

**462. K. A. Hofmann und O. Burger: Zur Kenntnis
der Kobaltinitrite.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der
Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. Juli 1907.)

Die auffallende Beständigkeit der Nitritokobaltisalze mag wohl zu der Vermutung führen, daß hier und in anderen ähnlichen Fällen die Nitritgruppen nicht den normalen Bau der salpetrigen Säure $O:N.OH$ besitzen, sondern sich in irgend einer anderen Lagerung vielleicht als Nitrogruppen oder komplizierte Pyrogebilde¹⁾ vorfinden. Allerdings weiß man, daß die Kobaltdoppelnitrite bei der Zersetzung mit angesäuerter Harnstofflösung normalerweise Stickstoff entwickeln, während ein kleinerer Teil der salpetrigen Säure in Salpetersäure übergeht; aber unter diesen von A. Rosenheim²⁾ und J. Koppel zu analytischen Zwecken ausgearbeiteten Bedingungen erfolgt durch die zugesetzte Säure zunächst die Zerlegung des Kobaltkaliumnitrits in Kobaltsalz und salpetrige Säure, so daß über deren Zustand im unangegriffenen Molekül nichts gefolgert werden kann.

Zu den eigenartigen Reaktionen der salpetrigen Säure gehört, wie A. v. Baeyer³⁾ und V. Villiger hervorhoben, die Esterbildung, die selbst in verdünnter wäßriger Lösung mit ähnlicher Leichtigkeit erfolgt, wie die Vereinigung von Säure und Base. Erwärmst man nun das Kobaltkaliumnitrit mit einer absolut alkoholischen Lösung von Chloroplatinsäure, so wird allmählich Äthynitrit, kein Nitroäthan entwickelt; aber es kann auch in diesem Falle die kobaltsalpetrige Säure primär zerfallen und somit das Äthynitrit aus bereits umgelagerter salpetriger Säure stammen, ohne daß zwischendurch wahre Veresterung der Nitritokobaltsäure eingetreten wäre.

Um den fraglichen Ester zu gewinnen, fällten wir die wäßrige Lösung des im folgenden beschriebenen Äthylammoniumsalzes, $[Co(NO_2)_6](AmH)_3$ durch überschüssiges Silbernitrat und behandelten das trockne Silbersalz mit Jodäthyl in trocknem Äther. Nach längerem Erwärmen trat Jodsilber aus und es entstand viel Äthynitrit, während Nitroäthan nicht nachgewiesen werden konnte. Hieraus kann man zwar auf normale Struktur der salpetrigen Säure im Kobaltinitrit schließen, aber ein sicherer Beweis läßt sich auch auf diesem Wege nicht führen, weil das Silbernitrit selber gegen Jodalkyle zweideutig reagiert.

¹⁾ A. Rosenheim und J. Koppel, Ztschr. f. anorgan. Chem. 17, 49.

²⁾ loc. cit. ³⁾ Diese Berichte 34, 755 [1901].

Daß drei Salpetrigsäuremoleküle im Kobaltihexanitrit sich so verhalten, wie in den einfachen Salzen, ergibt sich aus der von uns nachgewiesenen quantitativen Bildung von Stickstoff und Wasser resp. Stickstoff und Alkohol aus dem Ammonium- und dem Äthylammoniumsalz der Nitritokobaltisäure.

Zur Darstellung des schon bekannten¹⁾ nitritokobaltisauren Ammoniums, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{NH}_4)_3$, empfehlen wir, das aus 50 g Kobaltsulfat erhaltene feuchte, aber gut ausgewaschene Kobaltcarbonat in 200 g 8-prozentigen Ammoniakwassers zu suspendieren und bei Eiskühlung die aus festem Natriumnitrit und rauchender Salpetersäure entwickelten Dämpfe solange einzuleiten, bis alles Kobaltcarbonat verschwunden ist, die Flüssigkeit tiefbraun erscheint und das gelbe Salz in Menge ausfällt. Nach weiterem 24-stündigem Verweilen wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das gelbe, aus oktaederähnlichen Skeletten bestehende Krystallpulver entsprach der Zusammensetzung:

$\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_4)_3$. Ber. Co 15.16, NH₃ 13.11, N 32.39.
Gef. » 15.10, » 12.60, » 31.69.

Das mit überschüssiger Mennige (zum Zurückhalten von salpetrigen Dämpfen) gemischte Salz begann im Ölbad bei 145° sich zu zersetzen. Die Endtemperatur betrug 220°. Die in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelten Gase wurden über Kalilauge aufgefangen und mit Ferrosulfat, dann mit Alkohol auf Stickoxyd und Stickoxydul untersucht.

Es ergab sich, daß von den im Präparat enthaltenen 32.3% Stickstoff als solcher entweichen 20.39%, während 6.63% in Form von Stickoxyd und der Rest als Bleinitrat auftreten. Da, wie ein besonderer Versuch ergab, bei der Umsetzung alles Ammoniak verbraucht wird, stammt der Stickstoff aus den drei NO_2NH_4 -Gruppen des Kobaltinitrils, deren normaler, für das freie Ammoniumnitrit bekannter Zerfall in Stickstoff und Wasser 21.60% Stickstoff liefern muß. Die gefundene Menge: 20.39% freier Stickstoff, stimmt damit genügend überein, um den Schluß zu gestatten: das Kobaltammoniumnitrit enthält drei normale, an Ammonium gebundene Salpetrigsäurereste und diese reagieren mit einander im Molekül ohne vorherigen Austritt (sonst müßte durch die Mennige salpetrige Säure zurückgehalten und Ammoniak entwickelt worden sein) und ohne Beteiligung der drei anderen Nitritgruppen.

¹⁾ Rosenheim, loc. cit.

Dieses Resultat wurde vollkommen bestätigt durch die Untersuchung des bis jetzt unbekannten Äthylammoniumsalzes, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Zur Darstellung wird in eine mit Eis gekühlte Mischung von 15 g Kobaltsalz mit 10 ccm Wasser und 60 ccm einer 33-proz. Äthylaminlösung (Kahlbaum) Salpetrigsäuregas eingeleitet, bis nach erfolgter Lösung des violetten Schlammes aus der intensiv braunroten Flüssigkeit glänzend gelbe Krystalle ausfallen. Diese werden abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Durch diesen werden aus dem Filtrat noch bedeutende Mengen des Salzes gefällt.

Die langgestreckt sechsseitigen, orangegelben Platten sind zu deuten als Prismen mit vorherrschendem Pinakoid und Doma als Endflächen, wahrscheinlich rhombisch mit nach der langen Kante paralleler Auslöschung.

In Wasser ist das Salz leicht löslich: auf 100 g Wasser von 0° treffen 31.7 Teile Salz.

Vergleicht man damit die Löslichkeit des Ammoniumsalzes, die wir bei 0° auf 100 g Wasser = 0.88 Teile fanden und die des Kalium-kobaltinitrits¹⁾ = 0.09 Teile, so sieht man, daß das Äthylammoniumsalz sowohl als Reagens auf Ammoniumsalz wie auf lösliche Kaliumverbindungen dienen kann.

0.1461 g Sbst.: 0.0882 g CO_2 , 0.075 g H_2O . — 0.1082 g Sbst.: 27.2 ccm N (22°, 722 mm). — 0.2106 g Sbst.: 0.0692 g CoSO_4 .

$\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Ber. Co 12.47, C 15.22, H 5.07, N 26.63.
Gef. » 12.50, » 16.46, » 5.70, » 27.01.

Auch mit Silbernitrat liefert die wäßrige Lösung des Salzes einen gelben, pulverigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

In der Schmelzpunktcapillare erfolgt bei 131° uncorr. unter Aufschäumen Zersetzung. Die mit überschüssiger Mennige gemischte Substanz entwickelt bei 145° ein Gemisch von Stickstoff, Stickoxyd, Wasser und Alkohol, ohne daß Äthylamin auftritt. Aus dem Alkohol entsteht wohl sekundär auch Äthynitrit. Zwei in einer Kohlensäure-Atmosphäre durchgeführte quantitative Versuche ergaben auf 100 Teile Substanz umgerechnet 5.6 % und 6.8 % Stickstoff in Form von Stickoxyd austretend und 18.87 % resp. 18.63 % Stickstoff in elementarer Form. Der glatte Umsatz von drei Äthylammonium- mit drei Nitritgruppen zu Stickstoff, Wasser und Alkohol entspricht 17.76 % Stickstoff. Also auch in diesem Salze reagieren drei Nitritmoleküle vollkommen normal.

¹⁾ Erdmann, Lehrbuch der anorgan. Chem. 3. Aufl., S. 630.

Es erscheint demnach aussichtslos, für die Hexanitrokobaltiate eine besondere Struktur der Salpetrigsäurereste zur Erklärung der Eigenschaften heranziehen zu wollen. Am meisten fällt die Beständigkeit dieser Nitrite auf, denn man sollte erwarten, daß ein Salz mit sechs Nitrit- und drei Ammonium- oder Äthylammoniumgruppen einer energischen Verbrennung fähig sei, da Nitrite in Gegenwart von oxydierbaren Stoffen gefährliche Explosionen veranlassen können, wie z. B. das von K. A. Hofmann¹⁾ beschriebene Doppelsalz $KCN \cdot KNO_2$ und die von Angel²⁾ dargestellten Gemische. Auch das Ammoniumnitrit selbst detoniert, wie Berthelot³⁾ angibt, sehr heftig und zwar schon bei 60°.

Es gelang uns aber weder bei dem Ammonium- noch bei dem Äthylammoniumsalz der Nitritosäure, $Co(NO_2)_6 \cdot H_3$, auch nur eine Verpuffung herbeizuführen. Auf eine glühende Eisenplatte geworfen, verschwanden diese Stoffe nur unter stellenweisem Aufglühen, und selbst explodierendes Knallquecksilber (bis zu 0.3 g) vermochte keine Detonation auszulösen.

Es ist demnach dringend geboten, diese Körperklasse thermochemisch zu untersuchen, um festzustellen, ob bei der Betätigung von Nebenvalenzen Energiequanten umgesetzt werden, die denen der Hauptvalenzen vergleichbar sind, so daß die auffallende Beständigkeit der Kobaltinitrite aus hohen Werten der Bildungswärmen herzuleiten wäre.

463. A. E. Arbusow: Über die Darstellung von Keton-acetalen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts zu Nowo Alexandria.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

Im letzten Hefte der »Berichte« (vergl. No. 11, S. 3020) findet man eine Publikation von den HHrn. H. Reitter und Edgar Hess: »Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther und Orthosäureester«, in welcher die Autoren eine neue Modifikation der bekannten Darstellungsmethode von Claisen zur Darstellung von Keton-acetalen angeben.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **10**, 259.

²⁾ Chem.-Ztg. **21**, 893. ³⁾ Diese Berichte **6**, 1559 [1873].