

barkeit der Isomeren in einander und endlich die genetischen Beziehungen der verschiedenen isomeren Reihen zu einander in bester Ueberstimmung.

Das experimentelle Material zu den obigen Entwickelungen ist in den folgenden Abhandlungen zusammengestellt.

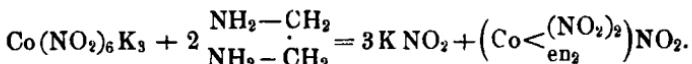
Universitätslaboratorium Zürich. Mai 1901.

**265. Alf. Werner und Ed. Humphrey: Ueber stereoisomere Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze,  $(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2})X$ .**

[II. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomeren bei anorganischen Verbindungen.]  
(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Von den für die Darstellung der Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze in Betracht kommenden Methoden, möge hier nur diejenige beschrieben werden, nach der wir die Hauptmenge des zur Untersuchung gebrauchten Substanzenmaterials gewonnen haben. Es ist dies die Einwirkung von Aethylendiamin auf Kalium-Hexanitritokobaltat,  $Co(NO_2)_6K_3$ .

Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Das Verfahren ist folgendes:

20 g  $Co(NO_2)_6K_3$  werden mit 40 g Wasser auf  $60^{\circ}$  erwärmt und dazu 6.5 g Aethylendiaminmonohydrat gegeben. Das Gemisch wird über freier Flamme einige Minuten erhitzt, wobei die Reaction, gewöhnlich bei  $66^{\circ}$ , unter Aufschäumen vor sich geht. Das in Wasser unlösliche Doppelnitrit löst sich im Aethylendiamin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, unter Abscheidung von etwas grünem Kobaltoxyd. Aus der filtrirten Lösung erhält man bei fractionirter Krystallisation zwei Dinitritodiaethylendiaminkobaltinitrite, manchmal auch etwas Triaethylendiaminkobaltnitrit. Die letzte Krystallisation enthält nur noch Kaliumnitrit, und die Mutterlauge derselben ist in der Regel eine dicke Flüssigkeit, die nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann.

Wenn die einzelnen Krystalle der beiden isomeren Dinitrodiäethylendiaminkobaltinitrite rein sind, so lassen sie sich gut von einander unterscheiden. 1.2-Nitrit ist dunkelbraun und verwittert nicht, 1.6-Nitrit dagegen enthält 2 Moleküle Wasser und geht durch Verwittern in ein mattes, hellgoldenfarbiges Salz über. Da aber

beide Salze oft Mischkristalle bilden, die durch Verwittern dunklere Salze geben, oder aber, wenn sehr viel 1.2-Salz dabei ist, gar nicht verwittern, so führt diese Trennungsweise nur zum Theil zum Ziele. Man führt deshalb die, so gut als möglich getrennten Nitrite, durch Versetzen ihrer wässrigen Lösungen mit Salpetersäure in Nitrato über und fractionirt Letztere, die durch Krystallgestalt und Löslichkeit sehr verschieden von einander sind.

Die Ausbeute an Dinitritosalz beträgt etwa 80 pCt. der theoretischen, wovon 60 pCt. der 1.2-Reihe (Flavo-) und nur 20 pCt. (manchmal auch weniger) der 1.6-Reihe zugehören.

I. 1.2-Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze  $(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}) X.$

Nitrit,  $(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}) NO_2.$

Bei der fractionirten Krystallisation kommt das Nitrit der 1.2-Reihe, weil es in Wasser schwerer löslich ist und sich ausserdem in viel grösserer Menge vorfindet als das Isomere, zuerst heraus. Es ist ein dunkelbraunes, fast schwarzes, gut krystallisirendes Salz. Gewöhnlich sind die Krystalle matt und stellen rhombische Prismen dar, die an beiden Enden zugespitzt sind; sie erinnern in ihrer Gestalt ausserordentlich an einen Beilkopf der Steinzeit. Andere Krystalle sind wirkliche Rhomben. Sämtliche sind sehr scharf ausgebildet und besitzen oft eine horizontale Streifung an den Prismenflächen. Das Salz ist wasserfrei, auch beim Erhitzen auf  $110^\circ$  zeigt es keinen Gewichtsverlust.

0.2953 g Sbst.: 0.1438 g  $CoSO_4.$  — 0.1165 g Sbst.: 33.25 ccm N (17°, 720 mm corr.)

$CoC_4H_{16}N_7O_6.$  Ber. Co 18.61, N 30.96.

Gef. » 18.51, » 31.28.

Das Nitrit ist dimorph. Bei raschem Abkühlen seiner wässrigen Lösung erscheint es oft in hellbraunen Nadeln, die einzeln oder zu Drusen vereinigt sind. Dass nur eine dimorphe Form vorliegt, wird durch die Möglichkeit der Umwandlung beim Umkrystallisiren und dadurch festgestellt, dass die beiden Formen ganz gleiche Nitrato, Chloride u. s. w. liefern. Die Umwandlung der Krystalle wird durch folgenden Versuch illustriert.

1 g reine dunkle Krystalle, aus heissem Wasser umkrystallisiert, gaben zunächst Nadeln, dann einige derbe Krystalle und beim weiteren Eindampfen nur noch Nadeln. In ähnlicher Weise wurden Nadeln, durch zweimalige Umkrystallisation, fast vollständig in die dunkle Modification umgewandelt.

## Analyse der Nadeln:

0.1883 g Sbst.: 0.0933 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1200 g Sbst.: 33.3 ccm N (18°, 720 mm corr.)

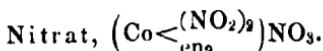
Ber. Co 18.61, N 30.96.

Gef. » 18.67, « 31.27.

Für die elektrische Leitfähigkeit in wässriger Lösung wurden folgende Werthe gefunden.

v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
64	70.56	70.50	76.53
128	82.33	82.15	82.24
256	85.95	85.64	85.81
512	87.68	88.27	87.98
1024	90.15	90.47	90.31.

Durch verdünnte Säuren wird die ionisirbare Nitritgruppe als salpetrige Säure ausgeschieden, doch gelingt es auf diesem Weg nicht, zu anderen Salzen zu gelangen, weil ein Theil der salpetrigen Säure in Salpetersäure übergeht und sich hierdurch schwerlösliches Nitrat bildet. Mehrere Versuche, das Chlorid durch Einwirkung von Salzsäure auf das Nitrit darzustellen, hatten keinen Erfolg; das Hauptproduct war immer Nitrat.



1.2-Dinitritodiaethylendiaminkobaltnitrat bildet sich leicht bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Salzsäure auf das Nitrit; durch Zusatz von Salpetersäure zu einer concentrirten Lösung des Nitrits fällt es aus.

Das Nitrat ist eines der charakteristischsten Salze der ganzen Reihe und eignet sich sehr gut zur Unterscheidung von dem Isomeren.

Zur Darstellung löse man 40 g Nitrit in warmem Wasser, tropfe Salpetersäure zu, bis ein weiterer Zusatz von Säure keine Gasentwicklung mehr hervorruft, kühle die Flüssigkeit zur vollständigen Abscheidung des Salzes ab und krystallisiere dasselbe aus Wasser um. Nach einmaliger Krystallisation ist das Salz rein; bei langsamer Abscheidung erhält man es in Form von 1—2 cm langen, glänzenden, vierseitigen, schräg abgeschnittenen Prismen von hellbrauner Farbe mit einem stark ausgeprägten Dichroismus von gelb nach braun. (Bei auffallendem Licht gelb mit Seideuglanz, wie Rohseide, bei durchgehendem Licht braun.) Die schönsten und grössten Krystalle sind in der Regel hohl, d. h. sie haben dann nur vier primatische Wände und keine Endbegrenzung, was auf eine complicirte Art von Zwillingsbildung hindeutet. Die Prismenflächen sind manchmal vertical gestreift. Bei raschem Abkühlen krystallisiert das Nitrat auch

in mehr nadelförmigen Krystallen, die aber flache Endflächen haben und nie zugespitzt sind.

Es kann mit dem isomeren 1.6-Nitrat auch nadelförmige Mischkrystalle liefern, die leicht Täuschungen verursachen.

In kaltem Wasser ist das Nitrat schwer löslich, 2 g Nitrat gebrauchen 200 ccm Wasser zur Lösung; in warmem Wasser ist es leichter löslich.

Das Salz ist wasserfrei; auf 200° erhitzt, verpufft es, wobei Stickoxyde entweichen und Verkohlung eintritt. Durch Eindampfen mit Salpetersäure erhält man ein Gemisch von Nitritonitratodiaethyl-

diaminkobaltnitrat,  $(Co<\begin{smallmatrix} NO_2 \\ NO_3 \end{smallmatrix}\rangle_{en_2})NO_3$ , und Dinitratodiaethylendiaminkobaltnitrat,  $(Co<\begin{smallmatrix} (NO_3)_2 \\ en_2 \end{smallmatrix}\rangle)NO_3$ .

0.1826 g Sbst.: 0.0857 g  $CoSO_4$ . — 0.1244 g Sbst.: 33.4 ccm N (18°, 728 mm corr.)

$CoC_4H_{16}N_7O_7$ . Ber. Co 17.71, N 29.43.

Gef. \* 17.60, » 29.65.

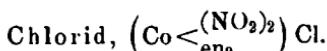
#### Elektrische Leitfähigkeit.

v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
64	83.04	82.38	82.71
128	89.08	88.97	98.03
256	92.65	93.95	98.25
512	96.34	98.07	97.21
1024	100.38	99.40	99.89.

Eine heisse Lösung von 2 g Flavonitrat in 60 ccm Wasser zeigt gegenüber Reagentien folgendes Verhalten. (Die Lösungen wurden in der Regel warm vermischt, damit grosskristallinische Niederschläge erhalten wurden.)

Kaliumchromat gibt beim Abkühlen glänzende, braune Blättchen von etwa 5 mm Länge, Kaliumbichromat glänzende, bronne Blättchen von etwa 5 mm Länge und Ammoniumoxalat stark glänzende, braune, prismatische Krystalle von 1—2 mm Grösse, gemengt mit kleineren Krystallen von derselben Form. Natriumthiosulfat erzeugt kurze Nadeln, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Sie sind von goldgelber Farbe und haben sehr starken Glanz; mit Rhodankalium bilden sich beim Stehen lange, gelbbraune Tafeln von vierseitig rhombischem Habitus, welche vier Reihen von Streifen, je eine parallel einer Seite der Tafeln, besitzen. Jod-Jodkalium lässt sofort ein krystallinisches Pulver von rothbraunem Perjodid entstehen, Borfluorwasserstoffsäure beim Stehenlassen bis 2 cm lange, verzweigte, zu Büscheln vereinigte Nadeln von brauner Farbe und matter Oberfläche.

Mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man ein krystallinisches, hellbraunes Pulver, dem einige grössere glänzende Tafeln beigemengt sind, mit Natriumquecksilberchlorid sofort schöne hellgelbe Blättchen, fast 2–3 mm breit, aber sehr dünn und sehr leicht zerbrechlich. Antimonchlorid, mit Salzsäure angesäuert, giebt beim Stehenlassen schöne, stark glänzende, braune, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Mit Lösungen von Fericcyan-Kalium, Bleinitrat, wie auch mit angesäuerten Lösungen von Zinnchlorür und Wismuthchlorid entstehen keine Fällungen.



Zur Darstellung wurde folgendermaßen verfahren: 20 g Nitrit wurden in Wasser gelöst, mit 20 g Harnstoff versetzt und der abgekühlten Lösung Salzsäure zugefügt. Das Gemisch wurde auf 40–50° erhitzt, dann abgekühlt und mit Alkohol versetzt, worauf sich das Chlorid in gelben Nadeln, denen einige braune Platten beigemischt waren, abschied. Die Krystalle wurden abfiltrirt, aus der Mutterlauge ergab sich beim Eindampfen noch eine weitere Menge des Chlorids, zum Schluss etwas 1,6-Dichlorosalz.

Das aus Wasser umkrystallisierte Chlorid besteht aus breiten, braunen Tafeln, die in verticaler Richtung sehr tief gestreift sind und manchmal fast senkrechte Durchwachsungen zeigen; die Krystalle besitzen starken Glanz. Es wurden manchmal bis zu 1 cm grosse Tafeln erhalten, die aber immer nur einige Millimeter dick waren. Das Chlor wird aus der wässrigen Lösung der Verbindung schon in der Kälte durch Silbernitrat quantitativ ausgefällt.

Das Chlorid steht in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser zwischen dem schwerer löslichen Nitrat und dem leichter löslichen Nitrit.

0.214 g Sbst.: 0.0614 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1106 g Sbst.: 27.6 ccm N (16°, 726 mm corr.). — 0.1429 g Sbst.: 0.0656 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{CoC}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. Co 19.25, N 27.41, Cl 11.56.  
Gef. » 19.25, » 27.72, » 11.36.

#### Leitfähigkeit.

v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
32	85.83	84.45	85.14
64	87.94	88.39	88.17
128	91.92	92.25	92.09
256	96.10	96.99	96.55
512	100.06	99.48	99.77
1024	100.23	101.32	100.78.

Durch Einwirkung von Salzsäure treten die beiden Nitritgruppen stets gleichzeitig aus, und es entsteht Dichlorosalz.

Bromid,  $(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}) Br.$

Das Bromid wurde durch Neutralisation einer Lösung der freien Base mit Bromwasserstoffsäure dargestellt.

Eine kalte Lösung von Chlorid wird mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd einige Zeit (10—15 Minuten) kräftig durchgeschüttelt, das Gemisch vom Silber-Oxyd und -Chlorid getrennt und nach Absättigung der gelösten Base mit Bromwasserstoffsäure durch Concentriren das Bromid isolirt. Das aus Wasser umkristallisierte Salz bildet glänzende, schief abgeschnittene Tafeln von dunkelbrauner Farbe, etwa 0.5 cm lang. In der Gestalt gleichen sie dem Chlorid, aber die Zwillingsstreifung ist nicht so auffallend, die Flächen erscheinen bei oberflächlicher Betrachtung glatt.

In Wasser löst sich das Salz schwieriger als das Chlorid, in Alkohol ist es natürlich unlöslich.

0.1093 g Sbst: 0.0479 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1180 g Sbst.: 26 ccm N (10°, 724 mm corr.). — 0.1429 g Sbst.: 0.0765 g AgBr.

$CoC_4H_{16}N_6O_4Br.$  Ber. Co 16.80, N 23.93, Br 22.79.  
Gef. » 16.68, » 24.22, » 22.78.

Jodid,  $(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}) J.$

Das Jodid wird in genau derselben Weise gewonnen, wie das Bromid; man muss möglichst farblose Jodwasserstoffsäure verwenden, da sich sonst sehr schwer lösliche Perjodide bilden. Größere, gut ausgebildete Krystalle des Jodids können nur durch langsame Kry stallisation aus sehr verdünnter Lösung gewonnen werden. Sie stellen dann etwa 1 mm lange, rothbraune Prismen mit pyramidalen Endflächen dar, denen manchmal einige Krystalle von dunklerer Farbe, 1—2 mm Länge und glänzender Oberfläche beigemengt sind.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich, und die Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abspaltung von Jod.

0.128 g Sbst.: 0.0504 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1220 g Sbst.: 30,3 ccm N (12°, 722 mm corr.). — 0.156 g Sbst.: 0.0918 g AgJ.

$CoC_4H_{16}N_6O_4J.$  Ber. Co 14.82, N 21.10, J 31.91.  
Gef. » 14.98, » 21.17, » 31.80.

Sulfat,  $(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2})_2SO_4.$

Das Sulfat kann aus der freien Base mit Schwefelsäure oder aus dem Nitrat durch Fällen mit Ammoniumsulfat dargestellt werden. Es stellt, aus heissem Wasser krystallisiert, in welchem es selbst beim Kochen nur beschränkt löslich ist, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln dar, die einzeln oder zu Büscheln vereinigt, auftreten. Die Nadeln sind schräg abgeschnitten, aber nicht zugespitzt. Das Salz ist wasserfrei.

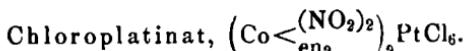
0.1048 g Sbst.: 0.0504 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.0866 g Sbst.: 30.2 ccm N (10.2°, 723.5 mm corr.). — 0.1119 g Sbst.: 0.0405 g BaSO<sub>4</sub>.

Co<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>32</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>S. Ber. Co 18.49, N 26.33, SO<sub>4</sub> 15.04.  
Gef. » 18.30, » 26.55, » 14.91.

#### Elektrische Leitfähigkeit.

v	$\mu^1$	$\mu^2$	$\mu$
128	144.46	144.43	144.45
256	159.72	158.51	159.12
512	172.33	172.07	172.20
1024	182.32	182.06	182.19.

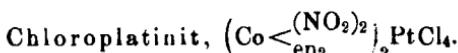
Die Schwerlöslichkeit des Salzes verhinderte Bestimmungen bei grösseren Concentrationen.



2 g Nitrat werden in ca. 50 ccm heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 g Platinchlorid in 13 ccm Wasser versetzt. Fast sofort fällt ein sehr schwer lösliches Salz aus, das aber doch aus siedendem Wasser umkristallisiert werden kann. Das Präparat bildet glänzende, sehr feine Nadeln bis zu 1 cm Länge, die unter dem Mikroskop als pyramidal zugespitzte Prismen erscheinen.

0.1544 g Sbst.: 0.0818 g Pt + CoSO<sub>4</sub>, davon 0.0314 g Pt.

Co<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>32</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Co 12.43, Pt 20.44.  
Gef. » 12.42, » 20.34.

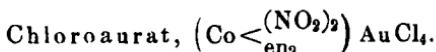


Dieses Salz wird in ähnlicher Weise dargestellt, wie das entsprechende Platinat; zur Fällung verwendet man Kaliumplatinchlorür. Es kann aus siedendem Wasser umkristallisiert werden, doch zerstetzt sich die wässrige Lösung bei zu langem Erhitzen unter Abscheidung von Platin.

Das Chloroplatininit krystallisiert in sehr dünnen, glänzenden, orangefarbigen Blättchen, die unter dem Mikroskop als sechseitige Tafeln erscheinen; sie sind wasserfrei.

0.0866 g Sbst.: 0.0493 g Pt + CoSO<sub>4</sub>, davon 0.0191 g Pt.

Co<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>32</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Co 13.44, Pt 22.09.  
Gef. » 13.32, » 22.05.



2 g Nitrat, in etwa 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 2 g Kaliumgoldchlorid und einigen Tropfen Salzsäure vermischt. Beim Abkühlen schied sich das Chloroaurat noch vermischt mit etwas Nitrat aus. Durch Umkristallisieren aus sehr viel Wasser, wobei ein geringer

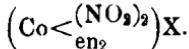
Theil unter Abscheidung von Gold zersetzt wird, wurden feine goldbraune, wasserfreie Nadeln erhalten.

0.1579 g Sbst.: 0.0908 g Au + CoSO<sub>4</sub>, davon 0.0511 g Au.

CoC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>AuCl<sub>4</sub>. Ber. Co 9.67, Au 32.29.

Gef. » 9.57, » 32.36.

## II. 1.6-Dinitritodiaethylendiaminkobaltisalze,



Die Darstellung des Ausgangsproductes ist am Beginn dieser Abhandlung beschrieben worden. Das 1.6-Dinitritonitrit krystallisiert aus der Reactionsflüssigkeit erst aus, wenn sich die grösste Menge des schwerer löslichen Isomeren ausgeschieden hat. Da das 1.6-Dinitritonitrit mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, die beim Stehen an der Luft weggehen, so erkennt man es leicht, weil hierdurch die Krystalle eine auffallende Farbenänderung erleiden, ihren Glanz verlieren und undurchsichtig werden. Durch mechanische Trennung und fractionirte Krystallisation der Nitrite, nachherige Ueberführung in die Nitrate und Krystallisation der Letzteren lässt sich die Trennung vollständig durchführen.

Die 1.6-Salze sind im Allgemeinen viel leichter löslich als die Isomeren und geben leicht übersättigte Lösungen; die Züchtung grosser Krystalle gelingt ziemlich leicht; einzelne Exemplare von Nitrit waren z. B. bis 2 cm lang und 1/2 cm dick.

Die Krystalle von Nitrit, Chlorid und Bromid sind zum Verwechseln ähnlich, dagegen zeigen Nitrat und Jodid charakteristische Formen.

Die Leitfähigkeit der 1.6-Salze entspricht in der Grössenordnung derjenigen der 1.2-Salze, bei Nitrat und Chlorid wurden etwas kleinere, bei Nitrit ein etwas grösserer Werth beobachtet.

Eine der beiden Nitritgruppen kann durch Mineralsäuren mit grosser Leichtigkeit ausgeschieden werden; deshalb muss man die meisten Salze in neutraler Lösung darstellen; selbst bei vorsichtiger Neutralisation der Base und nachherigem Eindampfen der Lösung war eine theilweise Reaction in diesem Sinne nicht zu vermeiden.

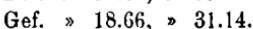
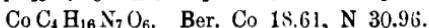
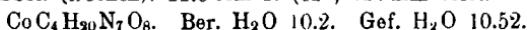


Das Salz wurde durch fractionirte Krystallisation aus der Reactionslauge gewonnen.

Es bildet rhombische Krystalle oder manchmal auch Pyramiden, die Stufen zeigen, welche denen des Kochsalzes ähnlich sind. Frisch aus der Lösung herausgenommen, haben die Krystalle eine braungelbe Farbe, eine glänzende Oberfläche und erscheinen etwas durchsichtig;

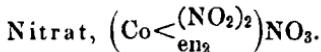
sehr bald aber verwittern sie und dann wandelt sich die Farbe in Citronengelb um; der Glanz geht verloren und die Krystalle werden ganz undurchsichtig. Diese Veränderung erfolgt schon an der Luft, rascher über Schwefelsäure, und sehr rasch, wenn man die Krystalle mit Alkohol wäscht. Falls die Krystalle nicht rein sind, so behalten sie an gewissen Stellen ihre dunkle Farbe bei oder sie verwittern zu einem schmutzigen dunkleren Gelb. Durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu der kalt concentrirten Lösung von Nitrit fällt das Nitrat aus. Durch Zusatz von Salzsäure fällt nichts heraus, und alle Versuche, das Chlorid nach dieser Methode darzustellen, misslangen. Mit festem Jodkalium kann man das Jodid ausfällen, was für die Gewinnung anderer Salze wichtig ist. Durch Zusatz von festem Bromkalium kann man das Bromid nicht darstellen, weil die beiden Salze (Bromid und Nitrit) so vollständig gleiches Aussehen haben, dass es unmöglich ist, sie zu trennen.

0.2549 g Sbst.: (mit Filtrirpapier so gut wie möglich getrocknet) 0.0273 g Gewichtsverlust bei 100—110°. — 0.0989 g Sbst.: (trocken) 0.0485 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0831 g Sbst. (trocken): 22.8 ccm N (12°, 727 mm corr.)



#### Leitfähigkeit.

v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
64	81.66	81.13	81.40
128	87.40	87.22	87.31
256	90.02	89.75	89.89
512	91.64	91.64	91.64
1024	92.84	92.90	92.87.



Das Nitrat ist viel schwerer löslich als das Nitrit und wurde in der Weise dargestellt, dass man eine kalte concentrirte Lösung von Nitrit mit Salpetersäure fällte. Das so erhaltene Nitrat ist ein kristallinisches gelbes Pulver, welches durch Umkristallisiren aus neutraaler wässriger Lösung in sehr schönen Krystallen erhalten wird. Es krystallisiert in grossen Tafeln von ca. 1—1.5 cm Breite, aber weniger als 1 mm Dicke. Die Tafeln sind oft sechsseitig und zeigen Streifung parallel zu jeder Seite; sie sind leicht zerbrechlich, und an den Bruchstücken kann man sehen, dass sie aus verschiedenen Lamellen zusammengesetzt sind. Die Zusammensetzung bedingt ein eigenbümmliches Farbenspiel an der Oberfläche der Tafeln, wie an Spaltungsstücken eines gewöhnlichen Krystalles. Manchmal erhält man dicke Krystalle von prismatischem Habitus oder Krystalle, die an die »Stufen« des Nitrits erinnern — Letztere aber nicht sehr häufig. In

kaltem Wasser sind sie schwer löslich, in heissem etwas löslicher (ca. 4 Theile in 100 Theilen Wasser). Die Lösung giebt die gewöhnlichen »1.6«-Reactionen und geht, wenn sie mit Salpetersäure eingedampft wird, in ein röthliches Nitritonitratosalz über. Das Salz ist wasserfrei.

0.0890 g Sbst.: 0.0415 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.0962 g Sbst.: 26.00 ccm N (16°, 719 mm corr.)

CoC<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>7</sub>O<sub>7</sub>. Ber. Co 17.71, N 29.43.  
Gef. » 17.75, » 29.75.

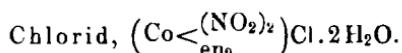
Leitfähigkeit.

v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
64	80.55	80.35	80.45
128	84.32	84.25	84.29
256	88.16	88.16	88.16
512	89.30	90.10	89.70
1024	91.85	91.32	91.59.

Zur Charakteristik der 1.6-Dinitroreihe mögen folgende Fällungsreaktionen, die eine 10-prozentige Lösung des Nitrats zeigt, dienen (Die Lösungen wurden gewöhnlich warm zusammengebracht, um womöglich die Niederschläge krystallinisch zu erhalten.)

Kaliumbichromat giebt lange, sehr feine, glänzende, dunkelbraune Nadeln, Kaliumrhodanat hellgelbe, prismatische, häufig gestreifte Tafeln. Borfluorwasserstoffsäure fällt beim Abkühlen kleine, hellbraune, prismatische, glanzlose Krystalle. Siliciumfluorwasserstoffsäure, beim längeren Stehen wenige, matte, braune, prismatische Krystalle. Mit Ferricyankalium entstehen grosse braungelbe Krystalle in Form von rhombischen Tafeln oder von dreiseitigen Prismen, häufig gestreift und aus verschiedenen Lamellen aufgebaut, mit Ferricyankalium prismatische, in der Längsrichtung gestreifte Nadeln.

Eine Lösung von Natriumquecksilberchlorid erzeugt citronengelbe Blättchen, die den entsprechenden der 1.2-Reihe sehr ähnlich, aber etwas heller sind. Eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Wismuthnitrat giebt gut ausgebildete, hellgelbe Nadeln, die zu Büscheln verwachsen sind und beim Liegen an der Luft verwittern. Jod-Jodkalium fällt sofort ein rothbraunes Perjodid. Festes Jodkalium lässt sofort einen krystallinischen, gelben Niederschlag des Jodids entstehen. Mit Salzsäure angesäuerte Lösungen von Zinnchlorür und Antimonchlorid geben beide schön rothe Krystalle, die aber sicher der Chloronitritoreihe angehören. Lösungen von Kaliumchromat, Ammoniumoxalat, Natriumthiosulfat und Kaliumbromid geben keine Fällungen.



Weil die Darstellung des Chlorids durch Einwirkung von Salzsäure auf das Nitrit nicht gelingt, wurde das Salz mittelst des Jodids

dargestellt. Das Jodid wurde entweder mit Silberoxyd versetzt und die Lösung der entstehenden Base mit Salzsäure neutralisiert, oder das Jodid wurde direct mit überschüssigem Silberchlorid behandelt, wobei sich Jodsilber bildete.

12 g Jodid wurden in Wasser gelöst und mit feuchtem Silberoxyd versetzt; das Gemisch von Silberoxyd und Silberjodid wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Die sehr stark eingedampfte Lösung hatte nach 12-tägigem Stehen im Exsiccatore reichlich braune Krystalle abgeschieden, die aus der Lösung herausgenommen wurden. Sie enthielten aber etwas 1.2-Salz beige-mischt und auch Spuren von rothen Chloronitrosalzen. Sie wurden deshalb wieder in Wasser gelöst; es schieden sich dann nach einer Woche ziemlich reine Krystalle aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wurden.

Die zweite Darstellung geschah mit Hülfe von Chlorsilber. 6 g Croceojodid wurden unter Erwärmung in 100 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit Chlorsilber (dargestellt aus 6 g Silbernitrat) während einer Viertelstunde verrieben. Dem Gemisch wurde die Lösung des Chlorids nach einigem Stehen durch Abfiltriren entzogen. Das aus der concentrirten Lösung abgeschiedene Salz wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Das Chlorid krystallisiert in grossen, hellgelben, vierseitigen, kurzen Prismen, die durch mehrere, von einander verschiedene Pyramiden zugespitzt sind; sie sind 1—2 cm breit, bis 1 cm hoch und zeigen oft complicirte Zwillingsstreifung. Sie bilden auch Krystallaggregate, die aus einer Menge kleinerer Krystalle zusammengesetzt sind.

Beim Stehenlassen über Schwefelsäure oder schon beim Liegen an der Luft verwittern sie und geben dann in hellgelbe, ganz undurchsichtige Krystalle über. Dieses Verwittern ist das einzige sichere Kennzeichen für die Reinheit des Salzes. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert das Chlorid in wasserfreien Nadeln, welcher Umstand es unmöglich macht, die Krystalle auf ihre Reinheit zu prüfen; man benutzt deswegen zum Umkrystallisiren am besten Wasser, obwohl die Anwendung von Alkohol bequemer wäre. Bei Gegenwart von Salzsäure geht das Salz in ein rothes Chloronitritosalz über; Spuren von diesem Salz sind immer bei der Darstellung aus Base und Salzsäure beige-mischt.

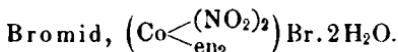
0.4118 g Sbst.: 0.0420 g Gewichtsverlust. — 0.1869 g Sbst.: 0.0627 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1616 g Sbst.: 0.0734 g Ag.Cl. — 0.0900 g Sbst.: 22.10 ccm N (17°, 729 mm corr.).

CoC<sub>4</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. Co 17.22, H<sub>2</sub>O 10.51.  
Gef. » 17.43, » 10.20.

CoC<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. N 27.40, Cl 11.56.  
Gef. » 27.27, » 11.24.

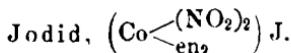
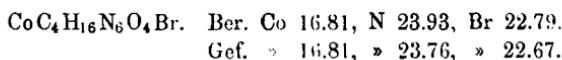
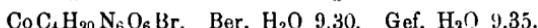
## Leitfähigkeit.

v	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$
64	80.05	80.75	80.40
128	84.71	84.58	84.65
256	86.69	86.95	86.77
512	88.77	88.23	88.50
1024	81.16	90.25	90.66.



Das Bromid ist immer durch Neutralisation der Base mit Bromwasserstoffsäure dargestellt worden. Das Jodid wird in Wasser gelöst und mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd versetzt; nachdem man das Gemisch von Silberoxyd und Jodsilber abfiltrirt hat, wird das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert und die neutrale Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die ersten Krystalle enthalten immer 1.2-Bromid beigemengt; aus der Mutterlauge erhält man jedoch ziemlich reine Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und durch mechanische Trennung vollständig gereinigt werden können. Die Krystalle sind denen des Chlorids sehr ähnlich; sie haben dieselbe Gestalt, dieselbe hellbraune Farbe, und durch Verlust von Wasser geben sie ganz ähnliche, hellgelbe, undurchsichtige Formen; sie bilden ebenfalls complicirte Aggregate. Beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure bildet das Bromid ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich ein Bromonitritosalz, dessen Lösung dunkelroth ist.

0.1929 g Sbst. bei 110°: 0.0199 g Gewichtsverlust. — 0.1203 g Sbst. (trocken): 25.6 ccm N (16°, 729 mm corr.). -- 0.1207 g Sbst. (trocken): 0.0634 g Ag Br. — 0.0982 g Sbst. (trocken): 0.0437 g CoSO<sub>4</sub>.



Wir haben das Jodid in ziemlich grossen Quantitäten dargestellt, weil es als Ausgangsmaterial für das Chlorid und Bromid benutzt wurde. Die Darstellung erfolgte stets durch Einwirkung von Jodkalium auf eine Lösung des Nitrats nach folgender Vorschrift: 15 g Nitrat wurden in 200 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst und mit 15 g festem Jodkalium versetzt. Beim Stehenlassen der Lösung krystallisiert das Jodid aus; es ist ratsam, die Krystalle noch einmal mit Jodkalium umzufällen und dann aus Wasser umzukristallisiren. Die Mutterlauge ergibt beim Eindunsten noch etwas unreines Jodid. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. von dem Gewicht des angewendeten Nitrates.

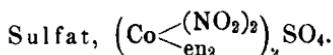
Das Jodid krystallisiert in hellbraunen Krystallen, die über Schwefelsäure nicht verwittern; ihre Form ist gewöhnlich tafelig und ähnlich dem Nitrat, nur sind die Krystalle leichter zerbrechlich und nicht so gut ausgebildet. Manchmal bekommt man sehr eigenthümliche Krystalle, die aus dreieckigen, nach Art einer Wendeltreppe angeordneten Lamellen zusammengesetzt sind. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und noch weniger löslich in einer Lösung von Jodkalium, wodurch es leicht in reinem Zustande zu erhalten ist.

Mit Salzsäure entwickelt das Jodid so viel Jod, dass die Bildung des rothen Chlorouritosalzes nicht beobachtet werden kann. Will man ein Jodid auf seinen Gehalt an 1.6-Salz prüfen, so muss man es zuerst mit Chlorsilber schütteln und dann die concentrirte Lösung des Chlorids mit Salzsäure behandeln.

Das Jodid enthält kein Wasser, es verliert nur Spuren über Schwefelsäure oder beim gelinden Erhitzen. Bei stärkerem Erhitzen geht Jod fort, wie durch eine Analyse sicher bewiesen werden konnte.

0.1195 g Sbst.: 0.0704 g AgJ. — 0.1680 g Sbst.: 0.0662 g CoSO<sub>4</sub>.

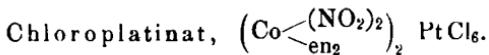
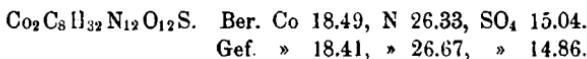
CoC<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>J. Ber. Co 14.82, J 31.91.  
Gef. » 14.99, » 31.83.



Infolge der einleitend erwähnten Umwandlung ist es nicht möglich gewesen, die zur genauen Charakterisirung und zur Analyse nötige Menge Sulfat darzustellen. In allen Fällen, in denen man 1.6-Dinitritosulfat erwartete, wurde 1.2-Salz, dem nur Spuren des Isomeren beigemengt waren, erhalten.

Eine Lösung aus 6.5 g Jodid mit Silberoxyd bereiteter Base wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und dann mit Alkohol versetzt; die Fällung war 1.2-Sulfat. Die Mutterlauge wurde eingedampft; die zweite Krystallisation war ebenfalls 1.2-Sulfat. Acht auf einander folgende Krystallfractionen, wobei zum Schluss die noch etwa 1 ccn betragende Lösung vollständig erstarrte, bestanden aus 1.2 Dinitritosulfat; dennoch gab die Mutterlauge mit Salzsäure immer eine ausgezeichnete Reaction auf 1.6-Dinitritosalz. Die Krystalle waren alle einander ähnlich und wurden aus Wasser umkristallisiert; sie gaben dann Krystalle, die unzweideutig 1.2-Dinitritosulfat waren. Um aber ganz sicher zu sein, wurden sie in Lösung mit Baryumnitrit behandelt und die Lösung des Nitrates eingedampft. Die ausgeschiedene Krystallmasse gab bei einmaliger Krystallisation sehr schöne, gut ausgebildete, unzweifelhafte Krystalle des 1.2-Nitrates.

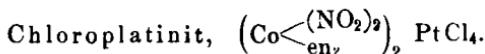
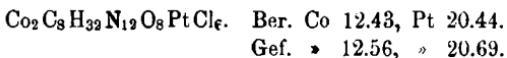
Bevor die Umwandlung festgestellt worden war, war dies vermeintliche 1.6-Sulfat analysirt worden.



Darstellung. 2 g Nitrat werden unter Erwärmen in 60 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g Platinchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser versetzt. Die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle sind wollige, hellgelbe Nadeln, die unter dem Mikroskop vierseitige Prismen darstellen; sie sind durch vierseitige Pyramiden zugespitzt und oft fast farnkrautartig mit einander verwachsen.

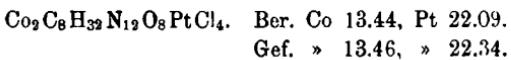
Die Ausbeute beträgt 2.5 g, die theoretisch berechnete 2.9 g.

0.2032 g Sbst. bei 115–110°: 0.0002 g Gewichtsverlust, somit wasserfrei.  
— 0.2030 g Sbst.: 0.1090 g Rückstand, davon Platin 0.0420 g.



2 g Nitrat werden durch Erwärmen in 60 ccm Wasser gelöst und eine heisse Lösung von 2 g Kaliumplatinchlorür in 15 ccm Wasser zugegeben; nach einigen Minuten beginnt die Krystallisation. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz fast vollständig in schönen braunen Tafeln ab, die immer parallel zu jeder Seite Streifung zeigen und oft 5 mm lang sind. Die theoretische Ausbeute ist 2.7 g, es werden 2.5 g erhalten. Das Salz ist wasserfrei.

0.1996 g Sbst.: 0.1152 g Rückstand, davon Platin 0.0446 g.



Universitätslaboratorium Zürich, Mai 1901.