

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

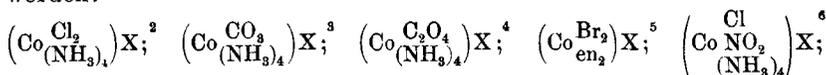
XVII. Mitteilung.

Über Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{X}$.¹

Von A. VILMOS.

Die möglichst vielseitige Durchforschung der Tetramminkobaltverbindungen der allgemeinen Formel, $(\text{Co}_{\text{X}_2}^{\text{NH}_3/4})\text{X}$, ist eine Aufgabe, der ich mich mit mehreren jüngeren Fachgenossen seit längerer Zeit zugewandt habe, weil es nur auf Grund sehr genauer Kenntniss dieser Verbindungen möglich sein wird, die Isomerieerscheinungen, die in überraschend vielseitiger Art bei den Verbindungen der Formel $(\text{M}_{\text{A}_4}^{\text{A}'_2})\text{X}$ auftreten, zu klassifizieren.

Durch die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen, von denen ein großer Teil den Arbeiten JÖRGENSEN's zu verdanken ist, sind folgende Verbindungsreihen der obigen Typenformel bekannt geworden:



¹ Die Abkürzung (en) wird der Einfachheit halber für $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$ gebraucht werden.

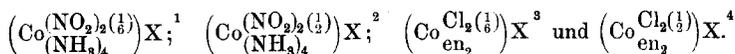
² A. WERNER und A. KLEIN, *Z. anorg. Chem.* **14**, 28. VORTMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1457; **15**, 1895.

³ JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **2**, 279.

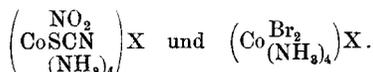
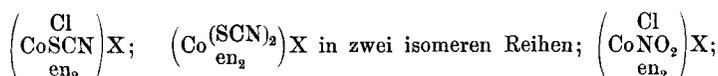
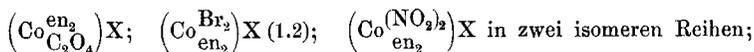
⁴ „ Ebendasselbst **11**, 434.

⁵ „ *Journ. pr. Chem.* **41**, 442.

⁶ „ *Z. anorg. Chem.* **5**, 195.



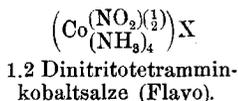
Durch unsere Untersuchungen, die in dieser Richtung zum grofsen Teil abgeschlossen sind, werden sich folgende neue Verbindungsreihen den obigen anschliefsen:



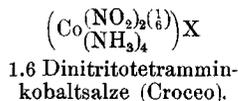
Überblicken wir die zahlreichen Isomeriefälle, die bei der Untersuchung der nun bekannten neunzehn Verbindungsreihen beobachtet worden sind, so lassen sich die meisten derselben in zwei Klassen unterbringen. Die erste Klasse umfaßt die sogenannten Koordinationsisomeren, also Isomere der folgenden Art:



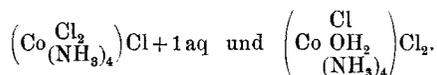
und die zweite Klasse die räumlichen Isomeren, wie z. B.:



und



Ich bin nun auf einen, vielleicht der Koordinationisomerie nahestehenden Isomeriefall aufmerksam geworden, dessen vollständige theoretische Deutung jedoch auf Grund der vorliegenden Thatsachen noch Schwierigkeiten begegnet; die beiden isomeren Verbindungen können durch folgende Formeln dargestellt werden:



¹ GIBBS, *Proceed. Amer. Acad.* (1875) 10, 2. ERDMANN, *Journ. pr. Chem.* 97, 412. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 159.

² JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 159.

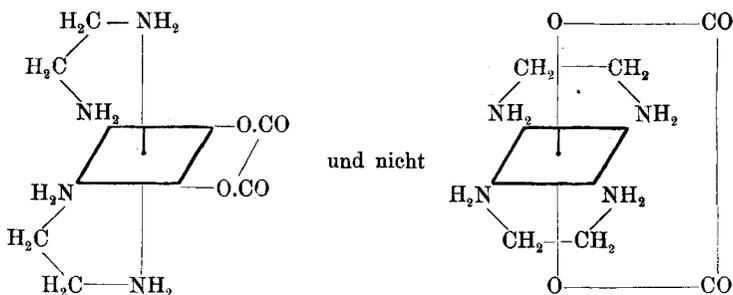
³ „ *Journ. pr. Chem.* 39, 15; 41, 440.

⁴ „ Ebendasselbst 41, 448.

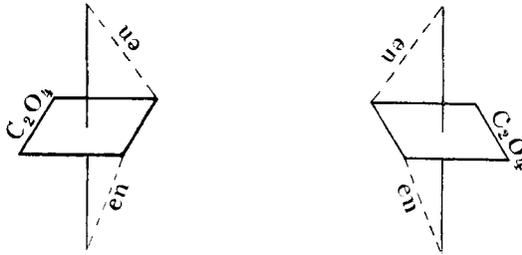
Die zweite Verbindung, das Chloroaquatetramminkobaltchlorid, ist strukturell vollständig klargelegt, wie dies schon sein Namen ausdrückt, dagegen bleibt die Bindung des Wassermoleküls im Dichlorotetramminkobaltchlorid noch unbestimmt; ich hoffe jedoch in nächster Zeit eine Reihe von Thatsachen mitteilen zu können, die geeignet erscheinen, auch auf diesen Isomeriefall einiges Licht zu werfen.

Die Untersuchung der im folgenden von Herrn VILMOS beschriebenen Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{X}$, sollte ebenfalls der Erforschung der Isomerieverhältnisse bei Verbindungen mit dem Radikal, $(\text{Co}_{\text{A}_4}^{\text{X}_2})$, dienen.

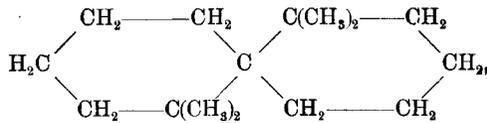
Sie bot insofern ein spezielles Interesse, als auf Grund der Oktaëderformel die räumliche Betrachtung des Radikals, $\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4}$, zu interessanten Konsequenzen in Bezug auf das Auftreten einer neuen Isomeriemöglichkeit führt. Nach Analogie ist zu schliessen, das die wahrscheinlichste Bindung des Restes, $\begin{array}{c} \text{O}:\text{C}:\text{O}- \\ | \\ \text{O}:\text{C}:\text{O}- \end{array}$, diejenige in Kantenstellung des Oktaëders und nicht diejenige in Diagonalstellung desselben sein wird, also:



Das unter dieser Voraussetzung sich ergebende Modell ist jedoch, stereochemisch gesprochen, ein asymmetrisches, d. h. es kann in zwei räumlichen Anordnungen, die sich verhalten wie Bild und Spiegelbild und die nicht zur Deckung gebracht werden können, konstruiert werden.



Der gewöhnlichen Asymmetrie bei organischen Molekülen, die bekanntlich die sogenannte optische Isomerie bedingt, ist der entwickelte Isomeriefall nicht vergleichbar, weil die hier rechts oder links angeordneten Gruppierungen (2 Äthylendiamine) identisch sind; es würde die obige Isomerie vielmehr vergleichbar sein mit derjenigen organischer Doppelringsysteme, z. B. der folgenden Art:



die ebenfalls in zwei, als Bild und Spiegelbild sich verhaltenden, nicht deckbaren Modellen konstruiert werden können, trotzdem kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist; auch bei den Kohlenstoffverbindungen ist diese Art der asymmetrischen Isomerie bis jetzt nicht beobachtet worden. Es läßt sich somit für die Oxalatodiäthylendiaminkobaltsalze und ähnliche Verbindungen eine neue Isomerieart voraussehen, die zur Klasse der Asymmetrieisomeren gehört, von denen bis jetzt die gewöhnliche Kohlenstoffasymmetrie und die Molekülasymmetrie der Inosite bekannt sind.

Über den Grad der Verschiedenheit der Eigenschaften solcher isomerer Verbindungen läßt sich nichts voraussagen. Es scheint aber doch nicht ausgeschlossen zu sein, daß sich solche Isomere durch Enantiomorphie an ihren Krystallen charakterisieren könnten und dadurch der Weg zur Trennung derselben geboten würde.

Die untersuchten Oxalatodiäthylendiaminsalze haben in der angedeuteten Richtung kein positives Resultat ergeben; da sich die gewonnenen Krystalle jedoch nur schlecht zur Beobachtung eigneten (sie wurden in der Regel nur sehr klein und in wenig geeigneter Form erhalten), so kann dem negativen Resultat nur eine beschränkte Bedeutung zukommen.

Bei der Wichtigkeit, die der Entscheidung in Bezug auf die Möglichkeit des Auftretens derartiger Isomeren zukommt, sind Versuche in ähnlicher Richtung möglichst variiert worden; so sind z. B. zwei isomere Verbindungsreihen, $\left(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{(NO}_2)_2}\right)\text{X}$, und zwei isomere Reihen, $\left(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{(SCN)}_2}\right)\text{X}$, genauer untersucht worden, wobei, zwar nicht für die asymmetrische Isomerie, wohl aber in anderer Hinsicht, neue Ergebnisse von weittragender Bedeutung gewonnen worden sind, wie ich in einer demnächst erscheinenden Publikation zeigen werde.

Die Darstellung der Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze ist eine einfache Operation; als Ausgangsprodukt verwendet man 1.6 Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{Cl}_2}\right)\text{Cl}$, welches durch Erhitzen mit Oxalsäure in Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid umgewandelt wird. Durch Feststellung der Eigenschaften der wichtigsten Salze ist die neue Verbindungsreihe genauer charakterisiert worden.

In der Farbe zeigt sich ein wesentlicher Unterschied von den entsprechenden Ammoniakverbindungen, welche letzteren blaurot gefärbt sind, während die Salze der neuen Reihe gelbrot bis braunrot sind. Ein Unterschied zeigt sich auch darin, daß mehrere Salze, die in der Ammoniakreihe wasserfrei krystallisieren, hier mit Krystallwasser auftreten, so das Chlorid und das Oxalat; das Sulfat der Ammoniakreihe hat 2, das der Diäthylendiaminreihe 4 Mol. H_2O ; das Nitrat der neuen Reihe kann sowohl wasserhaltig, als auch wasserfrei erhalten werden. Diese additionellen Wassermoleküle gehören nicht zum engeren, positiven Radikal, da sie ohne Zersetzung der Verbindungen ausgeschieden werden können.

Die Oxalsäure ist in den Verbindungen äußerst fest gebunden; ohne Gewaltmittel gelingt es nicht, dieselbe aus dem Molekül zu entfernen; durch die üblichen Reagentien ist sie nicht nachweisbar, auch nicht beim längeren Kochen mit einer Lösung von CaCl_2 .

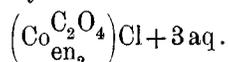
Das Radikal, $\left(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4}\right)$, übertrifft somit an Beständigkeit die meisten anderen, demselben Typus zugehörigen komplexen Kobaltiakradikale.

Die außerhalb der zusammengesetzten Metallammoniakradikale, als Ionen wirkenden Säurereste sind, wie auch sonst, durch die üblichen analytischen Reaktionen zu erkennen.

Über die Größenordnung der molekularen, elektrolytischen Leitfähigkeit der Salze wurden einige vorläufige Messungen durchgeführt; sie zeigten, daß dieselbe mit der bei analogen Verbindungen beobachteten übereinstimmt; die Resultate genauer Messungen werden später im Zusammenhang mit anderen Bestimmungen mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil.

Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid,



Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, geht man zur Darstellung dieses Salzes vom Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (praseo) aus. 10 g desselben werden in wenig Wasser gelöst, dazu 20 g krystallisierte Oxalsäure gegeben und unter Umrühren erhitzt, zum Schluß so lange zum Sieden (etwa 10 Min.) gebracht, bis die am Beginn grüne Farbe der Lösung einer tiefroten Platz gemacht hat. Die abgekühlte Lösung wird mit Alkohol soweit vermischt, daß sie zu einem mattroten Brei erstarrt. Da sich der abgeschiedene Niederschlag in dieser Form nur schwierig und langsam filtrieren läßt, so erwärmt man denselben in der mit noch etwas Alkohol versetzten Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis er sich am Boden des Gefäßes krystallinisch abgesetzt hat. Die Ausbeute an Reaktionsprodukt, welches ein rotes, krystallinisches Salz darstellt, beträgt 8—9 g; es besteht wesentlich aus Chlorid, vermischt mit wenig Oxalat.

Das reine Chlorid erhält man durch drei- bis viermaliges Verreiben des rohen Salzes mit möglichst konz. Salzsäure. Aus Wasser krystallisiert dasselbe in Form dünner Blätter, die ausgesprochenen Dichroismus (rot und orangerot) zeigen, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in rubinroten, scharf ausgebildeten, höchstens 4 mm langen, tafelförmigen, vierseitigen Prismen. Sie verwittern an der Luft, indem sie sich aufblättern und zerfallen. In kaltem Wasser ist das Chlorid mäfsig, in heißem leicht löslich, Alkohol nimmt es nicht auf.

Die Analyse des Salzes hat gezeigt, daß es mit 3 Mol. Wasser krystallisiert; das Krystallwasser entweicht schon beim Liegen an der

Luft, unter Verwittern der Krystalle, woraus sich der etwas zu niedrig gefundene Wassergehalt erklärt.

Analysenresultate.

0.2952 g Substanz gaben Gewichtsverlust $0.0436 = 14.76\%$ H_2O .

0.2114 g „ „ „ „ $0.0314 = 14.85\%$ „ H_2O .

Berechnet für $(Co(NH_2-CH_2)_4)Cl + 3 aq = 15.12\%$:

Co-Bestimmung in entwässertem Salz:

0.052 g Substanz gaben 0.0264 g $CoSO_4 = 19.44\%$ Co.

0.081 g „ „ „ 13.4 ccm N von 14^0 und 726 mm = 18.49% N.

0.10529 g „ „ „ 0.0915 g C = 23.73% C.

0.06229 g „ „ „ 0.0292 g $AgCl = 11.60\%$ Cl.

	Berechnet für $CoC_6N_4O_4H_{16}Cl$:	Gefunden:
Co	19.53 %	19.44 %
N	18.50 „	18.49 „
C	23.79 „	23.73 „
Cl	11.73 „	11.60 „

Das Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid ist sehr beständig, man kann es ohne Zersetzung auf 130^0 erhitzen. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf die Oxalatogruppe nicht ein; beim starken Erhitzen tritt vollständige Zersetzung ein. Mit Silbernitrat fällt aus der Lösung des Salzes sofort sämtliches Chlor als Chlor-silber aus, Calciumchlorid erzeugt keinen Niederschlag.

Eine kalt gesättigte Lösung des Chlorids zeigt folgendes Verhalten gegenüber Reagentien:

Natriumdithionat fällt sofort hellrote, stark glänzende Blättchen; unter dem Mikroskop erkennt man dünne, scharf begrenzte, verschieden große, vierseitige Platten und sehr schmale, flache, ziemlich lange Prismen. Die Fällung ist vollständig, die überstehende Flüssigkeit erscheint farblos.

Kaliumbichromat giebt sofort einen orange gelben, mattglänzenden Niederschlag; unter dem Mikroskop kann man unregelmäßige sechsseitige Blätter unterscheiden.

Mit Ammonoxalat erhält man einen Niederschlag, was einen charakteristischem Unterschied zum entsprechenden Tetramminsalz ergibt.

Jodkalium, in fester Form in die Lösung gegeben, welches das Oxalatotetramminchlorid nicht fällt, erzeugt hier sofort eine vollständige Ausfällung in Form eines carmoisinroten, matten Pulvers. Die über-

stehende Flüssigkeit ist vollständig farblos. Der Niederschlag läßt unter dem Mikroskop sechseitige dicke Platten und unregelmäßige Krystallfragmente erkennen.

Quecksilberchlorid erzeugt sofort einen wenig glänzenden, rosarot gefärbten, krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen, dünnen vierseitigen Blättchen bestehend. Das Oxalatotetramminchlorid wird durch HgCl_2 nicht gefällt.

Rhodankalium fällt sofort und vollständig das Rhodanat, ein feines, blaurotes, mattes Pulver, das auch unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen läßt. Das entsprechende Tetramminsalz wird durch Rhodankalium nicht gefällt.

Goldchlorid erzeugt einen orangegelben, pulverigen Niederschlag; unter dem Mikroskop sind kleine, vielseitige Kryställchen, die gewöhnlich gruppenweise mit einander verwachsen sind, zu sehen.

Salzsäure fällt beim Umrühren feine verfilzte Nadelchen von blauroter Farbe; dieselben sind strahlig zu Bündeln vereinigt; nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zum Krystallbrei. Unter dem Mikroskop beobachtet man schief zugespitzte vierseitige Prismen.

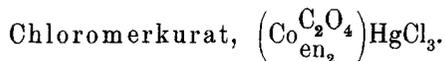
Bromwasserstoffsäure fällt die Lösung sofort vollständig; der Niederschlag besteht aus kleinen, unregelmäßig sechseitigen, schlecht ausgebildeten Blättchen.

Salpetersäure fällt sofort vollständig, ebenso Schwefelsäure; beide Niederschläge zeigen unter dem Mikroskop regelmäÙig sechseitige, flache Krystallen.

Mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man beim Umrühren ein dunkelrotes Pulver von körnigen, schlecht zu erkennenden, mikroskopischen Kryställchen; beim Versetzen mit einer Lösung von Borfluorwasserstoff entsteht ein hellroter Niederschlag, der aus flachen, kurzen, vierseitigen Prismen besteht.

Wasserstoffplatinchlorid erzeugt auch in stark verdünnten Lösungen einen glänzenden, orangeroten Niederschlag, der aus mikroskopischen, sechseitigen Krystallen besteht, die meistens zu vieren centrisch vereinigt sind, oder in sternförmigen Gruppen auftreten.

Kaliumplatinchlorür fällt sofort beim Umrühren dunkelbraunrote, harte, stark glänzende Krystalle; unter dem Mikroskop erkennt man dicke, schön ausgebildete, vierseitige Säulen.



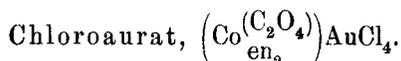
Das Salz wird in Form roter, glänzender Blättchen erhalten, wenn man eine Lösung des Chlorids mit einer solchen von Queck-

silberchlorid versetzt. Das Salz ist in Wasser anscheinend unlöslich.

Die Analyse ergab:

0.2686 g Substanz gaben 0.0698 g $\text{CoSO}_4 = 9.94\%$ Co.
 0.1020 g „ „ 0.768 g $\text{AgCl} = 18.62\%$ Cl.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	10.40 %	9.94 %
Cl	18.55 „	18.62 „

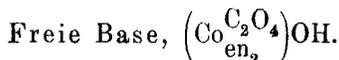


Der Lösung des Chlorids setzt man Goldchlorid zu. Der sich bildende, hellorange gelb gefärbte, pulverige Niederschlag ist das Goldchloridsalz; es ist in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab:

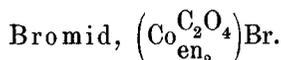
0.0784 g Substanz gaben 0.0238 g Au und 0.019 g CoSO_4 .
 0.061 g „ „ 5.0 ccm N, feucht bei 14° und 732 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	9.83 %	9.72 %
Au	32.37 „	31.82 „
N	9.24 „	9.30 „



Die freie Base wurde nur in wässriger Lösung erhalten und zwar durch Einwirkung von Silberoxyd (frisch gefälltem) auf eine Lösung des Chlorids.

Die Lösung der Base ist kirschrot gefärbt, reagiert stark alkalisch, zieht Kohlendioxyd aus der Luft an, fällt Metallhydroxyde aus den Salzen von Zink, Kupfer u. s. w. Die Lösung ist sehr beständig, auch nach monatelangem Stehen erscheint sie unverändert; sie wurde zur Darstellung einer Reihe von Salzen verwendet.



Das Bromid wurde durch Übersättigen der Lösung der freien Base mit Bromwasserstoffsäure erhalten. In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, leichter in heissem, aus welchem es in

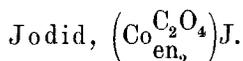
dunkelroten Krystallblättchen gewonnen wird. In Alkohol ist es unlöslich.

Zum Unterschied vom Chlorid ist das Bromid wasserfrei; eine wasserhaltige Form konnte nicht beobachtet werden.

Die Analyse ergab:

0.1119 g	Substanz	gaben	0.0497 g	CoSO ₄ =17.06 %	Co.
0.1492 g	„	„	21.7 ccm	N, feucht bei 20°	und 728 mm.
0.1446 g	„	„	0.0784 g	AgBr=23.05 %	Br.

Berechnet für CoC ₆ N ₄ O ₄ H ₁₆ Br:		Gefunden:
Co	17.14 %	17.06 %
N	16.11 „	15.82 „
Br	23.06 „	23.05 „



Das Jodid wurde in ganz gleicher Weise erhalten, wie das Bromid; dabei bildet sich stets neben dem normalen Jodid in geringer Menge ein dunkelviolet gefärbter Körper, der, weil in Wasser ganz unlöslich, von dem Jodid leicht getrennt werden kann; derselbe ist sehr wahrscheinlich ein Polyjodid.

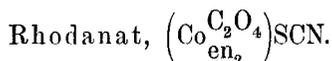
Das Gemisch von Jodid und Perjodid muß zur Reinigung sehr oft mit Wasser ausgekocht werden, weil das Jodid auch in heißem Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Jodid stellt zinnoberrot gefärbte, glänzende Krystallblättchen dar.

Die Analyse desselben hat folgende Werte ergeben:

0.0994 g	Substanz	gaben	0.0392 g	CoSO ₄ =64.99 %	Co.
0.0858 g	„	„	11.2 ccm	N, feucht bei 18°	und 728 mm
= 14.38 %	N.				
0.0876 g	„	„	0.0520 g	AgJ=31.96 %	J.

Berechnet für CoC ₆ N ₄ O ₄ H ₁₆ J:		Gefunden:
Co	15.12 %	14.99 %
N	14.20 „	14.38 „
J	32.08 „	31.96 „



Versetzt man eine konz. kalte Lösung des Chlorids mit einer Lösung von Rhodankalium, so fällt ein dunkelroter, krystallinischer

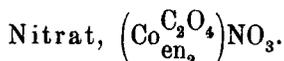
Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erhält man dunkelrote, stark glänzende Krystalle.

Das Rhodanat ist in Wasser schwer löslich, unlöslich in Alkohol.

Die Analyse hat folgende Resultate ergeben, die obige Formel bestätigen:

0.0838 g Substanz gaben	0.040 g	CoSO ₄ =18.28 %	Co.
0.0512 g	„	9.9 ccm	Stickstoff, feucht bei 15.5° C. und 721 mm=21.35 % N.
0.1354 g Substanz gaben	0.9684 g	BaSO ₄ =9.79 %	S.

Berechnet für	CoC ₇ N ₅ O ₄ H ₁₆ S:	Gefunden:
Co	18.26 %	18.28 %
N	21.50 „	21.35 „
S	9.83 „	9.79 „



Dieses Salz wurde durch doppelten Umsatz des Chlorids mit Silbernitrat (molekulare Mengen) gewonnen. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung des Nitrats giebt, je nach der Temperatur, bei der sich aus ihr Krystalle abscheiden, zwei sich scharf von einander unterscheidende Nitrate. Das erste, etwa oberhalb 30° aus der Lösung sich ausscheidende Nitrat bildet dunkelrote, körnige Krystalle, die wasserfrei sind und obiger Formel entsprechen.

Das zweite Nitrat, welches aus den Lösungen unterhalb 30° erhalten werden kann, besteht aus blaßroten, centrisch zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten, äußerst dünnen, langen, biegsamen Nadeln. Dieselben sind wasserhaltig und entsprechen sehr wahrscheinlich der Formel $\left(\text{Co}_{\left(\text{en}_2 \right)_2} \text{C}_2\text{O}_4 \right) \text{NO}_3 + 2\text{aq}$.

Das dunkelrote, körnige Nitrat verwandelt sich beim Stehen unter Wasser in das nadelförmige, wasserhaltige.

Bei 0° lösen etwa 400 Teile Wasser 1 Teil Nitrat, während in der Wärme das Salz in Wasser ziemlich leicht löslich ist. In Alkohol ist es unlöslich.

Die Analysen der Nitrate ergaben:

a) Wasserhaltiges Nitrat $\left(\text{Co}_{\text{en}_2} \text{C}_2\text{O}_4 \right) \text{NO}_3 + 2\text{aq}$:

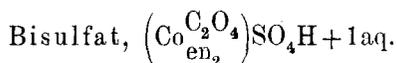
0.0992 g Substanz gaben	0.0431 g	CoSO ₄ =16.62 %	Co.
0.1268 g	„	22.1 ccm	N, feucht bei 15° C. und 720 mm = 19.38 % N.

Berechnet für $\text{CoC}_6\text{N}_5\text{O}_9\text{H}_{20}$:		Gefunden:
Co	16.30 %	16.62 %
N	19.14 „	19.38 „

b) Wasserfreies Nitrat:

0.0524 g Substanz gaben 0.0244 g $\text{CoSO}_4 = 17.85\%$ Co.
 0.134 g „ „ 0.0640 g $\text{CoSO}_4 = 18.28\%$ „ Co.
 0.0432 g „ „ 8.1 ccm Stickstoff, feucht bei 14°C . und
 732 mm = 21.13% N.

Berechnet für $\text{CoC}_6\text{N}_5\text{O}_7\text{H}_{16}$:		Gefunden:
Co	18.08 %	17.85 18.28 %
N	21.23 „	21.13 %



Dieses saure Sulfat ist durch Übersättigen der Lösung der Base mit Schwefelsäure dargestellt worden; infolge seiner Schwerlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure fällt es dabei als krystallinischer Niederschlag aus.

Es ist von zinnoberroter Farbe, in Wasser wenig, noch schwieriger in verdünnter Schwefelsäure löslich, die wässrige Lösung reagiert stark sauer; aus der wässrigen Lösung krystallisiert das Bisulfat in feinen roten Nadeln, die zu halbkugeligen Aggregaten angeordnet sind und häufig, mit einander vereinigt, sammetartige Überzüge bilden.

Durch Neutralisieren der Lösung des sauren Sulfats mit freier Base erhält man das nachher zu beschreibende neutrale Sulfat.

Die Analyse des Bisulfats hat folgende Resultate ergeben:

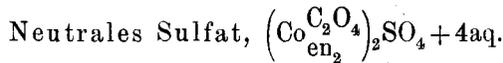
0.5096 g Substanz verloren bei 3stündigem Erhitzen auf 120° — 0.0240 g $\text{H}_2\text{O} = 4.7\%$.

Berechnet für $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{C}_2\text{O}_4})\text{SO}_4\text{H} + 1\text{aq} = 4.7\%$ H_2O .

0.1032 g Substanz gaben 0.0412 g $\text{CoSO}_4 = 15.21\%$ Co.
 0.1148 g wasserfreie Substanz gaben 0.0502 g $\text{CoSO}_4 = 16.74\%$ Co.
 0.1264 g „ „ „ 0.0552 g $\text{CoSO}_4 = 16.71\%$ Co.
 0.1042 g Substanz gaben 14.3 ccm N, feucht bei 15.5°C . und 720 mm
 = 15.12% N.
 0.1050 g „ „ 14.5 ccm N, feucht bei 14°C . und 711 mm
 = 15.11% N.
 0.1124 g „ „ 0.0705 g $\text{BaSO}_4 = 8.62\%$ S.

Berechnet für $\text{CoC}_6\text{N}_4\text{SO}_6\text{H}_{10}$:		Gefunden:	
Co	15.61 %	15.21 %	
N	14.67 „	15.12	15.11 %
Berechnet für wasserfreies Salz: 16.35 % Co.			
Gefunden: 16.74 und 16.71 % Co.			

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die Analysenresultate mit den berechneten Werten schlecht überein; die Ursache der Abweichungen ist noch unbekannt.

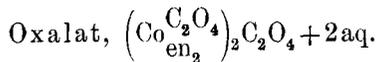


Das neutrale Sulfat entsteht durch Neutralisieren einer Lösung der Base mit Schwefelsäure; da es in Wasser leicht löslich ist, entsteht kein Niederschlag beim Neutralisieren. Nach Konzentration der Lösung erhält man ziemlich große Krystalle (hexagonale!) von braunroter Farbe. Das Salz ist stark wasserhaltig und das Wasser nur schwach gebunden, infolgedessen verwittern die Krystalle an der Luft, schneller noch im Exsiccator.

Folgende Analysenwerte wurden erhalten:

0.1555 g Substanz gaben	0.0650 g $\text{CoSO}_4 = 16.91$ % Co.
0.1144 g „ „	0.0504 g $\text{CoSO}_4 = 16.87$ „ Co.
0.1768 g „ „	0.0564 g $\text{BaSO}_4 = 13.14$ „ SO_4 .
0.1698 g „ „	12.3 ccm N, feucht bei 18° C. und 729 mm
= 7.99 % N.	

Berechnet für $\text{Co}_2\text{C}_{12}\text{N}_8\text{SO}_{16}\text{H}_{20}$:		Gefunden:	
Co	16.98 %	16.91	16.87 %
SO_4	13.65 „	13.14	
N	7.96 „	7.99	



Beim Neutralisieren der Lösung der Base mit einer Lösung von Oxalsäure beobachtet man keinen Niederschlag; nach Konzentration der Lösung erhält man mattrosafarbene lange Nadeln. Das Oxalat ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagiert neutral.

Die Resultate der Analyse weisen auf 2 Mol. Krystallwasser, entsprechend der oben gegebenen Formel, hin.

0.0860 g Substanz gaben	0.0406 g $\text{CoSO}_4 = 18.08$ % Co.
0.0642 g „ „	0.0304 g $\text{CoSO}_4 = 18.15$ „ Co.

0.0486 g Substanz gaben 7.3 ccm N, feucht bei 14° C. und 724 mm
 = 16.91 %.

0.0522 g „ „ 7.9 ccm N, feucht bei 14° C. und 724 mm
 = 17.07 %.

0.1242 g „ „ 0.1166 g CO₂ = 25.6 % C.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ N ₈ O ₁₄ :		Gefunden:	
Co	18.08 %	18.08	18.15 %
N	16.99 „	17.07	16.91 „
C	25.48 „	25.60	%

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1899.