

2. In wässrigen Lösungen spielt sie die Rolle einer sehr schwachen einbasischen Säure.

3. Ihre sauren Eigenschaften sind ungefähr so schwach entwickelt wie diejenigen der Borsäure. Ihre Dissociationsconstante beträgt $k = 21 \cdot 10^{-9}$.

4. Ausserdem zeigt sie noch das Verhalten einer ausserordentlich schwachen Base, aber ihre basischen Eigenschaften sind zu schwach entwickelt, als dass man sie zahlenmässig definiren könnte.

5. Dem Arsen selbst kommt die Fähigkeit zu, sowohl complexe wie elementare Kationen zu bilden.

Riga, Polytechnicum, physiko-chem. Laboratorium.

267. Julius Sand: Ueber Kobalto- und Kobalti-Rhodanverbindungen.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissenschaft. zu München.]

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Beim Vereinigen concentrirter, wässriger Lösungen von Kobaltsalzen und Rhodanammonium erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung, der man durch Ausschütteln mit Aether oder Amylalkohol die färbende Substanz entziehen kann. Vogel¹⁾ benutzte diese Reaction zu einem empfindlichen Nachweis von Kobalt neben Nickel, die dabei entstehende Kobaltrhodanverbindung wurde aber erst später von Rosenheim²⁾ und Treadwell³⁾ näher untersucht. Es wurde festgestellt, dass aus Kobaltsalzen mit überschüssigem Rhodanammonium das complexe Salz Kobaltoammoniumrhodanid, $\text{Co}[(\text{SCN})_4](\text{NH}_4)_2$, entsteht.

Rosenheim und Cohn⁴⁾ zeigten auch, dass bei der Elektrolyse dieses Rhodanides das Kobalt als complexes Anion $\text{Co}(\text{SCN})_4$ an die Anode wandert. Weiterhin haben Rosenheim und Huld-schinsky⁵⁾ die Vogel'sche Reaction zu einer sehr genauen quantitativen Trennungsmethode von Kobalt und Nickel ausgearbeitet.

Die trockne amyalkoholische Lösung des Kobaltoammoniumrhodanides ist nun ein sehr bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen neuen Verbindungen, und es soll hier zunächst die Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Pyridin und Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte 12, 2314 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 33, 1113 [1900].

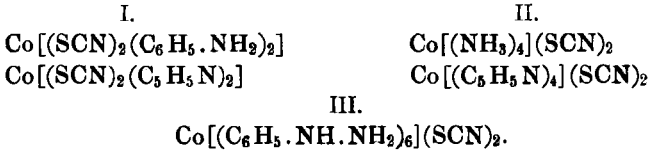
³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 108 [1901].

⁴⁾ Ibid. 27, 291 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 2050 [1901].

hydrazin auf wasserfreie Lösungen von Kobaltoammoniumrhodanid behandelt werden.

Man kann die so erhaltenen complexen Substanzen, Combinationen von je einem Molekül Kobaltorhodanid mit zwei, vier und sechs einsäurigen Basenmolekülen, im Sinne der Werner'schen Theorie in drei Gruppen eintheilen:



Die in der ersten Gruppe stehenden Anilin- und Pyridin-Kobaltorhodanide sind in fester Form rothviolette Körper, ihre Lösungen sind der Farbe nach kaum von einer Lösung des Kobaltoammoniumrhodanides zu unterscheiden. Man ist also wohl berechtigt, bei den Substanzen der Gruppe I, wie oben geschehen, ebenso die Coordinationszahl vier anzunehmen, wie dies beim Kobaltoammoniumrhodanid experimentell festgestellt ist.

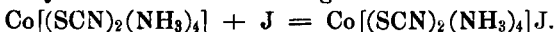
Bei der Substanz der Abtheilung III, dem Kobaltohexaphenylhydrazinorhodanid, entwickelt das centrale Kobaltatom die Coordinationsfähigkeit sechs. Diese Phenylhydrazinverbindung ist aber ganz ebenso blasrosa gefärbt wie die Salze der Gruppe II, bei denen oben nur die vier Basenmoleküle allein in den Complex gestellt wurden, wie es auch von Reitzenstein¹⁾ bei analogen Pyridin- und Chinolin-Verbindungen geschehen ist.

Da nun bei der Ueberführung des Complexes $\text{Co}[(\text{SCN})_4]$ in $\text{Co}[(\text{SCN})_2\text{R}_2]$ ²⁾ der Charakter der Färbung wenig geändert wird, so kann man annehmen, dass auch umgekehrt eine Abänderung des Kobaltocomplexes $\text{Co}[\text{R}_6]$ in $\text{Co}[(\text{SCN})_2\text{R}_4]$ ohne wesentlichen Farbenwechsel vor sich geht.

Mit anderen Worten, es steht die Frage offen, ob man nicht bei den Substanzen der Gruppe II, die gefärbt sind wie das Kobaltohexaphenylhydrazinrhodanid, die Coordinationszahl sechs annehmen und ihnen die Werner'sche Formulirung $\text{Co}[(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$ und $\text{Co}[(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ geben muss.

Für diese Auffassung sprechen folgende Thatsachen:

Das Kobaltotetramminrhodanid reagirt bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht mit Jod; man erhält (unter anderem) Kobaltidirhodanotetramminjodid nach der Gleichung:



¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 255 [1896].

²⁾ R = Pyridin, Anilin.

Das Kobaltotetrapyridinrhodanid ist indifferent gegen Luftsauerstoff und verbindet sich nicht mit Jod, es wurde aber eine Beobachtung gemacht, die dafür spricht, bei diesem Salze ebenfalls die Coordinationszahl sechs und die Constitution $\text{Co}[(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ anzunehmen.

Das Kobaltotetrapyridinrhodanid tritt nämlich in zwei isomeren Formen auf.

Die durch Fällen einer amyalkoholischen Lösung von Kobaltammoniumrhodanid mittels Pyridin erhaltenen blassrosarother Nadeln werden durch geeignete Behandlung mit Jod in eine Substanz derselben analytischen Zusammensetzung übergeführt, die aus Alkohol in tiefbraunen Krystallen gewonnen wird. Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch ihr Verhalten beim Erhitzen, Farbe und Form der Krystalle, aber kaum durch qualitative Reactionen.

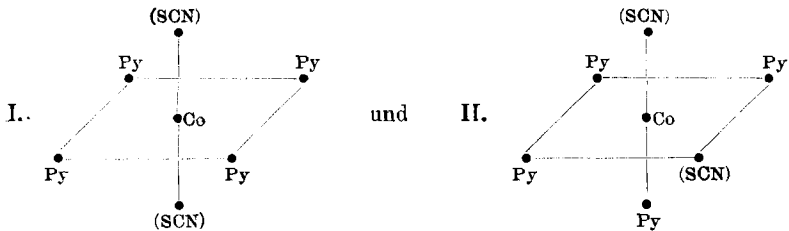
Die Erscheinung, dass zwei verschiedene Substanzen der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ auftreten, lässt sich wohl kaum durch Strukturverschiedenheit der Rhodanreste (Uebergang von .S.C:N in S:C:N.) allein erklären, denn sonst müsste bei Rhodanverbindungen häufiger Isomerie beobachtet worden sein.

Bisher sind nur bei den complexen Kobaltammoniak(aethylen-diamin)-Verbindungen Isomerieerscheinungen bekannt geworden, zu deren Erklärung Werner stereochemische Auffassungen heranzieht.

Von diesen Werner'schen Gesichtspunkten aus lässt sich nun auch die Existenz zweier verschiedener Kobaltotetrapyridinrhodanide erklären, wenn man eben für diese beiden Substanzen die Formel $\text{Co}[(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ statt der bisher üblichen $\text{Co}[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$ annimmt.

Man hat dann nach der ersten Formel ein Kobaltoatom, um das nach den geläufigen Werner'schen Vorstellungen¹⁾ zwei Rhodan- und vier Pyridin-Gruppen in octaëdrischer Anordnung gelagert sind.

Man kann dann in der bekannten Weise den beiden Kobaltotetrapyridinrhodaniden die Raumbilder



geben.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 182 [1895]; 15, 143 [1897].

Es war nicht zu entscheiden, welche der beiden Configurationen dem braunen Kobaltotetrapyrindinrhodanid zukommt. Möglich ist es, dass auch hier, wie bei der Isomerie der Dirhodanato- und Diisorhodanato-Diäthylendiaminkobaltsalze ¹⁾ neben der Lagerungsverschiedenheit auch noch Structurisomerie in den Rhodanresten auftritt.

Immerhin glaube ich, dass das Auftreten zweier Kobaltotetrapyrindinrhodanide für eine Stellung der Rhodanreste innerhalb des Complexes spricht. Die Rhodangruppen sind zwar ausfällbar durch Silbernitrat, aber dasselbe tritt auch beim Vermischen einer amyalkoholischen Lösung des sicher complexen Kobaltoammoniumrhodanides mit alkoholischer Silbernitratlösung auf. Molekulargewichtsbestimmungen und Prüfen auf elektrolytisches Verhalten wurden vorläufig unterlassen, weil die Substanzen in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Kobaltoammoniumrhodanid, $\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{NH}_4)_2$, und Ammoniak.

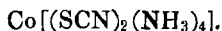
Man löst 56 g Kobaltsulfat in wenig Wasser und setzt dazu eine concentrirte, wässrige Lösung von 70 g Rhodanammonium. Die tiefblaue, fast undurchsichtige Lösung wird drei Mal mit Amylalkohol ausgeschüttelt, die wässrige Schicht zeigt dann die Rosafärbung des Kobaltoions und die amyalkoholische Lösung enthält das complexe Salz Kobaltoammoniumrhodanid der Formel $\text{Co}[(\text{SCN})_4](\text{NH}_4)_2$.

Die amyalkoholische Lösung wird durch Schütteln mit viel wasserfreiem Natriumsulfat sorgfältig getrocknet und dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen neuen Kobalto- und Kobalti-Ammoniak-Verbindungen.

Die violettblaue, trockne, amyalkoholische Lösung wird in einen so eingerichteten Apparat gebracht, dass man gleichzeitig gereinigten und getrockneten Wasserstoff und luftfreies, trocknes Ammoniak durch die Lösung leiten kann. Die abziehenden Gase streichen durch ein Natronkalkrohr. Man verdrängt nun alle Luft aus dem Gefäss durch Wasserstoff und leitet dann Ammoniak zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich, es scheiden sich (zuweilen) rothe Oeltröpfchen ab, die sofort zu rosarother Nadeln erstarren, bis schliesslich die Färbung der Lösung in gelbroth umgeschlagen ist. Das rosaroth Krystallpulver wird bei möglichstem Luftabschluss schnell abgesaugt, gewaschen und im Vacuum über Aetzkali-Chlorammonium getrocknet.

Die erhaltene Substanz ist reines

Kobaltotetramminrhodanid der Zusammensetzung



0.277 g Sbst.: 0.0918 g Co_2O_3 . — 0.0923 g Sbst.: 30.0 ccm N (15°, 723 mm).

Co $\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_6\text{S}_2$. Ber. Co 24.28, N 36.05.

Gef. » 24.34, » 36.34.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 123 [1900].

Das Kobaltotetramminrhodanid ist löslich in Alkohol und Wasser; beim Liegen an feuchter Luft färbt sich die Substanz dunkelblau.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltoammoniumrhodanid entsteht neben dem Kobaltotetramminrhodanid, dem Hauptproducte der Reaction, jedenfalls auch Kobaltohexamminrhodanid der Zusammensetzung $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2$. Diese Annahme stützt sich auf die im Folgenden dargelegten Thatsachen.

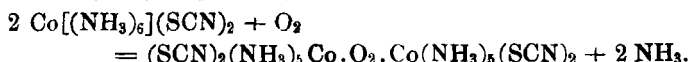
Die trockne, amyalkoholische Lösung von Kobaltoammoniumrhodanid wird wie oben in einer Wasserstoffatmosphäre mit Ammoniak gas gesättigt und dann von den rosarothten Nadeln des Kobaltotetramminrhodanides abgesaugt.

Durch das Filtrat leitet man einen langsamen Strom von scharf getrockneter Luft. Es fallen haarfeine Nadeln aus, die nach dem Absaugen eine verfilzte Masse, etwa von der Farbe und dem Glanze des Markasites, darstellen. Die Substanz ist vollkommen einheitlich.

Diese gelbgrünen Nadeln gehören zur Klasse der Oxykobaltiake, und ihre Entstehungsweise bestätigt vollkommen, was Werner in einer mit Mylius¹⁾ ausgeführten Arbeit über die Bildung der wasserfreien Oxykobaltiake ausgesagt hat.

In dem mit Ammoniakgas gesättigten Filtrate von Kobaltotetramminrhodanid ist das (in Substanz nicht isolirte) Kobaltohexamminrhodanid gelöst.

Der Sauerstoff der Luft verdrängt nun durch Massenwirkung aus zwei Molekülen der Hexaammoniakverbindung zwei Moleküle Ammoniak, an deren Stelle ein Molekül Sauerstoff O:O tritt.



Nach der Analyse haben die hellgrünen Nadeln thatsächlich die Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SCN})_4 \text{O}_2$.

0.1265 g Sbst.: 39.2 ccm N (13°, 731 mm.) — 0.3126 g Sbst.: 0.0902 g $\text{Co}_3 \text{O}_4$. — 0.1546 g Sbst.: 0.2650 g $\text{SO}_4 \text{Ba}$.

$\text{Co}_3 \text{C}_4 \text{H}_{30} \text{N}_{14} \text{O}_2 \text{S}_4$. Ber. Co 21.37, N 35.50, S 23.19.

Gef. » 21.19, » 35.20, » 23.54.

Die Substanz zeigt die typische Reaction der Oxykobaltiake. Uebergiesst man die Nadeln von Oxykobaltiakehrhodanid mit Wasser, so entweicht unter Aufbrausen freier Sauerstoff, es scheidet sich eine amorphe, schmutziggrüne Verbindung aus und das Filtrat ist dunkelbraunroth gefärbt.

Um das Oxykobaltiakehrhodanid²⁾ in grösserer Ausbente zu erhalten, löst man Kobaltotetramminrhodanid in absolutem Alkohol, leitet zuerst

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 250 [1898].

²⁾ Auf die Art der Sauerstoffbindung in diesen wasserfreien Oxykobaltiaken soll in anderem Zusammenhange zurückgekommen werden.

trocknes Ammoniak und dann Luft ein; man erhält wie aus der amyalkoholischen Lösung die gewünschte Verbindung in feinen Nadeln.

Es wurde versucht, eine ähnliche Oxykobaltiakverbindung auf folgendem Wege herzustellen. Eine concentrirte Kobaltsulfatlösung wird mit überschüssigem Kaliumcyanat versetzt und die tiefblaue Lösung, die das complexe Salz Kobaltokaliumcyanat¹⁾, $\text{Co}(\text{OCN})_4\text{K}_2$, enthält, mit Amylalkohol geschüttelt. Die hellblaue, amyalkoholische Schicht wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, wie oben im Wasserstoffstrom mit Ammoniakgas gesättigt und das Filtrat mit trockner Luft behandelt.

Man erhält ein schön malachitgrün gefärbtes, krystallinisches Pulver, das mit Wasser wie die Rhodanverbindung unter Freiwerden von elementarem Sauerstoff zersetzt wird.

Es konnte bisher eine stimmende Stickstoffzahl nicht gefunden werden, der Kobaltgehalt entspricht aber einem wasserfreien Oxykobaltiakcyanat der Formel $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OCN})_4\text{O}_2$.

0.1478 g Sbst.: 0.0482 g Co_3O_4 .

$\text{Co}_2\text{C}_4\text{H}_{30}\text{N}_{14}\text{O}_6$. Ber. Co 24.10. Gef. Co 23.95.

Das Kobaltotetramminrhodanid verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht mit Jod. Die bei dieser Reaction isolirten Verbindungen sprechen dafür, dass Kobaltotetramminrhodanid nach der Formel $\text{Co}[(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2]$ zu reagiren vermag.

Man sättigt, wie oben beschrieben, eine trockne, amyalkoholische Kobaltoammoniumrhodanidlösung von bekanntem Gehalt im Wasserstoffstrom mit Ammoniak. Zum Reactionsgemenge fügt man direct die berechnete Menge Jod (auf 1 Atom Kobalt 1 Atom Jod), gelöst in absolutem Alkohol, lässt eine Stunde stehen und saugt dann ab. Die mit Alkohol gewaschene, dunkelbraune Masse ist dann Ausgangsmaterial für die folgenden Verbindungen.

Das braune Material ist keineswegs einheitlich. Man kocht es mit ziemlich viel Wasser aus, filtrirt siedend heiss von einer dunkelbraunen Substanz ab und lässt das roth gefärbte Filtrat langsam erkalten.

Es scheidet sich ein tiefzinnoberrothes, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Jodid in glänzenden Kryställchen ab (Jodid I); das Filtrat wird eingedampft. Es bleibt als Rückstand eine grüne Masse, die beim Uebergiessen mit wenig Wasser sich gelb färbt. Man erhitzt nun, bis fast alles gelöst ist, filtrirt und lässt erkalten. Es scheidet sich ein Jodid II als rein gelbes, glanzloses Krystallpulver ab.

Das Jodid I ist reines Kobalti-(iso-)rhodanatopentamminjodid, $\text{Co} \left[\begin{array}{c} \text{NCS} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{J}_2$.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 206.

0.1874 g Sbst.: 0.0332 g Co_3O_4 . — 0.2078 g Sbst.: 0.0374 g Co_3O_4 . —
0.2161 g Sbst.: 0.1135 g SO_4Ba . — 0.202 g Sbst.: 33.9 ccm N (12°, 721 mm).

$\text{Co N}_6\text{H}_{15}\text{CSJ}_2$. Ber. Co 12.94, N 18.42, S 7.02.
Gef. » 12.98, 13.22, » 18.88, » 7.21.

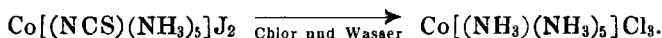
Das in Wasser leichter lösliche, gelbe Jodid II ist Kobaltidiorhodanatotetramminjodid, $\text{Co} \left[\begin{array}{c} (\text{NCS})_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{J}$.

0.0852 g Sbst.: 0.0184 g Co_3O_4 . — 0.1346 g Sbst.: 27.0 ccm N (10°, 721 mm).

$\text{Co N}_6\text{H}_{12}\text{C}_2\text{S}_2\text{J}$. Ber. Co 15.95, N 22.70.
Gef. » 15.86, » 22.70.

Das rothe Jodid I ist wohl identisch mit dem von Werner und Müller¹⁾ aus Isorhodanatopentamminkobaltsulfat durch doppelte Umsetzung mit Jodkalium gewonnenen »dunkelfleischrothen« Jodid derselben Zusammensetzung. Die genannten Autoren haben nachgewiesen, dass in dieser Verbindung die innerhalb des Complexes stehende Sulfoeyangruppe durch Stickstoffbindung an das Kobaltatom gekettet ist, dass also der Complex die Combination :Co.N:C:S enthält.

Denn das Isorhodanatopentamminkobaltjodid wurde durch Einleiten von Chlor so oxydirt, dass die Kobaltstickstoffbindung bestehen blieb; es entstand Hexamminkobaltchlorid,



Auf ganz ähnliche Weise gelang auch in unserem Falle der Nachweis, dass durch Einwirkung von Jod auf Kobaltotetramminrhodanid Kobaltverbindungen entstehen, welche Rhodangruppen, und zwar in der Isoform, im Complex enthalten, wie oben vorausgreifend angegeben worden ist.

Das braune Einwirkungsproduct von Jod auf Kobaltotetramminrhodanid giebt an Wasser nur Rhodanverbindungen, nicht aber Luteosalz ab. Oxydirt man dagegen die braune Masse durch Eindampfen mit Salpetersäure, so erhält man reichliche Mengen von Luteonitrat, Hexamminkobaltnitrat, $\text{Co}[(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

Die braune Masse wird mit Salpetersäure eingedampft, dann mit ziemlich viel Wasser extrahirt und das Filtrat mit starker Salpetersäure versetzt. Das ausgeschiedene, krystallinische, gelbe Pulver enthält noch Schwefelsäure. Man löst es nochmals in Wasser und entfernt die Schwefelsäure durch Fällen mit Baryumnitrat. Das Luteosalz wird abermals durch starke Salpetersäure zur Ausscheidung gebracht, dann der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 108 [1900].

0.1438 g Sbst.: 45.8 ccm N (10°, 721 mm).

$\text{Co}[(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$. Ber. N 36.39. Gef. N 36.0.

Die oxydative Bildung von Luteosalz aus den oben beschriebenen Kobaltirhodaanverbindungen beweist auch hier die complexe Bindung der Sulfocyangruppen. Durch die Einwirkung des Jods sind die Rhodanreste des Kobaltotetramminrhodanids in die Isoform umgelagert worden. Die leichte Entstehungsweise des Di-(iso?)-rhodanatetramminkobaltjodides aus Jod und Kobaltotetramminrhodanid macht es ausserdem wahrscheinlich, dass schon in der Kobaltverbindung das Kobaltatom die Coordinationsfähigkeit sechs entwickelt hatte, wie dies in der Einleitung erörtert wurde.

Kobaltoammoniumrhodanid und Pyridin.

Fügt man zu einer trocknen, wie oben beschrieben dargestellten, amyalkoholischen Lösung von Kobaltoammoniumrhodanid Pyridin im Ueberschuss, so fällt sofort ein Additionsproduct in rosarothem, prismatischen Nadelchen aus¹⁾. Das Product wird abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält sehr schöne, glänzende, wohlausgebildete Prismen von pfirsichblutrother Farbe. Das Salz ist

Kobaltotetrapyridinrhodanid²⁾, $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$.

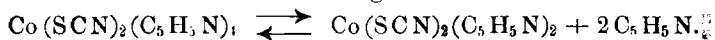
0.1412 g Sbst.: 0.2772 g CO_2 , 0.0534 g H_2O . — 0.1924 g Sbst.: 0.0312 g Co_3O_4 . — 0.147 g Sbst.: 22.2 ccm N (13°, 722 mm).

$\text{Co C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{S}_2$. Ber. Co 12.01, C 53.76, H 4.07, N 17.11.

Gef. » 11.91, » 53.54, » 4.20, » 16.94.

Erhitzt man eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung dieses Kobaltotetrapyridinrhodanides, die bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach rosaroth gefärbt ist, zum Sieden, so tritt intensive Blaufärbung auf. Beim Abkühlen geht die Färbung über ein violethrothes Zwischenstadium auf die ursprüngliche rosa Nuance zurück.¹⁾

Die Blaufärbung rührt von einer im Folgenden anzuführenden Verbindung, dem Kobaltodipyridinrhodanid, her. Es handelt sich bei dieser Farbreaction um einen Gleichgewichtszustand nach dem Schema



In Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz tritt keinerlei Farbenänderung ein, wenn man einer kalt gesättigten, alkoholischen Lösung von Kobaltotetrapyridinrhodanid ein paar Tropfen Pyridin zu-

¹⁾ Es ist eigenthümlich, dass Chinolin nicht den geringsten Niederschlag erzeugt.

²⁾ Reitzenstein, Zeitschr. anorg. Chem. **82**, 304 [1902].

fügt und dann zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Pyridin drängt die Dissociation des Kobaltotetrapyridinrhodanides zurück.

Umlagerung des Kobaltotetrapyridinrhodanides.

Bei dem Versuche, das oben beschriebene Kobaltotetrapyridinrhodanid wie die entsprechende Ammoniakverbindung mit Jod in Reaction zu bringen, konnten complexe Kobaltverbindungen, die Rhodan- und Pyridin-Gruppen zugleich im Complex enthalten sollten, nicht gewonnen werden. Die Einwirkung von Jod auf das rosaroth Pyridinrhodanid führte unerwarteter Weise zu einem Isomeren, dem in dunkelbraunen Krystallen auftretenden

β -Kobaltotetrapyridinrhodanid, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$.

Man erhitzt das rosaroth α -Kobaltotetrapyridinrhodanid unter absolutem Alkohol mit einer Lösung von Jod (auf 1 Co 1 J) in absolutem Alkohol.

Nach zehn Minuten langem Sieden lässt man erkalten, saugt ab und wäscht die braungefärbte Masse mit Alkohol gut aus. Dieses Material wird getrocknet und dann zuerst mit wenig Wasser (Extract I), und das dabei noch Ungelöste mit ziemlich viel Wasser ausgekocht (Extract II).

Aus dem kochend heissen Filtrat I scheiden sich braune Krystalle aus, die abgesaugt, getrocknet und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so glänzende, braune Krystalle, die nach dem Auswaschen und Trocknen im Gegensatz zum Ausgangsmaterial unter dem Mikroskop nicht prismatischen Habitus, sondern mehr gerundete, nicht deutlich ausgebildete Krystallformen zeigen.

Die braunen Krystalle sind isomer mit dem rosarothem α -Kobaltotetrapyridinrhodanid.

Die Analyse des braunen β -Kobaltotetrapyridinrhodanides ergab:
0.132 g Sbst.: 0.0218 g Co_3O_4 . — 0.1141 g Sbst.: 17.6 ccm N (12°, 177 mm).

$\text{CoC}_{22}\text{N}_6\text{H}_{20}\text{S}_2$. Ber. Co 12.01, N 17.11.

Gef. » 12.13, » 17.26.

Das oben erwähnte Extract II des Reactionsproductes aus α -Kobaltotetrapyridinrhodanid scheidet beim Erkalten ebenfalls braungelbe Krystalle ab. Sie werden aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, und man erhält wohlausgebildete, rein gelbbraune Prismen von intensivem Glanze. Auch diese Krystalle haben die Zusammensetzung eines Kobaltotetrapyridinrhodanides.

0.2112 g Sbst.: 0.0345 g CO_3O_4 . — 0.1239 g Sbst.: 19.0 ccm N (14°, 723 mm). — 0.0772 g Sbst.: 0.1502 g CO_2 , 0.0292 g H_2O .

$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$. Ber. Co 12.01, C 53.76, H 4.07, N 17.11.

Gef. » 12.02, » 53.06, » 4.20, » 17.14.

Es wurde vermuthet, dass die verschiedene Färbung dieser drei analysirten Pyridinverbindungen von einer gefärbten Jodkohlenstoffverbindung oder von freiem Jod herrühre, die die ursprünglich rosarothenen Krystalle gewissermaassen substantiv so durch und durch färben könnten, dass die beiden braunen Substanzen auch unter dem Mikroskop weder verschieden gefärbte Parthien, noch Trübungen zeigten.

Es gelang aber nicht, Jod in den braunen Verbindungen nachzuweisen. Der Krystallhabitus der ersten, als β -Kobaltotetrapyridinrhodanid bezeichneten braunen Substanz ist zudem so verschieden von den Prismen des rosarothenen α -Kobaltopyridinrhodanids, dass man zur Annahme gedrängt wird, dass hier isomere Kobaltverbindungen vorliegen.

Wie in der Einleitung des näheren erörtert wurde, beruht die Verschiedenheit der beiden Substanzen wohl auf Unterschieden in der räumlichen Lagerung der Pyridin- und Rhodan-Gruppen, indem angenommen wurde, dass alle sechs Gruppen (4 Py und 2 (SCN)) in der ersten Sphäre des Kobaltatoms liegen.

Die Isomerie der beiden Kobaltotetrapyridinrhodanide würde dann auf dieselbe Stereoisomerie zurückzuführen sein, die die Verschiedenheit der Dirhodanodiäthylendiammin- und Diisorhodanodiäthylendiammin-Kobaltsalze bedingt. Werner und Bräulich zeigten¹⁾, dass die beiden isomeren Salzgruppen zugleich verschiedene räumliche Configuration und Structurisomerie in den Rhodangruppen zeigen.

Da nun bei Einwirkung von Jod auf Kobaltotetramminrhodanid Rhodankobaltiate entstehen, die Isorhodanreste enthalten, so ist es nicht ausgeschlossen, dass auch hier durch katalytische Wirkung des Jods die Isomerisirung der Rhodangruppen des α -Kobaltotetrapyridinrhodanides in die Isorhodanatoform herbeigeführt wird, und dass diese Structuränderung zugleich mit der räumlichen Verschiebung der coordinirten Gruppen zur Bildung des β -Kobaltotetrapyridinrhodanides Anlass giebt.

Die hellbraunen, oben erwähnten Prismen (aus Extract II) stehen krystallographisch dem rosarothenen α -Kobaltotetrapyridinrhodanid sehr nahe. Nach einer Messung, die ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Ries verdanke, tritt sowohl in den hellbraunen, wie in den rosarothenen Krystallen derselbe Prismenwinkel ($99^{\circ} 57'$ und $99^{\circ} 51'$) auf. Vielleicht liegt in diesen hellbraunen Krystallen (dargestellt aus Extract II, s. oben) eine isomorphe Mischung von viel α -Kobaltotetrapyridinrhodanid mit wenig der braunen β -Form²⁾ vor.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 123 [1900].

²⁾ Die reine β -Form krystallisirt für sich ganz anders als α -Kobaltotetrapyridinrhodanid, cf. oben.

Zum weiteren Vergleiche wurden die Krystalle von α - und β -Kobaltotetrapyridinrhodanid und der hellbraunen Zwischenform in drei Capillarröhrchen am selben Thermometer im Schmelzpunktsapparat erhitzt. Bei 145° färbt sich das β -Salz grünlich, die braune Zwischenform fast schwarz, das α -Rhodanid bleibt rosa. Bei 190° werden alle drei Substanzen fast rein weiss, und bei 220° schmelzen sie zu einer blauen Flüssigkeit. Dieser Schmp. 220° bezieht sich auf eine pyridinärmere Verbindung, die aus allen drei Körpern unter Pyridinverlust entsteht.

Kobaltodipyridinrhodanid.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung von α - oder β -Kobaltotetrapyridinrhodanid zum Sieden, so tritt Pyridingeruch auf. Es entsteht dabei eine pyridinärmere Verbindung, die in folgender Weise isolirt wurde.

Das alkoholische Filtrat, das bei der Ueberführung von α -Kobaltotetrapyridinrhodanid in die β -Form abfällt, wird zur Trockne verdampft, die Hauptmenge des Jods durch Chloroform entfernt und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält dunkelviolettbraune Krystalle von der Zusammensetzung eines Dipyridinkobaltorhodanids, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$.

0.1472 g Sbst.: 22.0 ccm N (15° , 720 mm). — 0.1434 g Sbst.: 0.0342 g Co_3O_4 .

$\text{CoC}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. Co 17.72, N 16.82.

Gef. » 17.51, » 16.56.

Auch dieses Dipyridinkobaltrhodanid schmilzt bei 220° zu einer blauen Flüssigkeit. Die Tetrapyridinkobaltrhodanide gehen also beim Erhitzen über 200° in Dipyridinkobaltrhodanid über.

Kobaltoammoniumrhodanid und Anilin.

Die trockne amyalkoholische Lösung von Kobaltoammoniumrhodanid giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit Anilin, Chinolin und Diäthylamin keine Fällung. Es wurde nun die blaue, amyalkoholische Lösung mit überschüssigem Anilin im Wasserstoffstrom am Rückflusskühler gekocht. Nach einer Stunde schied sich ein feiner, hellblauer Schlamm ab, der abfiltrirt und in heissem Methylalkohol gelöst wurde. Die blaue, methylalkoholische Lösung wird bis zur Bildung einer Krystallhaut eingengt und die ausgeschiedene violette Substanz aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält dunkelrothviolette Krystalle, verreibbar zu einem grau-violetten Pulver, von Kobaltodianilinrhodanid,



0.2372 g Sbst.: 0.0528 g Co_3O_4 . — 0.2086 g Sbst.: 0.354 g CO_2 , 0.074 g H_2O . — 0.1539 g Sbst.: 21.6 ccm N (14° , 728 mm).

$\text{CoC}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. Co 16.34, C 46.53, H 3.88, N 15.51.
Gef. » 16.35, » 46.28, » 3.94, » 15.65.

Die Substanz schmilzt bei 251° zu einer blauen Flüssigkeit.

Im Gegensatz zu den Tetrapyridinkobaltrhodaniden und dem gleich zu beschreibenden Hexaphenylhydrazinkobaltrhodanid ist diese Dianilinverbindung in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Die Lösung hat die blaue Färbung einer amylalkoholischen Lösung von Kobaltoammoniumrhodanid.

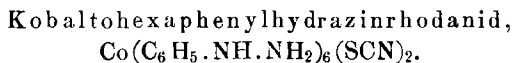
Kobaltoammoniumrhodanid und Phenylhydrazin.

Beim Vermischen einer trocknen, amylalkoholischen Lösung von $\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{NH}_2)_2$ mit überschüssigem Phenylhydrazin färbt sich die Flüssigkeit zunächst braun, dann beginnt fast sofort Krystallisation, und nach wenigen Minuten ist der ganze Gefässinhalt erstarrt.

Man saugt ab, überschichtet mit ziemlich viel Alkohol, erhitzt schnell zum Sieden und kühlt das heisse, blaugefärbte Filtrat rasch ab.

Man erhält nur auf diesem Wege die Verbindung in sehr feinen, kaum rosaroth gefärbten Nadeln¹⁾. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Rohproductes zu lange, so entsteht eine in Alkohol schwer lösliche Substanz, aus dem Filtrate aber scheidet sich beim Abkühlen nichts aus.

Die rosaroth, feinen Nadeln bestehen aus



0.1519 g Sbst.: 0.307 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.1117 g Sbst.: 23.2 ccm N (14° , 731 mm). — 0.1913 g Sbst.: 0.0182 g Co_3O_4 .

$\text{CoC}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{S}_2$. Ber. Co 7.16, C 55.40, H 5.83, N 23.81.
Gef. » 7.00, » 55.12, » 5.67, » 23.49.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

¹⁾ Man darf nur kleine Substanzmengen beim Umkrystallisiren anwenden.