschieht nun natürlich gar nicht. Ich lege kein Gewicht darauf, dafs ich beim Erwärmen von Triamminkobaltnitrit mit Kaliumnitrit und etwas Essigsäure kein Kaliumdiamminkobaltnitrit erhalten konnte, denn vielleicht gelingt das doch unter geeigneten Umständen, sondern gebe zu, dafs der umgekehrte Prozeß eben so beweisend ist, und dafs der gelingt, habe ich oben (S. 308) gezeigt. Hier tritt aber Ammoniak nicht statt NO_2 , sondern statt NO_2K oder NO_2NH_4 ein. Umgekehrt wird sich daher NH_3 nicht durch NO_2 , wohl aber vielleicht durch NO_2K ersetzen lassen. Ebenso wenig geschieht solches beim Übergange des Luteochlorids in Purpureochlorid, oder des Aquotetramminpurpureochlorids in Praseochlorid. Hier wird nicht NH_3 , sondern $NH_3.Cl$, oder $OH_2.Cl$ durch Cl substituiert. Auch beim Übergange des Triamminnitrits, oder des Dinitrotriamminchlorids in Flavonitrat werden NO_2 , oder Cl nicht durch NH_3 , sondern durch $NH_3.NO_3$ substituiert. Fällt es doch keinem ein zu sagen, dafs $CH_3.CO_2H$ ein Methan ist, in welchem Wasserstoff durch Kohlensäure, oder Malonsäure ist, in welcher Kohlensäure durch Wasserstoff substituiert ist. Wenn WERNER daher aus dem Verhalten der Körper der Triamminreihe bei ihrem Übergange in solche der Diamminreihe schließt, „dafs wir bei sämtlichen entwickelten Übergängen durch Ammoniakverlust“ [d. h. bei dem Übergange von Luteosalzen in

¹ Diese Zeitschr. 3, 275.

² So schließt WERNER durchgehends. Wenn eine Verbindung, die sich mit Recht oder Unrecht nach meiner Theorie ableiten läßt, nicht bekannt ist, so existiert sie überhaupt nicht, und ihre Existenzunfähigkeit wird als ein gewichtiges Argument gegen meine Theorie angeführt. Wenn aber ganze Reihen von Verbindungen in WERNERS eigenem System fehlen, so sind sie nur „bis jetzt nicht beobachtet, was bei der geringen Bearbeitung dieses Gebietes nicht auffallen kann“.

³ Diese Zeitschr. 2, 293, 298. Auch die Rhodosochromsalze enthalten einen Rest einer solchen Verbindung.

⁴ Diese Zeitschr. 3, 275.

Purpureosalze und von diesen in Praseosalze] „nicht blofs mit einem Austreten von Ammoniakmolekülen zu thun haben, sondern mit einer wirklichen Substitution der Ammoniakmoleküle durch Säurereste“¹⁾, so kommt er zu diesem, allen chemischen Begriffen widerstrebendem Resultate durch eine blofse Subreption²⁾. So sonderbar es scheinen mag, hat er dieses nicht bemerkt, und baut nun auf die Illusion, dafs Ammoniak oder Pyridin durch Chlor, und Chlor durch Ammoniak oder Pyridin substituiert werden kann, unbekümmert sein ganzes System auf. Noch müfste er jedoch beweisen, dafs in den Metallammoniaksalzen alles Ammoniak direkt mit dem Metallatom verbunden ist, und dieses führt er mit folgenden Worten aus: „Da in den Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$ sämtliche drei negative Komplexe direkt mit dem Metallatom verbunden sind, so müssen auch die drei Ammoniakmoleküle mit demselben direkt verbunden sein.“³⁾. Bei diesem Beweise frappiert es, dafs sowohl die Prämissen, wie die Konklusion falsch sind. Es ist eine Schlufsfolgerung genau von derselben Art wie die folgende: Da im Butylchlorid, $CH_3Cl(CH_2)_3$, sowohl die drei Wasserstoffatome wie das Chloratom direkt mit dem hervorgehobenen Kohlenstoffatom verbunden sind, so müssen auch die drei Methylengruppen direkt mit demselben verbunden sein. Setzt man aber in WERNERS Beweis die richtigen Prämissen ein, so ergibt sich eine ganz andere Konklusion: Da in den einzigen bisher bekannten Verbindungen $M(NH_3)_3X_3$, den Dinitrotriämminkobaltsalzen, nur zwei von den drei negativen Radikalen direkt mit dem Metallatom verbunden sind, so mufs das dritte mittels der Ammoniakmoleküle mit demselben verbunden sein.

¹ Diese Zeitschr. 3, 275.

² Dafs Verbindungen, welche mehr als $3X$ auf ein trivalentes Kobaltatom enthalten, Doppelsalze oder entsprechende Säuren darstellen müssen, ist ganz natürlich. Solche finden sich aber nicht nur bei einem Gehalt von $2NH_3$ auf 1 Atom Kobalt, sondern, wie ich früher zeigte, auch bei Praseo-, Flavo-, Roseo- und Luteosalzen. Besonders sprechend ist das Salz von MORLAND (*Journ. chem. Soc.* [1860] 13, 252), weil es in seinem ganzen Verhalten den Diamminkobaltnitriten sehr ähnlich ist. Die Ansicht von CHRISTENSEN (*K. Danske Vid. Selsk. Skr.* [6] 7, 188), dafs dasselbe $R_3.Cr.(NH_3)_4.R_3.NH_4$ (R =Rhodan) ist, kann wohl kaum bezweifelt werden, besonders nachdem O. NORDENSKJÖLD (*Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh.* 1892, Nr. 1, 52) auf andere Weise ein entsprechendes Anilinsalz dargestellt hat: $R_3.Co.(NH_3)_2.Au_2.R_3.AnH$ (An =Anilin). Mit allen diesen Tetra-, Penta- und Hexamminsalzen stimmt WERNERS „allgemein gültiger“ Satz (*Diese Zeitschr.* 3, 323 unten, 324 oben) von der Valenz des Radikals MA_6 nicht. Für die Radikale MX_6 ist der Satz eine blofse Tautologie.

³ Diese Zeitschr. 3, 277.

Betreffend der Substitution der Ammoniakgruppen in den Metallammoniaksalzen durch Wasser, oder durch ein mit Wasser isomeres Radikal gehen WERNERS und meine Anschauungen nicht so weit auseinander als in Bezug auf die Konstitution jener Verbindungen. Habe ich doch selbst zuerst jene Ersetzbarkeit bewiesen, sowie die Fähigkeit des Wassers, den an die Purpureovalenz gebundenen elektronegativen Radikalen die Eigenschaft als Ionen zu verleihen. Dafs aber jene Substitution weiter als bis zu den einzelstehenden Ammoniaken, somit auch in der viergliedrigen Ammoniakgruppe stattfinden könne, habe ich nicht annehmen wollen, weil bisher noch kein einziges sicheres Beispiel einer solchen Substitution vorliegt. Prinzipiell ist eine solche nicht mit meiner Theorie in Widerspruch. Die einzige Kobaltverbindung, in welcher sie sich möglicherweise vorfindet, ist das Dichrochlorid, doch ist sie auch hier keineswegs sicher. Dafs diesem Salze eine andere Konstitution beizulegen ist als die, welche ich früher geneigt war anzunehmen, geht schon mit voller Sicherheit aus meinen obigen Versuchen (S. 313) hervor, welche beweisen, dafs die Dinitrotriamminsalze eine dreigliedrige Ammoniakgruppe enthalten. Daraus folgt notwendig dasselbe für das Dichrochlorid. Hieraus folgt weiter, dafs das Salz nicht drei an Ammoniak oder Wasser gebundene Ionen erhalten kann. Es bleiben dann nach meinen Theorien noch zwei Konstitutionsformeln möglich, nämlich

$$\begin{array}{cc} \cdot\text{Cl} & \cdot\text{OH}_2\cdot\text{Cl} \\ \text{Co.a.a.a.OH}_2\cdot\text{Cl} & \text{Co.a.a.a.Cl} \\ \cdot\text{Cl} & \cdot\text{Cl} \end{array}$$

Nach der ersten sollte Dichrochlorid ein Praseochlorid sein, in welchem 1NH_3 in der viergliedrigen Ammoniakgruppe durch Wasser ersetzt war, und in der That bietet Dichrochlorid durch sein optisches Verhalten und seine grosse Neigung zur Hydratation eine nicht geringe Ähnlichkeit mit Praseochlorid dar. Auch die von WERNER und MIOLATI mitgeteilte Bestimmung der Leitungsfähigkeit scheint diese Auffassung zu stützen. Zu grosser Wert darf diesen Versuchen jedoch nicht beigelegt werden,¹ um so mehr als Versuche anderer Art,

¹ Von zwei Anfangswerten von μ greifen die Verff. den einen (89.6) heraus, und da dieser näher an dem für Chlorkalium (77.6) als dem für Chlorbaryum (131.8) unter gleichen Umständen gefundenen Wert liegt, so schliessen sie, dafs im Dichlorid nur 1 Ion vorhanden ist. Wählt man aber den anderen Anfangswert (108.6), findet das entgegengesetzte statt. Ausserdem sind die Versuche bei sehr grosser Konzentration vorgenommen ($v=1251$), und da μ für die meisten Metallammoniaksalze von $v=1251$ bis $v=2000$ l, wo Konstanz sonst gewöhnlich eintreten pflegt, um 20—30% steigt, während die entsprechende Steigerung

welche ich in dieser Richtung vornahm, eher der anderen der zwei obigen Formeln günstig zu sein scheinen. Allerdings haben solche über die Einwirkung starker Säuren nur zweifelhafte Resultate ergeben.¹ Aber behandelt man feingepulvertes, neben Vitriolöl getrocknetes Dichrochlorid, genau wie oben (S. 291 und 292) für Chloronitrotetramminkobaltchlorid angegeben, mit einer Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol, so wird das Salz fast sogleich zersetzt, und nach 24-stündigem Stehen in wohl verschlossener Flasche ist fast alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden, während die obenstehende Flüssigkeit fast absolut farblos ist.² Wurde nun der Niederschlag mit absolutem Alkohol silberfrei gewaschen und danach das Triamminnitrat durch warmes salpetersaures Wasser ausgezogen, so blieben auf dem Filtrum 2.78 At. Chlor als Chlorsilber, während aus der wässerigen Flüssigkeit nur 0,21 Atome Chlor als Chlorsilber erhalten wurden. Dieser Versuch spricht offenbar für die letzte der oben angeführten Formeln und dafür, daß das eine Chloratom im Dichrochlorid allerdings an Kobalt gebunden ist, aber auf ähnliche Weise wie das eine Chloratom im Chloronitrotetramminchlorid. Hiernach würde das von mir früher untersuchte Dichrokobaltplatinchlorid³

zu formulieren sein. Jedenfalls ist die Frage über die nähere Konstitution des Dichrochlorids noch nicht endgültig beantwortet. Es läßt sich aber keineswegs aus dem Verhalten desselben mit Sicherheit schließen, daß ein Ammoniak in der viergliedrigen Ammoniakgruppe durch Wasser ersetzbar ist, geschweige denn, daß es auch die drei übrigen sind. Um so weniger kann ich eine so

für Chlorkalium und Chlorbaryum nur 9—10% beträgt, so kommt der wirkliche Anfangswert für Dichrochlorid wahrscheinlich noch höher zu stehen.

¹ Konz. Schwefelsäure scheint in der Kälte weit mehr als 1 Atom Chlor aus dem Dichrochlorid auszutreiben. Mehrere Volumen konzentrierter Salpetersäure schieden aus der konzentrierten wässerigen Lösung unter Abkühlen und beim Stehen ein schwarzes, krystallinisches Salz ab, das die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)(\text{NO}_3)_{1.4}\text{Cl}_{1.9}$ zeigte, aber kaum homogen war. Mehrere Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure fällen aus der konzentrierten Dichrochloridlösung ein anscheinend homogenes, gelbbraunes Salz von der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)\text{Br}_{2.6}\text{Cl}_{0.4}$.

² Wird der Versuch mit einer Lösung von Silbernitrat in 93%igem Weingeist ausgeführt, so ist die obenstehende Flüssigkeit tief violett.

³ Diese Zeitschr. 5, 189.

ausgedehnte Substitution von Ammoniak durch Wasser annehmen, als die Zahl 6 dennoch keineswegs die Grenze der aufnehmbaren Wassermoleküle ist. Enthalten doch schon viele Purpureo-, Luteo- und Roseosalze Krystallwasser, das dann auf andere Weise erklärt werden muß. Am meisten werde ich doch von WERNERS Erklärungen betreffend die wasserhaltigen Verbindungen dadurch abgeschreckt, daß sie eine so große Willkürlichkeit zulassen. Denn wenn sowohl mehr als $6\text{H}_2\text{O}$ auf 1 At. Metall durch Restaffinitäten (oder wie ich es heißen soll) von Säuren, nicht nur mehrbasischen wie Schwefelsäure, sondern auch einbasischen wie Salz- oder Bromwasserstoffsäure¹, und weniger als $6\text{H}_2\text{O}$ durch ohne erkennbare Ursache stattfindende Bildung wasserärmerer Verbindungen in unbegrenztem Maßstabe vorkommen können, so sehe ich nicht, welchen besonderen Werth die Sechszahl haben sollte. Hier läßt sich wohl mit Recht sagen: Qui nimium probat, nihil probat.

Aus dieser ganzen — experimentellen und kritischen — Untersuchung scheint mir daher zu folgen, daß die Grundlage des WERNERSchen Systems unhaltbar ist. Das andere, und zwar das positive Resultat der Untersuchung ist, daß es zwei scharf getrennte Reihen von Kobaltammoniaksalzen giebt, welche nur unter ganz besonderen Umständen und ganz ausnahmsweise in einander übergehen, wogegen die einzelnen Glieder jeder Reihe leicht und gewöhnlich sehr leicht in einander übergeführt werden können. Der einen, welche ich kurz die Croceoreihe nennen will, gehören die Croceosalze, das Chloronitrotetramminchlorid und analoge wasserfreie Verbindungen, die Aquotetramminxanthosalze und möglicherweise auch die gewöhnlichen Xanthosalze an. Letzteres schliesse ich nicht sowohl daraus, daß dieselben in Croceosalze umgebildet werden können, wie daraus, daß die Aquotetramminxanthosalze so überaus leicht in Xanthosalze übergehen. Der anderen Reihe, welche ich die Flavoreihe nennen will, gehören zunächst die Flavosalze, die Dinitrodiamminnitrite, die Dinitrotriamminsalze, das Dichrochlorid, das Dinitratotriamminnitrat an. Aller Wahrscheinlichkeit nach gehören hierher noch die Tetramminroseosalze, aus welchen ja die Flavosalze direkt gewonnen werden, und daher auch die Aquotetrammin- und Tetramminpurpureosalze, die Pentamminroseo- und -Purpureosalze und die Luteosalze.

¹ Wenn WERNER solches von Chlorhydrat, Bromhydrat „etc.“ herleitet und diese Verbindungen den Hydraten der Schwefelsäure gleichstellt, so beruht es wohl nur auf einem lapsus calami.

Um die Konstitution und den Zusammenhang aller dieser Verbindungen zu erklären, scheint es natürlich, in den beständigsten aller Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze, den Luteosalzen, einen symmetrischen Bau anzunehmen. Um so mehr scheint solches dadurch angezeigt, daß die bei weitem grössere Zahl jener Reihen derselben Gruppe wie die Luteosalze angehören und offenbar, wie aus untenstehender Übersichtstabelle hervorleuchtet, mit denselben in engster genetischer Beziehung stehen. Bezeichnen wir nun, bloß um die Möglichkeit, daß die Valenzen der genannten dreiwertigen Metalle verschiedenartig sein können, offen zu halten, dieselben mit

α, β, γ , so werden die Luteosalze als
$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X} \\ \text{R}\alpha \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X} \\ \beta \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{X} \end{array}$$

aufzufassen sein. Nun geht Luteochromchlorid schon beim Behandeln mit kalter konzentrierter, und noch schneller mit heißer verdünnter Salzsäure in Chloropurpureochromchlorid über, indem die Salzsäure 1 Molekül NH_3 wegnimmt. Da auch das Purpureosalz die viergliedrige Ammoniakgruppe enthält, so muß das weggenommene NH_3 eines der einzelstehenden sein. Die Chloropurpureosalze werden

$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{Cl} \\ \text{R}\alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{array}$$
daher sein, und da hieraus die Roseosalze direkt durch

Aufnahme eines Moleküls H_2O entstehen und die größte Analogie mit den Luteosalzen zeigen, muß denselben die entsprechende

$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{R}\alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{a} \cdot \text{Cl} \end{array}$$
Formel zugeteilt werden. Vollständig analog hiermit

muß das Tetramminroseokobaltchlorid
$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{Co}\alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}$$
gebaut sein. Nun

verliert dasselbe schon mit kalter, einigermaßen konzentrierter Salzsäure 1 Molekül Wasser und geht in Aquotetramminpurpureochlorid:

$$\begin{array}{c} \gamma \cdot \text{Cl} \\ \text{Co}\alpha \cdot \text{a}_4 \cdot \text{Cl} \\ \beta \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}$$
über. Das in letzterer Verbindung und das im Pentammin-

roseochlorid vorhandene $\text{OH}_2 \cdot \text{Cl}$ verhalten sich aber ganz verschieden. Das erstere giebt bei 100° , ja bei noch niedriger Temperatur leicht sein Wasser ab, das letztere erhält sich dagegen unverändert bei 100° und bei noch höherer Temperatur. Auch bei Erwärmen mit verdünnter Salzsäure giebt ersteres Wasser ab, letzteres nicht. Beim Auflösen des Aquotetramminchlorids in konzentrierter Schwefelsäure und Zutropfen von Salzsäure unter Abkühlen verliert jedoch das

Salz sein OH_2 unter Bildung von Praseochlorid, dessen Konstitution

daher durch das Symbol $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{Cl}}{\alpha}.\overset{\beta\cdot\text{Cl}}{\text{a}}_4.\text{Cl}$ ausgedrückt werden muß.

Letzteres Salz nimmt nun auffallend leicht 1 Molekül H_2O auf und

geht wieder in Aquotetramminpurpureochlorid, $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{Cl}}{\alpha}.\overset{\beta\cdot\text{OH}_2\text{Cl}}{\text{a}}_4.\text{Cl}$ über. Weit

langsamer wird noch 1 Mol. Wasser aufgenommen und Tetrammin-

roseochlorid, $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{OH}_2\cdot\text{Cl}}{\alpha}.\overset{\beta\cdot\text{OH}_2\cdot\text{Cl}}{\text{a}}_4.\text{Cl}$, gebildet. Bei der entsprechenden Chrom-

verbindung scheint die letztere Wasseraufnahme erst nach Wochen vor sich zu gehen. Ebenfalls nimmt das Praseochlorid, sowohl der Ammoniak- wie die Äthylendiaminreihe sehr leicht 1 Mol. NH_3 auf

unter Bildung der Chloropurpureosalze $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{Cl}}{\alpha}.\overset{\beta\cdot\text{a}\cdot\text{Cl}}{\text{a}}_4.\text{Cl}$ und $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{Cl}}{\alpha}.\overset{\beta\cdot\text{a}\cdot\text{Cl}}{\text{en}}_2.\text{Cl}$

($\text{en}=\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4$), während hierbei Luteosalze gar nicht oder weit schwieriger entstehen.

Es zeigt sich somit, daß das an γ und β angelagerte OH_2 oder NH_3 , obwohl die Verbindungen anscheinend symmetrisch gebaut sind, in verschiedener Weise gebunden sein müssen, und ich sehe vor der Hand nicht, daß wir dies anders ausdrücken können, als daß die Valenzen γ und β verschiedenartig sind, und zwar daß β elektropositiver als γ ist.

Nehmen wir nun an, daß die Flavokobaltsalze symmetrisch gebaut sind, was sowohl durch ihr ganzes Verhalten wie durch ihre genetischen Beziehungen zu den Tetramminroseosalzen angezeigt wird, so fragt sich, wie die isomeren Croceosalze konstituiert sind. Die Isomerie zwischen den Äthylendiamminpraseo- und Violeosalzen kann kaum auf andere Weise erklärt werden, als daß die ersteren den

Praseosalzen der Ammoniakreihe analog, also als $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{Cl}}{\alpha}.\overset{\beta\cdot\text{Cl}}{\text{en}}_2.\text{Cl}$, die

Violeosalze dagegen als $\text{Co}\overset{\gamma\cdot\text{Cl}}{\alpha}.\overset{\beta\cdot\text{en}_2\cdot\text{Cl}}{\text{Cl}}$ aufzufassen sind. Es liegt nahe,

die letztere Konstitution auch für die Croceosalze und die daraus abgeleiteten Verbindungen anzunehmen, enthalten doch sowohl die Croceo- wie die Flavosalze die viergliedrige Ammoniakgruppe, denn sie gehen beide auf dieselbe Weise in Praseochlorid über. Fassen

wir somit das Croceochlorid als $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{NO}_2}{\text{NO}_2}.\overset{\beta.\text{a}_4.\text{Cl}}{\text{Cl}}$, das Flavochlorid wie

früher als $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{NO}_2}{\text{a}_4.\text{Cl}}.\overset{\beta.\text{NO}_2}{\text{Cl}}$ auf, so erklärt sich, daß das letztere, als

symmetrisch gebaut, beide NO_2 -Gruppen etwa gleich leicht abgibt, doch nur beim Behandeln mit heißer konzentrierter Salzsäure, und dadurch direkt in Praseochlorid übergeht. Die Croceosalze geben dagegen, und zwar schon an kalte verdünnte Salzsäure (schneller an heiße konzentrierte) nur das eine NO_2 ab, unter Bildung von

$\text{Chloronitrotetramminchlorid } \text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{NO}_2}{\text{Cl}}.\overset{\beta.\text{a}_4.\text{Cl}}{\text{Cl}}$, worin das eine Chloratom aller-

dings an das Kobaltatom gebunden ist, aber offenbar in ganz anderer Weise als das in den Chlorpurpureosalzen an der γ -Valenz gelagerte: das trockene Salz scheidet schon mit einer absolut-alkoholischen Lösung von Silbernitrat beide Chloratome gleich leicht als Chlorsilber ab. Wird das Salz mit Wasser in Berührung gebracht, so geht das an Kobalt gebundene Chloratom augenblicklich, und nicht, wie in den Chlorpurpureokobaltsalzen, sehr langsam, in $\text{OH}_2.\text{Cl}$ über. Hieraus scheint zu folgen, daß auch die Valenzen γ und α verschiedenartig sind, und zwar daß die letztere weit elektropositiver als die erstere ist.

Zu dieser Auffassung der Isomerie der Flavo- und Croceosalze muß jedoch bemerkt werden, daß sowohl diese Salze selbst wie die aus den Croceosalzen sich ableitenden Verbindungen sämtlich salpetrigsaure Salze sind. Da nun solche sich so häufig eigentümlich verhalten, und da besonders zwei mit einander verbundene NO_2 -Gruppen oftmals als einheitliches Ganzes wirken, so ist es jeden-

falls möglich, daß die Flavosalze als $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma}{\text{a}_4}.\overset{\beta}{\text{X}}.\overset{\gamma}{\text{O.N:O}}\parallel\overset{\beta}{\text{O.N:O}}$, die Croceo-

salze dagegen als $\text{Co}\alpha.\overset{\gamma.\text{NO}_2}{\text{a}_4}.\overset{\beta.\text{NO}_2}{\text{X}}$ aufzufassen sind. Auch so könnte ihr

oben hervorgehobenes, verschiedenes Verhalten erklärt werden, und diese Konstitution der Flavosalze könnte möglich mit dem eigentümlichen Verhalten des Dinitrotriamminnitrits in Verbindung stehen (vergl. S. 309 und 310). Unter dieser Voraussetzung würde die größere Neigung, welche das eine elektronegative Radikal in den Croceosalzen

und daraus abgeleiteten Verbindungen zur Doppelzersetzung hat, allerdings nicht anzeigen, daß die Valenzen γ und α , um so mehr aber, daß die Valenzen γ und β verschiedenartig sind.

Die Existenz der viergliedrigen Ammoniakgruppe in der großen Mehrzahl dieser Verbindungen wird durch das Verhalten der Praseosalze (besonders der Äthylendiaminpraseosalze), der Tetramminroseosalze, der Flavo- und Croceosalze sicher bewiesen. Auch daß die Pentamminpurpureo- und die Xanthosalze nur das eine NH_3 , nicht aber die anderen abgeben können, und daß sich unter den Luteosalzen so viele Doppelsalze von der allgemeinen Formel $\text{R}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2\text{Y}$ vorfinden, steht damit in bester Übereinstimmung. Schließlich wird ihr Vorhandensein in jenen Verbindungen dadurch bestätigt, daß in den Luteosalzen 1 oder 2 $\text{NH}_3\cdot\text{X}$ so häufig durch X oder $\text{OH}_2\cdot\text{X}$ substituiert werden können, während es, bei der intensiven Bearbeitung dieses Gebietes, in hohem Grade auffallen muß, daß Beispiele, in denen auch in der viergliedrigen Ammoniakgruppe NH_3 durch OH_2 vertreten ist, gar nicht oder fast gar nicht aufgefunden sind. Prinzipiell ist eine solche Substitution aber mit meiner Auffassung nicht im Widerspruch.¹ Aber Verbindungen, in

¹ Schon vor vielen Jahren, in meiner Doktordissertation (*Overjodider af Alkaloiderne*, Kjöbenhavn 1869, 104 ff.) sprach ich mich für eine solche Substitution in folgender Weise aus: Der Begriff Homologie wird sicherlich heute in all zu beschränkter Bedeutung aufgefaßt. . . . Die Homologie ist nur ein

spezieller Fall des allgemeinen Ausdruckes: $\overset{\text{II}}{\text{R}}_1 - \overset{\text{II}}{\text{R}}_2 - \overset{\text{II}}{\text{R}}_3 \dots$, wo nämlich $\overset{\text{II}}{\text{R}}_2 = \overset{\text{II}}{\text{R}}_3 \dots = \text{CH}_2 \dots$. Da Stickstoff pentavalent auftreten kann, so wird die Homologie desselben sich dadurch zeigen, daß NH_3 , 2NH_3 , $3\text{NH}_3 \dots$ sich mit verschiedenen Radikalen vereinigen, ohne daß die letzteren dadurch ihre Valenz ändern, wie wir es eben in der großen Zahl von Metallammoniaksalzen sehen. . . . So versteht man, daß in Verbindungen wie $\text{Br}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ das eine Bromatom sich wie in Bromammonium verhält, während das andere nicht durch Silbernitrat gefällt wird. . . . Die Homologie des Sauerstoffes wird sich, in völliger Konsequenz mit dem hier Entwickelten, dadurch anzeigen, daß ein vierwertiges Sauerstoffatom, mit H_2 verbunden, ein zweiwertiges Radikal OH_2 bildet, welches sich ähnlich wie CH_2 oder NH_3 mit anderen Radikalen verbindet, ohne ihre Valenz zu ändern. Waren aber schon in vielen Fällen die Ammoniakradikale weit loser als die Methylenradikale gebunden, weil Stickstoff auch sehr geneigt ist, dreiwertig aufzutreten, oder was etwa auf dasselbe herauskommt, weil Ammoniak für sich existiert, während Methylen kaum in freiem Zustande vorkommt, so wird dies in noch höherem Grade in den Verbindungen stattfinden, in welchen die Homologie des Sauerstoffes zum Vorschein kommt. Einmal haben Wasserstoff und Sauerstoff große Neigung, Wasser zu bilden; dann aber ist die Flüssigkeit, in welcher jene Verbindungen entstehen, eben

welchen sie stattfindet, werden sich sicherlich von denen, welche die viergliedrige Ammoniakgruppe enthalten, in manchen Beziehungen unterscheiden und eben dadurch das Vorhandensein jener Gruppe in den meisten hierhin gehörenden Salzen bestätigen. Daß dem so sein wird, geht, wie mir scheint, aus folgender Überlegung mit großer Wahrscheinlichkeit hervor. Es kann heute kaum zweifelhaft sein, daß dem wasserfreien Chlorwasserstoff der eigentliche Charakter einer Säure abgeht. Reagiert doch der verflüssigte Chlorwasserstoff neutral und wirkt nicht auf Kalk oder Magnesia ein. Daß dagegen $\text{H.OH}_2\text{.Cl}$ eine starke Säure ist, wissen wir sicher. Nun kennen wir ja allerdings wasserfreie Metallchloride in Menge. Die meisten derselben scheinen aber in Berührung mit Wasser zersetzt zu werden, aller Wahrscheinlichkeit nach unter Bildung von

Verbindungen $\overset{n}{\text{M}}(\text{OH}_2\text{.Cl})_n$, deren Chloratome als Ionen wirken. Nur selten, und zwar bei elektronegativen Metallen, scheinen die eigentlichen Chloride beständig, ihre Chloratome haben aber dann die Eigenschaft, als Ionen zu wirken, eingebüßt. Von HgCl_2 , CrCl_3 , RhCl_3 kann z. B. konz. Schwefelsäure abdestilliert werden, ohne die Chloride zu zersetzen. In Wasserstoffplatinchlorid und Kaliumplatinchlorür setzt sich nur das an Wasserstoff oder Kalium, nicht aber das an Platin gebundene Chlor mit Silbernitrat um. In dem löslichen grünen Chromchlorid wirken nur die zwei, in dem violetten alle drei Chloratome als Ionen. Bei Stehenlassen oder Erwärmen der verdünnten Lösung des grünen Chlorids erhält aber auch das dritte Chloratom die Eigenschaft als Ion. Umgekehrt verliert es diese Eigenschaft beim Eindampfen der Lösung oder beim Kochen mit konz. Salzsäure. Das Verhalten ist somit ganz dasselbe wie bei den Chlorpurpureo- und den Roseosalzen, und wir können daher schließen, daß auch die Ursache dieselbe ist,

daß mit anderen Worten das grüne Chlorid $\overset{\gamma.\text{Cl}}{\text{Cr}\alpha.\text{OH}_2\text{.Cl}}$, das violette $\beta.\text{OH}_2\text{.Cl}$

$\overset{\gamma.\text{OH}_2\text{.Cl}}{\text{Cr}\alpha.\text{OH}_2\text{.Cl}}$ ist. Ganz analog mit $\text{H.OH}_2\text{.Cl}$ wirkt nun in den Me-

tallammoniaksalzen $\text{H.NH}_3\text{.Cl}$. In diesen Verbindungen kann Chlor durch $\text{.OH}_2\text{.Cl}$, $\text{.OH}_2\text{.Cl}$ durch $\text{.NH}_3\text{.Cl}$ ersetzt werden. Umgekehrt

Wasser. Träte Kohlenstoff eben so leicht oder noch leichter zweiwertig wie vierwertig auf, so würden die Kohlenstoffverbindungen beim Umkrystallisieren aus einem Öle C_nH_{2n} wahrscheinlich ähnliche Erscheinungen darbieten, wie wenn krystallwasserhaltige Salze bei verschiedener Temperatur auskrystallisieren.

kann $\text{.OH}_2\text{.Cl}$ durch Cl substituiert werden, jedoch nur bei solchen Metallen, bei welchen sämtliche, oder einige Valenzen hinreichend elektronegativ sind. Ebenfalls kann $\text{.NH}_3\text{.Cl}$ durch $\text{.OH}_2\text{.Cl}$, oder im allgemeinen $\text{.NH}_3\text{.X}$ durch $\text{.OH}_2\text{.X}$ ersetzt werden. Das ist eben die Sache: $\text{NH}_3\text{.X}$ kann durch $\text{.OH}_2\text{.X}$ ersetzt werden. Daraus folgt aber noch keineswegs, daß NH_3 durch OH_2 ersetzt werden kann. Zufällige Ähnlichkeiten in den Formeln zweier Verbindungen bedeuten hier gar nichts. Es müssen wirkliche Analogien nachgewiesen werden, wie ich sie für die Luteo-, Pentammin- und Tetramminroseosalze beigebracht habe, um eine solche Substitution zu beweisen. Wir können daher schließen, daß Verbindungen von der Formel

R.a.a.a.a.X existenzfähig sind, und daß

$$\begin{array}{c} \text{III.OH}_2\text{.X} \\ \text{R.a.a.a.a.X} \\ \text{.OH}_2\text{.X} \end{array}$$

möglicherweise noch Verbindungen $\text{R.a.a.a.OH}_2\text{.X}$ sich vorfinden und

$$\begin{array}{c} \text{III.OH}_2\text{.X} \\ \text{R.a.a.a.OH}_2\text{.X} \\ \text{.OH}_2\text{.X} \end{array}$$

eine gewisse Analogie mit den vorigen darbieten können (vergl. oben S. 321), daß aber voraussichtlich Verbindungen, worin nicht $\text{.NH}_3\text{.X}$ durch $\text{.OH}_2\text{.X}$, sondern NH_3 durch OH_2 ersetzt worden ist, weil auf Substitution anderer Art beruhend, einen wesentlich verschiedenen Charakter zeigen werden. In dieser Beziehung würde O. NORDEN-

.CSN
SKJÖLDS¹ Verbindung, $\text{Cr.a.a.OH}_2\text{.OH}_2\text{.CSN}$, sofern ihr wirklich die

$$\begin{array}{c} \text{.CSN} \\ \text{Cr.a.a.OH}_2\text{.OH}_2\text{.CSN} \\ \text{.CSN} \end{array}$$

angegebene Konstitution zukommt, ein ganz besonderes Interesse darbieten und ein eingehenderes Studium verdienen.

Aus dieser ganzen Entwicklung scheint mir hervorzugehen, daß die von mir vertretene Auffassung der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniaksalze sich in allen wesentlichen Punkten den That-sachen eng anschließt. Besonders erklärt sie auch, und das muß jedenfalls von einer Theorie dieser Verbindungen gefordert werden, die große Ähnlichkeit der beständigeren Metallammoniaksalze mit den Salzen der substituierten Amin- und Ammoniumbasen aus einer analogen Konstitution. Ebenfalls erklärt sie alle die nachstehenden Übergänge, welche sämtlich fast quantitativ verlaufen. Die in dieser Übersicht für die Croceoreihe aufgeführte Konstitutionsformel stelle ich jedoch mit Vorbehalt hin. Wie oben (S. 326) erörtert, ist die Konstitution dieser Reihe vielleicht in anderer Weise zu deuten.

¹ *Öfvers. af Vetensk. Akad. Förh.* 1892, Nr. 1, 55 f.

¹ p = Pentammin, t = Tetrammin.