

Mittheilung aus dem Chemischen Institut der  
Universität Zürich.

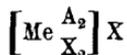
Ueber raumisomere Hexamminsalze;

von A. Werner.

Gemeinschaftlich mit F. Bräunlich, E. Rogowina und  
Chr. Kreutzer.

(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift  
am 17. Mai 1906.)

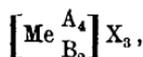
Die Structurformeln einer ganzen Reihe raumisomerer anorganischer Verbindungen zeichnen sich bekanntlich durch complexe Radicale von der Formel  $\text{Me} \begin{matrix} \text{A}_4 \\ \text{B}_3 \end{matrix}$  aus. Isomerie konnte aber bis jetzt nur in den Fällen nachgewiesen werden, in denen an Stelle von A oder von B Säurereste eingetreten sind, so z. B. bei den einfachen und derivirten Diacidotetramminsalzen



des Kobalts und Chroms und bei den Tetracidodiamminverbindungen des Platins:  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{X}_4 \\ \text{B}_2 \end{matrix}$ .

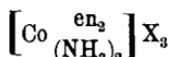
Es liegt aber auf der Hand, dass dieselbe Isomerieerscheinung auch bei Verbindungen auftreten sollte, in denen die Gruppen A und B durch Nebenvalenzen mit dem Kernatom verbunden sind. Solche Fälle ergeben sich z. B., wenn in einem Hexamminsalz zwei Ammoniakmoleküle durch zwei Wassermole-

küle, oder aber vier Ammoniakmoleküle durch zwei Aethylen-  
diaminmoleküle ersetzt werden. Dass eine experimentelle Be-  
gründung dieser Folgerung für die Theorie der Coordinations-  
verbindungen von nicht zu unterschätzendem Werth sein musste,  
wird ohne Weiteres verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen,  
dass dadurch alle Nebenfragen, die sich auf die Natur und die  
Bindungsweise der zum complexen Radical gehörigen Säurereste  
beziehen, ausgeschaltet werden. Thatsächlich haben wir nun  
die Existenz zweier isomerer Verbindungsreihen:

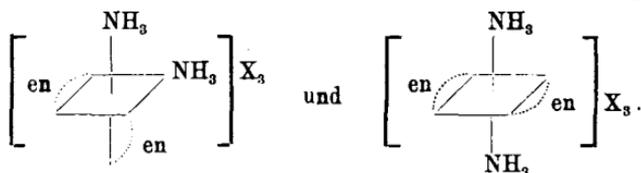


experimentell bestätigen und somit den Nachweis erbringen  
können, dass das Auftreten geometrisch isomerer Verbindungen  
unabhängig davon ist, ob im complexen Radical direct an das  
Centralatom gebundene Säurereste vorhanden sind oder nicht.

Die neu aufgefundenen beiden isomeren Verbindungsreihen  
entsprechen der Formel:

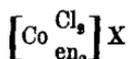


und sind raumchemisch durch folgende Symbole wiederzugeben:



Die beiden Verbindungsreihen werden praktisch in folgender  
Weise dargestellt.

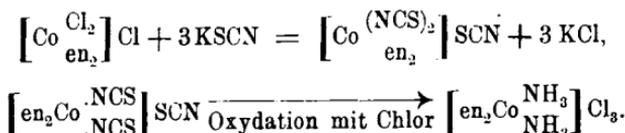
Mit F. Bräunlich<sup>1)</sup> habe ich früher gezeigt, dass durch  
Einwirkung von Rhodankalium auf Dichlorodiäthylendiamin-  
kobaltisalze



Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze entstehen, welche durch

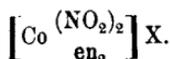
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 123 (1899).

Oxydation mit Chlor<sup>2)</sup> in wässriger Lösung in Diammindiäthylendiaminkobaltisalze übergeführt werden. Die betreffenden Umsetzungen sind folgendermassen zu formuliren:

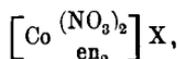


Von der auf diesem Wege entstehenden Verbindungsreihe sind früher das Chlorid und das Chlorokobaltoat beschrieben worden. Wir haben die Reihe durch Darstellung weiterer Salze vervollständigt, und zwar durch die folgenden: Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrat, Bichromat und Chloromercuroat.

Die Salze sind alle von braungelber Farbe. In Wasser sind sie viel weniger löslich als die Salze der isomeren Reihe. Die letzteren entstehen auf einem ganz verschiedenen Wege. Ausgegangen wird von den 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalzen (Flavo):



Werden diese Salze mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade mehrmals eingedampft, so gehen sie in Dinitratiäthylendiaminkobaltisalze:



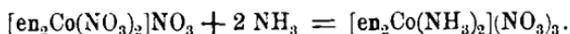
über. Man erhält zunächst ein saures Nitrat, welches sich in grossen, durchsichtigen, rothen Krystallen ausscheidet:



Dieses saure Nitrat verwittert schon an der Luft, unter Abgabe von Salpetersäure; im Trockenschranke verliert es die

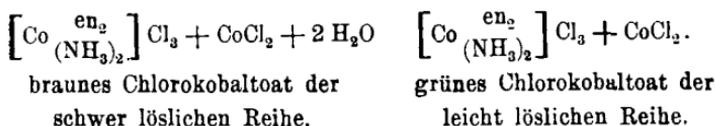
<sup>2)</sup> Die Oxydation lässt sich, wie ich in der Zwischenzeit festgestellt habe, auch mit concentrirter Salpetersäure durchführen und ich werde in einer späteren Abhandlung über einige neue Rhodanatoreihen darüber Ausführliches mittheilen.

überschüssige Salpetersäure vollständig, wobei es zu einem blass braunrothen Pulver zerfällt, welches das normale Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat  $[(O_3N)_2Co en_2]NO_3$  ist. Löst man dieses Nitrat in Wasser auf und dampft die Lösung unter Zusatz von concentrirtem Ammoniak ein, oder löst man das Salz in flüssigem Ammoniak auf, so verwandelt es sich in Diäthylendiamindiamminkobaltinitrat:



Das in dieser Weise gewonnene Product ist aber ein Gemisch zweier Salze. Zum geringeren Theil besteht es aus dem Nitrat der auch aus Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzen entstehenden Diäthylendiamindiamminreihe, zum grösseren aus einem in Wasser ausserordentlich leicht löslichen gelben Nitrat, welches nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden kann. Dagegen kann man durch Zusatz von Jodkalium aus der Lösung des Nitrats ein Jodid ausfällen, welches sich umkrystallisieren lässt und ein neues Diäthylendiamindiamminkobaltjodid darstellt. Aus dem Jodid konnten noch einige andere gut krystallisirte Salze erhalten werden: Bromid, Chlorokobaltoat, Chloroplateat und Chloroaurat.

Der charakteristischste Unterschied der Salze der beiden raumisomeren Verbindungsreihen zeigt sich in ihrer verschiedenen Löslichkeit. Die Salze der neuen Reihe sind in Wasser ausserordentlich viel leichter löslich als die isomeren. In der Farbe ist keine grosse Verschiedenheit zu bemerken, denn die Salze beider Verbindungsreihen sind braun bis rothgelb und geben gelbe Lösungen. Handelt es sich darum, die beiden Salzreihen schnell zu unterscheiden, so eignen sich dazu am besten die Chlorokobaltoate. Dasjenige der schwerlöslichen Reihe ist nämlich wasserhaltig und intensiv braun gefärbt, während dasjenige der leichtlöslichen Reihe wasserfrei und intensiv grasgrün gefärbt ist. Die beiden Salze entsprechen folgenden Formeln:

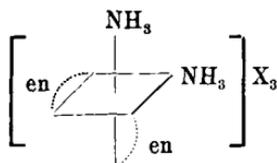


Der merkwürdige Unterschied in der Farbe der beiden Salze ist dem Wassergehalt des ersteren zuzuschreiben, denn das durch Trocknen bei höherer Temperatur daraus entstehende wasserfreie Salz ist ebenfalls grün gefärbt. Dieses entwässerte Salz zieht aber schon an feuchter Luft Wasser an und nimmt seine ursprüngliche Farbe wieder an, während die isomere Verbindung an feuchter Luft unverändert bleibt.

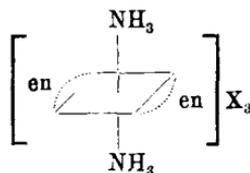
Die Frage nach den Configurationen der beiden isomeren Verbindungsreihen lässt sich auf Grund folgender That-sachen mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit be-antworten.

Von den Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalzen, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salze der schwer löslichen Reihe dienen, haben Bräunlich und ich durch ein-gehende Versuche gezeigt, dass sie genetisch zu den 1,2-Di-chlorodiäthylendiaminkobaltisalzen (Violeoreihe) gehören. Des-halb müssen auch die aus denselben entstehenden Diäthylen-diamindiamminkobaltisalze dieser Configuration entsprechen.

Wir erhalten in Folge dessen folgende Configurations-formeln:



Diäthylendiamin-  
cis-diamminkobaltisalze  
(schwer lösliche Reihe)

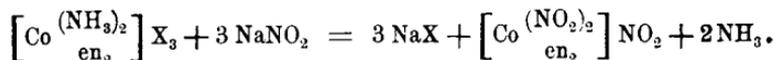


Diäthylendiamin-  
trans-diamminkobaltisalze  
(leicht lösliche Reihe).

Auffallen könnte dabei, dass die cis-Verbindungen weniger leicht löslich sind als die trans-Verbindungen. Aehnliche Beob-

achtungen haben wir aber bei Gelegenheit einer systematischen Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse raumisomerer Kobaltammoniake auch in anderen Fällen gemacht. Höchst wahrscheinlich spielt hierbei der Umstand eine Rolle, dass, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann, die cis-Verbindungen racemische Formen, die trans-Verbindungen dagegen Mesoformen sein müssen.

Um unsere Configurationsbestimmungen noch sicherer zu begründen, sind wir gegenwärtig damit beschäftigt, die beiden raumisomeren Hexamminreihen in genetischen Zusammenhang mit den Dinitrodiäthylendiaminsalzen zu bringen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass bei Gegenwart von etwas Alkali Natriumnitrit sehr glatt die beiden Ammoniakmoleküle durch Nitritgruppen ersetzt:



Es wird nun festzustellen sein, welche Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze aus den Salzen der beiden isomeren Diäthylendiamindiamminreihen gebildet werden.

## Experimenteller Theil.

### 1. Diäthylendiamin-cis-diamminkobaltsalze

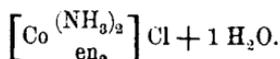
(schwer lösliche Reihe);

zum Theil gemeinschaftlich mit *F. Bräunlich* und *E. Rogowina*.

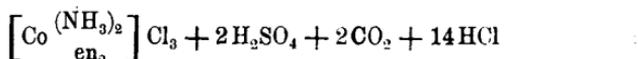
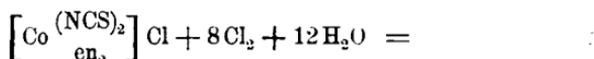
Die Darstellungsmethode des Ausgangsmaterials für die im Folgenden beschriebenen Verbindungen war die von A. Werner und F. Bräunlich mitgeteilte<sup>3)</sup>. Die früher gemachten Angaben sind der Vollständigkeit halber im Folgenden noch einmal aufgenommen worden.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 149 (1899).

## Chlorid,



Wird in die kalte wässrige Lösung einer Diisorhodanato-diäthylendiaminkobaltverbindung Chlor eingeleitet, so ist in der ersten Zeitdauer der Einwirkung ausser einer geringen Erwärmung keine Reaction zu beobachten. Bei längerem Einleiten nimmt die Erwärmung rasch zu und es beginnen aus der Flüssigkeit kleine Gasbläschen zu entweichen, wobei diese ihre feurigrothe Farbe verliert und eine Mischfarbe von gelb und roth annimmt. Bei fortgesetztem Einleiten steigt die Temperatur bis fast zur Siedehitze, die Gasentwicklung wird lebhafter, fast stürmisch und lässt dann allmählich in demselben Maasse nach, als die Flüssigkeit ihre Mischfarbe verliert und eine rein gelbe Farbe annimmt. Ist diese erreicht, was je nach der angewendeten Menge in fünf bis zehn Minuten der Fall ist, so ist die Reaction beendet und in der nunmehr stark schwefelsäurehaltigen Lösung befindet sich das Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid, welches aus der Dirhodanatoverbindung in fast quantitativem Umsatz nach der Gleichung:



entstanden ist.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Chlorid wurde Chlor in die heisse Lösung (3:100) des Diisorhodanatochlorids eingeleitet und diese während des Einleitens noch erwärmt. Die Reaction verlief dabei in der beschriebenen Weise, jedoch bei weitem schneller, und war, je nach der angewendeten Menge, in ein bis zwei Minuten beendet. Die rein gelb gefärbte Lösung wurde hierauf auf dem Wasserbade bis zu etwa  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingedampft und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen.

Nach einigen Stunden hatte sich der grösste Theil der Diäthylendiamindiamminverbindung in Gestalt von derben, vierseitigen, mitunter mehrere Centimeter langen, asymmetrischen Säulen von hell goldgelber Farbe abgeschieden, welche einen zwischen ein und zwei Mol. schwankenden Wassergehalt zeigten und Spuren von Schwefelsäure enthielten.

Die Ausbeute an rohem Salz betrug bei 3,1 g des Diisorhodanatochlorids 2,48 g, das ist 80 pC. der theoretischen.

Die weitere Reinigung erfolgte, da die Verbindung aus reinem Wasser nur langsam krystallisirt, in der Weise, dass die warme wässrige Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt und dem Gemisch so lange absoluter Alkohol hinzugefügt wurde, als sich der entstehende Niederschlag beim Umrühren noch löste. Beim Stehen über Nacht war dann fast sämmtliches Chlorid in Form dünner, hellgelber, rasch verwitternder, prismatischer Nadelchen abgeschieden, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in möglichst wenig Wasser gelöst wurden.

Das aus dieser Lösung durch langsame Krystallisation erhaltene reine Salz bildet asymmetrische, zumeist dicktafelige, flächenreiche Krystalle, häufig auch wohlausgebildete, schiefe vierseitige Pyramiden, deren Spitzen durch eine gerade Fläche abgestumpft sind. Prismatische Formen finden sich nur vereinzelt.

Die Krystalle sind durchsichtig, von bernsteingelber Farbe und vollkommen luftbeständig. In Wasser sind sie sehr leicht, immerhin etwas schwerer löslich als das Triäthylendiaminkobaltchlorid.

Die wässrige Lösung wird durch Alkohol vollständig gefällt und giebt die folgenden Reactionen:

Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Jodkalium fällen sofort die entsprechenden Salze in Form glänzender, hellgelber Krystallpulver.

Kaliumplatinchlorür giebt auch in ganz verdünnter Lösung sofort Abscheidung von hellgelben, dünnen, stark irisirenden Blättchen. Wasserstoffplatinchlorid fällt vierseitige, dünne, dunkelgelbe Blättchen mit starkem Metallglanz. Goldchlorid giebt sofort eine Abscheidung von glänzenden, schön goldgelben Nadeln.

Quecksilberchlorid fällt in verdünnter, kalter und neutraler Lösung vierseitige, schwach gelb gefärbte Blättchen; in der Hitze und in stark salzsaurer Lösung erfolgt beim Abkühlen Abscheidung von langen, mattglänzenden, dünnen, hellgelben Nadeln.

Zinnchlorür in salzsaurer und heisser Lösung giebt beim Abkühlen lange, seidenartig glänzende, flache Nadeln von gelber Farbe.

Das Diäthylendiamindiamminkobaltichlorid enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,1544 g, lufttrocken, verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 120° 0,0084 g.

0,2028 g, ebenso, verloren 0,0110 g.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CoC}_4\text{N}_6\text{H}_{22}\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_2\text{O}$	5,32	5,44 5,42

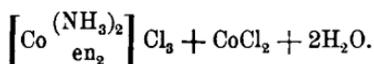
0,1406 g, bei 120° entwässert, gaben 0,0672  $\text{CoSO}_4 = 0,0257 \text{ Co}$ .

0,1048 g, ebenso, gaben 0,0512  $\text{CoSO}_4 = 0,0196 \text{ Co}$ .

0,119 g, ebenso, gaben 26,4 ccm Stickgas bei 15° und 725 mm Druck, entspr. 0,029422 N.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CoC}_4\text{N}_6\text{H}_{22}\text{Cl}_3$	
Co	18,62	18,27 18,70
N	26,32	26,38 —

*Diäthylendiamindiamminkobaltichlorokobaltoat,*



Wie das Triäthylendiaminkobaltichlorid, so giebt auch das eben beschriebene Diäthylendiamindiamminkobaltichlorid mit Ko-

baltchlorür ein charakteristisches, durch Wasser sofort in die beiden Componenten zerfallendes Chlorokobaltoat. Zur Darstellung wird das Diäthylendiamindiamminkobaltichlorid in einer kleinen Schale in möglichst wenig Wasser heiss gelöst, mit einem Ueberschuss von festem Kobaltchlorür versetzt und gekocht. Man erhält eine dickliche, blaugrün gefärbte Lösung, welche 40 Sekunden lang im gelinden Sieden erhalten und dann mit dem zehnfachen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt und abermals aufgeköcht wird.

Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, zuerst mit concentrirter Salzsäure, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen.

Das Salz bildet bis 1 cm lange, vierseitige, dünne und spröde, glänzende Blättchen, welche gewöhnlich zu Büscheln mit einander vereinigt sind. Dieselben zeigen starken Dichroismus: röthlich oder braunroth im durchfallenden, dunkelgrün, fast schwarz im auffallenden Lichte.

Die Krystalle enthalten zwei Mol. Krystallwasser, welche sie beim Liegen an der Luft oder beim Waschen mit absolutem Alkohol nicht abgeben, sehr leicht jedoch schon bei geringem Erwärmen verlieren, wobei sie eine matte, lauchgrüne Farbe annehmen. Die entwässerten Krystalle ziehen beim Liegen an der Luft wieder Wasser an, werden durchsichtig und erhalten ihre ursprüngliche Farbe wieder.

In sehr charakteristischer Form erhält man die Verbindung, wenn sie aus der heissen, concentrirten Lösung durch Reiben mit dem Glasstabe zur Abscheidung gebracht wird; sie bildet dann kleine, silberglänzende, graugrüne oder röthlichgraue Schuppen und Blättchen, welche im übrigen das gleiche Verhalten wie die oben beschriebene Form zeigen; beim Erwärmen werden sie lauchgrün und zerfallen beim Benetzen mit Wasser momentan zu einem gelben Pulver von Chlorid, während die überstehende Flüssigkeit die hellrothe Farbe einer Kobaltchlorür-lösung zeigt.

*Lufttrocknes Salz.*

0,1095 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 100° 0,0085 g.  
 0,0826 g gaben 0,0528 CoSO<sub>4</sub> = 0,02021 Co.

	Berechnet für	Gefunden
	Co <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>9</sub> + 2H <sub>2</sub> O	
H <sub>2</sub> O	7,39	7,76
Co	24,47	24,46

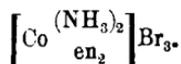
*Entwässertes Salz.*

0,1010 g gaben 0,0696 CoSO<sub>4</sub> = 0,02664 Co.

	Berechnet für	Gefunden
	Co <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>6</sub>	
Co	26,45	26,38

Der Zerfall in Hexamminsalz und Kobaltchlorür sowie der Befund der Analyse charakterisiren diese Verbindung hinlänglich als Chlorokobaltoat von Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid von der für dasselbe angegebenen Zusammensetzung.

*Bromid,*

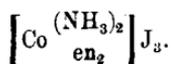


Zu einer warmen gesättigten Lösung des Chlorids setzt man die berechnete Menge Kaliumbromid zu. Beim Erkalten scheidet sich das Bromid in kleinkrystallinischer Form ab. Durch Krystallisation aus warmem Wasser erhält man es in flach prismatischen Krystallen von braungelber Farbe, denen sich manchmal flächenreiche Tafeln beimischen. Die Krystalle werden bis 1/2 cm lang. In Wasser ist das Bromid weniger leicht löslich als das Chlorid, dagegen ist es leichter löslich als das Jodid.

Das Bromid wurde zur Analyse bei 60° im Trockenschranke getrocknet.

0,1439 g	gaben	0,0490 CoSO <sub>4</sub> .
0,115 g	„	0,039 CoSO <sub>4</sub> .
0,1600 g	„	26,1 ccm Stickgas bei 19,5° und 719 mm Druck.
0,0638 g	„	10,3 ccm Stickgas „ 17° „ 719 mm Druck.

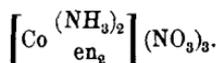
	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{CoC}_4\text{N}_6\text{H}_{22}\text{Br}_3$		
Co	13,02	12,9	12,8
N	18,5	17,72	18,0

*Jodid,*

Auf Zusatz von Jodkalium zu einer Lösung des Chlorids scheidet sich das Jodid als amorpher, braungelber Niederschlag aus. In Wasser löst es sich mit gelber Farbe auf und aus der gesättigten warmen Lösung scheiden sich zunächst kleine, plattenförmige Krystalle aus, die aber beim längeren Verweilen in der Mutterlauge mit einander verwachsen und dadurch lange, prismatische Krystalle mit starker Streifung ergeben, die den Krystallen des Chlorids sehr ähnlich sind. Das Jodid ist von den drei Halogensalzen in Wasser am wenigsten löslich, ein Theil Salz löst sich in 40,86 Wasser von 23°. In der Farbe ist es etwas dunkler als das Chlorid und das Bromid; die wässrige Lösung ist gelb gefärbt und giebt mit Wasserstoffplatinchlorid u. s. w. die für die Reihe charakteristischen Niederschläge.

0,1690 g	gaben	0,0452	$\text{CoSO}_4$ .
0,1500 g	"	0,0408	$\text{CoSO}_4$ .
0,2128 g	"	27 ccm	Stickgas bei 18° und 722 mm Druck.
0,1890 g	"	24 ccm	Stickgas " 16° " 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{CoC}_4\text{N}_6\text{H}_{22}\text{J}_3$		
Co	9,94	9,94	10,07
H	14,10	13,93	14,00
J	64,00	63,50	—

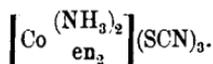
*Nitrat,*

Zur Darstellung des Nitrats versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorids mit Salpetersäure. Das ausgeschiedene

Salz wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure umgefällt und dann aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Es besteht aus dicken, flächenreichen Krystallen, die vielfach verwachsen sind. In Wasser ist es leichter löslich als das Chlorid.

0,0658 g	gaben	0,0250	CoSO <sub>4</sub> .		
0,1378 g	„	0,0529	CoSO <sub>4</sub> .		
0,3048 g	„	0,1178	CoSO <sub>4</sub> .		
0,1426 g	„	41,3	ccm Stickgas bei 20° und 716 mm Druck.		
0,2077 g	„	60,2	ccm Stickgas „ 20° „ 716 mm Druck.		
		Berechnet für		Gefunden	
		CoC <sub>4</sub> N <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>			
Co		14,7		14,45	14,65 14,69
N		31,5		30,9	31,2 —

*Rhodanid,*



Eine Lösung des Chlorids in Wasser wird mit der drei Mol. entsprechenden Menge Rhodankalium versetzt, worauf sich ein voluminöser, gelber Niederschlag abscheidet. In reinem Wasser ist das Rhodanid leicht löslich; aus der warmen concentrirten Lösung scheiden sich orangefarbene Krystalle ab, die bei langsamer Krystallisation ziemlich gross werden.

0,0912 g,	bei 60° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gaben		
	0,0378	CoSO <sub>4</sub> .	
0,1054 g	gaben	0,0427	CoSO <sub>4</sub>
0,1624 g	„	0,0519	N.
0,2037 g	„	0,0649	N.
		Berechnet	Gefunden
Co		15,2	15,2 15,4
N		32,5	32,2 31,9

*Bichromat.*

Das Bichromat wird erhalten, wenn zu einer Lösung des Chlorids die berechnete Menge Kaliumbichromatlösung hinzugefügt wird. Es bildet sich, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur

arbeitet, sofort ein amorpher, citronengelber Niederschlag; aus warmen Lösungen entstehen federartig vereinigte, flache Kryställchen von blassgelber Farbe. Das Salz ist auch in heissem Wasser schwer löslich. Beim Trocknen im Exsiccator zerfallen die federartigen Aggregate zu kleinen Nadeln.

Zur Analyse wurde bei 105—110<sup>0</sup> getrocknetes Salz verwendet.

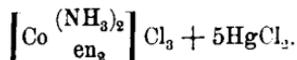
0,1032 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 21<sup>0</sup> und 720 mm Druck.

0,1039 g „ 0,0163 N.

	Berechnet für	Gefunden	
	[CoC <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>22</sub> ]Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
N	15,6	15,8	15,67

Beim Stehen am Lichte verändert das Bichromat seine Farbe, indem es dunkelbraun wird.

*Chloromercuroat,*



Wird eine Lösung des Chlorids mit einer solchen von Quecksilberchlorid versetzt, so bildet sich ein in heissem Wasser schwerlöslicher, krystallinischer Niederschlag von gelber Farbe. Löst man diesen in viel heissem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten goldglänzende Nadelchen ab. Zur Analyse wurde das direct entstandene Salz bei 110<sup>0</sup> getrocknet.

0,2050 g gaben 0,1208 HgS.

0,1280 g „ 0,0732 HgS.

0,1654 g „ 0,0965 HgS.

0,1322 g „ 0,0790 HgS.

0,2268 g „ 0,0362 CoSO<sub>4</sub>.

0,2234 g „ 0,0362 CoSO<sub>4</sub>.

0,1587 g „ 12 ccm Stickgas bei 21<sup>0</sup> und 707 mm Druck.

0,3036 g „ 24 ccm Stickgas „ 21<sup>0</sup> „ 711 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden		
	CoC <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>3</sub> + 5 HgCl <sub>2</sub>				
Hg	50,2	50,7	49,2	50,7	51,4
Co	5,9	6,0	6,0	—	—
N	8,4	8,0	8,7	—	—

## 2. Diäthylendiamin-trans-diamminkobaltisalze

(leichtlösliche Reihe);

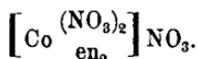
zum Theil gemeinschaftlich mit *Chr. Kreuzer*.

### a. Darstellung von Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat.

1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltnitrat (Flavo) wird auf dem Wasserbad in concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) aufgelöst, wobei anfänglich starke Stickoxydentwicklung stattfindet und eine dunkelrothe Lösung entsteht.

Man dampft die Lösung bis zur Trockne ein, nimmt dann den Rückstand wieder in heisser concentrirter Salpetersäure auf und lässt im Exsiccator über Aetzkali auskrystallisiren, wobei sich schöne, dunkelrothe Krystalle von triklinem Habitus bilden. Das Salz wird mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und im Exsiccator über Aetzkali getrocknet. Es ist ein saures Nitrat, welches unter Verlust von Salpetersäure bald seinen Glanz verliert und schliesslich zu einem graubraunen Pulver zerfällt.

Die Stickstoffbestimmungen des Salzes lieferten etwas zu wenig Stickstoff, weil die Verbindung bereits bei geringer Erwärmung explosionsartig verbrennt. Jedoch folgt aus dem Kobaltgehalt, sowie aus den bei der Einwirkung von Ammoniak entstehenden neuen Verbindungen (Ersatz der im Complex  $(\text{Co}_{\text{en}_2}^{\text{(NO}_3)_2})$  enthaltenen  $\text{NO}_3$ -Gruppen durch  $\text{NH}_3$ -Gruppen), dass unzweifelhaft ein Dinitratonitrat von folgender Formel vorliegt:



Zur Analyse wurde das Salz bis zur Gewichtsconstanz bei  $100^\circ$  getrocknet.

0,1858 g	gaben	0,0782	$\text{CoSO}_4$ .
0,1453 g	„	0,0611	$\text{CoSO}_4$ .
0,1232 g	„	28,8 ccm	Stickgas bei $19^\circ$ und 718 mm Druck.
0,1105 g	„	26 ccm	Stickgas „ $17^\circ$ „ 720,5 mm Druck.
0,1035 g	„	24,6 ccm	Stickgas „ $19^\circ$ „ 721 mm Druck.
0,1562 g	„	0,0708	$\text{CO}_2$ und 0,0741 $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{CoC}_4\text{N}_7\text{H}_{10}\text{O}_9$	Gefunden	
Co	16,16	16,01	16,00
N	26,84	25,35	25,86 25,89

b. Ueber die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf  
*Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat.*

Circa 2 g des Dinitratosalzes werden in einem Becherglase in wässrigem Ammoniak aufgenommen und die Lösung unter Durchleiten von Ammoniak eingedampft. Die Farbe der Lösung ist zunächst dunkelroth und wird nach und nach rothgelb. Nach längerem Eindampfen scheidet sich ziemlich viel eines gelben Salzes ab. Ist die Flüssigkeit bis zur dickflüssigen Masse eingedampft, so nimmt man sie wiederum in Ammoniak auf und dampft sie unter beständigem Durchleiten eines Ammoniakstroms wie vorher ein. Das sich ausscheidende gelbe Salz wird abgesaugt, worauf eine rothe, zähflüssige, syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt. Um allenfalls noch vorhandenes schwerlösliches Salz von der syrupartigen Masse zu trennen, giebt man wieder etwas kaltes Wasser hinzu und trennt die ungelöst bleibenden Krystalle durch Absaugen.

Durch Aufnehmen des Filtrats in Alkohol und Versetzen mit Aceton erhält man zwar einen röthlichen, voluminösen Niederschlag, der aber, auf die Thonplatte gebracht, zerfließt. Eine Krystallisation der syrupösen Mutterlauge konnte nie beobachtet werden.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung krystallisirter Salze dieser Reihe diente deshalb das *Jodid*, welches in folgender Weise isolirt werden kann. Aus der dicken, syrupartigen rothen Flüssigkeit fällt nach längerem Verreiben mit festem Jodkalium das Jodid als hellgelber Niederschlag aus, der, wie die Lupe erkennen lässt, aus kleinen Blättchen besteht. Den mit Alkohol und Aether gewaschenen Rückstand nimmt man in wenig warmem Wasser auf und lässt im Vacuumexsiccator auskrystallisiren. Bildet sich Perjodid, so saugt man es ab,

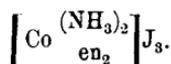
löst es durch Kochen in Wasser, fällt aus der entstandenen Lösung das Jodid mit Jodkalium wieder aus und krystallisirt es in der beschriebenen Weise um.

c. Ueber die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf  
*Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat.*

10 g Dinitratodiäthylendiaminkobaltinitrat werden fein gepulvert und in kleinen Portionen in ungefähr 50 ccm flüssiges Ammoniak eingetragen. Erst nach einiger Zeit beginnt die Reaction, die dann unter Gelbfärbung der Reaktionsmasse sehr heftig erfolgt. Nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks spült man das gebildete Diäthylendiamindiamminkobaltinitrat in ein Becherglas und löst es bei Siedehitze in Wasser auf. Die filtrirte Lösung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure neutralisirt und dann krystallisiren gelassen. Man erhält zuerst ein schwerer lösliches, hellgelbes, krystallinisches Salz, während die fast zur Trockne eingedämpfte Mutterlauge zu mehr dunkelrothgelben Krystallen erstarrt. Erhalten wurden 2,5 g des schwerer löslichen und 6 g des leichter löslichen Salzes. Erwähnt sei noch, dass bei einem zweiten Versuche, wobei die zur Krystallisation gestellte Lösung nicht mit Salpetersäure neutralisirt worden war, das leicht lösliche Isomere nicht in Krystallform, sondern nur als zähflüssiger Syrup erhalten wurde.

Die Darstellungsmethode mit flüssigem Ammoniak ist derjenigen mit wässrigem Ammoniak vorzuziehen.

*Diäthylendiamin-trans-diamminkobaltijodid,*



7 g des leichtlöslichen Diäthylendiamindiamminkobaltinitrats werden bei 60° in 25 ccm Wasser gelöst und mit 20 g fein gepulvertem Jodkalium versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das Jodid in kleinen, hellgelben Krystallen auszukrystallisiren. Nach ungefähr 2 Stunden wird abgesaugt und das gebildete

feinkrystallinische, hellgelbe Jodid nochmals in 20 ccm warmem Wasser gelöst und die Lösung wieder mit 20 g Jodkalium gefällt. Man erhält so 6 g leichtlösliches Jodid in orangegelben, kleinen Krystallen.

Um das Salz umzukrystallisiren, löst man es in der Kälte in der eben ausreichenden Menge Wasser auf und stellt diese orangebraune Lösung über concentrirte Schwefelsäure in einen Vacuumexsiccator. Es bilden sich grosse, granatrothe, gutausgebildete rhombische Tafeln. Fasst man die Tafelfläche als Basis (001) auf, so sind noch eine Pyramide (111) und ein steiles Makrodoma vorhanden. Unter dem Mikroskop erkennt man ein starkes Lichtbrechungsvermögen sowie Spaltrisse nach dem Pinakoid. Die Krystalle zeigen gerade Auslöschung und im convergenten Lichte ein deutliches rhombisches Axenbild.

*Mit wässrigem Ammoniak gewonnenes Salz bei 100° getrocknet:*

0,1040 g	gaben	0,0270	CoSO <sub>4</sub> .
0,1032 g	"	0,0267	CoSO <sub>4</sub> .
0,1167 g	"	0,1386	AgJ.
0,1379 g	"	0,1636	AgJ.

	Berechnet für	Gefunden	
	CoC <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>22</sub> J <sub>3</sub>		
Co	9,93	9,87	9,84
J	64,12	64,18	64,11

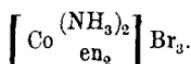
*Mit flüssigem Ammoniak gewonnenes Salz:*

0,1280 g	gaben	0,1522	AgJ.
0,1128 g	"	0,1332	AgJ.
0,1636 g	"	0,042	CoSO <sub>4</sub> .
0,1496 g	"	0,0390	CoSO <sub>4</sub> .
0,1840 g	"	23,8	ccm Stickgas bei 19° und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	CoC <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>23</sub> J <sub>3</sub>		
Co	9,93	9,92	9,85
N	14,18	14,15	—
J	64,12	64,24	63,80

1 Theil Jodid löst sich in 5,6 Theilen Wasser von 23°.

*Bromid,*



Das Bromid wird aus dem Jodid in folgender Weise dargestellt: Man löst 2 g des Jodids in 15 ccm Wasser und giebt so lange frisch gefälltes Silberoxyd unter beständigem Umrühren hinzu, bis sich auf Zusatz von Silberoxyd kein Jodsilber mehr bildet. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wird mit rauchender Bromwasserstoffsäure abgesättigt, auf dem siedendem Wasserbade eingeeengt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Es bilden sich orangefarbene, kugelige Aggregate von kleinen, glänzenden Kryställchen.

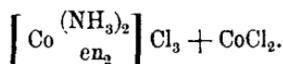
Bei 100° getrocknet:

0,1141 g gaben 0,0386 CoSO<sub>4</sub>.

0,1550 g „ 0,1943 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	CoC <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>3</sub>	
Co	13,02	12,87
Br	52,98	53,34

*Chlorokobaltoat,*



Zur Darstellung des Chlorokobaltoats löst man 2 g Jodid in 7 ccm kaltem Wasser, versetzt mit der berechneten Menge Silbernitrat, filtrirt vom abgeschiedenen Jodsilber ab und entfernt einen eventuellen Ueberschuss von Silbernitrat durch tropfenweises Zufügen von concentrirter Salzsäure. Die Lösung, die schwach sauer sein soll, wird nun mit festem Kobatchlorür gesättigt. Die Farbe schlägt von hellroth in braunroth um. Darauf setzt man zu der filtrirten, dickflüssigen Lösung soviel concentrirte Salzsäure hinzu, bis die Lösung eine blaugrüne Farbe angenommen hat. Beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich das Salz sehr bald in Form kleiner, seideglänzender,

hellgrüner Nadelchen aus, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen werden.

Um das Salz analysenrein zu erhalten, wird es in möglichst wenig kaltem Wasser, in dem es sich sehr leicht mit hellrother Farbe auflöst, aufgenommen. Zur Lösung wird hierauf tropfenweise concentrirte Salzsäure hinzugesetzt, bis die blaugrüne Farbe nicht mehr verschwindet. Beim Stehen an der Luft bilden sich nach einiger Zeit kleine, seideglänzende, zarte, grüne Blättchen, die zu Büscheln vereinigt sind. Sie werden abgesaugt und mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Sie enthalten kein Krystallwasser und sind sehr beständig.

0,1150 g verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 110° 0,0006 g.

0,0724 g, ebenso, verloren 0,0003 g.

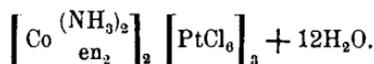
0,1144 g gaben 0,0779 CoSO<sub>4</sub>.

0,0953 g „ 0,1519 AgCl.

0,3085 g „ 0,4922 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	CoC <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>5</sub>	
Co	26,18	25,91 —
Cl	39,52	39,42 39,46

*Chloroplateat,*



Zur Darstellung dieses Salzes löst man 2 g Jodid in 6,6 ccm kaltem Wasser und giebt die auf drei Mol. berechnete Menge Silbernitrat in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ccm Wasser gelöst hinzu. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Jodsilber ab und entfernt den Ueberschuss an Silbernitrat durch tropfenweises Zufügen von concentrirter Salzsäure. Zur schwach sauren Lösung setzt man nach und nach etwa 30 Tropfen einer zehnpcentigen Platinchloridlösung hinzu. Es bildet sich zunächst ein zäher, gelber Niederschlag, der sich aber beim Umrühren wieder auflöst. Hat man aber die oben angegebene Menge Platinchloridlösung hinzugegeben, so verschwindet der Niederschlag nicht mehr. Nun erhitzt man einige Minuten auf dem Wasserbade, bis alles in

Lösung gegangen ist, filtrirt und lässt die Lösung im Schwefelsäurevacuumexsiccator stehen. Man beobachtet dann nach einiger Zeit die Bildung von grossen Krystallbüscheln, die aus gelbrothen, scharf zugespitzten, bis zu 1 cm langen, glänzenden Nadeln bestehen. Das Salz wird abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Beim Einengen der Mutterlauge auf dem Wasserbade erhält man weitere Mengen des Salzes. Bei der Analyse wurden zunächst Platin und Kobaltsulfat zusammen bestimmt und hierauf das Kobaltsulfat durch Auflösen entfernt.

Bei 100° getrocknet.

0,1106 g gaben 0,0119 CoSO<sub>4</sub> und 0,0347 Pt.

0,1287 g „ 0,0203 CoSO<sub>4</sub> „ 0,0413 Pt.

0,171 g „ 0,0307 CoSO<sub>4</sub> „ 0,0535 Pt.

Berechnet für		Gefunden		
(CoC <sub>4</sub> N <sub>6</sub> H <sub>22</sub> ) <sub>2</sub> (PtCl <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> + 12H <sub>2</sub> O				
Co	6,32	6,64	6,00	6,80
Pt	31,35	31,37	32,09	31,11

#### Chloroauriat.

Zur Gewinnung dieses Salzes, das, wie unten gezeigt wird, anscheinend aus einem Gemisch von  $\left(\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{en}_2 \end{matrix}\right) \cdot \frac{(\text{AuCl}_4)_2}{\text{Cl}}$  und  $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{en}_2 \end{matrix}\right] \frac{(\text{AuCl}_4)}{\text{Cl}_2}$  besteht, löst man 2 g des leichtlöslichen Jodids in 14 ccm Wasser und giebt die berechnete Menge Silbernitratlösung hinzu. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, von ausgeschiedenem Chlorsilber abfiltrirt und hierauf mit 35 Tropfen einer zehnpromentlichen Goldchloridlösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade stellt man die filtrirte Lösung in den Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation. Es bilden sich grosse, durchsichtige, honiggelbe Blätter, die zu strahligen Aggregaten vereinigt sind. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen noch mehr des Salzes.

Die Analysen verschiedener Proben des so gewonnenen, bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

0,1635 g	gaben	0,0263	CoSO <sub>4</sub>	und	0,0644	Au.
0,1115 g	„	0,0176	CoSO <sub>4</sub>	„	0,0440	Au.
0,1242 g	„	0,0199	CoSO <sub>4</sub>	„	0,0464	Au.
0,1165 g	„	0,0197	CoSO <sub>4</sub>	„	0,0438	Au.
0,1047 g	„	0,1253	AgCl.			
0,0952 g	„	0,1149	AgCl.			
0,0804 g	“	0,0996	AgCl.			

Berechnet für		Gefunden					
$\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \right] \begin{smallmatrix} (\text{AuCl}_4)_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 4\text{H}_2\text{O}.$							
Au	39,8	39,22	41,15	39,46	37,35	37,59	
Co	5,9	6,12	5,54	6,58	6,09	6,43	
Cl	32,2	29,59	29,86	30,64	—	—	

Nach diesen Bestimmungen liegt jedenfalls ein Gemisch verschiedener Verbindungen vor.

Krystallisiert man das Salz aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser um — 1 Theil concentrirte Säure auf 15 Theile Wasser — so nimmt der Goldgehalt wesentlich ab.

0,0779 g gaben, bei 100° getrocknet, 0,0188 CoSO<sub>4</sub> und 0,0216 Au.

Berechnet für		Gefunden
$\left[ \text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} \right] \begin{smallmatrix} \text{AuCl}_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}$		
Co	9,56	10,01
Au	31,62	27,72

Aber auch durch mehrmalige Krystallisationen gelang es nicht, ein vollkommen reines Präparat zu gewinnen.