

Farbe und Constitution, soweit sie sich auf das gefärbte Bishydrochlorid und ähnliche Verbindungen gründen, ihre Unterlage<sup>1)</sup>).

Dass zwischen der Farbe organischer Verbindungen und den Doppelbindungen ein Zusammenhang besteht, ist trotzdem sicher und auch schon längst allgemein anerkannt.

#### 411. A. Werner und N. Goslings: Ueber Carbonatopentamminkobaltsalze.

(Eingegangen am 3. Juli 1903).

Wie mir gelegentlich mitgeteilt wurde, hat die theoretische Deutung von Acidometalliaken mit mehrwertigen Säureresten einigen Forschern Schwierigkeiten bereitet; dass bei genauerer Betrachtung der Verhältnisse, resp. bei bestimmterer Umgrenzung gewisser Begriffe diese Schwierigkeiten vollständig verschwinden, wird das Folgende lehren, und die Untersuchung der beschriebenen Carbonatopentamminsalze sollte dazu dienen, dies an einem Beispiel zu zeigen.

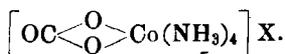
Die Coordinationszahl eines Elementaratoms wird bekanntlich durch die Anzahl der Atome und Gruppen bestimmt, die mit ihm in directer Bindung stehen können, wobei jedoch vorausgesetzt wird, dass mehratomige Radicale stets nur durch ein bestimmtes Atom mit dem Centrumatom in Bindung stehen, also die Ammoniak-Gruppe durch das Stickstoffatom, eine  $\text{SO}_3\text{R}$ -Gruppe durch den Schwefel u. s. w. Die Definition der Coordinationszahl lässt sich also auch dahin zusammenfassen, dass sie die Anzahl der Atome bestimmt, die in directer Bindung mit dem Centrumatom stehen. Jedes Atom besetzt an einem anderen Atom, unabhängig von seiner Valenzzahl, immer nur eine Coordinationsstelle, wie dies für den Sauerstoff eingehend entwickelt wurde<sup>2)</sup> und sich aus der Zusammensetzung der nitrilopentachlorosmiumsauren Salze  $(\text{OsNCl}_5)\text{Me}_2$  auch für den dreiwertigen Stickstoff<sup>3)</sup> ergibt. Verschieden von diesen mehrwertigen Atomen können sich jedoch mehrwertige, aus verschiedenen Atomen bestehende Radicale oder Gruppen verhalten, wie z. B. der Oxalsäurerest —  $\text{O.CO.CO.O}$  —, der Kohlensäurerest —  $\text{O.CO.O}$  —, u. s. w.

<sup>1)</sup> Von anderen Gesichtspunkten aus sind neuerdings auch Hoogewerff und van Dorp zu Einwänden gegen die Vorländer'sche Auffassung gekommen. Verhandlungen der K. Ak. der Wiss. zu Amsterdam 1903. S. 13 (11. Juni).

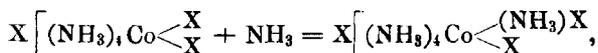
<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 9, 386 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2698 [1901].

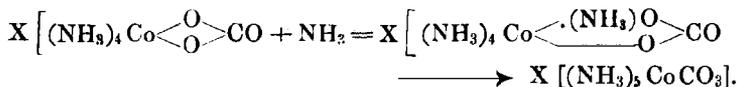
In diesen Radicalem kommen nach den herrschenden Vorstellungen die Valenzen nicht an demselben Atom, sondern an verschiedenen Atomen, also räumlich getrennt zur Absättigung und infolgedessen werden solche Radicale auch entsprechend mehr Coordinationsstellen besetzen können. Dies ist z. B. für  $\text{CO}_3$  der Fall in den Carbonatotetraminkobaltliaken, die folgendermaassen structurechemisch zu schreiben sind:



Diese Verbindungen sind in Bezug auf Constitution und Verhalten den Diacidotetramminsalzen  $\left[ \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$  an die Seite zu stellen. Wie aber durch Einwirkung von Ammoniak auf letztere Verbindungen ein Säurerest in indirecte Bindung zum Kobalt treten kann:

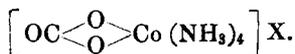


so wird auch bei den Carbonatotetramminsalzen durch Eintritt eines Ammoniakmoleküls die eine directe Valenzabsättigung zu einer indirecten werden können.



In diesem Falle wird der zweiwerthige Säurerest, weil durch eine seiner Valenzen in directer Bindung mit dem Kobaltatom stehend, ebenso wenig dissociationsfähig sein, wie in den Carbonatotetramminsalzen, wird aber am Centrumatom nur eine Coordinationsstelle besetzen. Das Resultat unserer Entwicklungen lässt sich somit dahin zusammenfassen, dass zweiwerthige, aus mehreren Atomen bestehende Säurereste eine oder auch zwei Coordinationsstellen besetzen können.

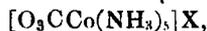
Ein vortreffliches Beispiel hierzu bieten die schon erwähnten Carbonatokobaltliaksalze. Die Carbonatotetramminsalze wurden von Vortmann und Blasberg entdeckt, von Jörgensen ihrer Natur nach erkannt und eingehend untersucht, sie entsprechen der structurellen Formel:



Der Carbonatrest, welcher zwei Coordinationsstellen einnimmt, wird durch die Reactionen auf Carbonationen nicht angezeigt. Carbonatopentamminsalze sind bis jetzt nicht beschrieben worden; gewisse, ebenfalls von Vortmann und Blasberg beobachtete, als Nitrat-, Sulfato- und Chlorodecammincarbonate bezeichnete Salze konnten

jedoch solche Carbonatopentamminsalze sein. Die Untersuchung hat dies für das sogenannte Nitratocarbonat bestätigt und aus demselben haben wir noch einige andere Salze darstellen können.

Die Carbonatopentamminsalze entsprechen der Formel



sie sind braun- bis violett-roth gefärbte Verbindungen, die sich durch grosse Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Sie enthalten den Carbonatrest in fester Bindung, so dass derselbe durch die für Carbonationen charakteristischen Reagentien nicht angezeigt wird. Durch Säuren, auch verdünnte, wird jedoch, was auch bei den Carbonatotetramminsalzen der Fall ist, sofort Kohlendioxyd entwickelt.

Vortmann und Blasberg<sup>1)</sup> theilen über die zu besprechenden Verbindungen etwa Folgendes mit:

»Man löst Kobalt-Nitrat, -Sulfat oder -Chlorid in wenig Wasser auf und giesst die Lösung in eine concentrirte mit starkem Ammoniak versetzte Lösung von käuflichem Ammoncarbonat; es bildet sich hierbei eine schön violett-roth gefärbte Flüssigkeit, durch welche man behufs Oxydation des Kobaltsalzes mehrere Stunden in der Kälte einen mässigen Luftstrom einleitet. Bei der Oxydation der ammoniakalischen Lösung entstehen zunächst Kobaltdecamminsalze, die erst beim Eindampfen zu Salzen der Oktaminreihe übergehen. Die Decamminsalze scheiden sich auch bisweilen, wenn die Salzlösung concentrirt ist, in Krystallen aus. Sie sind keine reinen Carbonate, sondern Nitrat-, Sulfat- oder Chloro-Carbonate. Die Löslichkeit ist beim Nitratocarbonat geringer als bei den anderen Salzen, und es scheidet sich daher leicht in Krystallen ab; das Sulfatocarbonat konnte nur schwer durch Fällung mit Alkohol erhalten werden, während das Chloridcarbonat nicht dargestellt werden konnte.«

Auf Grund dieser Angaben haben wir mit Kobaltnitrat eine Anzahl von Versuchen durchgeführt, um festzustellen, welche Bedingungen der Bildung der krystallisirten Nitratocarbonate am günstigsten sind. Diese Versuche, die in der Dissertation von N. Goslings<sup>2)</sup> eingehend beschrieben sind, haben zu folgender Darstellungsmethode für Carbonatopentamminnitrat geführt.



Eine Lösung von 100 g Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 150 g Ammoniumcarbonat in 150 ccm Wasser und 250 ccm 20-procentigem Ammoniak gemischt und an der Luft bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 12 Stunden haben sich dunkelrothe, zu Büscheln vereinigte, spießförmige Kryställchen in einer Ausbeute von 68 g abgeschieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2649 [1889].

<sup>2)</sup> Ueber Carbonato- und Rhodanato-Nitritokobaltiake, Zürich 1903.

Dieselben bestehen aus Carbonatopentamminnitrat; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Verbindung in hellbräunlichrothen, perlmutterglänzenden Krystallschüppchen erhalten. Das so dargestellte Salz ist jedoch in der Regel nicht rein; ein analysenreines Präparat gewinnt man aus dem noch zu beschreibenden Jodid. 5 g Carbonatopentamminkobaltjodid werden auf dem Wasserbade in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und hierzu eine concentrirte Lösung von 2.6 g  $\text{AgNO}_3$  zugesetzt. Nachdem das abgeschiedene Jodsilber abfiltrirt ist, scheidet man durch Zusatz von 30 ccm Alkohol das Nitrat in rothen, glänzenden Krystallschüppchen ab, die mit Alkohol und Aether gewaschen (Ausbeute: 1.8 g) und aus wenig Wasser (5 g in 50 ccm) bei Wasserbadtemperatur umkrystallisirt werden. Das Carbonatonitrat zeigt keine der gewöhnlichen Carbonatreactionen, aber gegen Säuren ist es unbeständig; es wird unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt; diese Zersetzung erfolgt schon durch verdünnte Säuren.

0.0408 g Sbst.: 0.0224 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0552 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 726 mm). — 0.2215 g Sbst.: 0.0359 g  $\text{CO}_2$ .

Ber. Co 20.76, N 29.58, C 4.22.

Gef. » 20.90, » 29.22, » 4.55.

Kaliumquecksilberchlorid giebt mit dem Nitrat sofort einen sandigen Niederschlag, Ferricyankalium beim Stehen ein braunes, amorphes Pulver; Ferrocyankalium erzeugt einen rothbraunen, amorphen Niederschlag; Natriumplatinchlorid beim Stehen einen gelben, amorphen Niederschlag;  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sind ohne fällende Wirkung. Mit Natriumdithionat entsteht in der Nitratlösung eine rothe, krystallinische Fällung, wahrscheinlich aus Carbonatopentammindithionat bestehend.

Carbonatopentamminkobaltbromid,  $\left[ \text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{CO}_3 \end{matrix} \right] \text{Br} + 1 \text{H}_2\text{O}$ .

Wird Carbonatopentamminnitrat in wenig Wasser gelöst und festes Bromkalium zugesetzt, so fällt auf Zusatz von Alkohol das Bromid aus. Versuchsordnung: 5 g Carbonatopentamminnitrat werden auf dem Wasserbade in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit 5 g festem Bromkalium versetzt. Auf Zusatz von Alkohol fällt nach kurzer Zeit das Bromid als dunkelrothes Krystallpulver aus. Ausbeute fast quantitativ.

Um es ganz rein zu erhalten, wird das Salz aus wenig Wasser von 60° umkrystallisirt; es entstehen so rothe, quadratisch ausgebildete, grosse Krystalle, wovon oftmals mehrere miteinander verwachsen sind.

Auch durch Digeriren des Jodids mit Bromsilber kann man Bromid darstellen.

0.0688 g Sbst.: 0.0354 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2718 g Sbst.: 0.1640 g AgBr (nach Carius). — 0.1762 g Sbst.: 38 ccm N (20°, 718 mm).

Ber. Co 19.54, N 23.18, Br 26.49.

Gef. » 19.58, » 23.25, » 25.68.

Das Bromid ist sehr leicht löslich in Wasser, es zeigt dieselbe Unbeständigkeit wie das Nitrat und lässt sich nicht ohne Zersetzung bis 80° erhitzen, weshalb keine direkte Wasserbestimmung vorgenommen werden konnte.

Carbonatopentamminkobaltjodid,  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3)\text{J} + 1\text{H}_2\text{O}$ .

Wird in einer Lösung von Carbonatopentamminnitrat festes Jodkalium aufgelöst, so fällt aus derselben auf Zusatz von Alkohol das Jodid als dunkelrothes Krystallpulver aus. Versuchsanordnung: 2 g Nitrat werden auf dem Wasserbade in 20 ccm Wasser gelöst und dieser Lösung 2.5 g Jodkalium zugesetzt. Das Jodid fällt auf Zusatz von Alkohol fast quantitativ aus. Beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man das Salz in rothen, unregelmässig ausgebildeten Tafeln. Das Jodid ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser.

0.2008 g Sbst.: 0.0892 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1270 g Sbst.: 0.0568 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2056 g Sbst.: 0.1384 g AgJ (nach Carius). — 0.0856 g Sbst.: 0.0586 g AgJ. — 0.1762 g Sbst.: 33 ccm N (21.5°, 722 mm). — 0.0954 g Sbst.: 23.2 ccm N (17.5°, 728 mm).

Ber. Co 16.9, N 20.05, J 36.39.

Gef. » 16.9, 17.02, » 19.92, 20.1, » 36.37, 36.97.

Die Darstellung anderer Salze in analysenreinem Zustande misslang, in der Hauptsache in Folge ihrer zu grossen Löslichkeit und leichten Zersetzlichkeit.

Chemisches Universitätslaboratorium Zürich, Juni 1905

#### 412. F. Ullmann: Ueber eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegang. am 2. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass bestimmte aromatische Halogenverbindungen sich mittels Kupfer zu Biphenylderivaten condensiren lassen<sup>1)</sup>. Mit Hilfe dieser Reaction versuchte ich *o*-Chlorbenzoesäure in Diphensäure zu verwandeln.

Da beim Verschmelzen derselben mit Kupfer kein günstiges Resultat erhalten wurde, so probirte ich unter anderem auch die Um-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2174 [1901].