

## Ueber das Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen;

von

S. M. Jörgensen.

Bei der von mir früher angekündigten Untersuchung der Luteochromsalze habe ich der Vergleichung wegen auch eine Anzahl Luteokobaltsalze dargestellt und, wie zu erwarten stand, die zwei Reihen vollständig analog gefunden. Dabei fiel es mir auf, dass diese Salze, von welchen ich früher nur einzelne unter den Händen gehabt hatte, eine ganz merkwürdige Uebereinstimmung mit den mir wohlbekanntem Roseosalzen zeigten. Die Uebereinstimmung war so gross, dass sie keine zufällige sein konnte, und es wurde jetzt nöthig, auch die Roseosalze mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Allerdings habe ich wegen der grösseren Schwerlöslichkeit und Beständigkeit der Roseokobaltsalze hauptsächlich diese studirt, aber mehrere besonders wichtige und charakteristische Roseosalze habe ich jedoch auch sowohl in der Chrom- wie in der Rhodiumreihe dargestellt und analysirt. Die Arbeit nahm daher weit grössere Dimensionen an, als ich erwartet hatte. Sie hat zu einem Resultat geführt, über welches ich hier vorläufig berichte, indem ich die ziemlich umfangreichen Belege allmählich folgen lasse.

Die Luteo- und Roseosalze entsprechen einander vollständig, nur dass die ersteren  $2\text{NH}_3$  enthalten, wo die letzteren  $2\text{OH}_2$  haben.

Zur besseren Uebersicht lasse ich eine Tafel (s. folg. S.) folgen, in welcher die von mir untersuchten Salze aufgeführt sind. In dieser grossen Salzreihe finden sich nur drei, durch einen Stern bezeichnete Ausnahmen, in welchen die Luteosalze mehr Wasser enthalten, als der Regel entspricht, keine einzige aber, in welcher die Roseosalze zu wenig Wasser enthalten. Die ersteren Fälle werde ich bei den betreffenden Salzen weiter besprechen.

Die Uebereinstimmung zwischen Luteo- und Roseosalzen

Lco. $\text{Co}_2$ , $12\text{NH}_3$	Ler. $\text{Cr}_2$ , $12\text{NH}_3$	Rco. $\text{Co}_2$ , $10\text{NH}_3$	Rer. = $\text{Cr}_3$ , $10\text{NH}_3$	Rrh. = $\text{Rh}_2$ , $10\text{NH}_3$
Lco. $6\text{NO}_3$	Ler. $6\text{NO}_3$	Rco. $6\text{NO}_3$ , $2\text{H}_2\text{O}$	Rer. $6\text{NO}_3$ , $2\text{H}_2\text{O}$	Rrh. $6\text{NO}_3$ , $2\text{H}_2\text{O}$
Lco. $\text{Cl}_6$	Ler. $\text{Cl}_6$ , $2\text{H}_3\text{O}^*$	Rco. $\text{Cl}_6$ , $2\text{H}_2\text{O}$	Rer. $\text{Cl}_6$ , $2\text{H}_3\text{O}$	Rrh. $\text{Br}_6$ , $2\text{H}_2\text{O}$
Lco. $\text{Br}_6$	Ler. $\text{Br}_6$	Rco. $\text{Br}_6$ , $2\text{H}_2\text{O}$	Rer. $\text{Br}_6$ , $2\text{H}_2\text{O}$	Rrh. $3\text{PO}_4\text{H}$ , $6\text{H}_2\text{O}$
Lco. $\text{J}_6$	Ler. $\text{J}_6$	Rco. $\text{J}_6$ , $2\text{H}_2\text{O}$	Rer. $\text{J}_6$ , $2\text{H}_2\text{O}$	Rrh. $3\text{SO}_4$ , $5\text{H}_2\text{O}$
Lco. $3\text{PO}_4\text{H}$ , $4\text{H}_3\text{O}$		Rco. $3\text{PO}_4\text{H}$ , $6\text{H}_3\text{O}$		Rrh. $3\text{SO}_4$ , $5\text{H}_2\text{O}$
Lco. $3\text{SO}_4$ , $5\text{H}_2\text{O}^*$	Ler. $3\text{SO}_4$ , $5\text{H}_2\text{O}^*$	Rco. $3\text{SO}_4$ , $5\text{H}_2\text{O}$	Rer. $3\text{SO}_4$ , $5\text{H}_2\text{O}$	
Lco. $3\text{C}_2\text{O}_4$ , $4\text{H}_3\text{O}$	Ler. $3\text{C}_2\text{O}_4$ , $4\text{H}_3\text{O}$	Rco. $3\text{C}_2\text{O}_4$ , $6\text{H}_2\text{O}$		
Lco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{NO}_3 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	Ler. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{NO}_3 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	Rco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{NO}_3 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$		
Lco. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	Ler. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	Rco. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$		
Lco. $\left\{ \begin{array}{l} \text{J}_2 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	Ler. $\left\{ \begin{array}{l} \text{J}_2 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	Rco. $\left\{ \begin{array}{l} \text{J}_2 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$		Rrh. $\left\{ \begin{array}{l} \text{J}_2 \\ 2\text{SO}_4 \end{array} \right.$ , $2\text{H}_2\text{O}$
Lco. $\text{Cl}_6$ , $6\text{HgCl}_2$ , $2\text{H}_3\text{O}$	Ler. $\text{Cl}_6$ , $6\text{HgCl}_2$ , $2\text{H}_3\text{O}$	Rco. $\text{Cl}_6$ , $6\text{HgCl}_2$ , $4\text{H}_2\text{O}$	Rer. $\text{Cl}_6$ , $6\text{HgCl}_2$ , $4\text{H}_3\text{O}$	
Lco. $\text{Cl}_6$ , $2\text{HgCl}_2$	Ler. $\text{Cl}_6$ , $2\text{HgCl}_2$	Rco. $\text{Cl}_6$ , $2\text{HgCl}_2$ , $2\text{H}_2\text{O}$		
Lco. $\text{Cl}_6$ , $2\text{AuCl}_3$		Rco. $\text{Cl}_6$ , $2\text{AuCl}_3$ , $2\text{H}_2\text{O}$		

Lco. Cl <sub>6</sub> , 3 PtCl <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Ler. Cl <sub>6</sub> , 3 PtCl <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Rco. Cl <sub>6</sub> , 3 PtCl <sub>4</sub> , 8H <sub>2</sub> O	
Lco. Cl <sub>6</sub> , 2PtCl <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O*	Ler. Cl <sub>6</sub> , 2PtCl <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O*	Rco. Cl <sub>6</sub> , 2PtCl <sub>4</sub> , 3H <sub>2</sub> O	
Lco. Cl <sub>6</sub> , PtCl <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Ler. Cl <sub>6</sub> , PtCl <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Rco. Cl <sub>6</sub> , PtCl <sub>4</sub> , 4H <sub>2</sub> O	
Lco. Br <sub>6</sub> , 2PtBr <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O		Rco. Br <sub>6</sub> , 2PtBr <sub>4</sub> , 4H <sub>2</sub> O	
	Ler. Br <sub>6</sub> , 3PtBr <sub>4</sub> , 4H <sub>2</sub> O	Rco. Br <sub>6</sub> , 3PtBr <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	
$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{NO}_3 \\ \text{Cl}_4, 2\text{PtCl}_4 \end{array} \right.$ , 2H <sub>2</sub> O	Ler. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{NO}_3 \\ \text{Cl}_4, 2\text{PtCl}_4 \end{array} \right.$ , 2H <sub>2</sub> O	Rco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{NO}_3 \\ \text{Cl}_4, 2\text{PtCl}_4 \end{array} \right.$ , 4H <sub>2</sub> O	
Lco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Cl}_3, \text{PtCl}_4 \end{array} \right.$	Ler. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Cl}_3, \text{PtCl}_4 \end{array} \right.$	Rco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Cl}_3, \text{PtCl}_4 \end{array} \right.$ , 2H <sub>2</sub> O	Rer. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Cl}_3, \text{PtCl}_4 \end{array} \right.$ , 2H <sub>2</sub> O
Lco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Cl}_3, 2\text{AuCl}_3 \end{array} \right.$		Rco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Cl}_3, 2\text{AuCl}_3 \end{array} \right.$ , 2H <sub>2</sub> O	
Lco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Br}_3, 2\text{AuBr}_3 \end{array} \right.$		Rco. $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{SO}_4 \\ \text{Br}_3, 2\text{AuBr}_3 \end{array} \right.$ , 2H <sub>2</sub> O	
Lco. 2P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na, 23H <sub>2</sub> O	Ler. 2P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na, 23H <sub>2</sub> O	Rco. 2P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na, 25H <sub>2</sub> O	Rrh. 2P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na, 25H <sub>2</sub> O
Lco. Co <sub>2</sub> Cy <sub>12</sub>	Ler. Co <sub>2</sub> Cy <sub>12</sub>	Rco. Co <sub>2</sub> Cy <sub>12</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Rrh. Co <sub>2</sub> Cy <sub>12</sub> , 2H <sub>2</sub> O
Lco. Fe <sub>3</sub> Cy <sub>12</sub>	Ler. Fe <sub>3</sub> Cy <sub>12</sub>	Rco. Fe <sub>3</sub> Cy <sub>12</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Rer. Fe <sub>3</sub> Cy <sub>12</sub> , 2H <sub>2</sub> O
	Ler. Cr <sub>3</sub> Cy <sub>12</sub>		Rer. Cr <sub>3</sub> Cy <sub>12</sub> , 2H <sub>2</sub> O

erstreckt sich nicht nur auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die grössere oder geringere Auflöslichkeit, auf die krystallographischen Verhältnisse und den Glanz, auf Bildungsweise und Metamorphosen. Hieraus folgt, dass sich auch in den Reactionen die grössten Aehnlichkeiten zeigen, sodass die Farbe und der Stickstoffgehalt sehr häufig fast die einzigen Mittel sind, vorliegende, einander entsprechende Luteo- und Roseosalze zu unterscheiden. Oftmals führen nicht einmal Wasserbestimmungen zum Ziel, denn sehr häufig verlieren die Roseosalze nicht die 2 Mol. Wasser, welche hiernach ihrer Constitution angehören, ohne gleichzeitige tiefer gehende Zersetzung. Geschieht es, so gehen sie gleichzeitig in Purpureosalze über. Weil nun  $2\text{NH}_3 = 34$ , während  $2\text{OH}_2 = 36$  sind, so werden alle übrigen Bestandtheile in zwei einander entsprechenden Luteo- und Roseosalzen desselben Metalls in fast absolut derselben procentischen Menge enthalten sein. Dieser Umstand, welcher Schwierigkeiten bei der Untersuchung zu verursachen scheinen könnte, ist im Gegentheil eine besondere Erleichterung gewesen. Denn wenn man in zwei entsprechenden Salzen, welche, weil aus unzweifelhaften Luteo- und Roseosalzen dargestellt, selbst Luteo- und Roseosalze sein mussten, genau denselben Gehalt desjenigen Bestandtheiles, welcher mit grösster Sicherheit und mit den einfachsten Mitteln bestimmt werden konnte, denselben Glührückstand oder dergl. fand, so hatte man hierin eine grössere Garantie, als sonst bei Verbindungen von ziemlich grossen Molecülenzahlen herbeigebracht werden konnte, dafür, dass das genannte Verhältniss in der Zusammensetzung stattfände.

Und dieses Verhältniss findet sich so durchgängig, dass ich sehr häufig aus der Existenz eines Roseosalzes auf die des entsprechenden Luteosalzes und umgekehrt schliessen konnte, wie ich auch nicht selten mit diesem Verhältniss als Ausgangspunkt frühere Angaben zu berichtigen vermochte. So fand ich die neuen Quecksilberchloriddoppelsalze von Luteokobalt und Luteochrom mit  $6\text{HgCl}_2$  und  $2\text{H}_2\text{O}$  entsprechend den früher bekannten Roseosalzen:  $(\text{Co}_2, 10\text{NH}_3)\text{Cl}_6, 6\text{HgCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$  (Carstanjen; Gibbs) und  $(\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3)\text{Cl}_6, 6\text{HgCl}_2,$

4H<sub>2</sub>O (Christensen). Umgekehrt fand ich ein neues Quecksilberchloriddoppelsalz von Roseokobalt (Co<sub>2</sub>, 10NH<sub>3</sub>)Cl<sub>6</sub>, 2HgCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, demjenigen entsprechend, welches ich früher vom Luteochrom erhalten hatte, und dessen Analogon in der Kobaltreihe sich ebenfalls leicht darstellen liess. So liess das oktaëdrische Luteochromnitratsulfat, (Co<sub>2</sub>, 12NH<sub>3</sub>) $\frac{2NO_3}{2SO_4}$ , und das analoge Kobaltsalz mich vermuthen, dass die oktaëdrischen Krystalle, welche ich früher aus Roseokobaltnitrat mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte, und welche ich damals<sup>1)</sup> ohne Analyse natürlich für das quadratoktaëdrische, schwer lösliche Roseokobaltsulfat angenommen hatte, ein entsprechendes Roseonitratsulfat, (Co<sub>2</sub>, 10NH<sub>3</sub>) $\frac{2NO_3}{2SO_4}$ , 2H<sub>2</sub>O, darstellen müssten, und der Versuch entsprach in der That der Erwartung. So gelang es mir, dasjenige Roseokobaltplatinchlorid, (Co<sub>2</sub>, 10NH<sub>3</sub>)Cl<sub>6</sub>, 3PtCl<sub>4</sub>, 8H<sub>2</sub>O, welches Gibbs und Genth in ihrer ersten Abhandlung<sup>2)</sup> erwähnen, aber später nicht erhalten konnten<sup>3)</sup>, durch das Verfahren, das mir zur Darstellung des entsprechenden Luteokobaltsalzes mit 6H<sub>2</sub>O diente, leicht wieder zu gewinnen. So fand ich, dass ein Platinchloriddoppelsalz, welches Braun<sup>4)</sup> aus Roseokobaltnitrat erhalten und als 3(Co<sub>2</sub>, 10NH<sub>3</sub>)Cl<sub>6</sub>, 4PtCl<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O beschrieben hatte, in der That salpetersäurehaltig war, die Zusammensetzung (Co<sub>2</sub>, 10NH<sub>3</sub>) $\frac{2NO_3}{Cl_4}$ , 2PtCl<sub>4</sub>, 4H<sub>2</sub>O hatte und analogen Luteokobalt- und Luteochromsalzen vollständig entsprach.

So zeigte es sich, dass Roseochromsulfatplatinchlorid, welches ich selber<sup>5)</sup> und Christensen<sup>6)</sup> früher als wasserfrei betrachtet hatten, in reinem Zustande 2H<sub>2</sub>O enthält und

1) Dies. Journ. [2] 23, 234.

2) Researches on the ammonia-cobalt bases, 1856, S. 11.

3) Proc. of the Amer. Acad. 11, 17 (1876).

4) Untersuchgn. über ammoniak. Cobalt-Verbindungen, Göttingen 1862, S. 14.

5) Dies. Journ. [2] 20, 121.

6) Das. [2] 23, 43.

zwei ebenfalls in hexagonalen Tafeln krystallisirenden Luteosalzen von Kobalt und Chrom entspricht. So, dass ein Luteokobaltphosphat, welches Braun<sup>1)</sup> als  $3(12\text{NH}_3, \text{Co}_2\text{O}_3)$ ,  $4\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $14\text{H}_2\text{O}$  beschrieb, in der That die Zusammensetzung  $(\text{Co}_2, 12\text{NH}_3)$ ,  $3\text{PO}_4\text{H}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  hatte und somit zwei Roseosalzen, welche ich sowohl in den Kobalt- als der Rhodiumreihe dargestellt hatte, vollständig analog war. So endlich, dass die Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyanide von Luteochrom und Luteokobalt wasserfrei sind, während die entsprechenden Roseosalze  $2\text{H}_2\text{O}$  enthalten, wodurch frühere Angaben von Gibbs und Genth, Braun und Christensen berichtigt worden sind.

Von krystallographischen Uebereinstimmungen zwischen Luteo- und Roseosalze soll ich hier nur einzelne, sehr augenfällige, hervorheben. Wenn Luteochrom- und Luteokobaltnitrat aus verdünnten Lösungen durch conc. Salpetersäure abgeschieden werden, so bestehen die Niederschläge aus langen, schmalen, häufig zu vier oder sechs unter Winkeln von annähernd  $60^\circ$  und  $120^\circ$  verwachsenen Nadeln; aus concentrirteren Lösungen durch verdünnte Salpetersäure gefällt, treten die Salze in quadratischen Tafeln, welche durch quadratische Pyramiden mehr oder weniger abgestumpft sind, auf. Ganz ähnlich verhalten sich die Roseosalze von Roseokobalt, Roseochrom und Roseorhodium, nur dass bei den zwei ersten die Prismenform, bei dem Rhodiumsalz die Tafelform vorherrschend vorkommt. Das Luteochrombromid wird durch conc. Bromwasserstoffsäure in rhombischen Tafeln von  $57^\circ$ — $58^\circ$ , häufig zu sechsseitigen Tafeln abgeschnitten, gefällt. Ganz dieselbe Gestalt zeigt Roseokobaltbromid, aus verdünnterer Lösung durch Bromwasserstoffsäure abgeschieden. Die Nitratsulfate, Bromidsulfate und Jodidsulfate von Luteochrom, Luteokobalt, Roseokobalt und Roseorhodium krystallisiren alle in anscheinend regelmässigen Oktaedern. Die Natriumpyrophosphate von Luteochrom, Luteokobalt, Roseokobalt, Roseorhodium krystallisiren sämmtlich in dünnen, stark glänzenden, fast oder ganz regelmässigen sechsseitigen Tafeln. Die Sul-

<sup>1)</sup> Untersuchungen S. 41.

fatplatinchloride von Luteochrom, Luteokobalt, Roseokobalt, Roseochrom, Roseorhodium ebenfalls. Die Quecksilberchloriddoppelsalze (mit  $6\text{HgCl}_2$ ) von Luteochrom, Luteokobalt, Roseochrom und Roseokobalt bilden sämtlich lange, schmale vier- und sechsseitige Nadeln. Die Platinchloriddoppelsalze (mit  $3\text{PtCl}_4$ ) von Luteochrom, Luteokobalt, Roseochrom und Roseokobalt krystallisiren alle in sechsseitigen Tafeln oder kurzen sechsseitigen Prismen, nicht selten mit einem spitzen Rhomboëder combinirt. Die Platinbromiddoppelsalze (mit  $3\text{PtCl}_4$ ) von Luteochrom und Roseokobalt bilden beide prachtvoll kupferglänzende Niederschläge, ausschliesslich aus quadratischen und achtseitigen Tafeln bestehend. Die Platinbromiddoppelsalze (mit  $2\text{PtBr}_4$ ) von Luteo- und Roseokobalt sind nicht von einander zu unterscheiden: beide bilden lange, glänzende, vier- und sechsseitige Nadeln, in Masse der krystallisirten Chromsäure täuschend ähnlich. Die Ferrid- und Kobaltidcyanide von Roseokobalt, Roseochrom, Roseorhodium lassen sich unter dem Mikroskop von den entsprechenden Salzen von Luteokobalt und Luteochrom nicht unterscheiden, wenn die letzteren aus stark sauren Lösungen gefällt sind. Die sehr charakteristischen augitähnlichen Gestalten sind genau dieselben. Die Sulfatgoldbromide von Luteochrom und Luteokobalt, Roseochrom, Roseokobalt und Roseorhodium krystallisiren sämtlich in rechteckigen Prismen, häufig von Domflächen zugeschärft und häufig kreuzweise verwachsen. Alle zeigen denselben stark hervortretenden Dichroismus, indem sie, wenn der Polarisationsplan parallel der Längsaxe liegt, tief violettblau, fast schwarz, erscheinen, wenn er senkrecht darauf liegt dagegen hell olivengelb. Ganz dieselbe Gestalt und denselben, aber viel schwächeren, nicht selten kaum erkennbaren Dichroismus zeigen die Sulfatgoldchloride von Luteo- und Roseokobalt.

Rücksichtlich des chemischen Verhaltens der Luteo- und Roseosalze kann zuerst bemerkt werden, dass sie wesentlich auf die nämliche Weise dargestellt werden. Die Luteokobaltsalze werden am bequemsten nach einer von mir früher<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 23, 229.

angegebenen Modification des Verfahren von Blomstrand<sup>1)</sup> erhalten; gleichzeitig entsteht aber, wie auch nach Blomstrand's ursprünglichem Verfahren, Roseosalz in äquivalenter Menge. In meiner letzten Arbeit über Chromammoniakverbindungen zeigte ich, dass Roseochromchlorid entsteht, wenn eine stark salmiakhaltige Lösung von Chromchlorürammoniak sich bei Luftabschluss auf Kosten des Wassers oxydirt. Ganz die nämliche Verfahrungsweise liefert Luteochromchlorid in reichlicher Menge nur bei wenig abgeänderter Temperatur. Die gewöhnliche und bequemste Weise, Roseosalze darzustellen, ist die, Purpureosalze mit Alkalien (beziehungsweise Silberoxyd und Wasser, Natron oder verdünntem Ammoniak) zu behandeln. Wendet man conc. Ammoniak an unter Verhältnissen, wo das Ammoniak nicht verdunsten kann (in verschlossenen Gefässen), so entsteht, wie Mills<sup>2)</sup> gezeigt hat, aus Purpureokobaltchlorid das Luteochlorid in theoretischer Menge.

Bekanntlich ist eine der am meisten hervortretenden Eigenschaften der Roseohaloidsalze die, bei Erwärmen mit Haloidsäuren in die entsprechenden Purpureosalze überzugehen. Diese Eigenschaft findet sich allerdings nicht bei den Luteokobaltsalzen wieder, aber die Luteochromsalze zeigen dieselbe sehr ausgeprägt. Beim Stehen unter conc. Salzsäure geht das Luteochromchlorid schon in der Kälte langsam, aber vollständig in das Chloropurpureochromchlorid über. Dasselbe geschieht schon im Verlauf einer halben Stunde, wenn das Luteosalz mit halbverdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. Auch das Luteochrombromid geht in Bromopurpureobromid über beim Erwärmen mit conc. Bromwasserstoffsäure; die Umbildung verläuft aber weit langsamer. Das Luteochromjodid scheint dagegen nicht oder doch nur in ganz geringem Grade selbst durch kochende conc. Jodwasserstoffsäure in Purpureosalz überzugehen. Dieses Verhalten stimmt ganz mit dem der Roseosalze überein, indem, wie Christensen gezeigt hat, das Roseochromjodid sehr schwierig (Roseokobaltjodid gar nicht), das Bromid

<sup>1)</sup> Das. [2] 3, 206. Vgl. Krok, Lunds Univers. Årsskr. 1870.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. [4] 35, 245.



leichter, das Chlorid sehr leicht in Purpureosalze übergehen beim Erhitzen mit den entsprechenden Haloidsäuren.

Sowohl Luteo- wie Roseosalze zeigen das eigenthümliche Verhalten, dass es nur einzelne wenige Reagentien sind, mit welchen eine ganze Salzreihe (z. B. alle Luteokobaltsalze) dieselben Reactionen zeigt, während in vielen, ja in der Mehrzahl der Fälle, die verschiedenen Salze derselben Reihe (z. B. Chlorid und Nitrat) je ihre besonderen Reactionen zeigen. Das hat in einer eigenthümlichen Neigung zur Bildung von Doppelsalze seinen Grund, diese Neigung ist aber fast genau dieselbe bei Luteo- und Roseosalzen. In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich Ferridcyankalium, Natriumpyrophosphat und Wasserstoffplatinchlorid in Verbindung mit Magnesiumsulfat als die wichtigsten Reagentien genannt, durch welche alle lösliche Roseokobaltsalze als solche erkannt werden können. Dieselben Reagentien gelten für Roseorhodium- und Roseochromsalze, jedoch geben die letzteren nicht das charakteristische Doppelsalz mit Natriumpyrophosphat. Aber mit ebendenselben Reagentien liefern alle lösliche Luteosalze von Kobalt und Chrom (von Rhodium habe ich noch nicht Luteosalze erhalten) genau dieselben Reactionen. Die Niederschläge haben allerdings eine etwas verschiedene Farbe, aber ihre sehr charakteristische krystallographische Gestalt ist genau dieselbe, und sie werden wesentlich unter denselben Bedingungen gebildet, ob auch die dabei entstehenden Luteosalze, weil erheblich schwieriger löslich, verdünntere und saurere Lösungen als die Roseosalze erfordern, um genau in derselben Form zu erscheinen. Doch nicht nur gegen diese Hauptreagentien verhalten sich die Luteo- und Roseosalze ähnlich. Die Uebereinstimmung erstreckt sich viel weiter. Hier hebe ich nur hervor, dass sowohl die Luteo- als die Roseohaloidsalze mit Silbersalzen alles Haloid als Haloidsilber abscheiden; dass sehr viele, sowohl Luteo- als Roseosalze durch Säuren unter vollständiger Doppelzersetzung gefällt werden (im Gegensatz zu den Purpureosalzen); dass sowohl Luteo- als Roseosulfate geneigt

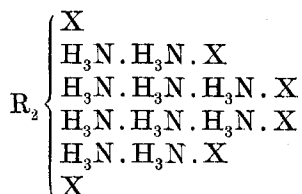
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 23, 237.

sind, Doppelsalze zu bilden, in welchen  $1\text{SO}_4$  durch  $2\text{NO}_3$ ,  $2\text{Cl}$ ,  $2\text{Br}$ ,  $2\text{J}$ ,  $1\text{PtCl}_6$ ,  $1\text{PtBr}_6$ ,  $2\text{AuCl}_4$ ,  $2\text{AuBr}_4$  ersetzt sind; dass die Luteo- und Roseonitrate mit Wasserstoffplatinchlorid Doppelsalze liefern, in welchen  $4\text{NO}_3$  durch  $2\text{PtCl}_6$  ersetzt sind; dass sowohl die Luteo- wie die Roseochloride in stark salzsauren Lösungen Doppelsalze mit  $2\text{HgCl}_2$  bilden, dass aber diese Doppelsalze beim Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser in Luteo- oder Roseochlorid, welche gelöst bleiben, und Doppelsalze mit  $6\text{HgCl}_2$  zersetzt werden, welche letzteren sich fast vollständig abscheiden; dass Luteo- und Roseochloride oder -bromide mit resp.  $\text{NaHgCl}_3$  und  $\text{NaHgBr}_3$  reichliche krystallinische Niederschläge von Doppelsalzen mit  $6\text{HgCl}_2$  oder  $6\text{HgBr}_2$  liefern, dass aber Luteo- und Roseojodide sich ganz anders verhalten, indem sie z. B. mit  $\text{HgCl}_2$  versetzt, rothes  $\text{HgJ}_2$  abscheiden, in einem kleinen Ueberschuss von Luteo- oder Roseojodid leicht löslich; dass sowohl Luteo- wie Roseochloride mit Platinchlorid drei verschiedene Doppelsalze bilden, mit 1, 2 oder  $3\text{PtCl}_4$ , und dass die mit 1 oder  $2\text{PtCl}_4$  schon durch kaltes Wasser zersetzt werden, so dass Luteo- oder Roseochlorid in Lösung geht, während die Salze mit  $3\text{PtCl}_4$  zurückbleiben.

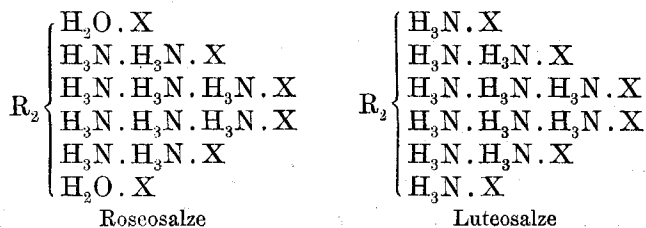
Nur in einer Beziehung zeigt sich ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen Luteo- und Roseosalzen, indem die letzteren, falls nicht Bestandtheile wie Quecksilberchlorid, Platinchlorid o. a. besondere Hindernisse im Wege liegen, sämmtlich von Ammoniak gelöst werden unter Bildung von basischen Salzen<sup>1)</sup>, während die Luteosalze nicht von Ammoniak gelöst oder zersetzt werden, und in der Regel sogar schwieriger löslich in Ammoniak als in Wasser sind. Weil nun aber die Roseosalze basische Salze, welche  $2\text{OH}$  enthalten, schon durch Einwirkung von Ammoniak bilden, und alle reinen Metallammoniakbasen stärkere Basen als Ammoniak sind, so folgt, wie ich schon früher<sup>2)</sup> ausführlicher entwickelte, dass die Roseosalze, was zwei Valenzen betrifft, nicht Metallammoniaksalze sein können, und ich habe dies durch das Symbol:

<sup>1)</sup> Vergl. dies. Journ. [2] 25, 418.

<sup>2)</sup> Das. [2] 25, 420 ff.



ausgedrückt, wo  $R_2 = \overset{VI}{Co}_2, \overset{VI}{Cr}_2, \overset{VI}{Rh}_2$  sind, während  $X = 1$  Aequ. elektronegatives Element oder Radical ( $NO_3$  u. s. w.) ist. Bei den Verhältnissen zwischen Luteo- und Roseosalzen, welche ich jetzt gefunden und oben skizzirt habe, zeigt es sich nun, dass diese Auffassung modificirt werden muss. Da nämlich die Luteosalze offenbar ganz analog den Roseosalzen constituirt sein müssen, nur dass die letzteren  $2OH_2$ , wo die ersteren  $2NH_3$  enthalten, und da die Luteosalze sich wie reine Metallammoniakverbindungen verhalten, indem sie nicht durch Einwirkung von Ammoniak basische Salze liefern, so müssen folgende Symbole ein relativ richtiger Ausdruck für die Constitution der zwei Salzreihen sein:



Mit anderen Worten:  $H_2O^{\overset{IV}{}}$  hat in den Roseosalzen dieselbe Function wie  $H_3N^{\overset{V}{}}$  in den Luteosalzen. So lange die Valenztheorie allen theoretischen Entwicklungen in der Chemie zu Grunde gelegt wird — dass andere Auffassungen möglich, wohl sogar wahrscheinlich sind, hat bekanntlich Mendelejeff in einer höchst tief sinnigen und geistreichen Abhandlung angedeutet — halte ich kaum eine andere Erklärungsweise für möglich. Die Luteosalze sind dann rein primäre Amine, die Purpureosalze theilweise primäre Amine, theilweise Metallsalze, die Roseosalze theils primäre Amine, theils primäre Oxine. Mit letzterem Namen bezeichne ich

Verbindungen des tetravalenten Sauerstoffs, welche den Sulfinen als Verbindungen des tetravalenten Schwefels entsprechen. Sulfine kennt man ja nicht nur von den Alkoholradicalen, z. B.  $\overset{\text{IV}}{\text{SE}}_3\text{J}$  u. s. w., sondern Blomstrand<sup>1)</sup> hat bekanntlich neuerdings gezeigt, dass  $\overset{\text{IV}}{\text{S}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  u. a. statt  $\overset{\text{V}}{\text{NH}}_3$  in die Platinbasen eintreten können. Bei der grossen Analogie zwischen Sauerstoff und Schwefel darf es wohl als wahrscheinlich angesehen werden, dass auch Oxine dargestellt werden können, ob es auch vorausgesehen werden kann, dass sie wegen des überwiegend elektronegativen Charakters des Sauerstoffs sehr unbeständig sein werden. Wir haben in der That ins Gewicht fallende Erfahrungen, welche dafür sprechen. So hat Thomsen<sup>2)</sup> gezeigt, dass das thermochemische Verhalten der Salzsäure bestimmt andeutet, der Chlorwasserstoff sei in der wässrigen Lösung als ein Hydrat  $\text{ClH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  vorhanden, welches somit als  $\overset{\text{V}}{\text{OH}}_3\text{Cl}$  dem  $\overset{\text{IV}}{\text{SE}}_3\text{Cl}$  entspricht. So zeigte Friedel<sup>3)</sup>, dass Methyläther sich mit wasserfreiem Chlorwasserstoff zu einer Verbindung  $\overset{\text{IV}}{\text{O}}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$  vereinigt, welche sogar in Dampfgestalt eine gewisse Beständigkeit hat. So fänden Erlenmeyer und Kriechbaumer<sup>4)</sup>, dass Methyläther von conc. Schwefelsäure zu einer Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ , somit einem sauren Sulfate von dem in Friedels Chlorid enthaltenen Radical,  $\overset{\text{IV}}{\text{O}}(\text{CH}_3)_2\text{H}\cdot\text{SO}_4\text{H}$ , absorbirt wird. Es ist auch, und zwar schon von Achard's Zeit, bekannt, dass Aethyläther weit reichlicher in conc. Salzsäure als in Wasser löslich ist. Besonders aber kennt man eine erhebliche Anzahl Verbindungen von Metallchloriden mit Aether, von welchen noch dazu nicht wenige unzersetzt verdampfbar sind.

Betrachtet man nun die von Zeise<sup>5)</sup> entdeckte Verbindung von Aethylen und Ammoniak mit Platinchlorür:

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 27, 161.

<sup>2)</sup> Thermochem. Untersuchgn. 2, 430; 3, 11.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 81, 152, 236.

<sup>4)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 699.

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 21, 497, 592.

- die von Griess u. Martius<sup>1)</sup>:  $\text{Cl. Pt. H}_4\text{C}_2 \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{Cl}$ ,  
 $\text{Cl. Pt. H}_4\text{C}_2 \cdot \text{E} \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{Cl}$ ,  
 wo  $\text{E} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  
 das Platosemidiammoniumchlorid:  $\text{Cl. Pt. H}_3\text{N} \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{Cl}$ ,  
 das Salz von Cahours u. Gal<sup>2)</sup>:  $\text{Cl. Pt. E}_3\text{P} \cdot \text{E}_3\text{P} \cdot \text{Cl}$ ,  
 das Salz von Blomstrand:  $\text{Cl. Pt. E}_2\text{S} \cdot \text{E}_2\text{S} \cdot \text{Cl}$ ,

so wird man es natürlich finden, dass auch der Sauerstoff in dieser Reihe auftreten kann, und dass das Chlorid eines Metalloxins das natürliche Endglied dieser Reihe bildet, ob auch solche Oxine verhältnissmässig unbeständig und sehr geneigt sein werden, sich so zu zersetzen, dass  $\text{OH}_2$ ,  $\text{OE}_2$  u. s. w. in Gestalt von Wasser, Aether u. s. w. austreten.

Letzteres ist nun aber eben eine besonders hervortretende Eigenschaft der Roseosalze. Das Roseorhodumbromid lässt sich nicht neben Vitriolöl umkrystallisiren und verträgt ebensowenig wie Roseokobaltchlorid, Roseochrombromid und viele andere Roseosalze längeres Liegen in trockenem Zustande ohne 2 Mol. Wasser zu verlieren und dabei in Purpureosalze überzugehen. Dass aber die  $2\text{OH}_2$  in den Roseosalzen nicht als Wasser vorhanden sind, wird dadurch vollständig bewiesen, dass die Roseo- und Purpureosalze ganz verschiedene Salzreihen bilden von ganz verschiedenen Eigenschaften, Löslichkeiten, Reactionen u. s. w.

Aus dem hier Entwickelten folgt nun auch mit vollständiger Sicherheit, dass die Xanthosalze, was allerdings auch früher sehr wahrscheinlich war, nicht Roseo-, sondern Purpureosalze sind. Denn es fehlen ihnen die 2 Mol.  $\text{OH}_2$ , welche zur Constitution der Roseosalze gehören. Indessen sind sie nicht Nitroverbindungen in dem Sinne wie z. B. Nitroäthan, Nitrobenzol u. a., sondern Nitritopurpureosalze. Denn ich habe gefunden, dass das Xanthochromchlorid in Schwefelammonium unzersetzt löslich ist, dass das Xanthochromnitrat in schwach saurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, dass aber das erstere Salz beim schwachen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 120, 324.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 70, 1380.

Erwärmen mit Harnstoffnitrat unter Stickstoffentwicklung glatt in Roseosalz übergeht. Ob sich wirkliche Nitropurpureosalze z. B. durch Anwendung von Silbernitrit darstellen lassen werden, ist noch eine offene Frage.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, April 1884.

---

## Ueber die Bildung der Säureamide aus den Ammoniumsalzen;

von

N. Menschutkin.

In der unlängst erschienenen Abhandlung „über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids“<sup>1)</sup> hatte ich schon die Gründe angeführt, welche mich bewogen haben, die Bildung der Säureamide aus den Ammoniumsalzen zu studiren.

Die Methode der Untersuchung bestand darin, dass die Ammoniumsalze in zugeschmolzenen Röhren der Einwirkung einer constanten Temperatur ausgesetzt wurden, und in regelmässigen Zeitintervallen die Reaction quantitativ verfolgt wurde. Die Mehrzahl der Versuche ist bei der Temperatur von 155° ausgeführt, um den Vergleich zu ermöglichen mit den bei der nämlichen Temperatur ausgeführten Versuchen über die Bildung der zusammengesetzten Aether und des Acetanilids. Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung der Säureamide kennen zu lernen, wurden auch bei anderen Temperaturen Versuche angestellt. Diese Versuche habe ich theils in dem von mir beschriebenen Glycerinbade ausgeführt, theils habe ich die Röhren in den Dämpfen siedender Flüssigkeiten erwärmt. In dem letzten Falle wurden die Röhren an Glasstäben befestigt und in grossen Reagenröhren (wie sie V. Meyer für Dampfdichtebestimmungen vorgeschlagen hat) mit den Dämpfen siedenden Anilins (Siede-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 26, 208.