

Über Kobaltoxydnitrite und einige Kobaltnitrocyanverbindungen.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und IVAN KOPPEL.¹

Das bekannte gelbe Kaliumkobaltnitrit, das in der qualitativen und quantitativen Analyse zur Erkennung und zur Trennung des Kobalts von anderen Metallen vielfach Verwendung findet, wurde im Jahre 1848 von FISCHER² gelegentlich einer Untersuchung der Nitrite aufgefunden. Er beschreibt die Verbindung als ein gelbes, nicht krystallinisches, in Wasser ganz unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen in Kaliumnitrit und das Superoxyd des Kobalts zersetzt.

E. SAINT-EVRE³ erhielt 1851 — scheinbar ohne Kenntnis der FISCHER'schen Arbeit — dieselbe Verbindung aus einer salpetersauren Kobaltnitratlösung durch Kaliumnitrit. Er analysierte sie „nach einer eigentümlichen Art der Analyse“, die er aber nicht näher beschreibt, und stellte für sie die Formel $\text{CoK}_2\text{N}_4\text{O}_{10}$ auf. Zwei Jahre später beschäftigte er sich nochmals mit diesem Körper,⁴ gab ihm aber jetzt nach neueren Analysen die Formel $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot \text{N}_4\text{O}_8 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und betrachtete ihn als eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure mit Kali, Kobaltoxydul und Wasser.

Der erste, der darauf aufmerksam machte, daß das FISCHER'sche Salz wegen seiner Zersetzung in Kali und Kobaltoxyd wahrscheinlich auch letzteres und nicht Oxydul enthalte, war A. STROMMEYER.⁵ Er fand, daß das Salz sich beim Vermischen neutraler

¹ Vergl. J. KOPPEL, Inaugural-Dissertation. Berlin 1898. (Druck von METZGER & WITTIG, Leipzig.)

² *Pogg. Ann.* (1848) **74**, 124.

³ *Compt. rend.* **33**, 166 und *Journ. pr. Chem.* (1851) **54**, 84.

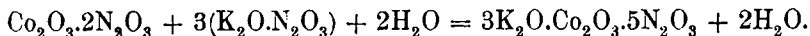
⁴ *Compt. rend.* **35**, 552 und *Journ. pr. Chem.* **58**, 185.

⁵ *Lieb. Ann.* **96**, 218.

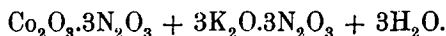
Kobaltlösungen mit Kaliumnitrit auch dann bildete, wenn aus der Luft Sauerstoff aufgenommen werden konnte.

Dafs ein Ansäuern der Lösung mit Essigsäure die Bildung des Körpers so sehr beschleunigte, erklärte er daraus, dafs die salpetrige Säure eine rapide Oxydation des Kobalts bewirke.

Seine Analysen führten auf die Formel:



Der Behauptung STROMEYER's, dafs sich in neutraler und saurer Lösung derselbe Körper bilde, trat O. L. ERDMANN entgegen, der eine eingehende Untersuchung über das FISCHER'sche Salz und verwandte Körper ausführte.¹ Er stellte fest, dafs der aus neutralen Lösungen ausfallende gelbe Körper sich ohne Mitwirkung von Sauerstoff bildet, und dafs er mit dem FISCHER'schen Salz nicht identisch ist, dafs ihm vielmehr die Formel $3\text{CoO} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Die Anwesenheit von Kobaltoxyd hielt er wegen der Bildungsweise dieses Körpers für ausgeschlossen. STROMEYER's Angaben über die Bildungsweise des FISCHER'schen Salzes in saurer Lösung konnte ERDMANN hingegen bestätigen; doch unterscheidet sich seine Formel von der STROMEYER's durch den Mehrgehalt von 1 Mol. N_2O_3 ; er formulierte das FISCHER'sche Salz:



Allerdings liefs er die Frage nach der Oxydationsstufe des Kobalts ganz unentschieden und neben dieser Formel stellte er als gleichberechtigt die „Oxydulformel“ $3(\text{CoO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3) + 3(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$ auf.

Durch Verwendung von Ammonnitrit an Stelle von Kaliumnitrit gelang es ERDMANN dann, das dem FISCHER'schen Salz analoge Ammoniumkobaltnitrit darzustellen, dem er die entsprechende Formel: $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ zuschreibt.

Inzwischen hatte das FISCHER'sche Salz die Aufmerksamkeit der Analytiker auf sich gelenkt, und seine Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Kobalts und zur Trennung von anderen Metallen² wurde vielfach diskutiert, ohne dafs man näher auf seine speziellen Eigenschaften einging. Erst BRAUN,³ der diesen Körper

¹ *Journ. pr. Chem.* 97, 385.

² Es seien nur genannt: H. ROSE, *Chemisch-analytische Beiträge*. *Pogg. Ann.* 110, 411 (Leipzig 1860). GAURE, *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* 4, 53 und derselbe, *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* 5, 75.

³ *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* 7, 313.

gleichfalls zunächst für analytische Zwecke benutzen wollte, machte wieder einen Versuch, seine noch nicht vollkommen aufgeklärte Natur näher zu erforschen. BRAUN'S Verdienst ist es besonders, nachgewiesen zu haben, daß das FISCHER'SCHE Salz neben Kobaltoxyd und Kali nur salpetrige Säure enthält; auch hat er zuerst auf die großen Schwierigkeiten, die die Reindarstellung dieses Körpers verursacht, aufmerksam gemacht. Die Formeln, die BRAUN für die verschiedenen Körper „aus saurer und aus neutraler Lösung“ aufstellt, sind außerordentlich kompliziert¹ und konnten eher dazu dienen, die Ansichten über diese Verbindungen zu verwirren, als sie zu klären. Schon BLOMSTRAND² übte an ihnen scharfe Kritik und wies sie als völlig unberechtigt zurück.

Völlige Klarheit über die Natur des vielumstrittenen FISCHER'SCHEN Salzes brachte endlich SADTLER'S im Jahre 1870 erschienene Untersuchung³ über diesen Körper. SADTLER prüfte noch einmal alle vorausgegangenen Arbeiten und fand die Angaben von ERDMANN, sowohl was die Entstehungsweise als auch was die Zusammensetzung des Körpers anbelangt, bestätigt.

Das FISCHER'SCHE Salz ist demnach ein Kaliumkobaltnitrit von der Zusammensetzung $3K_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3 + aq$. Der Wassergehalt ist nach SADTLER'S Angaben von der Darstellungsart abhängig und schwankt zwischen 0 und 4 Molekülen.

Für die Konstitution der Verbindung waren ihm besonders ihre Analogien mit den kurz vorher entdeckten Doppelnitriten des Rhodiums⁴ und Iridiums,⁵ denen die Zusammensetzung $Rh_2(NO_2)_{12}K_6$ resp. $Ir_2(NO_2)_{12}K_6$ zukommt, maßgebend. Auch die Ähnlichkeit einiger von GIBBS und GENTH beschriebenen Doppelkobaltcyanide ammoniakalischer Kobaltbasen mit den von ihm dargestellten Doppelkobaltnitriten der gleichen Basen sprachen für die von SADTLER aufgestellte Formel. In derselben Arbeit wurden die dem Kalisalze entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalze beschrieben, doch sind die Angaben über diese Körper nicht zuverlässig.

War durch SADTLER die Frage nach der Natur des FISCHER'SCHEN Salzes — wenigstens soweit analytische Hilfsmittel und das geringe vorliegende Vergleichsmaterial es zuliefen — somit gelöst,

¹ Manche enthalten bis 62(!) Atome Kobalt.

² *Chemie der Jetztzeit* (1869) S. 417.

³ *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* [2] (1870) 49.

⁴ CLAUS, *Pet. Ac. Bull.* 2, 185.

⁵ LANG, *Königl. Schw. Ac. Abhandl.* (N. F.) 5.

so fehlte einerseits noch immer die experimentelle Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts, andererseits waren außer dem Kalisalze keine reinen Körper zur Untersuchung gekommen, und die Formeln der anderen beschriebenen Salze, z. B. des Natriumsalzes, analytisch keineswegs zweifellos festgestellt.

Eine Neuuntersuchung der Kobaltdoppelnitrite erschien daher wünschenswert, insbesondere seitdem durch die WERNER'sche Theorie diese Körperklasse in so nahe Beziehungen zu den Kobaltaminen gebracht ist. Vor allem mußte hierbei zunächst eine neue Darstellungsmethode für die Verbindungen gesucht werden, durch die man anders als nach den bisherigen Verfahren auch die leicht löslichen Salze in reinem Zustande gewinnen konnte. Hierbei zeigte es sich nun, daß neben der bekannten Reihe der Kobaltdoppelnitrite vom Typus $3R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3$ noch verschiedene andere Typen existieren, die sich alle vom Kobaltoxyd ableiten.

1.

Bestimmung der salpetrigen Säure und der Oxydationsstufe des Kobalts.

In den meisten früheren Arbeiten über das FISCHER'sche Salz war die salpetrige Säure entweder nur aus der Differenz (nach vorangehender Wasserbestimmung) berechnet worden, oder aber man ermittelte den Stickstoffgehalt durch Verbrennung nach der DUMAS'schen oder einer ähnlichen Methode. Dies letztere Verfahren litt an dem Übelstand, daß es nur den Gesamtstickstoff erkennen liefs, aber keine Klarheit darüber brachte, ob etwa neben der salpetrigen Säure noch Salpetersäure vorhanden wäre.

An demselben Fehler leidet die andere gebräuchlichste Methode für die Bestimmung der salpetrigen Säure: die Überführung in Ammoniak durch naszierenden Wasserstoff in alkalischer Lösung.

Die Titration mit Kaliumpermanganat, die eine Bestimmung von N_2O_x neben N_2O_x ermöglicht, war deswegen nicht anwendbar weil

nur dann brauchbare Resultate erzielt werden, wenn die Nitritlösung in überschüssiges Permanganat einfließt, und wegen der Schwerlöslichkeit der Doppelnitrite ohne weiteres eine solche nicht hergestellt werden konnte.

Dagegen führte eine Modifikation eines von FRANKLAND¹ angegebenen gasanalytischen Verfahrens für die Bestimmung der salpetrigen Säure auch bei diesen teilweise fast unlöslichen Salzen zum Ziel.

FRANKLAND benutzte hierzu die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrite, die in saurer Lösung nach der Gleichung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ vor sich geht, indem er den freiwerdenden Stickstoff, das doppelte Volumen der im Nitrit enthaltenen Menge, zur Messung brachte.

Für die unlöslichen Kobaltdoppelnitrite war jedoch die von ihm gewählte Apparatanordnung — er arbeitete mit einem dem LUNGE'schen Nitrometer ähnlichen Rohr — nicht direkt anwendbar, und wurde daher die folgende Vorrichtung benutzt:

Ein kleiner, ca. 50 ccm fassender Kolben mit sehr weitem Hals war durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrungen ein bis fast auf den Boden reichendes Knierohr, ein unten umgebogener Hahntrichter und ein gerade unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr eingeführt waren. Ersteres stand mit einem KIPP'schen Kohlensäureapparat, letzteres mit dem in der Elementaranalyse üblichen Azotometer in Verbindung. In diesem Apparat wurde die Bestimmung der salpetrigen Säure folgendermaßen ausgeführt:

Der mit 0.2—0.4 g Substanz beschickte Kolben wurde in ein Stativ eingeklemmt, verschlossen und mit dem Kohlensäureapparat und dem Azotometer verbunden. Darauf wurde ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis alle Luft vertrieben war, das Azotometer durch Heben der Niveaokugel gefüllt und oben verschlossen, der Unterdruck wieder hergestellt, und die Verbindung zwischen dem Kolben und dem KIPP'schen Apparat durch den Quetschhahn abgesperrt.

Hierauf wurden durch das Trichterrohr einige Kubikcentimeter konzentrierte Harnstofflösung und ca. 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zugelassen. Meistenteils begann die Stickstoffentwicklung sofort, sie wurde durch langsames Erwärmen befördert und schliefs-

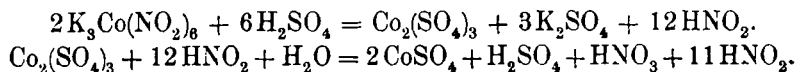
¹ *Journ. Chem. Soc.* (1888) 53, 364.

lich durch kräftiges Sieden der Flüssigkeit zu Ende geführt. Die letzten Stickstoffreste wurden durch einen Kohlensäurestrom in das Azotometer übergeführt, bis das Niveau in demselben konstant war. Zur Kontrolle der Methode wurden einige Bestimmungen an einer Natriumnitritlösung, deren Gehalt an N_2O_3 durch Titration ermittelt war, ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Nr.	Ange- wandte Lösung ccm	Ange- wandt N_2O_3 g	Ge- funden N in ccm	Bei dem Druck in mm	der Tempe- ratur $^{\circ}C.$	Gefundene salp. Säure in g	Differenz g
1	20	0.07398	45.5	755	14	0.07313	-0.00085
2	20	0.07398	45.6	754.5	15	0.07290	-0.00108
3	20	0.07398	45.5	756.5	14	0.07327	-0.00071
4	25	0.09247	57.8	756.5	14.5	0.09308	+0.00061
5	25	0.09247	57.5	757	13.5	0.09261	+0.00014
6	25	0.09366	59	756	13.5	0.09512	+0.00146
7	25	0.09366	59.2	744	14	0.09376	+0.00010
8	25	0.09366	57.5	755.5	14	0.09247	-0.00119
9	25	0.09366	58.2	754	13	0.09374	+0.00008

Nachdem diese Versuche bereits längere Zeit beendet waren, publizierte WERNER¹ eine ähnliche Methode für die Bestimmung der salpetrigen Säure, die sich auf die Wechselersetzung von Nitriten mit Chlorammonium beim Kochen gründet. Ein gleiches Verfahren war übrigens bereits von ROSENBLADT² angewendet worden.

Dieselbe Methode gestattete zugleich eine Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts. Versuche, diese nach einer der bekannten Titrationsmethoden für Superoxyde zu ermitteln,³ hatten nämlich gezeigt, daß in saurer Lösung die salpetrige Säure und das Kobaltoxyd sich sofort nach folgenden Gleichungen umsetzt:



¹ *Z. anorg. Chem.* **14**, 36.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2531.

³ Für die ausführlichere Beschreibung der Versuche vergl. die Inaugural-Dissertation von J. KOPPEL.

Die angesäuerten Lösungen enthielten also kein Kobaltsesquioxyd mehr, dafür war aber ein Teil der salpetrigen Säure zu Salpetersäure oxydiert. Konnte demgemäß in den sauren Lösungen der Oxydationsgrad des Kobalts titrimetrisch nicht mehr festgestellt werden, so konnte andererseits durch die Harnstoffmethode nur ein Bruchteil des nach dem DUMAS'schen Verfahren zu ermittelnden Gesamtstickstoffes gefunden werden, da die gebildete Salpetersäure mit Harnstoff nicht reagiert. Aus dieser Differenz mußte sich nun leicht die Oxydationsstufe des Kobalts berechnen lassen, da jedes durch die Harnstoffmethode nicht angezeigte Molekül N_2O_3 2 Atomen aktiven Sauerstoffes entsprechen mußte. Aus dem Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zu der in der Verbindung enthaltenen Kobaltmenge ergab sich die Oxydationsstufe des Kobalts. Natürlich war vorher festzustellen, ob die zu untersuchende Verbindung nicht an und für sich schon Salpetersäure enthielt, was nach Entfernung des Kobalts durch Natronlauge leicht zu bewerkstelligen war.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse bestätigen die Brauchbarkeit der Methode für diesen Zweck, und zeigen, daß sämtliche dort angegebenen Doppelnitrite Verbindungen des Kobaltsesquioxys Co_2O_3 sind.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Formel des untersuchten Körpers	N_2O_3 durch Verbrennung gefunden $\frac{\%}{100}$	N_2O_3 nach der Harnstoffmethode gefunden $\frac{\%}{100}$	Differenz II—III	Aktiver Sauerstoff $\frac{\%}{100}$	Prozente Kobalt	Verhältnis des aktiven Sauerstoffes zum Kobalt
$3Na_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$	51.39	46.98	4.41	1.86	13.20	$0.116 : 0.223 = 1:2$
$3(NH_4)_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	56.84	51.91	4.93	2.07	14.93	$0.129 : 0.253 = 1:2$
$3BaO \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3 + 14H_2O$	33.66	30.68	2.98	1.25	9.20	$0.0781 : 0.156 = 1:2$
$3PbO \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3 + 12H_2O$	30.14	27.50	2.64	1.11	8.00	$0.0693 : 0.135 = 1:2$

II.

Kobaltoxydnitrite.

Von den Kobaltoxyddoppelnitriten ist bisher nur das Kalisalz, dessen Geschichte in der Einleitung gegeben ist, genauer untersucht worden. Außerdem ist noch ein Ammonsalz, ein Natriumsalz sowie ein Bleikaliumdoppelsalz beschrieben, doch sind

diese Körper bisher nicht rein erhalten worden, was in anbetracht der gewählten Darstellungsmethode leicht erklärlich erscheint. Ebenso wie das Kalisalz wurden sie durch Zusatz von Essigsäure zu einer mit Ammon- resp. Natriumnitrit versetzten Kobaltlösung erhalten, wobei die frei werdende salpetrige Säure das Kobalt in die höhere Oxydationsstufe überführte. Die vielen in der Lösung vorhandenen Salze mußten natürlich zu mannigfaltigen Verunreinigungen Veranlassung geben.

Deswegen wurde die Darstellung dieser Körper derart modifiziert, daß es nach Möglichkeit vermieden wurde, irgend welche Agentien, die für die Bildung der betreffenden Verbindung nicht notwendig waren, in die Lösung zu bringen.

Frisch gefälltes, durch häufiges Dekantieren vollständig gereinigtes Kobaltkarbonat¹ wurde in möglichst wenig Wasser suspendiert, mit der berechneten Menge des Karbonates, Oxydes, Hydroxydes oder Nitrites des in das Salz einzuführenden Metalles versetzt und diese Suspension mit salpetriger Säure, die nach den Angaben von SÖRENSEN² aus Arsentrionoxyd und Salpetersäure dargestellt war, bis zur vollständigen Lösung des Kobaltkarbonates behandelt. Die erhaltene Lösung wurde filtriert und je nach den Umständen auf verschiedene Weise weiter behandelt. So war es möglich, auch die zum Teil außerordentlich leicht löslichen Körper im Zustande verhältnismäßiger Reinheit zu gewinnen.

Die hier benutzte Methode gestattete im Gegensatz zu der früher angewendeten eine genaue Verfolgung des Reaktionsverlaufes und ermöglichte es dadurch, neben den bereits bekannten Körpern einige neue Reihen der Kobaltdoppelnitrite zu isolieren.

1. Verbindungen der Zusammensetzung $3R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3$.

Das schon oft genau untersuchte Kaliumsalz $3K_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3 + 0$ bis 4 aq, sowie die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze³ wurden nach der gewählten Darstellungsmethode stets absolut rein, tief gelb gefärbt erhalten. Bei früheren Darstellungen war die wechselnde Färbung, die zwischen Hellgelb und Dunkel-

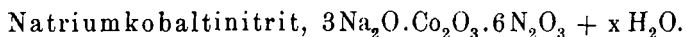
¹ Zuerst wurde statt des Karbonates das Hydroxyd angewendet; doch erwies sich dies als wenig vorteilhaft, da es sich schon an der Luft höher oxydierte und dann von der salpetrigen Säure nicht mehr angegriffen wurde.

² *Z. anorg. Chem.* 7, 33.

³ ROSENBLADT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2531.

grüngelb schwankte, oft aufgefallen und hatte zu den mannigfaltigsten Untersuchungen Veranlassung gegeben.

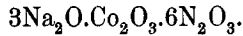
Über das Verhalten des FISCHER'schen Salzes beim Sieden mit Wasser finden sich verschiedene Angaben in der Litteratur. Thatsächlich löst es sich beim Kochen unter Abgabe von salpetriger Säure zum Teil mit hellroter Farbe auf und diese Lösung hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure ein Gemisch eines roten und eines gelbbraunen krystallinischen Körpers, die voneinander nicht zu trennen sind. — Der beim Kochen nicht gelöste Rückstand stellt ein krystallinisches, tief grünes Pulver dar, dessen Analyse nur darauf schliesen läßt, daß kein einheitliches Produkt vorliegt.



SADTLER erhielt durch Vermischen einer konzentrierten Natriumnitritlösung mit einer essigsäuren CoCl_2 -Lösung unter starker Dunkelfärbung der Flüssigkeit und Entwicklung von Stickoxyden einen braunen Niederschlag, dem er die Formel $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 4\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ beilegt. Fügte er nach einigen Stunden zu der stark sauren Flüssigkeit eine weitere Menge von Natriumnitrit, so wurde die Farbe der Flüssigkeit gelb, und es begann jetzt die Ausscheidung eines gelben Körpers, der jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, da das erste Produkt ihn stets verunreinigte; dieser Verbindung legte SADTLER die Formel $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{NaNO}_2$ bei. Allerdings stimmen seine Analysen, wie nicht anders zu erwarten ist, bei beiden Körpern nur sehr mangelhaft mit der Theorie überein. Bei einer Wiederholung der Versuche SADTLER's zeigte es sich, daß auf dem von ihm eingeschlagenen Wege ein einheitlicher Körper nicht zu erlangen war. Die Darstellung des Natriumsalzes wurde daher auf die oben beschriebene Methode durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von 1 Mol. Kobaltkarbonat und 3 Mol. Natriumnitrit versucht. Die tiefbraune, fast schwarze Lösung, die sich nach mehrstündigem Einleiten gebildet hatte, wurde von einem geringen Rückstande abfiltriert, wobei stets eine Menge der aufgelösten salpetrigen Säure entwich, und aus ihr mit sehr viel absolutem Alkohol ein gelber Niederschlag ausgefällt. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und stellte, an der Luft getrocknet, ein mikrokrystallinisches, leichtes, rein gelbes Pulver dar. Es gelang nicht, auf diesem Wege ein ganz reines Produkt zu erhalten. Neben dem gelben Natriumsalz bildet sich noch ein Natriumkobaltinitrit von

anderer Zusammensetzung mit geringerem Natriumgehalt, auf das später zurückzukommen ist, und daher fällt bei Zusatz von Alkohol auch stets das in der Lösung vorhandene überschüssige Natriumnitrit mit aus, wodurch der Natriumgehalt etwas erhöht wird.

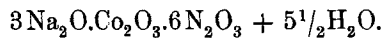
Die Analysen des Salzes¹ ergaben die Zusammensetzung:



Berechnet		Gefunden	
%		%	
$3\text{Na}_2\text{O} = 186$	23.02	25.48	24.31
$\text{Co}_2\text{O}_3 = 166$	20.54 = 14.66 Co	14.57	14.54
$6\text{N}_2\text{O}_3 = 456$	56.48	56.91	56.70
	<u>808</u>		

Die Firma C. A. F. KAHLBAUM in Berlin bringt ein Präparat „Natriumkobaltdinitrit“ in den Handel, über dessen Darstellungsweise keine Auskunft erhalten werden konnte. Das Salz hat deutlich mikrokristallinische Struktur, eine braungelbe Farbe, wesentlich dunkler als das oben beschriebene Produkt, und hinterläßt beim Lösen in Wasser einen ziemlich bedeutenden Rückstand, der sich als das entsprechende Kaliumsalz erwies.

Die Analysen des Präparates, bei denen naturgemäß die Natronbestimmung infolge des Kaligehaltes wesentlich zu hoch ausfielen, zeigten, daß ihm die Formel zukommt:



Berechnet	Gefunden
%	%
$3\text{Na}_2\text{O} = 20.74$	[25.21 – 24.93 – 24.54 – 24.77]
$\text{Co}_2\text{O}_3 = 18.51$	18.44 – 18.49 – 18.76 – 18.39
$6\text{N}_2\text{O}_3 = 50.84$	50.55 – 51.39 – 51.25

Um aus diesem technischen Produkt das wasserfreie Natriumsalz zu erhalten, wurde es in möglichst wenig Wasser in der Kälte

¹ Zur Analyse des Natriumsalzes wurde der Körper mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Kobalt nach dem Neutralisieren und Zusatz von Ammonoxalat elektrolytisch abgeschieden. Die vom Kobalt abgeglichene Flüssigkeit wurde eingedampft, und das Natrium nach dem Vertreiben der Ammonsalze als Sulfat gewogen.

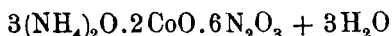
gelöst, die Lösung vom Rückstande abfiltriert und unter Umrühren mit absolutem Alkohol versetzt, bis die Hauptmenge des Natriumsalzes ausgefallen war. Dafs in dieser Verbindung das reine Natriumsalz vorlag, zeigte die Analyse:

Angewandte Substanz in g	Gefunden		Berechnet für die Formel $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 6\text{N}_2\text{O}_3$
	g	%	
0.3379	0.1778 N_2SO_4	22.99 Na_2O	23.19 % Na_2O
0.3341	0.1823 N_2SO_4	23.83 „	„ „
0.3094	0.0446 Co	20.29 Co_2O_3	20.54 % Co_2O_3
0.3379	0.0492 „	20.48 „	„ „
0.3341	0.0486 „	20.47 „	„ „

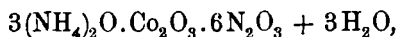
Das Natriumsalz — sowohl das wasserhaltige als auch das wasserfreie — ist sehr leicht in Wasser mit intensiv gelbbrauner Farbe löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung unter Entwicklung von Stickoxyd. Besonders charakteristisch ist der gelbe Niederschlag, der in den Lösungen des Natriumsalzes auf Zusatz eines Kaliumsalzes entsteht. Diese Reaktion ist äußerst empfindlich und gestattet noch den Nachweis sehr geringer Mengen von Kali. Andererseits ist sie ein sicheres Kennzeichen, daß sich ein Kobaltdoppelnitrit vom Typus $3\text{R}_2\text{O}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 6\text{N}_2\text{O}_3$ in einer Lösung befindet. Ammonium-, Baryum- und Bleisalze geben ähnliche Niederschläge der entsprechenden Kobaltnitrite; dagegen fällt auf Zusatz von Silbernitrat der charakteristische Niederschlag von reinem Silbernitrit aus.

Ammoniumkobaltnitrit, $3(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 6\text{N}_2\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Zuerst beobachtet wurde dieser Körper von GIBBS und GENTH¹ im Jahre 1856. ERDMANN² stellte ihn nach Analogie des Kaliumsalzes aus Ammonnitrit und Kobaltchlorür in stark essigsaurer Lösung dar und erteilte ihm (je nach der Oxydationsstufe des Kobalts, die er unentschieden läßt) die Formel:



oder



die BRAUN³ dann in seiner Weise wie beim Kalisalz umgestaltete.

¹ GIBBS und GENTH, *Researches etc.* 1856, 48.

² *Journ. pr. Chem.* 97, 385.

³ *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* (1868) 7, 313.

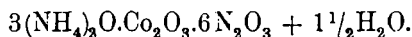
Das Verhalten und die Eigenschaften des Ammonsalzes sind nach ERDMANN völlig denen des Kalisalzes analog.

In merkwürdigem Widerspruch mit ERDMANN's Angaben steht die Beschreibung S. P. SADTLER's,¹ der zwei Ammonsalze von der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 4(\text{NH}_4)\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6(\text{NH}_4)\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben will. Beide Körper sollen außerordentlich leicht löslich in Wasser sein. Da SADTLER's Formeln sich auf nur eine einzige Kobaltbestimmung stützen, und da bei der von ihm gewählten Darstellungsart leicht Kobaltamminbasen entstehen können, deren Kobaltgehalt gleichfalls mit seinen Analysen im Einklang ist, so liegt die Vermutung nahe, daß er die letzteren und nicht ein Ammonkobaltnitrit in Händen gehabt hat.

Man erhält diesen Körper am leichtesten durch Umsetzung einer Lösung von Natriumkobaltnitrit mit Ammoniumchlorid, wobei er sich fast augenblicklich als ein hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver abscheidet. Die einzelnen Kryställchen sind meist zu sehr hübschen und charakteristischen sechsstrahligen Rosetten vereinigt. Allerdings ist der so dargestellte Körper nicht ganz leicht rein zu erhalten, da er, wie aus verschiedenen Analysen hervorging, hartnäckig größere Mengen von Alkali festhält, die auch durch andauerndes Auswaschen nicht zu entfernen sind.

Viel leichter gelingt die Reindarstellung durch Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Ammonnitrit versetzte Suspension von Kobaltkarbonat. Es entweichen zunächst dabei infolge des Ammoniakgehaltes des käuflichen Ammonnitrits größere Mengen von Stickstoff, bald aber fiel das Ammonsalz in den charakteristischen Formen in großer Menge aus. Es wurde abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und schließlich über Schwefelsäure getrocknet. Es stellte so ein zartes gelbbraunes Pulver dar.

Die Analysen führten zu der Formel:



Berechnet	Gefunden
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 156 = 19.38\%$	19.51 — 19.41 — 19.28 — 19.35
$\text{Co}_2\text{O}_3 = 166 = 20.62\%$	21.65 — 21.61 — 21.00 — 21.30
$6\text{N}_2\text{O}_3 = 456 = 56.64\%$	56.63 — 56.40 — 56.62 — 56.27 — 56.84, Mittel = 56.53
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \frac{27}{805} = 3.36\%$	im Mittel 3.19% durch Differenz

¹ *Sill. Am. Journ.* (1870) [2] 49.

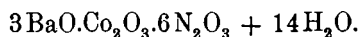
In kaltem Wasser ist das Ammonsalz mit gelber Farbe etwas löslich. Bei gelindem Erwärmen beginnt diese Lösung jedoch bald sich zu zersetzen. Gegen die gewöhnlichen Reagentien verhält es sich wie das Kalisalz. In trockenem Zustande ist der Körper sehr beständig und kann monatelang aufbewahrt werden, ohne daß eine Spur von Zersetzung eintritt.

Gelbes Baryumkobaltinitrit $3\text{BaO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 6\text{N}_2\text{O}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$.

Wie bereits oben beim Natriumsalz angegeben, läßt eine Lösung desselben, mit Baryumchlorid versetzt, sofort — selbst bei ziemlich großer Verdünnung — einen Niederschlag fallen, der das Baryumkobaltinitrit darstellt. In sehr großen Mengen und in reinem Zustand erhält man es jedoch am besten durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Suspension von 2 Mol. CoCO_3 und 3 Mol. $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

Es bildet sich zunächst eine tief braunrote Lösung, welche ein später zu beschreibendes Baryumsalz enthält, und wenn man diese abfiltriert, bevor das ganze Kobaltkarbonat gelöst ist, und in das Filtrat weiter salpetrige Säure einleitet, so beginnt sofort die Ausscheidung des reinen gelben Baryumsalzes. Es wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und sodann über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analysen des Salzes führen zu der Formel:



Berechnet	Gefunden %	im Mittel
$3\text{BaO} = 459 = 34.44\%$	34.44 — 34.64 — 35.49	34.86%
$\text{Co}_2\text{O}_3 = 166 = 12.45\%$	12.94 — 13.18 — 13.47	13.19 „
$6\text{N}_2\text{O}_3 = 456 = 34.20\%$	34.49 — 33.70 — 33.94 — 33.43	33.89 „
$14\text{H}_2\text{O} = 252 = 18.90\%$	Mittel durch Differenz 18.00%	
1333		

Das Baryumsalz ist nicht so stabil wie die Alkalisalze. Nach kurzer Zeit beginnen die Präparate stets nach salpetriger Säure zu riechen; manche waren schon innerhalb einiger Tage vollständig zersetzt; andere hingegen schienen trotz des Geruches nach N_2O_3 äußerlich noch vollkommen intakt.

Je nach der Konzentration der Lösungen, aus der es gewonnen ist, bildet das Salz ein gelbes bis gelbbraunes mikrokristallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop scharf ausgebildete sechsseitige Tafeln erkennen läßt. Im Wasser ist das Salz so gut

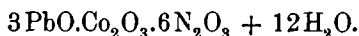
wie unlöslich; schon beim mäßigen Erwärmen erleidet es vollständige Zersetzung.

Bleikobaltnitrit, $3\text{PbO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 6\text{N}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Beim Zusatz einer Bleiacetatlösung zu einer Lösung des Kobaltnatriumnitrits fällt sofort ein gelbes Krystallpulver, das Bleikobaltnitrit, aus. Denselben Körper erhält man, wenn man in eine Suspension von 2 Mol. CoCO_3 und 3 Mol. PbO salpetrige Säure einleitet. Allerdings ist es auf diese Weise nicht leicht, ein reines Produkt zu erhalten, da die größeren Partikel des Bleioxydes von der salpetrigen Säure nur sehr schwer angegriffen werden und sich so dem ausfallenden Bleisalz beimengen. Es ist auch nicht möglich, diesem Gemenge durch Essigsäure das Bleioxyd zu entziehen.

Zu einem völlig reinen Produkt gelangt man, wenn man in der folgenden Weise arbeitet: Frisch gefälltes Kobaltkarbonat und Bleioxyd werden gut gemischt und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. In diesen wird salpetrige Säure eingeleitet, bis fast alles Kobaltkarbonat gelöst ist, alsdann filtriert und in das Filtrat noch einmal salpetrige Säure eingeleitet. Es fällt nunmehr, wenn die richtigen Konzentrationsverhältnisse getroffen sind, ein intensiv ziegelrotes, schweres Krystallpulver aus, das zuerst für eine neue Bleiverbindung gehalten wurde, sich aber durch die Analyse als identisch mit dem gelben Bleisalz erwies.

Das Salz hat die Zusammensetzung:



Berechnet %	Gefunden %
$3\text{PbO} = 669 = 44.39$	45.00 — 43.27 — 44.66 — 43.77
$\text{Co}_2\text{O}_3 = 166 = 11.02$	11.55 — 11.37 — 10.72 — 11.25
$6\text{N}_2\text{O}_3 = 456 = 30.20$	— 30.46 — 30.00 — 30.14
$12\text{H}_2\text{O} = 216 = 14.34$	Durch Differenz 14.62
1507	

Das durch Umsetzung gewonnene Bleisalz war, wie diese Analysen zeigen, nicht völlig rein. Unter dem Mikroskop erscheint es als ein gelbes undeutlich krystallinisches Pulver. Die rote Modifikation zeigt unter dem Mikroskop tief gelbe, sehr gut ausgebildete Würfel. Es erscheint unzweifelhaft, daß die rote Farbe dieses Präparates nur von der größeren Ausbildung der Krystalle herrührt.

In Wasser ist der Körper ganz unlöslich. Suspendiert man ihn in Wasser, und läßt, um eventuell eine „kobaltisalpetrige Säure“ zu erhalten, Schwefelwasserstoff einwirken, so tritt völlige Zersetzung ein. Im trockenen Zustande ist das Salz sehr beständig.

Ein Bleikaliumdoppelsalz, das STROMEYER¹ durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf ein Gemisch von 3 Mol. Kobaltchlorür und 1 Mol. Bleinitrat oder Acetat dargestellt haben will, konnte trotz wiederholter Versuche nicht gewonnen werden.

Ein den bisher beschriebenen Salzen analoges Silbersalz wurde nicht rein erhalten. Bei der Umsetzung von Natriumkobaltnitrit mit Silbernitrat, sowohl in konzentrierter als in verdünnter Lösung, schied sich immer neben einer geringen Menge eines gelben Körpers, der wahrscheinlich das gesuchte Salz darstellte, der Hauptsache nach das schwer lösliche Silbernitrit in den charakteristischen Nadeln aus.

Dagegen ist es möglich, durch Umsetzung des Natriumkobaltnitrits mit verschiedenen anderen Metallsalzen, noch eine ganze Reihe analoger Verbindungen darzustellen. Es wurden so gewonnen: ein Strontiumsalz (gelb), ein Kupfersalz (grün) und ein Quecksilberoxydulsalz (gelb; zersetzt sich gleich nach dem Entstehen unter Abscheidung von Quecksilber).

2. Verbindungen der Zusammensetzung $2R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 4N_2O_3$.

Es ließen sich, wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, bei der Darstellung der gelben Doppelkobaltnitrite durch Einleiten von salpetriger Säure in die Suspension von Kobaltkarbonat und einer zweiten Basis sehr deutlich verschiedene Phasen der Reaktion beobachten. Das Karbonat ging zunächst meistens mit tief rotbrauner Farbe in Lösung, und erst bei der durch fortgesetztes Einleiten hervorgerufenen Übertättigung der Lösung mit salpetriger Säure bildeten sich die gelben Verbindungen. Nur bei den ganz unlöslichen Körpern, wie beim Kali und Ammonsalz, ließ sich die erste Phase, wo sich eine vollkommene Lösung gebildet hatte, nicht festhalten, und es fielen auch schon bei Gegenwart nicht genügender Mengen von salpetriger Säure sogleich die gelben Verbindungen aus.

Dagegen waren bereits beim Natriumsalz Beweise für die Existenz anderer Salzreihen zu erbringen: denn die Lösung, aus der

¹ *Ann. Chem. Phys.* 96, 218.
Z. anorg. Chem. XVII.

das gelbe Natriumsalz mit absolutem Alkohol ausgefällt ist, zeigt eine tief rotbraune Farbe, enthält also ein alkohollösliches Natriumkobaltnitrit und giebt mit Kalium- und Ammoniumsalzen nicht den charakteristisch gelben Niederschlag.

Rotes Natriumkobaltnitrit.

Läßt man die aus Kobaltkarbonat und Natriumnitrit durch salpetrige Säure gewonnene rotbraune Lösung an der Luft oder im Schwefelsäureexsiccator verdunsten, so trocknet sie schließlichs zu einem rotbraunen, krystallinischen Pulver ein. Es war nicht möglich, dies Produkt in einem auch nur einigermaßen analysenreinen Zustande zu bekommen, da bei dem langen Stehen — Anwendung von Wärme war, wie immer, ganz ausgeschlossen — sich durch partielle Oxydation stets Nitrate (besonders Natriumnitrat) bildeten, die nicht von ihm zu trennen waren.

Interessant ist das folgende Verhalten der Lösung des rotbraunen Produktes: Durch Alkohol wird sie direkt nicht gefällt; behandelt man sie jedoch eine Zeitlang mit salpetriger Säure, so läßt sich durch Alkohol wieder das gelbe Natriumkobaltnitrit fällen: ein Beweis, daß in ihr eine N_2O_3 -ärmere, also basischere Verbindung enthalten ist.

Mit Kaliumchlorid giebt die Lösung keinen Niederschlag des FISCHER'schen Salzes, sondern es scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure ein braunes mikrokrySTALLINISCHES Pulver ab. Eine Bestimmung der Metalle in diesem Körper zeigte, daß in ihm das Verhältnis von $K_2O : Co_2O_3 = 2 : 1$ ist. Hieraus sowie aus den Formeln für das weiterhin beschriebene Baryum- und Strontiumsalz, die auf demselben Wege entstehen, kann man schließen, daß dem Salze die Zusammensetzung $2Na_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 4N_2O_3$ zukommt, die auch schon SADTLER für ein von ihm dargestelltes Natriumkobaltnitrit benutzt, das allerdings mit dem vorliegenden gar keine Ähnlichkeit hat. Auch das oben erwähnte Verhalten gegen salpetrige Säure spricht für diese Formel, die das rote Natriumsalz als ein basisches Zwischenprodukt bei der Bildung des gelben Natriumsalzes erscheinen läßt.

In Wasser ist das Salz langsam, aber sehr reichlich löslich. Die fast schwarze Lösung läßt sich auf dem Wasserbade zunächst scheinbar ziemlich unzersetzt einengen, doch beginnt bald eine Abscheidung von Kobaltoxyd unter starker Entwicklung salpetriger Dämpfe.

Rotes Baryumsalz, $2\text{BaO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 4\text{N}_2\text{O}_3 + x\text{H}_2\text{O}$.

Wie oben bei der Beschreibung des gelben Baryumsalzes angegeben, erhält man bei der Darstellung dieses Körpers zunächst eine tiefrote, fast schwarze Lösung. Filtriert man diese von einer geringen Menge Kobaltkarbonat und dem fast stets schon vorhandenen gelben Baryumsalz ab und läßt die Lösung im Schwefelsäureexsiccator verdunsten, so scheiden sich zunächst noch geringe Mengen des gelben Salzes aus, die durch wiederholtes Filtrieren entfernt wurden, und endlich, nachdem die Flüssigkeit schon sirupös geworden, bilden sich kleine, tief dunkelrote Krystalle oder rotbraune Krusten. Oft wiederholte Versuche zeigten, daß es nicht möglich war, diese Krystalle vollkommen rein zu erhalten. Es mischten sich ihnen entweder Baryumnitrit, Kobaltnitrat oder aber das gelbe Baryumkobaltnitrit bei. Verschiedene Versuche, den Körper nach dem vorsichtigen Lösen in Wasser, das in mäßiger Wärme scheinbar ohne jede Zersetzung vor sich ging, durch Umkrystallisieren zu reinigen, schlugen fehl. Es bildeten sich dabei eine ganze Reihe von zum Teil sehr charakteristischen Zersetzungsprodukten, die aber im höchsten Maße verunreinigt waren, so daß auf ihre Analyse verzichtet werden mußte. Die direkten Resultate der an zwei Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen sind folgende:

Präparat I.

Angewandte Substanz g	Gefunden	
	g	%
1. 0.9209	0.4539 BaSO_4	32.37 BaO
	0.1041 Co	15.97 Co_2O_3
2. 1.0603	0.5266 BaSO_4	32.62 BaO
	0.1208 Co	16.00 Co_2O_3

Stickstoffbestimmungen.

Angewandte Substanz g	Gefunden N ccm	Druck mm	t°	D^1 % N_2O_3	K % N_2O_3	Angewendete Methode
1. 0.1875	33.75	775	14.75	29.36	33.03	Harnstoffmethode.
2. 0.1925	34.6	775	16	29.16	32.80	„
3. 0.2021	36	753.5	12.5	28.56	32.13	„

¹ In den Tabellen der Stickstoffbestimmungen stehen unter D die direkt nach der Harnstoffmethode gefundenen Werte, unter K der wahre daraus sich ergebende Gehalt. (Vergl. I. Teil dieser Arbeit.)

Präparat II.

Angewandte Substanz g	Gefunden	
	g	%
1. 0.6766	0.3052 BaSO ₄	29.62 BaO
	0.0863 Co	12.76 Co
2. 0.4778	0.2194 BaSO ₄	30.15 BaO
	0.0614 Co	12.85 Co

Stickstoffbestimmungen.

Angewandte Substanz g	Ge- funden N ccm	Druck mm	t°	D % N ₂ O ₃	K % N ₂ O ₃	Angewendete Methode
1. 0.2561	42.5	771	12	27.32	31.22	Harnstoffmethode.
2. 0.3209	51.6	768	13	26.16	29.90	„
3. 0.1258	13.25	741	11	—	33.36	Verbrennung.

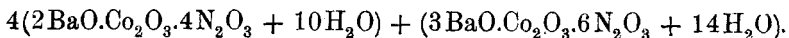
Diese Analysen, die zwar bei einem Präparat übereinstimmen, bei den verschiedenen aber nicht unerheblich differieren, lassen deutlich erkennen, daß hier verunreinigte Substanzen vorlagen:

Doch ist es möglich, auf Grund einer einfachen Rechnung trotzdem die Formel des Körpers festzustellen.

In Präparat I ist das Verhältnis

$$\begin{aligned}
 \text{Co}_2\text{O}_3 : \text{BaO} : \text{N}_2\text{O}_3 &= \\
 \frac{15.97}{166} : \frac{32.37}{153} : \frac{32.64}{76} &= \\
 0.0962 : 0.2109 : 0.429 &= \\
 1 : 2.2 : 4.4 &
 \end{aligned}$$

Es ist also auf 1 Mol. Co₂O₃ mehr als 2 Mol. BaO vorhanden, während auf 1 Mol. BaO genau 2 Mol. N₂O₃ kommen. Nimmt man nun die Kobaltbestimmung als maßgebend an und führt den Überschuß des Baryums auf eine Beimischung des gelben Baryumsalzes, die auch durch das Mikroskop festgestellt werden konnte, zurück, so läßt sich die Zusammensetzung des vorliegenden Gemisches (berechnet aus den Molekularquotienten) annähernd ausdrücken durch die Formel:



Berechnet %	Gefunden %		
11 BaO = 1688 = 32.69	32.37	—	32.62
5 Co ₂ O ₃ = 830 = 16.09	15.97	—	16.00
22 N ₂ O ₃ = 1672 = 32.42	33.08	32.80	32.13
54 H ₂ O = 972 = 18.85	Aus der Differenz des Mittels 18.12.		
<u>5157</u>			

Selbstverständlich soll diese Formel nicht die molekulare Zusammensetzung des Körpers bedeuten; sie drückt vielmehr nur aus, daß in vorliegendem Präparat zufällig auf 4 Mol. des roten Baryumsalzes 2BaO.Co₂O₃.4N₂O₃ + 10H₂O 1 Mol. des gelben Baryumsalzes als Beimengung enthalten sind. Entscheidend für die aufgestellte Formel des roten Baryumsalzes wird es, daß sich auf Grund einer ähnlichen Rechnung beim zweiten Präparat genau derselbe Stammkörper ergibt. In diesem stellt sich das Verhältnis

$$\begin{aligned} \text{BaO} : \text{Co}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_3 &= \\ \frac{29.62}{153} : \frac{16.35}{166} : \frac{29.90}{76} &= \\ 0.1935 : 0.1084 : 0.393 & \end{aligned}$$

Diesmal ist ein Überschufs von Kobalt vorhanden, und da die Verbrennung einen höheren Stickstoffwert liefert als die Harnstoffmethode, so darf wohl ein Gehalt an Kobaltnitrat angenommen werden. Nach einer ähnlichen Berechnung wie oben kann man die Zusammensetzung des Gemisches ausdrücken durch die Formel: 5(2BaO.Co₂O₃.4N₂O₃) + Co(NO₃)₂ + 60H₂O = 5(2BaO.Co₂O₃.4N₂O₃ + 10H₂O) + Co(NO₃)₂ + 10H₂O.

Berechnet %	Gefunden %		
10 BaO = 1530 = 29.75	29.62	—	30.15
11 Co = 649 = 12.62	12.76	—	12.85
20 N ₂ O ₃ = 1520 = 29.56	29.90	—	—
N ₂ O ₃ = 108 = 2.10	—	3.05	—
16 O = 256 = —			
60 H ₂ O = 1080 = —			
<u>5143</u>			

Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß dem roten Baryumsalz zweifellos die Formel



zukommt.

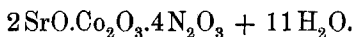
Dieser Körper bildet schöne, 0·5 mm lange, granatrote Krystalle, die wie alle roten Kobaltnitrite unter dem Mikroskop einen merkwürdigen grauvioletten Reflex zeigen.

Nach dem Auskrystallisieren ist er in Wasser nicht leicht wieder löslich. Steht seine Lösung längere Zeit an der Luft, so kann das Baryumnitrit vollständig oxydiert werden, und nebenbei bildet sich ein basisches Kobaltnitrit,¹ das in absolutem Alkohol leicht löslich ist und so von dem Baryumnitrat leicht getrennt werden kann.

Rotes Strontiumsalz, $2\text{SrO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 4\text{N}_2\text{O}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$.

In eine gut gemischte Suspension von 1 Mol. Kobaltkarbonat und 1 Mol. Strontiumkarbonat wurde salpetrige Säure bis zur völligen Lösung eingeleitet. Ein übermäßig langes Einleiten schadet — im Gegensatz zum Baryumsalz — nichts, da die dem gelben Baryumsalz entsprechende Verbindung, die offenbar weit löslicher ist, sich nicht ausscheidet. Die Lösung blieb wochenlang über Schwefelsäure stehen und setzte schliesslich kleine granatrote Kryställchen ab, die zwischen Fließpapier getrocknet wurden. In einigen Fällen war wie beim Baryumsalz eine Oxydation eingetreten. Es hatte sich Strontiumnitrat und ein basisches Kobaltnitrat gebildet, welches letzteres sich durch absoluten Alkohol extrahieren ließ.

Die Analysen ergaben für dieses Salz die Formel:



Berechnet %	Gefunden %	
2SrO = 207 = 23·66	23·40	—
Co ₂ O ₃ = 166 = 18·97	18·49	18·86
4N ₂ O ₃ = 304 = 34·74	35·37	35·42
11H ₂ O = 198 = 22·63	—	—

In seinen Eigenschaften ist dieser Körper dem entsprechenden Baryumsalz sehr ähnlich; nur ist seine Neigung, sich zu oxydieren, erheblich größer.

Ein diesen Körpern in der Zusammensetzung entsprechendes Calciumsalz scheint auch existenzfähig zu sein, konnte aber wegen seiner sehr großen Löslichkeit nicht analysenrein dargestellt werden.

¹ Vergl. S. 57.

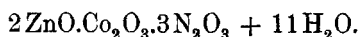
3. Verbindungen der Zusammensetzung $2\text{R}''\text{O} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_8 + x\text{H}_2\text{O}$.

Zinkkobaltinitrit.

Durch Umsetzung der Lösung des roten Natriumkobaltinitrits mit Zinkchlorid und langsames Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure wurden sehr schöne, kleine Krystalle einer Zinkkobaltverbindung gewonnen, die allerdings stets durch Beimengungen verunreinigt waren. Ganz rein erhält man diese Verbindung, wenn man Kobaltkarbonat und Zinkoxyd in der angegebenen Weise mit N_2O_8 behandelt. Man arbeitet am besten zunächst mit viel Wasser und läßt dann die erhaltene verdünnte rotbraune Lösung langsam an der Luft verdunsten; die Anwendung von Wärme ist dabei ausgeschlossen. Nachdem die Flüssigkeit sirupös geworden, beginnt die Ausscheidung tieferer, fast schwarzer Krystalle in großer Menge. Dieselben, bisweilen ca. 5 mm groß, sind sehr scharf ausgebildet, sie gehören augenscheinlich dem monoklinen System an; außer den Pyramiden konnten keine anderen Flächen an ihnen beobachtet werden.

Die Analyse dieser Verbindung machte außerordentliche Schwierigkeiten, da keine der bekannten Methoden eine genaue Trennung von Zink und Kobalt zuläßt. Weder durch Nitroso- β -naphthol, noch durch Kaliumnitrit, noch durch Brom in essigsaurer Lösung liefs sich eine ganz quantitative Scheidung der beiden Metalle herbeiführen. Es bleibt stets eine gewisse Menge von Kobalt im Zink, während umgekehrt der ausgefällte Niederschlag stets Zink enthält. Zahlreiche, nach diesen Methoden ausgeführte Analysen, gaben keine auch nur einigermaßen befriedigende Resultate. Auch die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen elektrolytischen Trennungsv erfahren versagten vollkommen. Es hat dies wohl hauptsächlich seinen Grund darin, daß alle diese Methoden für Zink und Nickel ausgearbeitet sind und dann einfach analog auf das Kobalt übertragen wurden, bei dem sie aber, da dieses Metall in seinem Verhalten oft wesentlich von Nickel abweicht, nicht anwendbar sind. Die relativ besten Resultate gab noch die Abscheidung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus einer mit geringen Mengen Schwefelsäure versetzten essigsauen Lösung. Auf diesem Wege war es wenigstens möglich, die Formel für das Zinksalz festzustellen, wenn auch die Analysenwerte mit den theoretischen nur angenähert übereinstimmen. Auch durch eine wiederholte Fällung des Schwefelzinks konnten die Resultate nicht verbessert werden.

Aus den Analysen ergibt sich für das Zinksalz die Formel:



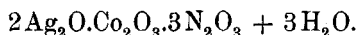
Berechnet %	Gefunden %
2ZnO = 162 = 21.49	21.71 — 19.87 — 23.52 — 23.53 — 23.65
Co ₂ O ₃ = 166 = 22.02	23.04 — 22.61 — 23.77
3N ₂ O ₃ = 228 = 30.24	30.26 — 29.93 — 29.37
11H ₂ O = 198 = —	
754	
Zn + Co = 32.89	32.95 — 33.27 — 32.85

In einer ziemlich verdünnten, schwach essigsauen Lösung bringen Kalisalze nach einiger Zeit einen Niederschlag von FISCHERS Salz hervor, indem eine molekulare Umlagerung stattfindet. Ammonsalze geben ebenfalls eine Fällung von Ammonkobaltinitrit in den charakteristischen Rosetten. Durch Zusatz von Silbernitrat zu einer konz. Lösung des Salzes entsteht ein Niederschlag von



Die Verbindung ist graubraun gefärbt und mikrokrystallinisch.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:



Berechnet %	Gefunden %
2Ag ₂ O = 464 = 50.88	50.57 — 49.84
Co ₂ O ₃ = 166 = 18.20	18.47 — 18.41
3N ₂ O ₃ = 228 = 25.00	— 25.07 —
3H ₂ O = 54 = 5.92	Durch Differenz 5.89
912	

In Wasser ist dieser Körper sehr schwer löslich; beim Kochen scheint er zunächst in Lösung zu gehen, doch zersetzt er sich hierbei, denn beim Erkalten der Lösung scheiden sich die charakteristischen Nadeln von Silbernitrit in großen Mengen aus.

Ein dem Silbersalz analoges Bleisalz konnte durch Umsetzung des Zinksalzes mit Bleiacetat nicht erhalten werden. Es entsteht hierbei schliesslich nach Bildung verschiedener schlecht charakterisierter und daher nicht isolierbarer Zwischenprodukte ein sehr basisches Bleikobaltinitrit.

Kobaltkobaltinitrit.

I. Durch Zersetzung von Baryumnitrit mit Kobaltsulfat erhielt HAMPE¹ eine dunkelweinrote Lösung, die eine blätterige, rote Krystallmasse, ein Gemisch von Kobalto- und Kobaltinitrit, absetzte. Beim Erwärmen der Lösung schied sich ein sehr basisches Kobaltinitrit aus. LANG² konnte auf dieselbe Weise kein Kobaltinitrit, sondern nur kleine schwarzbraune Krystalle eines sehr basischen Kobaltinitrits erhalten.

Wie schon oben erwähnt, erhält man zuweilen bei der freiwilligen Oxydation des roten Baryumkobaltinitrits ein baryumfreies Produkt, das in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich ist und nach dem Verdunsten des letzteren als ein amorphes, rotbraunes Pulver zurückbleibt. Die Analyse dieses Körpers liefs erkennen, dafs er ein sehr basisches Kobaltinitrit darstellt.

II. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Suspension von Kobaltkarbonat wurde eine braune Lösung erhalten, aus der sich beim Verdunsten des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur kleine, fast schwarze Kryställchen absetzten, die jedoch bisweilen mit hellrot gefärbtem Kobaltnitrat verunreinigt waren. Die Analysen reiner Präparate führten zu folgenden Resultaten:

a. Kobaltbestimmungen.

0.3897 g Subst. gab 0.1174 g Co = 30.13 % Co
 0.2731 „ „ „ 0.0822 „ Co = 30.02 % Co.

b. Stickstoffbestimmungen.

Angewandte Substanz g	Gefunden N cem	Druck mm	t°	D % N ₂ O ₅	K % N ₂ O ₅	Angewandte Methode
1. 0.4603	45.7	769	19	—	31.58	Verbrennung.
2. 0.5360	53.7	770.5	20.5	—	31.67	„
3. 0.3658	53.5	762.5	24.5	22.45	—	Harnstoffmethode.
4. 0.3144	45.9	761	23	22.53	—	„
5. 0.1311	—	—	—	—	24.49	Titration mit KMnO ₄ . ³
6. 0.1310	—	—	—	—	23.83	„ „

¹ *Ann. Chem.* (1863) 125, 334.

² *K. Vet. Handl. Journ.* 1860; im Auszug von RAMELSBERG in *Pogg. Ann.* 118, 282.

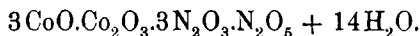
³ Zur maßanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure wurde eine abgewogene Menge des Körpers im Mefskolben durch KOH zersetzt, die Lösung

Aus diesen verschiedenen Bestimmungen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Von dem Gesamtstickstoff (durch Verbrennung gefunden) sind nur $\frac{3}{4}$ als N_2O_3 (durch Permanganat ermittelt), der Rest ist als Salpetersäure vorhanden.

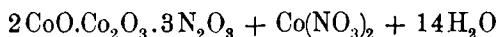
2. Aus der geringen Differenz der durch die Titration und der nach der Harnstoffmethode gefundenen Menge der salpetrigen Säure folgt, daß nur ein Bruchteil des Kobalts als Oxyd vorhanden ist, da für den Fall, daß alles Kobalt als Oxyd vorhanden wäre, der wegen der Oxydation von N_2O_3 zu N_2O_5 nicht angezeigte Teil von N_2O_3 weit beträchtlicher hätte sein müssen.

Unter Berücksichtigung all dieser etwas komplizierten Verhältnisse läßt sich für die vorliegende Verbindung die folgende Formel aufstellen:

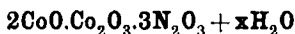


Berechnet	Gefunden		
%	%		
Co ₂ O ₃ = 166 = 16.96	16.98	—	16.91
3 CoO = 225 = 22.98	22.98	—	22.95
3 N ₂ O ₃ = 228 = 23.29	23.83	—	24.49
N ₂ O ₅ = 108 = 11.03	—	10.37	—
14 H ₂ O = 252 = 25.74	—	25.37	—
— 979			
8 N = 112 = 11.44	11.63	—	11.67

Die zutreffendste Auffassung dürfte wohl die durch die Formel



ausgedrückte sein. Es läge demnach dann eine dem beschriebenen Zink- und Silbersalz analoge Kobaltoxydulverbindung vor, die mit 1 Mol. Kobaltnitrat zusammenkrystallisiert. Um diese Anschauung zu bestätigen, wurde eine Lösung dieses Körpers mit Silbernitrat umgesetzt, wobei thatsächlich das oben beschriebene Silbersalz, wenn auch nicht ganz analysenrein ausfiel. Dem Stammkörper kommt mithin die Zusammensetzung



zu. Ob das Molekül Kobaltnitrat ein integrierender Bestandteil der

bis zur Marke verdünnt und sodann durch ein trockenes Filter in eine trockene Bürette filtriert. Eine gemessene Menge stark saurer Permanganatlösung wurde sodann mit der Nitritlösung auf farblos titriert.

Verbindung ist oder nur eine zufällige Beimengung der untersuchten, nicht umkrystallisierbaren Präparate, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

4. Die Konstitution der Kobaltdoppelnitrite.

Die sämtlichen, in den vorigen Abschnitten beschriebenen Verbindungen sind, wie in jedem Einzelfall analytisch nachgewiesen wurde, Verbindungen des Kobaltsesquioxys. Ihrer molekularen Zusammensetzung nach lassen sich drei verschiedene Typen unterscheiden:

1. $3R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6N_2O_3 + x \text{ aq.}$
2. $2R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 4N_2O_3 + x \text{ aq.}$
3. $2R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 3N_2O_3 + x \text{ aq.}$

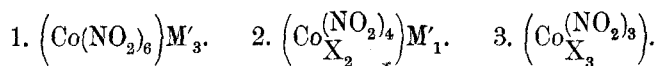
Es ist nicht möglich, zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen die sonst zu diesem Zwecke benutzten physikalisch-chemischen Methoden anzuwenden, da die Körper zum Teil ganz unlöslich, zum Teil nachdem sie auskrystallisiert, nicht unzersetzt wieder in Lösung zu bringen sind, zum Teil aber auch doch nicht so rein, wie es für diese Messungen erforderlich ist, erhalten werden können. — Nichtsdestoweniger läßt sich mit Bestimmtheit nachweisen, daß in ihnen nicht einfache Doppelsalze, sondern „komplexe Verbindungen“ vorliegen. Diese Annahme wurde schon früher von den bis dahin dargestellten Verbindungen der einzig bekannten ersten Reihe gemacht; sie wird gestützt durch die Tatsache, daß bei der Umsetzung, z. B. des Natriumsalzes mit Metallsalzen, sich nicht beliebige Metallnitrite bilden, sondern daß wiederum wohlcharakterisierte Metallkobaltnitrite entstehen. Bei dieser Umsetzung sind also die Reaktionen der salpetrigen Säure zum Teil verdeckt und auch die Reaktionen des Kobaltoxydes sind zum mindesten teilweise verändert. Die einfachen Salze des Kobaltsesquioxides sind nämlich außerordentlich unbeständige Verbindungen, während in den vorliegenden Körpern diese Oxydationsstufe des Kobalts ebenso wie in den zahlreichen Kobaltaminen von relativ großer Stabilität ist. Es bedarf sogar in manchen Fällen erst des Erhitzens mit Mineralsäuren, um diese Körper zu zerstören.

Dies Verhalten der Nitrite hat A. WERNER¹ Veranlassung gegeben, theoretisch den Zusammenhang zwischen den Doppelnitriten und Kobaltaminen zu konstruieren und eine Reihe zu bilden, deren

¹ *Z. anorg. Chem.* 3, 267 ff.

Endglieder einerseits die Kobalthexammine $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{S}_3'$, andererseits die Doppelnitrite $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{M}_3'$ sind. Will man den Anschauungen dieser für die Systematik der Metallamine unzweifelhaft sehr wichtigen Theorie folgend, auch die vorliegenden neuen Salzreihen analog auffassen, wie es WERNER für die Hexanitritokobaltisauren Salze¹ $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{M}_3$ der ersten Reihe gethan, so muß man folgende Punkte der WERNER'schen Theorie berücksichtigen. Um das Kobaltatom sind in „der ersten Sphäre“ sechs entweder gesättigte Moleküle wie H_2O oder NH_3 , oder ungesättigte Radikale, wie NO_2 , gelagert, die mit dem Kobaltatom zusammen das komplexe Metallradikal bilden. Die Valenz² des komplexen Metallradikals ist gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der Valenzen der in der ersten Sphäre befindlichen ungesättigten Radikale, dagegen unbeeinflusst von den gesättigten Molekülkomplexen.

Demgemäß käme den drei Salzreihen der Kobaltinitrite die Konstitution zu



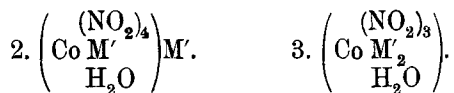
Mit X seien hier vorläufig die noch unbekanntenen Atomgruppen bezeichnet, die, neben den NO_2 -Gruppen in der „ersten Sphäre“ stehend, das komplexe Radikal bilden. Ob bei den untersuchten Verbindungen etwa fester gebundene Wassermoleküle diese Stellen einnehmen, liefs sich, wie erwähnt, bei der außerordentlichen Labilität der Körper experimentell nicht ermitteln. Da aber die Verbindungen aufser den Metallen, salpetriger Säure und Wasser keine anderen Bestandteile enthalten, so wäre zunächst a priori nur anzunehmen, daß Wassermoleküle diese Funktion haben.

Alsdann müfste nach obiger Annahme das negative Radikal in der zweiten Verbindungsklasse einwertig, in der dritten nullwertig sein, d. h. hier würden nicht dissoziierende Verbindungen vorliegen. Auch das liefs sich experimentell wegen der Unlöslichkeit und Zersetzlichkeit der Körper nicht untersuchen. Die Körper der zweiten Reihe enthielten nun aber im Verbindungsmolekül neben einem Kobaltatom je zwei einwertige bzw. ein zweiwertiges Metallatom, ebenso die Verbindungen der dritten Reihe. Diese Ergebnisse stehen

¹ Z. anorg. Chem. 14, 27.

² Z. anorg. Chem. 3, 325.

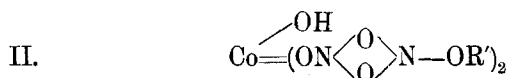
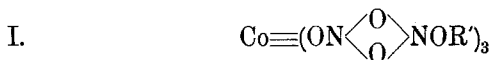
also mit den Forderungen der WERNER'schen Theorie nicht direkt im Einklange, man müßte denn annehmen, daß in der zweiten Reihe ein einwertiges Metallatom, in der dritten zwei einwertige bzw. die äquivalente Zahl zweiwertiger in die erste Sphäre rückten und nicht mehr dissoziierten, so daß den Körpern die Konstitution zukäme



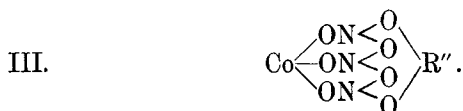
Ob diese Annahme überhaupt möglich ist, erscheint zweifelhaft, soll aber hier nicht diskutiert werden. Es sollte nur objektiv für diese, den von WERNER selbst in seine Theorie eingeordneten Kobaltihexanitriten nahe verwandten, Körper, die aus der Koordinationslehre zu ziehenden Folgerungen erörtert werden.

Nach der älteren Valenzlehre lassen sich die Verbindungen jedenfalls leicht in einer ihren Eigenschaften und Bildungsweise entsprechenden Weise erklären. Es ist als erwiesen zu betrachten, daß allen Verbindungen das dreiwertige Kobalt zu Grunde liegt, und daß die Körper der zweiten und dritten Reihe basischere Verbindungen sind, als die der ersten Reihe.

Nimmt man nun an, daß in diesen Körpern die dreibasische salpetrige Säure enthalten ist, eine Annahme, die schon längst bei anderen basischen Nitriten, besonders bei den interessanten Bleinitriten¹ gemacht ist, so ergeben sich für die drei Reihen der Kobaltdoppelnitrite die folgenden Konstitutionsformeln:



oder das Doppelte unter Austritt von Wasser.



Die Gruppe $\text{HO} - \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N} - \text{OH}$ ist durch Anhydridbildung aus zwei Mol. $\text{N}(\text{OH})_2$ entstanden zu denken; sie hat verwandte

¹ GRAHAM OTTO, *Lehrbuch der anorg. Chem.* 3, 1200. PETERS, *Z. anorg. Chem.* 11, 116.

Gebilde in der den organischen Azoxyverbindungen angehörigen Stickstoffgruppe —N—N— und in den Molekülkomplexen $\equiv\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}\text{N}\equiv$,

die RASCHIG¹ in seiner Sulfazotinsäure annimmt. Überall wirken solche Gruppen als gelbe Chromophore und auch in dem vorliegenden Falle liefse sich die gelbe Farbe der Körper der ersten Reihe darauf zurückführen.

Auch die Übergänge der zweiten Reihe in die erste, wie sie z. B. beim Natrium- und Baryumsalz experimentell verfolgt werden konnten, lassen sich durch die angegebenen Formeln leicht erklären. Es bilden sich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf CoCO_3 zunächst die säureärmeren Verbindungen, und diese gehen durch einen Überschufs von HNO_2 und Metallnitrit in die der ersten Reihe über.

Die Tendenz zur Bildung der verschiedenen Reihen der Doppelnitrite variiert beträchtlich mit der Stärke der in das Molekül tretenden Basis. So ist z. B. kein Anzeichen vorhanden, daß die Alkalimetalle Verbindungen vom dritten Typus geben, während beim Zink nur Verbindungen der letzteren Art entstehen.

Ähnliche Konstitutionsformeln, wie die hier gegebenen, hat bereits BLOMSTRAND² aufgestellt; doch fehlt für die von ihm gewählte viergliedrige Stickstoffkette jede Analogie und die nur durch Sauerstoff vermittelte Bindung zwischen Kobalt und Kalium scheint nach den modernen Anschauungen kaum noch haltbar. Dagegen teilt auch JÖRGENSEN,³ der erfolgreichste Untersucher der Metallamminbasen, dem FISCHER'schen Salze die oben angegebene Konstitutionsformel zu.

5. Übergänge der Kobaltinitrite in die Kobaltamine.

Zuerst durch die umfassenden Experimentaluntersuchungen JÖRGENSEN's, dann, wie schon oben erwähnt, durch A. WERNER, wurde auf die nahen Beziehungen bezw. sogar die eigentliche Zugehörigkeit der Kobaltinitrite zu den Kobaltamminbasen hingewiesen.

In der Reihe, deren Anfangsglied die Kobaltihexanitrite bilden,

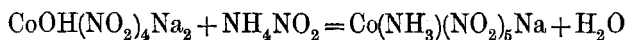
¹ *Lieb. Ann.* **241**, 236.

² *Chemie der Jetztzeit* **1869**, 415.

³ *Z. anorg. Chem.* **5**, 156.

1. $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{M}'_3$
2. $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{M}'$
3. $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$
4. $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2 \text{S}'$
5. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2 \text{S}'_2$
6. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{S}'_3$

fehlt nur das theoretisch mögliche zweite Glied, eine zweibasische Säure, ein Kobaltimonamminnitrit. In der Hoffnung, diese schon vielfach gesuchte Verbindung vielleicht aus den bisher noch unbekannt gewesenen Kobaltinitriten erhalten zu können, wurden eine große Anzahl der verschiedensten Versuche ausgeführt, die, da nur negative Resultate erzielt wurden, hier nicht weiter beschrieben werden sollen.¹ Aus rotem Kobaltinatriumtetranitrit wurde z. B. durch Einwirkung von neutralem Ammoniumnitrit² in der Hauptsache Ammoniumkobaltdiamminnitrit $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{NH}_4$ erhalten, anstatt, daß die Reaktion, wie erwartet wurde, etwa nach der Gleichung



zu einem Monamminnitrit geführt hätte.

Auch vorsichtige Reduktionsversuche, die sowohl mit den Kobaltihexanitriten wie mit den Tetranitriten ausgeführt wurden — es wurden die Reduktionen in neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösungen vorgenommen und unter anderem als Reduktionsmittel Hydroxylamin, Phenylhydrazin, amalgamiertes Aluminium verwendet — führten stets nur zu Diamminnitrit, bisweilen auch zum Kobaltitriamminnitrit $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$.

III. Die Kobaltnitrocyanverbindungen.

Die analoge Zusammensetzung der Kobaltinitrite mit den Kobalticyaniden hat schon wiederholt Veranlassung gegeben, Verbindungsglieder zwischen diesen beiden Körpergruppen aufzusuchen, um so mehr, als bei dem dem Kobalt so ähnlichen Eisen in den Nitroprussidverbindungen schon längst beständige Körper bekannt sind, die Cyangruppen und Stickstoffsauerstoffgruppen zugleich in sich vereinigen. Die Existenz derartiger Verbindungen beim Kobalt

¹ Ausführliche Angaben darüber sind zu finden in der oben citierten Inaugural-Dissertation von J. KOPPEL, S. 50—59.

² Dargestellt nach SÖRENSEN, *Z. anorg. Chem.* 7, 33.

war durch eine Beobachtung von BRAUN¹ sehr wahrscheinlich gemacht worden, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf cyankalihaltige Kobaltsalzlösung sehr intensiv rote Färbungen erhielt, die er zum analytischen Nachweis des Kobalts verwenden wollte. Eine charakterisierte feste Verbindung dieser Art hat er nicht isoliert. In neuester Zeit haben C. LORING JACKSON und A. M. COMEY² versucht, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kobaltcyankalium nitrierte Verbindungen zu erhalten, doch gelang es ihnen nur, Cyanide von sehr komplexer Zusammensetzung darzustellen.

Die vorliegenden Versuche, welche dieselben Zwecke verfolgten, wurden nach zwei Richtungen hin unternommen. Zunächst wurde die Einwirkung von Cyaniden auf die Doppelkobaltnitrite untersucht, und sodann die Reaktion zwischen Kobaltcyankalium und salpetriger Säure genauer verfolgt.

Es mag im voraus bemerkt werden, daß es bei beiden Versuchsreihen gelungen ist, charakteristische Nitrocyanverbindungen darzustellen, daß es aber zum Teil infolge ihrer leichten Löslichkeit, zum Teil infolge ihrer Zersetzlichkeit und der Unmöglichkeit, die Körper zu reinigen, in manchen Fällen nicht geglückt ist, auch die quantitative Zusammensetzung dieser Verbindungen definitiv festzustellen. Die Untersuchung derselben, die mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft ist, wird fortgesetzt.

1. Einwirkung von Alkalicyaniden auf Doppelkobaltnitrite.

a. Cyankali und Kaliumkobaltihexanitrit.

BRAUN³ giebt an, daß Cyankali auf FISCHER'sches Salz nicht einwirkt. Diese Angabe ist nicht richtig; denn trägt man in eine konzentrierte, auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von Cyankali in kleinen Anteilen das Salz ein, so löst es sich in ziemlich beträchtlicher Menge unter stürmischer Gasentwicklung (Stickstoff oder Stickoxydul; kein höheres Oxyd) zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Filtriert man diese von dem schließlic nicht mehr gelösten Teil des Salzes ab und läßt erkalten, so scheiden sich eine Menge schwach gelblich weißer Krystallnadeln ab, die sich beim 48stündigen Stehen

¹ *Journ. pr. Chem.* (1864) **91**, 107 und *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* (1864) **3**, 46.

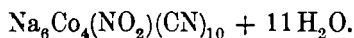
² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 1020.

³ *Fres. Zeitschr. anal. Chem.* **7**, 313.

noch stark vermehrten. Die Mutterlauge wurde abgegossen und die Krystalle getrocknet. Sie erwiesen sich als Kobaltkaliumcyanid. Aus der Mutterlauge, die noch sehr große Mengen von salpetriger Säure enthielt, setzte sich noch mehr von diesem Körper ab, doch mischten sich ihm bald kleine, intensiv gelbe Krystalle bei, die jedoch nicht zu isolieren waren und auch nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge gewonnen werden konnten. Das Ammonkobaltinitrit und das Baryumkobaltinitrit verhielten sich wie das Kaliumsalz.

b. Natriumcyanid und Natriumkobaltitetranitrit.

Wurde eine konzentrierte Lösung des roten Natriumsalzes $\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \end{array} (\text{NO}_2)_4 \text{Na}_3$ mit festem Natriumcyanid in kleinen Portionen versetzt, so trat starke Erwärmung auf, so daß das Gefäß gekühlt werden mußte. Nachdem schon beträchtliche Mengen des Cyanides gelöst waren, schlug bei weiterem Zusatz die tief rotschwarze Farbe der Lösung in Gelbbraun um. Nach einiger Zeit begann eine Ausscheidung von mikroskopischen, gut ausgebildeten verfilzten Nadeln, die so leicht in Wasser löslich sind, daß sie sich nur aus ganz konzentrierten Lösungen abscheiden. Sie wurden abgesaugt, konnten jedoch nicht ausgewaschen werden, da ein Tropfen Wasser sofort die ganze Masse zum Zerfließen bringt. Nach dem Trocknen auf Thon bilden sie eine braungraue, seidenglänzende Masse. Die qualitative Analyse ergab das Vorhandensein größerer Mengen salpetriger Säure neben Cyan; außerdem noch Kobalt und Alkali. Die quantitative Analyse führte zu der Formel:



Berechnet %	Gefunden %
Co = 236 = 26.88	26.06
Na = 138 = 15.72	15.89
N = 154 = 17.54	17.36
C = 120 = 13.67	13.90
H = 22 = 2.50	2.93
O = 208 = 23.69	durch Differenz 23.86
878	

Wird der Körper auf dem Platinblech oder im Reagenzrohr erhitzt, so explodiert er mit zischendem Geräusch. Die Explosion

unterbleibt jedoch, wenn er gründlich mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt erhitzt wird, eine Beobachtung, die von Wichtigkeit für die Analyse¹ war. Die Fähigkeit zu explodieren ist deswegen besonders interessant, weil ein von HOFMANN dargestelltes Doppelsalz² $\text{KNO}_2 + \text{KCN}$ dieselbe Eigenschaft in hohem Grade zeigt.

Über die Konstitution des Körpers Angaben zu machen, ist zunächst noch nicht möglich. Die sehr ähnliche Formel, die die Nitrosogruppe statt der Nitrogruppe enthält: $\text{Co}_4\text{Na}_6(\text{NO})(\text{CN})_{10} + 12\text{H}_2\text{O}$, deren Wasserstoffgehalt noch besser mit dem gefundenen übereinstimmen würde, ist deswegen nicht angenommen, weil durch Säuren sofort rote Dämpfe entwickelt werden.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung schieden sich größere Mengen gelblichweißer Krystalle aus, die nach der Analyse der Hauptsache nach aus Natriumnitrit bestehen; doch enthalten sie, wie aus ihrer Explosibilität hervorgeht, noch gewisse Mengen des Kobaltnatriumnitrocyanids.

Verwendet man statt des Natriumcyanids das Kaliumcyanid, so verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise. Die Flüssigkeit erhitzt sich sehr stark, wird heller und scheidet bald einen Niederschlag aus, der zunächst braungrün erscheint, beim fortgesetzten Zusatz von KCN jedoch bald intensiv grasgrün wird. Er wurde abgesaugt, erwies sich aber unter dem Mikroskop als völlig inhomogen. In überschüssigem Cyankali ist er mit intensiv roter Farbe löslich, wobei vorübergehend geringe Mengen von Kobaltocyankalium, kenntlich an der violetten Farbe, gebildet werden. Schliesslich enthält die Lösung der Hauptsache nach Kobalticyankali. Beim Erhitzen explodiert der grüne Körper ebenso wie die soeben beschriebene Natriumverbindung. Es gelang nicht, analysenreine Substanz zu isolieren.

¹ Die Analyse der hier und im folgenden beschriebenen Nitrocyanverbindungen wurde folgendermassen ausgeführt: Kohlenstoff und Wasserstoff durch Elementaranalyse nach dem Mischen mit CuO und PbCrO_4 bestimmt — Stickstoff nach DUMAS. Zur Kobalt- und Basisbestimmung wurde die in einer Porzellanschale befindliche Substanz zunächst mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt und bis zur Schwefelsäurekonsistenz eingedampft, sodann noch mit 5—10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und auf dem Finkenerturm vorsichtig erhitzt, bis der grösste Teil der Säure verflüchtigt war. (Bei Mangel an Schwefelsäure tritt regelmässig eine Kohlenabscheidung ein, die durch viel H_2SO_4 zu verhindern ist.) Je nach der Basis wurde dann zunächst diese (z. B. Ag durch HCl) oder bei Alkalien das Kobalt elektrolytisch gefällt.

² *Z. anorg. Chem.* **10**, 259.

2. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kobaltkaliumcyanid.

Die oben angeführte Reaktion auf Kobalt, die nach BRAUN noch für die kleinsten Mengen Kobalt sichere Resultate giebt, ist durchaus nicht zuverlässig. Verschiedene Versuche, die Reaktion auszuführen, mißlangen; sie tritt nur dann ein, wenn man durch starkes Kühlen die Umwandlung des zunächst gebildeten Kobaltocyanalis in Kobalticyankali verhindert. Dafs nur das erstere mit salpetriger Säure charakteristisch reagiert, hatte schon PAPASOGLI¹ beobachtet.

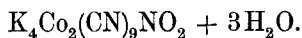
Um diese Reaktion genauer zu verfolgen, bezw. den dabei vermutlich auftretenden „Nitrocyankörper“ zu isolieren, wurde die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Kobaltocyanalkium untersucht. Der letztere Körper wurde auf die folgende Weise gewonnen: Eine möglichst konzentrierte Lösung von Kobaltchlorür, in einer Eiskochsalzmischung von ungefähr -10° gekühlt, wurde in ganz kleinen Anteilen mit der für die Bildung von $K_4Co(CN)_6$ berechneten Cyankalimenge in ganz konzentrierter eiskalter Lösung versetzt. Es mufs dafür gesorgt werden, dafs die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 0° steigt. Nachdem die ganze Menge des Cyankaliums zugesetzt ist, hat sich bei genügender Konzentration der Lösungen schliesslich das Kobaltocyankali in kleinen, schön violetten Krystallblättchen abgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, und in Flaschen, die vorher mit Wasserstoff gefüllt waren, aufbewahrt. Der Körper ist, auf diese Weise behandelt, recht beständig und zeigte nach 8 Tagen kaum irgend eine Veränderung.

In eine Lösung dieser Verbindung in eiskaltem Wasser — bei gewöhnlicher Temperatur tritt Zersetzung ein — wurde bis zur Sättigung salpetrige Säure eingeleitet, und aus der entstandenen tiefroten Flüssigkeit durch absoluten Alkohol ein schwarzrotes, sehr schweres Öl ausgefällt. Die überstehende, durch einen rötlichen flockigen Niederschlag getrübe Flüssigkeit wurde schnell abdekantiert und das Öl mit Alkohol wiederholt gewaschen. Nach einigen Minuten nahm es eine körnige Beschaffenheit an und erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse, die auf Thon über Schwefelsäure getrocknet ein rotbraunes Pulver darstellt. Es gelang nur bei sehr raschem Arbeiten, den Körper in diesem Zustande zu erhalten; unter Umständen erstarrte das Öl gar nicht, sondern gab in der

Gazz. chim. Ital. 8, 452.

Kälte auf Thon im Exsiccator stehend nur eine tief dunkelrote, gummiartige, sehr zähe Masse.

Aus der Analyse dieses Körpers ergibt sich die Formel:



Berechnet %	Gefunden %	
4 K = 156 = 25.66	23.90	23.55
2 Co = 118 = 19.38	20.15	19.15
9 C = 108 = 17.76	17.77	18.02
10 N = 140 = 23.03	23.72	—
6 H = 6 = 0.99	0.91	1.30
5 O = 80 = 13.20	—	—
608		

Während das feste Nitrocyankobaltkali recht beständig ist und sich scheinbar ohne Zersetzung aufbewahren läßt, ist die wässrige Lösung höchst zersetzlich. Die rote Flüssigkeit entläßt sofort Stickoxyde und verliert beim Stehen an der Luft schon nach einigen Stunden vollständig ihre Farbe. Unter der Luftpumpe ist die Entwicklung von Stickoxyden sehr stürmisch, und der Farbenumschlag geht sehr rasch vor sich. Die so entstandenen gelbbraunen Flüssigkeiten lassen auf einen Zusatz von Alkohol alle ein mehr oder weniger gelbbraun gefärbtes Öl fallen, das allmählich zu einem gelblichweißen unhomogenen Krystallpulver erstarrte. Der Hauptsache nach bestehen diese Zersetzungsprodukte aus Kobalticyankali.

In Wasser löst sich das Nitrocyankobaltkali außerordentlich leicht mit tieferer Farbe, die bei größerer Verdünnung in Pfirsichblütrot übergeht. Die Färbekraft des Körpers ist außerordentlich groß. In Alkohol ist er, wie aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, nicht löslich.

Die wässrige Lösung wird in der Kälte von Ammoniak und Kalilauge nicht verändert; in der Hitze aber entfärbt. Ebenso verhält sich Salzsäure. — Mit Silbernitrat, Baryumchlorid, Bleiacetat und Quecksilberoxydulnitrat entstehen rote Fällungen, indem das Kalium durch die entsprechenden Metalle ersetzt wird. Von diesen Körpern wurde das

Nitrocyankobaltsilber

näher untersucht.

Der Körper fällt als ein hell karminrotes, amorphes, gänzlich unlösliches Pulver aus, das abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet wurde.

Je nach der Konzentration der verwendeten Lösung des Kalisalztes ändert sich die Farbe und — wie aus den Analysen hervorgeht — in auffallender Weise der Wassergehalt des Silbersalzes.

Folgendes sind die Resultate der an drei verschiedenen Präparaten ausgeführten Analysen:

Präparat I war aus sehr konzentrierter,

Präparat II aus weniger konzentrierter,

Präparat III aus verdünnter Lösung gewonnen.

Präparat I.

Angewandte Substanz	Gefunden	
	g	%
0.3408	0.2363 AgCl	52.18 Ag
0.3408	0.0364 Co	10.68 Co
0.3039	0.2116 AgCl	52.41 Ag
0.3039	0.0318 Co	10.47 Co
0.2728	0.1074 CO ₂	10.74 C
0.2728	0.0147 H ₂ O	0.60 H
0.2187	0.0877 CO ₂	10.93 C
0.2187	0.0202 H ₂ O	1.06 H

0.1987 g gaben 24.1 ccm N bei 754 mm und 20.8° C.=13.74 % N.

0.2448 g gaben 29.5 ccm N bei 755 mm und 20.0° C.=13.78 „ N.

0.3018 g gaben 36.75 ccm N bei 759 mm und 21.0° C.=13.94 „ N.

Präparat II.

Angewandte Substanz	Gefunden	
	g	%
0.4115	0.2608 AgCl	46.62 Ag
0.4115	0.0384 Co	9.33 Co

Präparat III.

Angewandte Substanz	Gefunden	
	g	%
0.2445	0.1347 AgCl	41.46 Ag
0.2445	0.0211 Co	8.63 Co
0.2839	0.0846 CO ₂	8.13 C
0.2839	0.0682 H ₂ O	2.69 H

0.1850 g gaben 17.75 ccm N bei 755 mm und 21° C.=10.92 % N.

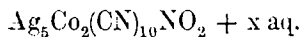
Aus diesen Analysenzahlen ergeben sich die Molekularquotienten, wie sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Molekularquotienten.

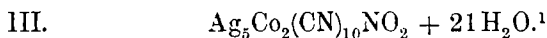
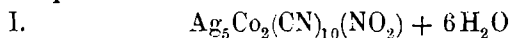
	Präparat I		Präparat II		Präparat III	
	direkt	abgerundet	direkt	abgerundet	direkt	abgerundet
Ag	0.485	5	0.431	5	0.388	5
Co	0.179	2	0.158	2	0.146	2
C	0.903	10	—	—	0.717	10
N	0.989	11	—	—	0.780	11
H	1.06	12	—	—	—	—

Es zeigt sich somit, daß das Verhältnis der Komponenten in den verschiedenen Präparaten bei verschiedenen Darstellungen genau das gleiche ist, woraus die Einheitlichkeit des vorliegenden Körpers als erwiesen zu betrachten ist.

Die allgemeine Formel für das Nitrocyankobaltsilber ist daher



Die speziellen Formeln für die nur im Wassergehalt verschiedenen Präparate sind:



Eine Zusammenstellung der berechneten mit den gefundenen Werten geben die folgenden Tabellen.

I.

Berechnet für I	Gefunden	
%	%	
	1	2
5Ag = 540 = 50.37	52.37	52.41
2Co = 118 = 10.99	10.68	10.47
10C = 112 = 11.19	10.93	10.74
11N = 154 = 14.37	13.94	13.78 — 13.74
12H = 12 = 1.11		1.06 —
8O = 128 = —		—
107.2		

¹ Die Formel für II wurde, da nur wenige Bestimmungen vorlagen, nicht berechnet.

II.

Berechnet für III.	Gefunden
$\frac{\text{°}}{\text{°}}$	$\frac{\text{°}}{\text{°}}$
5 Ag = 540 = 39.71	41.46
2 Co = 118 = 8.66	8.63
10 C = 120 = 8.82	8.13
11 N = 154 = 11.32	10.92
42 H = 42 = 3.09	2.69
23 O = 368 = —	—
1342	

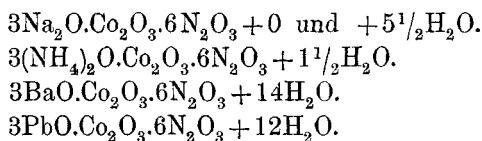
(Die zu hoch gefundenen Silberwerte erklären sich daraus, daß etwa auftretende Zersetzungsprodukte des Kalisalzes, Kobaltcyankali, Cyankali, salpetrige Säure, alle unlösliche Silbersalze geben, die sich dem Präparat beimengen müssen.)

Ein Vergleich der Formel dieses Körpers $\text{Ag}_5\text{Co}_2(\text{CN})_{10}\text{NO}_2$ mit der des Kaliumkobaltnitrocyanids $\text{K}_4\text{Co}_2(\text{CN})_9\text{NO}_2$ ergibt, daß er ein Molekül AgCN mehr enthält, als bei direkter Umsetzung möglich wäre.

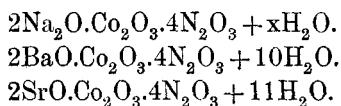
Es läßt sich bisher nichts Genaueres darüber sagen, auf welche Weise diese Reaktion verläuft, und erst weitere Untersuchungen dieser Körper werden Aufklärung über die vorliegenden komplizierten Verhältnisse bringen können.

Der bequemeren Übersicht halber seien die in der vorliegenden Arbeit neu dargestellten und analysierten Verbindungen in ihren Grundformen kurz zusammengestellt. Es sind dies:

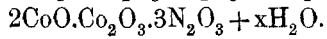
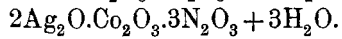
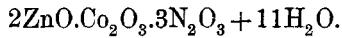
I. die Kobaltihexanitrite



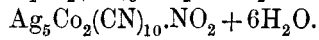
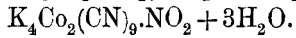
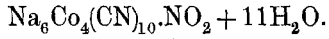
II. die Tetranitrite



III. die Trinitrite



IV. die Kobaltnitrocyanverbindungen



Berlin N., Wissenschaftl. Chem. Laboratorium, Februar 1898.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1898
