

0.1460 g Sbst.: 0.0762 g AgCl. — 0.1634 g Sbst.: 0.0459 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{SCN})_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$ . Ber. Cl 13.03, Cr 19.16.  
Gef. » 12.91, » 19.24.

Die Analyse des auf dem Filter gebliebenen Rückstandes ergab:

0.1279 g Sbst.: 0.3181 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1437 g Sbst.: 0.0395 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. —  
0.0980 g Sbst.: 27.6 ccm N (23.5°, 723.5 mm).

$\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{SCN})_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{smallmatrix}$ . Ber. Cr 18.78, N 30.34, S 34.65.  
Gef. » 18.82, » 30.06, » 34.21.

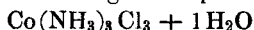
Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften dieses Typus. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Dagegen löst sie sich in Piperidin, Chinolin, Benzylamin, Acetonitril und besonders leicht in Aceton. Aus dieser Lösung kann sie durch viel Aether wieder ausgefällt werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1906.

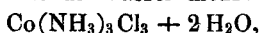
#### 435. A. Werner: Ueber Trichloro-triammin-kobalt und seine Hydrate.

(Eingegangen am 26. Juli 1906.)

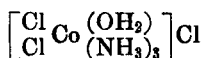
Man kennt bis jetzt zwei gut charakterisirte Triamminkobaltchloride. Die eine dieser Verbindungen entspricht der Formel:



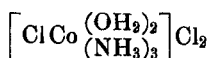
und ist das schon von F. Rose<sup>1)</sup> beschriebene Dichrokobaltchlorid, die andere enthält ein Molekül Wasser mehr:



und wurde von mir<sup>2)</sup> aufgefunden. Ueber die theoretische Deutung dieser beiden Verbindungen besteht kein Zweifel mehr; die erste Verbindung ist als Dichloro-aquotriamminkobaltichlorid, die zweite als Chlorodiaquotriamminkobaltichlorid aufzufassen:



Dichloro-aquotriamminkobaltchlorid.



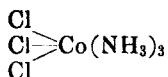
Chlorodiaquotriamminkobaltchlorid.

Auf Grund dieser beiden Formeln und der von mir über die Function des Wassers in diesen Verbindungen entwickelten Vorstellungen lässt sich erwarten, dass noch zwei weitere Triamin-

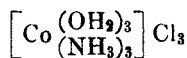
<sup>1)</sup> Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 159 [1897].

kobaltichloride bestehen werden, nämlich eine wasserfreie Form und ein Hydrat mit drei Molekülen Wasser. Diese bis jetzt unbekannten Verbindungen müssen folgenden Constitutionsformeln entsprechen:

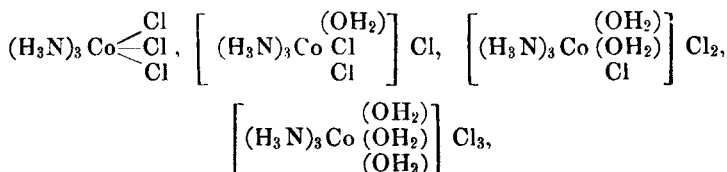


Trichlorotriamminkobalt.

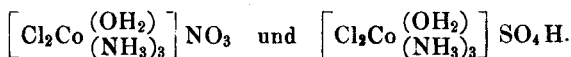


Triaquotriamminkobaltichlorid.

Die Wichtigkeit, welche einer solchen lückenlosen Reihe von Hydratformen derselben Grundverbindung:



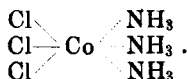
für die Theorie der Hydrate zukommen muss, hat mich veranlasst, nach den noch fehlenden Gliedern der Reihe zu suchen. Dieselben sind nun in der That aufgefunden worden und ihre Eigenschaften entsprechen vollkommen den von der Theorie vorgesehenen. Die wasserfreie Form, das Trichlorotriamminkobalt, wurde zuerst gelegentlich einer Untersuchung complexer Kobaltammoniak, die ich mit Hrn. E. Bindschedler durchgeführt habe und deren Resultate später mitgeteilt werden sollen, beobachtet. Es bildet sich durch Spaltung der Salze einer complexen Triamminkobaltreihe mit concentrirter Salzsäure und zeichnet sich durch eine eigenthümliche, leuchtend-blau-grüne Farbe aus, die keiner anderen Kobaltammoniakverbindung zukommt. Da sich die Verbindung ferner in kaltem Wasser sehr langsam auflöst, so kann sie, auch wenn sich nur kleine Mengen derselben bilden, nicht leicht übersehen werden. Ich habe deshalb feststellen können, dass kleine Mengen derselben auch bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das von S. M. Jörgensen<sup>1)</sup> dargestellte Trinitratotriamminkobalt:  $(\text{O}_3\text{N})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3$ , entstehen. Mit kaltem Wasser überschichtet, löst sich das Trichlorotriamminkobalt langsam auf unter Bildung der hydratisirten Verbindungen, und aus der Lösung erhält man mit Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure die Salze der Dichloroaquotriamminkobaltreihe:



Mit der wässrigen Lösung kann man infolgedessen den Nachweis, dass sämmtliche Chloratome des Trichlorotriamminkobalts in

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 187 [1893].

directer Bindung mit dem Kobaltatom stehen, d. h. sich in nicht-ionogener Bindung befinden, nicht erbringen. Dass die drei Chloratome aber wirklich nicht dissociationsfähig sind, ergibt sich aus dem indifferenten Verhalten der Verbindung gegenüber concentrirter Salpetersäure. Man kann das Trichlorotriamminkobalt nämlich mit concentrirter Salpetersäure noch so oft verreiben, ohne dass eine Einwirkung erfolgt; ein Ersatz von Chlor durch Salpetersäurereste tritt nicht ein. Stellt man dieses Verhalten demjenigen der hydratisirten Triamminkobaltchloride gegenüber, deren ionogen gebundene Chloratome schon durch einmaliges Verreiben mit Salpetersäure ausgetrieben und durch  $\text{NO}_3$ -Gruppen ersetzt werden, so darf man als bewiesen ansehen, dass im wasserfreien Trichlorotriamminkobalt sämtliche Chloratome in directer Bindung mit dem Kobalt stehen, und dass ihm deshalb folgende Constitutionsformel zukommt:



Durch Untersuchungen von G. Vortmann<sup>1)</sup> und von S. M. Jörgensen<sup>2)</sup> ist ein Triamminsalz bekannt, welches der Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Es lag nahe, in dieser Verbindung das Triaquotriamminkobaltnitrat,  $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{smallmatrix}\right](\text{NO}_3)_3$ , zu vermuthen. Ich habe das Salz nach der Methode von S. M. Jörgensen dargestellt und diese Auffassung bestätigt gefunden.

Durch Zusatz von bei 0° gesättigter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zur stark abgekühlten Lösung des Nitrats erhält man das Chlorid und das Bromid der Triaquotriamminkobaltreihe. Diese Salze haben eine lebhaft, blaurothe Farbe und gleichen im Farbenton vollständig den Chloropentamminkobaltsalzen (Chloropurpureosalzen).

Das Chlorid entspricht der folgenden Zusammensetzung  $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{smallmatrix}\right]\text{Cl}_3$ . Aus seiner frisch bereiteten wässrigen Lösung wird bei 0° durch Silbernitrat sofort sämtliches Chlor als Chlorsilber ausgeschieden, wodurch der ionogene Charakter der drei Chloratome bewiesen wird.

Dass im Monohydrat des Trichlorotriamminkobalts, im sogenannten Dichrokobaltchlorid, nur ein Chloratom ionogenen Charakter hat, ist durch meine früheren Arbeiten<sup>3)</sup> und durch Untersuchungen von S. M. Jörgensen<sup>4)</sup> einwandfrei bewiesen worden. Im Dihydrat da-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 187 [1893].

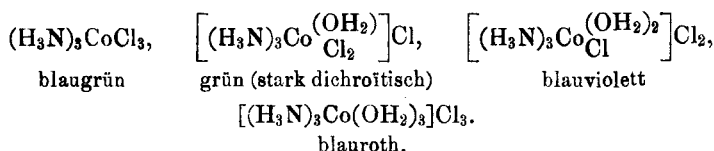
<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1900 [1882].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 161 [1895].

<sup>4)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 418 [1897].

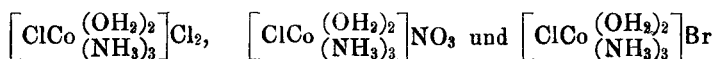
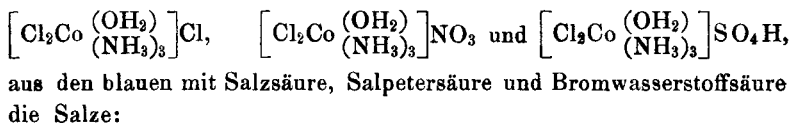
gegen sind, wie sich aus meinen früher mitgetheilten Untersuchungen<sup>1)</sup> ergibt, zwei Chloratome in ionogener Bindung.

Vergleichen wir die Farben der nun bekannten Triaminverbindungen, so ergibt sich folgende Abstufung:

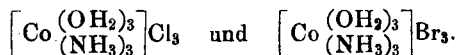


Mit Ausnahme des wasserfreien Trichlorids sind sämtliche Verbindungen in Wasser leicht löslich und geben entsprechend gefärbte Lösungen. Man kann somit eine grüne, eine blaue und eine purpurfarbige Lösung des Triamminkobaltchlorids unterscheiden, wodurch die Existenz der verschiedenen Hydrate in wässriger Lösung schon angezeigt wird. Wollte man aber diese Farbenunterschiede nicht als vollgültigen Beweis für die Existenz der betreffenden Hydrate in wässriger Lösung gelten lassen, so wird man das verschiedene chemische Verhalten dieser Lösungen als einen solchen ansehen müssen.

Aus den grünen Lösungen erhält man mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure die Salze:



und aus den blaurothen mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure die Salze:



Der Eintritt eines jeden Wassermoleküls in den Complex des Trichlorotriamminkobalts verleiht somit einem Chloratom die Eigenschaft, in wässriger Lösung als Ion zu wirken. Die hiermit nachgewiesene Existenz von drei verschiedenen Hydratformen des Trichlorotriamminkobalts in festem Zustande und in Lösung zeigt in einwandfreier Weise, dass die Hydrate wohldefinierte, chemische Verbindungen sind, die sich sowohl in festem Zustande, als auch in Lösung durch charakteristische Eigenschaften von einander unterscheiden lassen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 159 [1897] und diese Berichte 37, 4700 [1904].

### Experimenteller Theil.

Zur Gewinnung des wasserfreien Trichlorotriamminkobalts geht man, wie im allgemeinen Theil erwähnt wurde, von den Salzen einer complexen Triaminreihe aus. Ueber die Darstellung dieses Ausgangsmaterials giebt das Folgende Aufschluss.

#### Darstellung des Ausgangsmaterials (gemeinschaftlich mit E. Bindschedler.)

5 g reines Dichrosalz:  $\left[ \text{Cl}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{smallmatrix} \right], \text{Cl}$ , werden in einem kleinen Becherglas mit 5 ccm Wasser angefeuchtet, wobei durch inniges Mischen für möglichst vollständige Benetzung zu sorgen ist. Dann werden unter kräftigem Schütteln aus einer Bürette allmählich 2.9 ccm Natronlauge (40 g NaOH auf 100 ccm) unter beständigem Schütteln zugegeben. Es tritt zunächst schwacher Geruch nach Ammoniak auf, der aber bald verschwindet. In dem Maasse, als die Natronlauge zugegeben wird, löst sich das Dichrosalz, wobei unter starke Wärmeentbindung eine mehr oder weniger rothe bis braunrothe, dicke Lösung entsteht. Diese wird von einem sich bildenden graubraunen Nebenproduct abgesaugt und in einem Kältegemisch zum Erstarren gebracht. Dabei krystallisirt in geringer Ausbeute ein rothes Salz aus, welches durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wird. Letztere scheidet, auch beim Stehen im Eisschrank, nichts mehr aus, und beim Fällen mit Alkohol wird nur eine dunkle, halbfeste Masse erhalten. Für die erfolgreiche Durchführung der Operation ist noch Folgendes zu beachten:

Die Zugabe von Natronlauge muss derart erfolgen, dass eine schöne rothe Lösung entsteht, und zwar so langsam, dass sich höchstens beim Eintritt der Reaction ein schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar macht, der bald wieder verschwinden soll. Während des Versuches soll sich die Reaktionsmasse bis auf 40° erwärmen. Tritt diese Erwärmung nicht ein, so ist das Salz hellbraun oder nur schwach blassroth, und wird die Natronlauge zu schnell zugesetzt, so tritt unter Ammoniakaustritt Zersetzung ein, wobei gar kein rothes Salz erhalten wird.

Als höchste Ausbeute konnten im Mittel von 20 Versuchen aus je 5 g Dichrosalz 0.6—0.7 g rothes Salz erhalten werden.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnt man die Verbindung in centimeterlangen, verfilzten Nadeln von schön rosa-rother Farbe. Ueber ihre Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften wird in einer späteren Publication Eingehenderes mitgetheilt werden.

#### Darstellung des Trichloro-triammin-kobalts, $\text{Cl}_3 \text{Co}(\text{NH}_3)_3$ .

Wird eine wässrige Lösung der soeben beschriebenen Verbindung mit concentrirter Salzsäure versetzt, so schlägt die Farbe momentan von roth in blau um, und es bildet sich quantitativ Dichloroaquotriamminkobaltchlorid.

Verreibt man dagegen die trockne Verbindung mit concentrirter Salzsäure, so entstehen unter starker Wärmeentbindung zwei Salze, in grösster Menge Dichrosalz, welches in Wasser leicht löslich ist, und in geringer Menge ein Salz, das nach dem Ausziehen mit Wasser zurückbleibt, eine leuchtend blaugrüne Farbe zeigt und in Wasser äusserst schwer löslich ist.

10 g des feinpulverisirten Ausgangsmaterials werden mit 30 ccm kalter, concentrirter Salzsäure innig verrieben. Es entsteht ein violettes Salzgemisch, welches mit 120 ccm Wasser ausgezogen wird, wobei der grösste Theil in Lösung geht. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, decantirt man und wiederholt das Waschen mit Wasser so lange, bis die Waschflüssigkeit fast farblos abläuft, worauf der sehr feine, blaugrüne Niederschlag auf ein gehärtetes Filter gespült wird. Das blaugrüne Salz ist in Wasser nicht vollständig unlöslich. Wird es längere Zeit mit viel Wasser stehen gelassen, so löst es sich mit violetter Farbe auf. Zur Analyse wurde das Salz noch mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0.6–0.8 g. Drei auf diese Weise dargestellte Proben ergaben von den theoretischen ziemlich abweichende Analysenresultate. Ein reines Product konnte erst erhalten werden, nachdem das Auswaschen mit Wasser einige Tage lang fortgesetzt worden war, wobei sich aber beträchtliche Mengen des grünen Salzes gelöst hatten, sodass die Ausbeute aus 10 g rothem Salz nur noch 0.4 g betrug. Diese Probe ergab folgende Analysenresultate:

0.0792 g Sbst.: 0.0566 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1006 g Sbst.: 17.6 ccm N ( $16^\circ$ , 718 mm). — 0.0606 g Sbst.: 0.1204 g AgCl.

$\text{Co N}_3\text{H}_9\text{Cl}_3$ . Ber. Co 27.25, N 19.39, Cl 49.10.

Gef. » 27.20, » 19.22, » 49.15.

Beim Erwärmen mit Wasser löst sich das Salz mit violetter Farbe auf; die Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Dichrosalz ab. Beim Verreiben mit concentrirter Salpetersäure bleibt das Salz vollkommen unverändert.

Triaquo-triammin-kobaltchlorid,  $\left[\text{Co}\begin{smallmatrix}(\text{OH}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3\end{smallmatrix}\right]\text{Cl}_3$ .

Als Ausgangsmaterial wurde das von S. M. Jörgensen zuerst dargestellte Trinitratotriamminkobalt,  $\text{Co}\begin{smallmatrix}(\text{NO}_3)_3 \\ (\text{NH}_3)_3\end{smallmatrix}$ , verwendet. Das in Wasser fast unlösliche Salz wird mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden, überschichtet und während 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich eine dunkelrothviolette Lösung gebildet, die vom ungelösten Salz abfiltrirt wird. Die erhaltene Lösung wird nun im Eis-Kochsalz-Gemisch stark abgekühlt und mit bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich sofort ein hellrothviolettes, schweres Krystallpulver aus, welches sich rasch zu Boden setzt. Da sich bei längerem Stehen Dichrosalz beimischt, so decantirt man die saure Lösung möglichst schnell ab und bringt den Niederschlag auf eine Thonplatte. Nachdem die Mutterlauge in die Thon-

platte gegangen ist, wäscht man das Salz mit Alkohol säurefrei und, um ein möglichst schnelles Trocknen desselben zu bewirken, mehrere Male mit absolutem Aether. Nach einigem Stehen an der Luft kann das so behandelte Salz zur Analyse verwendet werden. Die Chlorbestimmungen wurden, um festzustellen, ob sämmtliches oder nur ein Theil des Chlors direct fällbar ist, möglichst schnell und bei 0° durchgeführt. Die abfiltrirte Lösung schied beim Erhitzen kein Chlorsilber mehr aus — ein Beweis, dass sämmtliches Chlor direct fällbar ist, und die Menge des ausgefällten Chlorsilbers entsprach der für drei Chloratome berechneten.

0.1152 g Sbst.: 0.1816 g AgCl. — 0.205 g Sbst.: 0.3220 g AgCl. — 0.1772 g Sbst.: 0.1004 g CoSO<sub>4</sub>.

CoN<sub>3</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Co 21.80, Cl 39.30.

Gef. » 21.56, » 38.98, 38.75.

Wird die gut abgekühlte, violettrothe Lösung des Nitrats mit rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich das Tri-aquotriamminkobaltbromid in ganz ähnlicher Weise aus, wie das soeben beschriebene Chlorid.

Aus concentrirten Lösungen, die blauröthe Farbe haben, kann man die Salze durch Zusatz der entsprechenden concentrirten Säuren umfällen.

Meinem Assistenten, Hrn. G. Jantzsich, spreche ich für seine rege Mithilfe bei obigen Versuchen meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1906.

**436. Frederic Reverdin und Arthur Bucky:**  
**Nitrirung der *p*-Acetaminophenoxyl-essigsäure, des Diacetyl-*p*-aminophenols und des *p*-Acetanisidids.**

(Eingegangen am 18. Juli 1906.)

Der Eine von uns hat gemeinsam mit Delétra<sup>1)</sup> vor kurzer Zeit die Nitrirung von Monobenzoyl-*p*-aminophenol und von Dibenzoyl-*p*-aminophenol mittels einer Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure studirt. Dabei zeigte sich im besonderen, dass unter diesen Bedingungen Dibenzoyl-*p*-aminophenol ein anderes Dinitroderivat liefert, als wenn man es mit Salpetersäure allein nitrirt. Die Verschiedenheit rührt davon her, dass die Schwefelsäure das Dibenzoyl-*p*-aminophenol an der Hydroxylgruppe verseift, sodass nun der Nitrirungsvorgang demjenigen beim Nitriren des Monobenzoyl-*p*-aminophenols entspricht. Das Experiment hat ergeben, dass die Orientirung der Nitrogruppen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 125 [1906].