

4. Das 3-Hydrat und das 2 $\frac{1}{2}$ -Hydrat zeigen rückläufige Curven, bei welchen anhydrisches Chlorzink als Lösungsmittel gelten kann.

5. 52-proc. Chlorzinklösung lässt sich bis -62° (dem kryohydratischen Punkt) abkühlen, ohne zu erstarren.

6. 75.5-proc. Lösung bildet eine bei 0° schmelzende eutektische Mischung.

7. Bei starker Abkühlung concentrirter Salzlösungen führt die Zunahme der Viscosität zu der Bildung glasartiger, spröder Massen.

8. Die mannichfachen Uebersättigungserscheinungen stellen das Zinkchlorid dem von Roozeboom¹⁾ studirten Eisenchlorid an die Seite; wie bei diesem sind neben den stabilen auch mehrfache labile Gleichgewichtszustände herstellbar; bei 0° gelang es, 7 verschiedene Systeme nachzuweisen, für welche die gesättigten Lösungen zwischen 81 und 67.5 pCt. im Salzgehalt schwanken.

9. Der für 0° darstellbare Einfluss des Krystallwassers auf die Löslichkeit des Chlorzinkes ergibt bei zunehmendem Wassergehalt des Bodenkörpers:

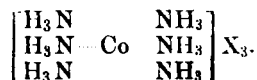
- a) eine Abnahme in der Concentration der gesättigten Lösungen,
- b) eine starke Zunahme der Massenlöslichkeit der Krystalle, bezogen auf die Gewichtseinheit des hinzutretenden Wassers,
- c) eine regelmässige Verringerung des Ueberschusses vom Lösungswasser über das Krystallwasser.

Charlottenburg, den 26. Januar 1905.

158. A. Werner und R. Feenstra: Ueber eine Grenzreihe der Dikobaltiake.

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

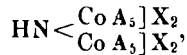
Wie an einem ausgiebigen Thatsachenmaterial gezeigt werden kann, ist die Coordinationszahl des dreiwertigen Kobalts sechs, d. h. es können im Maximum sechs Atome in directer Bindung mit dem Kobaltatom stehen. Dementsprechend haben die ammoniakreichsten, einfachen Kobaltiake die Zusammensetzung: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, und ist ihre Strukturformel folgendermaassen zu schreiben:



Neben den einfachen Kobaltammoniakten kennt man aber auch solche, an deren Aufbau sich mehrere Kobaltatome betheiligen. Für

¹⁾ R. Roozeboom. Zeitschr. für physikal. Chem. 10, 487 [1892].

die Ableitung der Structurformeln dieser complexen Kobaltammoniate muss die Structurformel der Hexamminsalze in ähnlicher Weise als Grundlage Verwendung finden können, wie die Formel des Methans für die Ableitung der Structurformeln höherer Kohlenwasserstoffe. Es ergibt sich aber insofern ein wesentlicher Unterschied in den beiden Ableitungen, als der Aufbau der homologen Kohlenwasserstoffe durch Absättigung von Kohlenstoffvalenzen erfolgt, während bei der Bildung complexer Kobaltiate eine directe Bindung zwischen den Kobaltatomen nicht eintritt, sondern in den meisten Fällen ein Ammoniakstickstoffatom die Kettungsfunction übernimmt. Die allgemeine Structurformel von Dikobaltiakverbindungen gestaltet sich deshalb folgendermaassen:



worin A coordinirte Gruppen sind. Verbindungen dieser Art bezeichnet man nach dem Vorschlag von Werner als Imidodikobaltiaksalze. Trotzdem nun in den letzten Jahren verschiedene Reihen solcher complexer Kobaltiate aufgefunden wurden, so fehlte doch immer noch jegliche Angabe über die Grenzreihe derselben, der nach unseren obigen Entwicklungen die Formel:



zukommen muss. Bei der Untersuchung gewisser Pyridinkobaltiate sind wir nun endlich einer dieser wichtigen Grenzreihen begegnet. Es ist zwar nicht die einfachste, nur Ammoniak enthaltende Verbindungsreihe, sondern eine sich von dieser durch Substitution zweier Ammoniakmoleküle durch zwei Pyridinmoleküle ableitende, was jedoch ihrer theoretischen Bedeutung keinen Eintrag thut. Structurell sind die Salze der neuen Reihe nach einer der folgenden Formeln zu schreiben:



und deshalb als Imidodipyridin-octammindikobaltsalze zu bezeichnen. In ihrem äusseren Habitus, speciell durch ihre gelbe Farbe, schliessen sie sich, wie zu erwarten war, vollständig den Hexamminsalzen: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_3$, an.

Da die Ausbeuten bei der aufgefundenen Bildungsweise sehr schlechte sind, so konnten wir eine erschöpfende Untersuchung der neuen Verbindungsgruppe bis jetzt nicht durchführen. Wir haben deshalb vor der Hand nur das gut krystallisirte Bromid analysirt und genauer charakterisirt.

Darstellung von Imido-dipyridin-octammin-dikobaltbromid,
 $[\text{HN}:\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8\text{Py}_2]\text{Br}_4$.

20 g Dichloroaquatriamminkobaltchlorid (Dichrosalz) werden in einem Kolben mit 40 g Wasser angeführt und mit 30 g Pyridin versetzt, wobei die Flüssigkeit eine intensiv rothviolette Farbe annimmt. Man erwärmt nun so lange auf dem Wasserbade auf etwa 80°, bis die rothviolette Farbe in Rothbraun übergegangen ist. Bei längerem Stehen scheiden sich dann kleine, feinnadlige Krystalle von goldgelber Farbe ab, im günstigsten Fall jedoch nicht ganz 1 g. Die Ausbeute ist aber nicht nur sehr gering, sondern auch sehr verschieden. Oft wurde viel weniger als 1 g erhalten, und eine Verbesserung der Ausbeute konnten wir trotz zahlreicher Versuche nicht erzielen. Das so gewonnene, goldgelbe Salz löst sich leicht in Wasser und kann aus seiner Lösung durch concentrirte Salzsäure in feinen, glänzenden Nadelchen ausgefällt werden. Sehr oft sind ihm aber auch noch braune, feinkörnige Krystalle beigemischt, die erst durch wiederholtes Umfällen entfernt werden können. Da die Krystalle des Chlorids aber sehr klein sind, so hat man keine Controlle, ob das Salz wirklich rein ist, und deshalb haben wir zur Analyse das Bromid dargestellt, welches in grösseren Krystallen erhalten wird. Nach zweimaligem Fällen der wässrigen Chloridlösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure erhält man reines Bromid, das aus schwach angesäuertem Wasser in schönen, glänzenden, bräunlich-gelben Nadeln gewonnen wird. Das an der Luft getrocknete Präparat gab folgende Analysenwerthe:

0.0687 g Sbst.: 0.0278 g CoSO_4 . — 0.0923 g Sbst.: 0.0372 g CoSO_4 . — 0.1008 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 722 mm). — 0.0850 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 722 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.0764 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.0517 g Sbst.: 0.0494 g AgBr. — 0.1203 g Sbst.: 0.1162 g AgBr. — 0.4360 g Sbst. verloren im P_2O_5 -Exsiccator 0.0187 g an Gewicht.

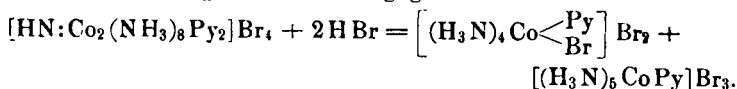
$\text{Ca C}_{10}\text{H}_{35}\text{N}_{11}\text{Br}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Co 15.07, C 15.33, H 4.98, N 19.66, Br 41.0, H_2O 4.6.

Gef. » 15.4, 15.4, » 15.8, » 4.9, » 19.9, 20.2, » 40.6, » 4.3.

Wird eine schwach saure Lösung des Bromids auf 80° erwärmt, so scheiden sich bei darauffolgender Krystallisation neben dem ursprünglichen Körper zwei neue Producte, das eine von blasseröthlicher, das andere von gelbbrauner Farbe, aus.

Es ist wahrscheinlich, dass in diesen ein Hexamminsalz und ein Pentamminsalz vorliegen, die sich durch Spaltung des complexen Salzes im Sinne folgender Gleichung gebildet haben:



Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1905.