

zeigen mithin ein völlig gleichartiges spektrochemisches Verhalten, namentlich auch in ihrem stark gesteigerten Zerstreuungsvermögen, und darin liegt, wenn auch kein unbedingter Beweis, so doch eine starke Stütze für die Richtigkeit der cyclischen Formel des Esters.

Chemische Institute Marburg und München.

**227. Fritz Ephraim: Über die Löslichkeit von Kobaltlaken.  
(8. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit<sup>1)</sup>.)**

(Eingegangen am 16. April 1923.)

Eine wesentliche Vorbedingung der Löslichkeit ist die Möglichkeit des Zusammentretens von zu Lösendem mit Lösungsmittel zu Solvaten<sup>2)</sup>. Diese Bedingung kann erfüllt werden, wenn zu Lösendes und Lösungsmittel gewisse chemische Ähnlichkeiten besitzen; die Solvatbildung ist dann ein mit der Polymerisation verwandter Vorgang: wie sich mehrere gleichartige Moleküle zu einem größeren zusammen tun können, so können auch mehrere ähnliche einen Molekulärkomplex bilden. Dieser ist durch den Mantel von Molekülen des Lösungsmittels, den er trägt, dem Lösungsmittel selber besonders ähnlich und geht in seinen äußeren Schichten in dieses über.

Die Anlagerung von Lösungsmittel-Molekülen an das Kernmolekül wird, wie ich hervorgehoben habe, bei Salzen häufig dadurch erleichtert, daß Kation und Anion verschiedene Größe haben. Ist z. B. das Kation kleiner als das Anion, so besitzt es eine gewisse Tendenz, durch Anlagerung von Fremdmolekülen seine Größe der des Anions anzugleichen. Bei Hydraten, besonders auch bei Ammoniakaten, konnte gezeigt werden<sup>3)</sup>, daß im Falle solcher räumlichen Ungleichheit die Neutralteile besonders fest gehalten werden. Sind aber Anion und Kation von ungefähr gleicher Größe, so besteht dies Ausgleichbestreben nicht, die Hydratbildung ist locker oder überhaupt nicht vorhanden und somit auch die Solvatbildung verringert; denn die Solvat-Wassermoleküle knüpfen hauptsächlich an die Hydrat-Wassermoleküle an.

Fajans<sup>4)</sup> hat weiterhin gezeigt, daß Ungleichheit der Hydrationswärmen von Anion und Kation die Löslichkeit gleichfalls begünstigt. Vielfach wird sich der Satz von Fajans mit dem meinigen dahin ergänzen, daß Gleichheit des Volumens auch Gleichheit der Hydrationswärmen hervorruft, so daß man in diesen Fällen nicht sagen kann, was das primär wirkende ist: der Volumfaktor oder der Faktor der Wasserbindungstendenz; ist es doch gerade das Volumen, das seinerseits diese Tendenz wesentlich beeinflusst.

Im Folgenden wird nun u. a. noch ein dritter Faktor mitgeteilt, der die Möglichkeit der Solvatbildung, also die Löslichkeit, weitgehend beeinflusst. Es ist dies die Behinderung der Solvatbildung durch räumlichen Abschluß sonst zur Solvatbildung befähigter Molekülteile durch die anderen Teile des Moleküls.

<sup>1)</sup> 7. Beitrag: B. 55, 3472 [1922].

<sup>2)</sup> B. 53, 550 [1920]; 54, 379 [1921].

<sup>3)</sup> B. 45—55 [1912—1922] in zahlreichen Abhandlungen über die Natur der Nebenvalenzen.

<sup>4)</sup> Naturwiss. 1921, 724.

Als Versuchsmaterial dienten Kobaltlake. Die Möglichkeit, die Zusammensetzung systematisch zu variieren, ist bei keiner anorganischen Körperklasse so groß wie bei diesen; daher bieten sich hier auch besondere Möglichkeiten, den Zusammenhängen zwischen chemischem Bau und Löslichkeit nachzugehen.

Zur Untersuchung kamen Kobaltlake mit drei-, zwei- und einwertigem Kobaltkation, sowie solche neutraler Natur. Da die meisten dieser Salze Temperaturerhöhung nicht unzersetzt vertragen, so wurde die Lösung bei Zimmertemperatur hergestellt. Feines Pulverisieren beschleunigt die Erreichung des Sättigungszustandes außerordentlich, so daß selbst Salze, deren Lösung sich beim Aufbewahren ziemlich schnell zersetzt, wie die Diaquosalze oder die Jodopentamminsalze nach feinstem Pulverung noch mit Sicherheit auf ihre Löslichkeit geprüft werden konnten. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen die im Liter Lösung enthaltenen Gramm-Moleküle des betreffenden Salzes<sup>5)</sup>.

### 1. Dreiwertige Kationen.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ (18°)		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{++}$ (17.5°)		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{+}$ (22°)	
$\text{ClO}_3'$	0.215	$\text{ClO}_3'$	> Cl		
$\text{Cl}'$	0.20	$\text{Cl}'$	0.859	$\text{Cl}'$	1.83
$\text{Br}'$	0.040	$\text{Br}'$	0.346	$\text{Br}'$	1.67
$\text{NO}_3'$	0.033	$\text{ClO}_4'$	0.207	$\text{NO}_3'$	1.03
$\text{SO}_4''$	0.015	$\text{J}'$	0.155	$\text{SO}_4''$	0.175
$\text{J}'$	0.015	$\text{NO}_3'$	0.153	$\text{Naphth.}^{6)}$	0.0027
$\text{ClO}_4'$	0.013	$\text{SO}_4''$	0.047		
$\text{SiF}_6'''$	0.00149	$\text{C}_2\text{O}_4''$	0.0019		
$\text{C}_2\text{O}_4''$	0.00069	$\text{Naphth.}^{6)}$	0.00064		
$\text{Naphth.}^{6)}$	0.00059	$\text{Cr}_2\text{O}_7'''$	0.00037		
$\text{PO}_4'''$	0.00055	$\text{Pikr.}'$	0.00024		
$\text{CrO}_4''$	0.00055				
$\text{Pikr.}'$	0.00042				
$\text{Cr}_2\text{O}_7'''$	0.00029				

### 2. Zweiwertige Kationen.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{++}$ (19°)		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{+}$ (20°)		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{+}$ (20°)	
$\text{ClO}_3'$	> $\text{ClO}_4'$	$\text{ClO}_3'$	> $\text{ClO}_4'$	$\text{Cl}'$	0.0154
$\text{ClO}_4'$	0.0917	$\text{ClO}_4'$	0.0837	$\text{SO}_4''$	0.00529
$\text{NO}_3'$	0.0434	$\text{SO}_4''$	0.0246	$\text{ClO}_3'$	0.00244
$\text{J}'$	0.0418	$\text{NO}_3'$	0.0107	$\text{NO}_3'$	0.00217
$\text{SO}_4''$	0.0344	$\text{Cl}'$	0.0106	$\text{J}'$	0.0030
$\text{Br}'$	0.0178	$\text{J}'$	0.0101	$\text{Br}'$	0.00076
$\text{Cl}'$	0.0170	$\text{Br}'$	0.00614	$\text{Pikr.}'$	0.00005
$\text{Cr}_2\text{O}_7'''$	0.0050	$\text{SiF}_6'''$	0.00278		
$\text{Naphth.}^{6)}$	0.00126	$\text{Naphth.}^{6)}$	0.0007		
$\text{SiF}_6'''$	0.00111	$\text{C}_2\text{O}_4''$	0.0005		
$\text{S}_2\text{O}_8''$	0.00102	$\text{CrO}_4''$	0.0004		
$\text{C}_2\text{O}_4''$	0.00074	$\text{Pikr.}'$	0.0003		
$\text{CrO}_4''$	0.00041				
$\text{Pikr.}'$	0.00017				

<sup>5)</sup> Von der Mitteilung der analytischen Belege der Löslichkeitsbestimmungen wird auf Wunsch der Publikations-Kommission zwecks Raumersparnis Abstand genommen.

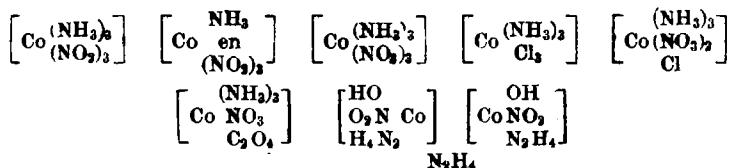
<sup>6)</sup> Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure.

$\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]^{\cdot\cdot}$ (18°)		$\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]^{\cdot\cdot}$ (19°)	
$\text{ClO}_3'$	0.0970	$\text{ClO}_3'$	$> \text{Cl}'$
$\text{Cl}'$	0.0279	$\text{Cl}'$	0.1064
$\text{ClO}_4'$	0.0278	$\text{J}'^8)$	0.0945
$\text{J}'$	0.0271	$\text{J}'^9)$	0.0840
$\text{Br}'$	0.0159	$\text{ClO}_4'$	0.0625
$\text{NO}_2'$	0.0122	$\text{SO}_4''$	0.0442
$\text{SO}_4''$	0.0050	$\text{Br}'$	0.0436
$\text{C}_2\text{O}_4''$	0.0043	$\text{NO}_2'$	0.0368
$\text{SiF}_6''$	0.0038	$\text{SiF}_6''$	0.00259
$\text{Cr}_2\text{O}_7''$	0.00103	$\text{Cr}_2\text{O}_7''$	0.0018
$\text{Naphth.}^7)$	0.00086	$\text{Naphth.}^7)$	0.00073
$\text{CrO}_4''$	0.00061	$\text{CrO}_4''$	0.00062
$\text{Pikr.}'$	0.00059	$\text{Pikr.}'$	0.00050
		$\text{C}_2\text{O}_4''$	0.00042

## 3. Einwertige Kationen.

<i>cis</i> - $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{smallmatrix} \right]^{\cdot}$ (23°)		<i>trans</i> - $\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ (\text{NO}_2)_2 \end{smallmatrix} \right]^{\cdot}$ (18°)	
$\text{C}_2\text{O}_4''$ u. $\text{ClO}_3'$	$> \text{Cl}'$	$\text{Naphth.}^7)$ u. $\text{C}_2\text{O}_4''$	$> \text{Cl}'$
$\text{Cl}'$	0.26	$\text{Cl}'$	0.0397
$\text{Br}'$	0.193	$\text{Br}'$	0.0268
$\text{NO}_3'$	0.132	$\text{ClO}_3'$	0.0253
$\text{J}'$	0.0900	$\text{ClO}_4'$	0.0242
$\text{ClO}_4'$	0.0586	$\text{J}'$	0.0198
$\text{Naphth.}^7)$	0.00895	$\text{Cr}_2\text{O}_7''$	0.0160
$\text{SiF}_6''$	0.00725	$\text{NO}_3'$	0.0119
$\text{SO}_4''$	0.00725	$\text{SiF}_6''$	0.0110
$\text{Cr}_2\text{O}_7''$	0.00332	$\text{Pikr.}'$	0.00561
$\text{CrO}_4''$	0.00258	$\text{SO}_4''$	0.00364
$\text{Pikr.}'$	0.00158	$\text{CrO}_4''$	0.00310

## 4. Neutrale Moleküle



sind sämtlich unlöslich oder sehr wenig löslich.

Bei diesen Löslichkeitsdaten ist zunächst bemerkenswert, daß sämtliche Verbindungen der Gruppe 4, also alle nicht dissoziierenden Kobaltiate, praktisch unlöslich sind. Diese Erscheinung hängt jedenfalls mit dem bipolaren Charakter<sup>10)</sup> der Wassermoleküle zusammen. Ein in Lösung befindliches, negatives Ion zieht, wie wir uns vorstellen müssen, die positiven Pole der Wassermoleküle an sich heran, während es deren negative in entgegengesetzter Richtung abstößt. Diese können dann wieder positive Pole weiterer Wassermoleküle elektrostatisch auf

<sup>7)</sup> Naphthalin-β-sulfonsäure. <sup>8)</sup> Haarform. <sup>9)</sup> Oktaederform.

<sup>10)</sup> vergl. z. B. Fricke, Z. El. Ch. 28, 174 [1922]; Lemberg, Ph. Ch. 104, 101 [1923]; vor allem Fajans, l.c., auf dessen Anschauungen im Folgenden z. T. aufgebaut wird.

sich richten, usw., so daß das Ion auch noch auf weiter entfernte Wasserpationen wirkt<sup>11)</sup>).

Diese Pol-erregende Wirkung des zu Lösenden auf das Wasser ist aber bei den Kobaltiake der Gruppe 4 nicht vorhanden, weil sie nach außen hin keine Bipole darstellen. Ihr positiver Pol, das Kobaltatom, sitzt im Zentrum; die negativen Reste schließen ihn ringsum ein und die verbleibenden Lücken der negativen Hülle sind mit Ammoniakmolekülen vollgestopft. Alle Kraftlinien, die vom negativen zum positiven Molekülteil gehen, sind also auf das Zentrum gerichtet, sie zeigen keine Streuung nach außen, sind also räumlich behindert, Wassermoleküle anzuziehen.

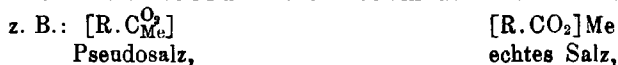
Die Tatsache, daß die Kobaltiake der Gruppe 4 Nichtelektrolyte sind, genügt allein noch nicht, um ihre Unlöslichkeit zu erklären. Gibt es doch zahlreiche wasserlösliche Nichtelektrolyte. Ein solcher ist z.B. das Quecksilbercyanid; dessen Molekül ist stabförmig, oder, bei Annahme von Polymerisation, ringförmig gebaut, jedenfalls so, daß an seiner Oberfläche sowohl positive (Hg), wie auch negative (CN) Molekülteile liegen. Die Kraftfelder zwischen diesen Molekülteilen werden daher bei Streuung unbedingt auch nach außen dringen und Wassermoleküle polarisieren können. Auch undissoziierte Salze können sonach Wasser anlagern, wenn ihr Bau nicht »nußförmig« ist, wie der der Kobaltiake der Gruppe 4, bei denen der eine Pol, der Kobaltkern, durch Umhüllung völlig von der Außenwelt abgeschlossen ist. Auch ein Steinsalz-Krystall ist nach außen hin den groben Sinnen natürlich neutral, weil seine Stellen positiver und negativer Lösung einander so nahe liegen, daß sie vom groben Werkzeug gleichzeitig berührt werden. Das kleine Wassermolekül jedoch ist im-

11) In der äußersten Zone dieses »Solvates« kann durch thermische Bewegung der Moleküle der hier nur noch schwache elektrostatische Einfluß leicht überwunden werden; es kann hier Abreißen einzelner Moleküle in gleicher Weise eintreten, wie beim Verdunsten von Flüssigkeit aus Oberflächen. Aber wie die Verdunstung im abgeschlossenen Raum nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht führt, indem bei konstantem Druck schließlich ebensoviele Moleküle sich von der Flüssigkeitsoberfläche entfernen, wie aus dem Gasraum auf sie zurückströmen, so wird sich auch die Oberfläche des »Solvates« immer wieder ergänzen. Jedenfalls kommt die Natur seiner Hülle, je weiter nach außen sie liegt, in ihren Eigenschaften dem sie umgebenden Wasser immer näher, und es ist verständlich, daß sie im nicht gebundenen Wasser aufgeht, sich mit ihm mischt, und, da sie das Ion einschließt, dies in den Zustand der »Lösung« mitnimmt.

Löslichkeitsänderung bei Temperaturänderung wird, wenn die Wasseranlagerung ein energieliefernder Vorgang ist und wenn wir von elektrolitischer Dissoziation oder chemischer Änderung absehen, von zwei Faktoren beeinflusst sein: Erstens müssen bei stärkerer Wärmeschwingung die Solvate unbeständiger werden; ihre äußeren Wassermoleküle müssen abgeschleudert werden, und somit muß die Löslichkeit des Salzes mit Erhöhung der Temperatur zurückgehen. Zweitens aber wird auch der Zusammenhang der Moleküle im unhydratisierten und daher ungelösten Salz durch Erwärmung vermindert. Sie können sich leichter voneinander entfernen und sind der Solvatbildung zugänglicher. Die beiden Faktoren haben also eine entgegengesetzte Wirkung. Je nachdem der eine oder andere überwiegt, vermindert oder vermehrt sich die Löslichkeit der undissoziierten Moleküle mit steigender Temperatur. In sehr schwerlöslichen Verbindungen ist meist der Zusammenhang der Moleküle miteinander stark, die Fähigkeit zur Solvatbildung gering, wie ja schwerlösliche Verbindungen auch meist geringe Neigung haben, Krystallwasser aufzunehmen.

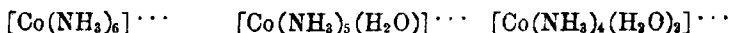
stande, Stellen von nur positivem oder nur negativem Charakter an ihm abzutasten. Ein Methan-Molekül dagegen, und mit ihm gesättigte Kohlenstoffverbindungen überhaupt, ist in seinem Bau den Kobaltiakten der Gruppe 4 vergleichbar und daher wenig löslich. Bei ihnen tritt Löslichkeit erst ein, wenn einer der umhüllenden Reste ein Hydroxyl ist, oder sonst eine der Gruppen, bei denen ein ungesättigter Charakter mit spezifischem Bindungsvermögen für Wasser Hand in Hand geht ( $\text{NH}_2$ -Gruppe, doppelt gebundenes C usw.), so daß durch festere Bindung eines Wassermoleküls die Brücke hergestellt wird, die zu den Solvat-Wassermolekülen führt.

Die früher von mir geäußerte Anschauung<sup>12)</sup>, daß Pseudosalze gegenüber den echten Salzen eine verringerte Löslichkeit zeigen, würde sich nun nicht nur durch deren Mangel an Dissoziationsvermögen erklären. Falls die von mir vermutete Koordinationsform der Pseudosalze richtig ist,



so tritt bei ihnen ebenfalls noch der Faktor der mangelnden räumlichen Auswirkung der Kraftfelder des Metallatoms nach außen als löslichkeithemmend hinzu<sup>13)</sup>.

Der Zustand des Gelöstseins besteht nach Obigem in elektrostatischem Festhalten von Wassermolekülen; die ihrerseits wieder kettenförmige, auf elektrostatischem Wege gebildete »Wasserschwänze«<sup>14)</sup> haben<sup>15)</sup>. Ist nun das dem gelösten Molekül zunächststehende Wassermolekül besonders fest gebunden, z. B. so fest, daß es auch bei Abreißen des »Wasserschwanzes« (Auskrystallisation aus Lösung) noch haften bleibt, daß es also »Krystallwasser« darstellt, so wird auch die Bindung des Wasserschwanzes intensiver sein können, die Löslichkeit wird verbessert werden. Sind gar mehrere Wassermoleküle fest mit dem zu lösenden Molekül verkettet, so existieren mehrere Ansatzpunkte für den Wasserschwarz, der nun besonders fest und dick sein kann, so daß die Löslichkeit noch mehr steigt. Ein schönes Beispiel hierfür bietet die Kobaltiakgruppe 1 des obigen Zahlenmaterials: In der Reihe



steigt die Löslichkeit mit dem Wassergehalt außerordentlich. Sie beträgt z. B. in Normalitäten für das Bromid:

0.040 (16.0 g/l).	0.346 (139.1 g/l).	1.67 (673 g/l).
-------------------	--------------------	-----------------

<sup>12)</sup> B. 54, 383 [1921].

<sup>13)</sup> Das von Hrn. Hantzsch, B. 54, 1261 [1921], geäußerte Bedenken, daß die Valenzen der Metalle bei dieser Formulierung der Pseudosalze sich dem Kohlenstoff zuwenden, statt, wie man das bisher annahm, überwiegend dem Sauerstoff, scheint mir nicht allzu schwer. Erstens kann man auch in der Komplexformel eine starke Valenzwirkung vom Sauerstoff zum Metall hin annehmen und somit durch diese Formel mehr den Ausdruck der räumlichen Lagerung des Metallatoms in der inneren Sphäre, als die Stärke der Verkettung mit den einzelnen umgebenden Atomen wiedergeben. Zweitens aber kennen wir jetzt so viele Körper mit direkter Kohlenstoff-Metall-Bindung, daß wir wohl kein Bedenken tragen dürfen, dieser Art der Bindung eine größere Rolle zuzuerteilen, als dies früher geschah.

<sup>14)</sup> Das in Lösung gebundene Wasser zeigt also eine gewisse Beweglichkeit. Es stellt ein Übergangsglied dar zwischen unorientierter Flüssigkeit und flüssigem Krystall.

<sup>15)</sup> vergl. Fricke, Z. El. Ch. 28, 174 [1922].

Zweifellos ist sie für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+++}$  noch höher. Diese Verbindungen erleiden aber in konzentrierter Lösung schon so leicht Veränderungen, bei denen Anion in den Kern wandert und dafür Wasser austritt, daß sich einwandfreie Löslichkeitsbestimmungen nicht mehr ausführen lassen.

Der Einfluß der Anionen auf die Löslichkeit ist, wie dies ja auch anderweitige Erfahrungen schon zeigen, nicht nur von der Zusammensetzung des Anions abhängig. Selbst bei so ähnlichen Verbindungen wie den *cis*- und *trans*-Formen von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$ , ist die Löslichkeitsreihenfolge der einzelnen Salze gar nicht identisch und die Löslichkeit ist in der *cis*-Reihe viel größer als in der *trans*-Reihe. Bei den Hexamminsalzen ist die Löslichkeitsreihenfolge  $\text{SO}_4 < \text{J} < \text{ClO}_4$  zu finden, bei den Aquopentamminsalzen  $\text{ClO}_4 < \text{J} < \text{SO}_4$ , bei den Bromopentamminsalzen  $\text{ClO}_4 < \text{SO}_4 < \text{J}$ . Ferner nimmt die Löslichkeit von Salzen chlorhaltiger Ionen bald in der Reihenfolge  $\text{ClO}_3 \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{ClO}_4$ , bald nach  $\text{Cl} \rightarrow \text{ClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_4$ , bald nach  $\text{ClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl}$  ab; es ist also das Chlorat immer leichter löslich als das Perchlorat, das Chlorid steht aber bald am Anfang, bald in der Mitte, bald am Ende der Löslichkeitsreihe. Immerhin bilden gewisse Anionen stets die leichter löslichen, andere meist die schwerer löslichen Salze der ganzen Reihe. Leichter löslich sind die Halogenide, Chlorate, Perchlorate, Nitrate und Sulfate; den Übergang zu den schwerer löslichen Salzen bilden oft die schon ziemlich schwerlöslichen Silicofluoride. Schwerlöslich sind meist die Oxalate, Pikrate, Naphthalin-sulfonate, Chromate und Bichromate. Dabei erweisen sich die Pikrate ohne Ausnahme als schwer löslich, während von den sonst schwer löslichen Oxalaten diejenigen der Gruppe 3, also der einwertigen Kationen, nicht nur leicht löslich sind, sondern sogar an Leichtlöslichkeit von keinem anderen der untersuchten Salze dieser Gruppe übertroffen werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier also gerade ins Gegenteil umgeschlagen. Ebenso sind in dieser Gruppe die sonst stets sehr schwer löslichen Naphthalin-sulfonate entweder auch merklich leichter löslich, oder (beim Croceosalz) sogar ganz außerordentlich leicht löslich. Auf solche Fälle von ausgesprochener Löslichkeitsumkehr habe ich kürzlich bereits aufmerksam gemacht<sup>16)</sup>; sie erinnern an die Stabilitätsumkehr von Komplexen bei Umwandlung anionischer und kationischer Komplexe ineinander<sup>17)</sup>.

In manchen Fällen sind die ausfallenden Verbindungen gewiß nicht die Primärformen. Das ist z. B. bei einigen Thiosulfaten oder Silicofluoriden der Fall, die trotz großer Schwerlöslichkeit so langsam entstehen, daß ihrer Krystallisation gewiß ein chemischer Vorgang vorangeht. Über dessen Natur (Komplex- oder Pseudosalz-Bildung?) läßt sich vorläufig noch nichts sagen. Der scharfe Schnitt zwischen sehr schwer und sehr leicht löslichen Salzen, der bei den Hexamminverbindungen sichtbar ist, ist bei den anderen Verbindungen der Gruppe 1 abgeschwächt, bei den Verbindungen der Gruppe 2 und 3 zeigt er sich überhaupt nicht.

Eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit scheint sich in der Löslichkeit der Halogenverbindungen zu zeigen: Während in den Gruppen 1 und 3 die Löslichkeit vom Chlorid stets über das Bromid zum Jodid abnimmt, ist bei den Salzen der Gruppe 2 das Jodid niemals das schwerst

<sup>16)</sup> B. 55, 3478 [1922].

<sup>17)</sup> B. 48, 624 [1915].

lösliche, sondern die Löslichkeitsreihenfolge ist entweder  $J > Br > Cl$ , oder noch häufiger  $Cl > J > Br$ . Wir haben hier also die Umkehr in der Löslichkeitsreihe, auf die ich kürzlich auch bei Ca-, Sr-, Ba-Salzen<sup>18)</sup> aufmerksam gemacht habe. Warum diese Umkehr bei den zweiwertigen Kobaltialken, soweit bisher untersucht, durchweg gezeigt wird, dagegen niemals bei den ein- oder dreiwertigen, kann noch nicht erklärt werden.

Auch bei der Löslichkeit der Sulfate scheint die Wertigkeit des Kations eine Rolle zu spielen: Während die einwertigen Kationen der Gruppe 3 auffallend schwerlösliche Sulfate bilden, sind die Sulfate der zweiwertigen Kationen (Gruppe 2) leicht löslich, meist leichter als die Nitrate und im ungünstigsten Fall (Nitratosalz) doch noch halb so leicht löslich als das Nitrat. Zwischen beiden Gruppen nehmen die Sulfate der Gruppe 1 (dreiwertige Kationen) die Mittelstellung ein; sie sind  $1/2$  bis  $1/6$  so löslich wie das Nitrat.

Da die Löslichkeiten der schwerlöslichen Verbindungen meist, unabhängig von der Natur des Kations, von ähnlicher Größenordnung sind (sie liegen in den Zehntausendsteln der Normalität), so ist die Spannweite der Löslichkeiten bei Salzen gleichen Kations um so größer, je leichter löslich die leichtlöslichen Verbindungen dieses Kations sind. So ist das Verhältnis der Löslichkeiten des Chlorids zum Pikrat bei den Roseoverbindungen wie 1:3570, bei den Croceoverbindungen nur wie 1:11.

Schließlich sei bemerkt, daß, während fast alle untersuchten Salze wasserfrei krystallisieren, die Naphthalin-sulfonate der Gruppen 1 und 2 ausnahmslos 3 oder 6 Mol. Wasser enthalten, das nicht sehr locker gebunden ist. Dagegen sind die Naphthalin-sulfonate der Gruppe 3 wasserfrei. Es liegt nahe, bei dem besonders großen Volumen der Naphthalin-sulfonsäure hierfür die früher besprochenen<sup>19)</sup> sterischen Einflüsse verantwortlich zu machen.

Hydrolyse spielt bei den Löslichkeitsbestimmungen keine wesentliche Rolle. Einzig bei den schwerlöslichen Bichromaten fällt sie ins Gewicht; ihre Lösungen sind etwas zu reich an Chrom und zu arm an Kobalt, die Lösung ist demnach relativ zu sauer. Bei den neutralen Salzen wurden keine Störungen durch Hydrolyse bemerkt.

### Beschreibung der Versuche.

Im Folgenden werden die bisher noch nicht dargestellten Salze beschrieben, mit denen Löslichkeitsbestimmungen angestellt wurden.

#### Hexammin-kobaltisalze (Luteosalze).

Hexammin-kobalti-silicofluorid,  $[Co(NH_3)_6]_2(SiF_6)_3$ : Fällt sofort beim Versetzen einer Lösung von Luteochlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure aus. Besitzt die gewöhnliche Farbe der Luteosalze und geringes Krystallisationsvermögen. Co ber. 15.77, gef. 15.89.

#### Monoaquo-pentammin-kobaltisalze (Roseosalze).

Perchlorat,  $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ : Die konzentrierte Lösung des Chlorides wird mit konz. Perchlorsäure in der Kälte gefällt und sofort abfiltriert, damit der  $ClO_4$ -Rest nicht das Wasser aus dem Kern verdrängt. Gut ausgebildete Oktaeder, mennigrot. Verpufft beim Erhitzen in der Flamme. Co ber. 12.81, gef. 13.21.

Naphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[Co(NH_3)_5H_2O](C_{10}H_7SO_3)_3 + 3H_2O$ : Aus Chlorid und naphthalin-sulfonsaurem Natrium in nicht konzentrierter Lösung fällt das Salz sofort in Form eines flockigen, sehr voluminösen Nieder-

<sup>18)</sup> B. 55, 3476 [1922].

<sup>19)</sup> B. 53, 548 [1920].

schlages von hellrosa Farbe, der in verd. Salzsäure löslich ist. Co ber. 7.06, gef. 7.02.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3$ : Aus nicht konzentrierter Lösung des Chlorides auf Zusatz von Pikrinsäure. Fällt sofort als gelbes Öl aus, das sehr bald in haarfeine Nadelchen übergeht. Sehr dicker Niederschlag. Co ber. 6.98, gef. 6.67.

Jodid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{J}_3$ : Wird viel bequemer und billiger als nach den älteren Angaben der Literatur dadurch erhalten, daß man in eine konzentrierte Lösung des Chlorids eine ebensolche des 6-fachen Gewichtes Kaliumjodid eintropft. Der filtrierte Niederschlag wird mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. J ber. 70.17, gef. 70.20.

#### Diaquo-tetrammin-kobaltisalze.

Nitrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ : 5 g Carbonato-tetrammin-kobaltisulfat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{SO}_4$ , werden in 20 g Wasser gelöst, mit 10 ccm verd. Salpetersäure versetzt, dann unter guter Kühlung mit 80 ccm Salpetersäure (D. 1.4) gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit verd. Salpetersäure, dann mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 5 g. Das Nitrat besteht aus gut ausgebildeten Prismen von der Farbe des schon bekannten Chlorides. Es verpufft in der Flamme mit mäßiger Energie. Co ber. 16.90, gef. 16.80, 16.97.

Versucht man in gleicher Weise, ausgehend vom Carbonatotetrammin-sulfat, das Diaquobromid oder -perchlorat darzustellen, so erhält man statt dieser stets sulfat-haltige Salze, die ungefähr den Formeln  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4\text{Br}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4\text{ClO}_4$  entsprechen. Überhaupt ist es auffallend, daß in zahlreichen in der Literatur beschriebenen Fällen einer der Säure-Reste, die der üblichen Auffassung nach im Kation stehen, durch doppelte Umsetzung nicht oder nur sehr schwer durch andere Säure-Reste austauschbar sind, auch wenn die letzteren erhebliche Schwerlöslichkeit des Salzes veranlassen, während die ersteren das Salz leichtlöslich machen. So gibt z. B. das Diaquotetrammin-sulfat bei Umsetzung mit  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  Chloraurate, Chloroplatinate oder Oxalate, die stets noch eine, und nur eine Valenz an Schwefelsäure gebunden enthalten. Es ist daher anzunehmen, daß die übliche Formulierung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_3$  noch nicht ganz der Wirklichkeit entspricht, sondern daß auch einer der Sulfat-Reste noch in enger Bindung zum Kern stellt. Ähnliches findet man auch häufig bei einwertigen Resten, wie Cl oder  $\text{NO}_3$ , die nach Werners Auffassung eigentlich in der äußeren Sphäre stehen sollten (vergl. Literatur).

Kobalti-tetrammindiaquo-sulfatoperchlorat entsteht z. B., wenn man 5 g Carbonato-tetramminsulfat in 20 g Wasser mit 200 ccm Perchlorsäure (D. 1.12) versetzt und dann mit Alkohol fällt. Die anfänglich entstehende, grobe, ölige Emulsion, die beim Filtrieren durchs Filter läuft, wandelt sich nach einiger Zeit in schwere, sehr regelmäßig sechsseitige, purpurrote Krystallplättchen um, die ein wenig mehr  $\text{SO}_4$  enthalten, als der Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4\text{ClO}_4$  entspricht. Eine konz. Lösung des Nitrates gibt mit Perchlorsäure keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Alkohol. — Das Bromosulfat erhält man, wenn man festes Carbonatotetrammin-sulfat mit 25-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und die so erhaltene Lösung durch Einleiten von Bromwasserstoff unter Vermeidung jeglicher Erwärmung fällt. Es fällt als roter Niederschlag in nicht großer Menge aus, der in einem Falle 26.82 Br, 30.03  $\text{SO}_4$  und 15.58 Co enthält, anstatt für  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BrSO}_4$  ber. 23.65 Br, 28.32  $\text{SO}_4$ , 17.40 Co. Es ist also offenbar schon etwas Wasser aus dem Kern ausgetreten. Nach der von Jörgensen<sup>20)</sup> angegebenen Methode läßt sich das Bromid rein erhalten.

<sup>20)</sup> Z. a. Ch. 2, 294 [1892].



Das Jodid ist noch viel zersetzlicher, indem es sich in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{J}_2$  umwandelt. Versetzt man die Lösung des Diaquochlorides mit einer solchen von Kaliumjodid, so bleibt die Flüssigkeit einige Minuten klar, dann aber fallen allmählich kleine, sechsseitige Krystallblättchen (aus Nitrat büschelförmig verwachsene Nadelchen), die unter dem Mikroskop braunrot aussehen. Diese sind, abgesaugt, von dunkelbrauner Farbe und violettem Glanz, etwa ähnlich dem Permanganat. — Auch das Bromid erleidet die Umwandlung in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2$  leicht, wenn man seine Lösung in 25-proz. Bromwasserstoffsäure stehen läßt.

Das Oxalat ist sehr leicht löslich. Versetzt man eine konz. Lösung des Nitrates mit konz. Oxalsäure, so fällt nichts aus. Erst nach Tagen oder beim Erhitzen der Lösung bilden sich rotviolette Prismen, in denen der  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Rest gleichfalls in den Kern getreten ist.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_3$ : Man fällt die Lösung des Sulfats mit Pikrinsäure. Die anfangs entstehende, ölige Trübung geht sehr bald in gelbe, dünne, voluminöse Nadelchen über. Diese erleiden aber in der Mutterlauge bald weitere Veränderung: sie verwandeln sich in kleine, dicke, gut ausgebildete und unter dem Mikroskop durchsichtige Prismen mit Domenflächen. Die Umwandlung ist in einigen Stunden beendet. Co ber. 6.96, gef. 6.92.

Naphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ : Entsteht beim Versetzen der Lösung des Nitrates mit einer solchen von naphthalin-sulfonsaurem Natrium. Sehr voluminöser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen wird. Weniger gut erhält man das Salz beim Ansäuern der Lösung des Carbonatotetrammin-kobalti-naphthalinsulfonats mit wenig Salzsäure, wo es sich nach einigem Stehen ausscheidet. Bei  $85^\circ$  wird das Salz wasserfrei; zwei der entwichenen Wassermoleküle werden beim Stehen an der Luft schnell wieder aufgenommen. Ber. Co 6.61,  $\text{H}_2\text{O}$  12.1. Gef. Co 6.76,  $\text{H}_2\text{O}$  13.22.

#### Chloropentammin-kobaltisalze.

Perchlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2$ : Entsteht bei Fällung einer warm bereiteten gesättigten Lösung des Sulfates mit überschüssiger Perchlorsäure in so reichlicher Menge, daß die ganze Masse erstarrt. Bildet lange, flache Nadelchen, von Farbe etwas heller als das Chlorid. Nach dem Absaugen mit verd. Perchlorsäure, dann mit Alkohol zu waschen. Schwindet beim Absaugen stark und besitzt fettigen Glanz. Beim Einbringen in die Flamme verpufft es; Schlagempfindlichkeit wurde nicht bemerkt. Co ber. 15.56, gef. 15.50.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$ : Fällt aus der Lösung des Sulfates auf Zusatz von Pikrinsäure als dicker, bräunlich gelber Niederschlag, der aus haarfeinen Nadeln besteht. Wird mit Wasser gewaschen. Co ber. 9.28, gef. 9.46.

Naphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ : Der äußerst voluminöse Niederschlag fällt bei doppelter Umsetzung aus warmer Lösung allmählich. Er besteht aus feinsten, hellrosa gefärbten, verfilzten Nadelchen. Mit Wasser zu waschen.  $\text{H}_2\text{O}$  ber. 13.41, gef. 12.59. Co im entwässerten Salz ber. 8.17, gef. 8.12.

Thiosulfat und Oxalat sind nur wenig löslich; dennoch scheiden sie sich bemerkenswerterweise aus der Lösung nur sehr langsam ab. Sie erleiden wohl vor der Abscheidung noch eine konstitutionelle Umwandlung. In konzentrierter Lösung dauert ihre Abscheidung mehrere Stunden, in verdünnter setzt sie erst nach längerer Zeit ein.

## Bromopentammin-kobaltisalze.

Jodid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{J}_2$ : Fällt aus der Lösung des Bromids auf Zusatz von Kaliumjodid und bildet ganz dunkelviolette, unter dem Mikroskop granatfarbene, durchsichtige, dicke Krystalltafeln. Co ber. 12.40, gef. 12.34.

Perchlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ : Man versetzt eine warme, konzentrierte Lösung des Sulfats mit möglichst starker Perchlorsäure und kühlt auf  $0^\circ$  ab. Verd. Perchlorsäure fällt nicht. Das Salz bildet violette Prismen mit mehreren Abstumpfungsflächen an den Enden; daneben treten auch rosa durchscheinende, quadratische Prismen auf.

Ber. Co 13.44, Br 18.22,  $\text{H}_2\text{O}$  4.10. Gef. Co 12.79, Br 17.85,  $\text{H}_2\text{O}$  3.88 (100%).

Chlorat konnte durch Umsetzung der Lösung eines der leichter zugänglichen Salze mit Natriumchlorat nicht als Niederschlag erhalten werden.

Thiosulfat: Das ungemein schwerlösliche Thiosulfat fällt beim Versetzen der Lösung des Bromids mit Natriumthiosulfat erst im Laufe einiger Stunden aus. Es bildet violett und braun dichroitische, rhombisch umgrenzte Krystallkörner. Schüttelt man diese mit Wasser, so tritt kaum bemerkbare Färbung auf, trotzdem das Kation äußerst intensiv färbt. Soweit überhaupt Lösung entsteht, ist diese wohl der Bildung von Roseosalz zu verdanken, denn beim Erhitzen des Salzes mit Wasser erfolgt Schwefelabscheidung. In verd. Salpetersäure löst sich das Salz leicht, natürlich unter Zersetzung. Die Analyse zeigte einen etwas zu hohen Bromgehalt. Auch der durch doppelte Umsetzung aus dem Bromid mit Bichromat entstehende Niederschlag enthält noch Brom im Anion.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$ : Aus der Lösung des Bromids durch Fällung mit Pikrinsäure. Äußerst voluminöser, gelber Niederschlag, bestehend aus rosettenförmig verwachsenen Nadelchen. Abgesaugt gelbbraun.

Co ber. 9.08, gef. 8.96; Br ber. 12.31, gef. 12.15.

Naphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ : Bei doppelter Umsetzung erfolgt nach einigen Sekunden Abscheidung voluminöser, hellvioletter, sehr feiner Nadelchen, die moosartig verwachsen sind. Dieselben verlieren bei  $120^\circ$  6 Mol. Wasser, bei  $140^\circ$  tritt durchgreifende Zersetzung ein.

Co ber. 7.91, gef. 7.38;  $\text{H}_2\text{O}$  ber. 14.48, gef. 13.23.

Jodopentamminsalze,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{J}]\text{X}_2$ .

Das Chlorat wurde durch Verreiben des Nitrats mit dem doppelten Gewicht Natriumchlorat und dem 6-fachen Gewicht Wasser dargestellt. Zwecks Reingewinnung muß diese Operation nach dem Abfiltrieren zweimal wiederholt werden. Dann wird mit Wasser, schließlich mit Alkohol gewaschen. Es bildet mikroskopische Würfelchen von den Eigenschaften der schon bekannten Jodo-pentamminsalze. Das Sulfat wird in entsprechender Weise unter Benutzung von Natriumsulfat erhalten. Das Pikrat fällt aus der Lösung des Chlorates oder Sulfates auf Zusatz überschüssiger Pikrinsäure sofort in sehr voluminösen, sehr dünnen, flachen Spießchen. Es erscheint nach dem Absaugen grüngelb und stark glänzend.

## Nitropentammin-kobaltisalze (Xanthosalze).

Jodid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{J}_2$ : Dies in der Literatur schon kurz erwähnte, bisher noch nicht analysierte Salz entsteht nicht, wenn man eine Lösung des Nitrats mit Kaliumjodid fällt. Auch bei Anwendung eines großen Überschusses des Fällungsmittels bekommt man zunächst ein Jodidnitrat.

Erst bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus frischer Jodkalium-Lösung reichert es sich an Jod an. So enthielt eine erste Fällung 42.6, eine zweite 53.7, eine dritte 56.3 J, 13.27 Co; ber. für Jodid 57.2 J, 13.29 Co. — Nitratjodid wie Jodid sind in lauwarmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem viel schwerer löslich. Sie krystallisieren innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls äußerst reichlich in dünnen, braungelben Haaren, die sehr voluminös sind. Diese verwandeln sich im Laufe der Zeit in körnige Oktaeder von viel kleinerem Volumen. Die Zusammensetzung beider Formen ist die gleiche. Beim Umkrystallisieren erhält man jeweilig die eine oder die andere Form, ohne daß sich Bedingungen für das ausschließliche Auftreten der einen ausfindig machen ließen; die Oktaederform ist aber die stabilere. — Die Lösung dieses und aller anderen Xanthosalze ist lichtempfindlich; sie zersetzt sich in der Sonne ziemlich rasch unter Abscheidung einer Trübung, die sich zu einem schmutzig-braunen Pulver absetzt. Gleiches Verhalten ist bei den Croceosalzen schon beobachtet worden. Auch in festem Zustande färbt sich das oktaedrische Jodid beim Liegen rötlich, das haarförmige nicht.

Auch das Sulfat läßt sich bei Verwendung nitrat-haltiger Lösungen nicht rein gewinnen, man erhält auch hier ein Nitratosulfat, das in zwei Fällen 7.10 und 11.57 statt 33.57  $\text{SO}_4$  enthielt. Auch hier liegt wieder ein Beispiel dafür vor, daß ein engerer Zusammenhang eines der anionischen Reste mit dem Kation vorliegt, zu dessen Deutung die Wernersche Formulierung nicht ausreicht. Das Chlorat ist leichtlöslich; man erhält keinen Niederschlag, wenn man die Lösung des Sulfates mit festem Natriumchlorat versetzt.

Perchlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{ClO}_4)_2$ : Durch Umsetzen heißgesättigter Xanthosulfat-Lösung mit der berechneten Menge von Bariumperchlorat. Oktaederähnliche Prismen mit Domenflächen, von der gewöhnlichen Farbe der Xanthosalze. Co ber. 15.99, gef. 16.08.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$ : Durch Fällung der Lösung des Sulfats mit Pikrinsäure. Feine, gelbe Haare, aus schwach essigsauerm Wasser umkrystallisierbar. Co ber. 9.13, gef. 9.00.

Naphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ : Beim Fällen der Lösung des Sulfats mit dem Natriumsalz der Sulfonsäure als dicker, käsiger Niederschlag. Ist in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und krystallisiert daraus in dünnen, langen, hell bräunlich-gelben Blättchen.

Ber. Co 8.97,  $\text{H}_2\text{O}$  8.21. Gef. Co 9.25,  $\text{H}_2\text{O}$  9.25 (90%)

#### Nitratopentammin-kobaltisalze.

Jodid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{J}_2$ : Man versetzt die Lösung des Nitrats mit einer konzentrierten von Kaliumjodid in einigem Überschuß. Fällt nach kurzer Zeit ziemlich reichlich in körnigen Krystallen. Diese sind nochmals zu lösen und die Fällung mit Kaliumjodid zu wiederholen. Besitzt gleiche Farbe wie das Nitrat. J ber. 55.22, gef. 54.43.

Chlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{ClO}_3)_2$ : Versetzt man eine Suspension des Chlorides in Wasser mit festem Natriumchlorat, so entsteht zuerst eine klare Lösung. Aus dieser fallen aber nach kurzer Zeit prismatische Kryställchen von Chlorat aus. Man kann auch eine Suspension des Nitrats mit konz. Natriumchlorat-Lösung schütteln, die Flüssigkeit abfiltrieren und das Verfahren mit neuen Chloratmengen so lange wiederholen, bis die Lösung nitratfrei ist. Co ber. 15.82, gef. 15.85.

Perchlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{ClO}_4)_2$ : Man versetzt eine Aufschwemmung von fein zerriebenem Nitrat in wenig Wasser mit überschüssiger Perchlorsäure und schüttelt. Nach kurzer Zeit findet leichte Sedimentation statt, was vorher nicht der Fall war, und es haben sich körnige Krystalle von Perchlorat gebildet. Diese werden zur völligen Befreiung von Nitrat nochmals in möglichst wenig Wasser von  $40^\circ$  gelöst und mit  $\frac{1}{4}$  Mol. konz. Perchlorsäure versetzt, wobei ein Teil des Perchlorats auskrystallisiert, während ein anderer durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol aus der Mutterlauge gefällt werden kann. Mit Alkohol zu waschen. Besitzt die gleiche Farbe wie das Nitrat. Co ber. 14.55, gef. 14.31.

Silicofluorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{SiF}_6$ : Eine bei  $30^\circ$  hergestellte, konzentrierte Lösung des Nitrats wird mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Dabei entsteht kein Niederschlag; auf Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Vol. Alkohol bildet sich jedoch eine sehr feine Fällung, die sich im Laufe einiger Stunden in Form kleiner Krystallkörnchen zu Boden setzt. Wegen der feinen Verteilung erscheint die Verbindung hellrosa. Co ber. 16.98, gef. 16.64.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$ : Aus der Lösung des Nitrats mit Pikrinsäure erhält man eine Fällung, die im ersten Moment ölig ist und sehr bald in kleine Nadelchen übergeht. Dieselben sind hell orangegelb. Co ber. 8.91, gef. 8.53.

Naphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ : Entsteht beim Vermischen verd. Lösungen eines Nitratosalzes und des Natriumsalzes der Sulfonsäure sofort reichlich. Flimmernde Blättchen von hellrosa Farbe, die nach dem Absaugen starken Glanz besitzen. Ber. Co 8.75,  $\text{H}_2\text{O}$  8.01. Gef. Co 8.73,  $\text{H}_2\text{O}$  8.41.

#### Dinitro-tetrammin-kobaltisalze.

##### a) *cis*-Verbindungen (Flavosalze).

Bromid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ : Das Sulfat wird im 10-fachen Gewicht Wasser suspendiert, mit einer berechneten Menge warm gesättigter Lösung von Bariumbromid versetzt und so lange digeriert, bis die Umwandlung vollständig ist. Nunmehr wird filtriert und das Filtrat mit dem 4-fachen Vol. Alkohol versetzt. Bald beginnt Krystallisation langer, glänzender Prismen. Nach dem Abkühlen auf  $0^\circ$  wird filtriert. Bei ca.  $6^\circ$  scheint Umwandlung in eine andere Form vor sich zu gehen, die aus kürzeren Prismen besteht; hier trübt sich beim Rühren die überstehende Lösung. Br ber. 26.75, gef. 26.58.

Chlorat kann nicht erhalten werden, wenn man die Lösung von Chlorid mit festem Natriumchlorat versetzt. Ebenso wenig entsteht Oxalat unter Verwendung von festem Ammoniumoxalat. Die Lösungen bleiben klar.

Perchlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{ClO}_4$ : Aus Lösung von Nitrat beim Versetzen mit Perchlorsäure. Kurze, gedrungene, rechtwinklig abgeschnittene Prismen, oft staurolithähnlich verwachsen. Gelbbraun. Co ber. 18.52, gef. 18.56.

Silicofluorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{SiF}_6$ : Fällt auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure zur Lösung des Nitrats sofort reichlich in kleinen, dicken Prismen von rechtwinkligem Umriß aus, die wie das Perchlorat aussehen. Gelbbraun. Co ber. 20.34, gef. 20.35.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ : Aus dem Nitrat und dem Natriumsalz der Pikrinsäure durch doppelte Umsetzung. Dünne, flimmernde

Krystallplättchen, in heißem Wasser löslich. Sehr voluminös, daher auch merklich heller als die anderen Salze dieser Base. Co ber. 13.85, gef. 13.82.

b) *trans*-Verbindungen (Croceosalze).

Chlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{ClO}_3$ : Versetzt man die lauwarme, gesättigte Lösung des Chlorids mit festem Natriumchlorat im Überschuß, so fällt das Chlorat sofort in braungelben, prismatischen Körnern. Co ber. 19.50, gef. 19.43.

Perchlorat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{ClO}_4$ : Man versetzt die Lösung des Chlorids mit Perchlorsäure. Krystallisiert im Laufe einiger Stunden in Form langgestreckter, gelber Prismen vom Aussehen des Sulfats. Co ber. 18.52, gef. 18.59.

Silicofluorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{SiF}_6$ : Aus der Lösung des Chlorids auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure. Krystallisiert erst im Laufe einiger Zeit aus. Je 4 Krystalle sind kreuzförmig verwachsen; die Zwischenräume der Kreuzarme sind oft so mit Krystallmasse ausgefüllt, daß der Gesamtumriß als ziemlich regelmäßiges Viereck erscheint. Co ber. 20.34, gef. 20.36.

Das Oxalat ist leichtlöslich. Läßt man eine Lösung von je 2 g des Chlorids und von Ammoniumoxalat in 50 ccm Wasser krystallisieren, so erhält man das Chlorid zurück.

Pikrat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ : Aus der Lösung von Chlorid fällt auf Zusatz von Natriumpikrat das Pikrat aus. Dies wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, dem 2 Tropfen Essigsäure zugefügt waren, und erschien beim Abkühlen in Form zentimeterlanger, gelber Haare, die die Lösung ganz erfüllten. Nach einigem Stehen und weiterem Abkühlen werden diese Haare aufgezehrt und an ihrer Stelle bilden sich kleinere, flimmernde Nadeln und Blättchen von rhombischem Umriß aus. Diese zeigten einen zu niedrigen Kobaltgehalt (11.83 und 11.55 statt 13.17), verloren aber beim Erwärmen bis 80° kein Wasser. In einem anderen Falle, als Chlorid und Natriumpikrat in äquivalenter Menge angewandt wurden, wobei auch zuerst die langen Haare erschienen, verwandelten sich diese in schwere, dicke Prismen von ganz anderem Aussehen, denen die berechnete Zusammensetzung zukam. Co ber. 13.17, gef. 13.13.

Das naphthalin- $\beta$ -sulfonsaure Salz ist hier leicht löslich. Gesättigte Chloridlösung gibt beim doppelten Umsatz mit dem Natriumsalz der Sulfonsäure keinen Niederschlag.

Analytische Bemerkung.

Zur Kobalt-Bestimmung in den Chromaten und Bichromaten wurde die möglichst neutrale Lösung mit Silbernitrat gefällt, das Silberchromat abfiltriert, überschüssiges Silber mit Salzsäure ausgeschieden und abfiltriert. Nach Abrauchen der vorhandenen Salpetersäure wurde dann das Kobalt elektrolytisch bestimmt.

Die sonst stets angewandte elektrolytische Abscheidungsmethode des Kobalts gibt bei den Pikraten und den Naphthalin-sulfonaten mangelhafte Resultate, da ihre Lösungen sich bei der Elektrolyse bräunen und die entstehenden kolloiden Substanzen die Abscheidung des Kobalts erschweren oder sogar verhindern. Die Sulfonate wurden daher verascht, der Rückstand in Salzsäure gelöst und dann elektrolysiert. Bei den Pikraten ist die Veraschung wegen der Explosibilität nicht möglich. Bemerkenswerterweise ist aber Pikrinsäure mit den Dämpfen der konz. Schwefelsäure flüchtig. Man kann die Pikrate daher mit konz. Schwefelsäure abrauchen, ohne daß Explosion eintritt, und den Rückstand nach Aufnahme mit Wasser elektrolysieren. Die Kobalt-Bestimmungen fielen jedoch nach dieser Methode häufig zu niedrig aus.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.