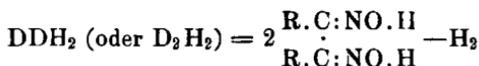


437. L. Tschugaeff: Ueber Kobaltdioximine.

[IV. Mittheilung¹⁾ über Complexverbindungen aus dem chem. Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

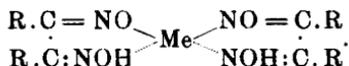
(Eingegangen am 18. Juli 1906.)

Vor einem Jahre²⁾ habe ich über eine Reihe von Complexverbindungen Mittheilung gemacht, welche durch Wechselwirkung von α -Dioximen und Salzen gewisser, der 8. Gruppe des periodischen Systems angehöriger Schwermetalle entstehen. Diese Verbindungen, welche als Dioximine bezeichnet wurden, enthalten den allgemeinen Atomcomplex:



und zeichnen sich vielfach durch recht charakteristische physikalische und chemische Eigenschaften (Beständigkeit, Flüchtigkeit, eigenthümliche Farbe etc.) aus.

Ihre Constitution lässt sich auf Grund der A. Werner'schen Coordinationstheorie einfach und übersichtlich formuliren, indem man dem eben erwähnten Atomcomplex D_2H_2 zugleich saure und basische Function zuschreibt und im Dioximin-Molekül die Gegenwart cyclischer Atombindung etwa im Sinne der folgenden Formel annimmt:



Bei der Ermittlung der Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungsklasse sind die an den entsprechenden Derivaten des dreiwertigen Kobalts gemachten Beobachtungen besonders maassgebend gewesen. Von diesen Verbindungen sind vorläufig nur die complexe Diammin-dimethylglyoximinbase, $[\text{Co}(2\text{NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{OH}$ und mehrere derselben entsprechende Salze beschrieben worden.

In unserer ersten Mittheilung haben wir nun den Beweis erbracht, dass die Verbindungen der Reihe $[\text{Co}(2\text{NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$ mit den Kobalt-tetramminsalzen $[\text{Co}(4\text{NH}_3)\text{X}_2]\text{X}$, vor allem aber mit den isomeren Croceo- und Flavo-Salzen $[\text{Co}(4\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ die weitgehendste Analogie aufweisen.

Auf Grund dieser Analogie konnte der Schluss gezogen werden, dass den 2NOH-Gruppen des Doppelcomplexes D_2H_2 basische Function

¹⁾ Die ersten 3 Mittheilungen: Diese Berichte 37, 1479 [1904]; 38, 2899 [1905], sowie Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 160. Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung ist der Russ. phys.-chem. Gesellsch. in St. Petersburg im Jahre 1905 mitgetheilt worden.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 160.

zukommt, indem sie die 2NH_3 des Tetramminsalzes ersetzen, wogegen die 2NO -Gruppen den 2 sauren Nitritgruppen vollkommen entsprechen; ferner, dass durch den ganzen Complex D_2H_2 4 Coordinationsstellen des Kobaltatoms besetzt werden. Auf dieser Grundlage konnten dann auch für die sämtlichen anderen, von mir dargestellten Dioximine entsprechende Coordinationsformeln aufgestellt werden, welche sich in voller Uebereinstimmung mit dem thatsächlichen Verhalten der fraglichen Verbindungen (z. B. bei den Plato- und Platin-Glyoximinen) erwiesen.

Seitdem unsere erste Mittheilung über den Gegenstand publicirt worden ist, haben wir die Untersuchung der Kobaltglyoximine fortgesetzt und sind nun im Stande, weiteres Thatsachenmaterial mitzutheilen, welches zum Theil die Richtigkeit der eben entwickelten theoretischen Anschauungen über die Dioximine bestätigt, zum Theil auch einige neue Gesichtspunkte eröffnet.

I. Ammoniakderivate.

Zunächst seien einige ergänzende Angaben über die Darstellungs- resp. Bildungs-Weisen der Diamminsalze $[\text{Co}(2\text{NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$ gegeben.

Zur Darstellung des Chlorids $[\text{Co}(2\text{NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ eignet sich viel besser als die ursprünglich gegebene (leider dazu noch durch einen Druckfehler entstellte) Vorschrift das folgende Verfahren:

Auf einem stark kochenden Wasserbade werden in einem Erlemeyer-Kolben 2 g Purpureochlorid, $[\text{Co}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$, 1.8 g Dimethylglyoxim, 6 g Ammoniumacetat und 20 g Wasser bis zum Verschwinden des Bodensatzes unter häufigem Umschütteln erwärmt. Der filtrirten Flüssigkeit werden dann weitere 10 g Ammoniumacetat hinzugesetzt und etwa 2–3 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen.

Die abfiltrirten Krystalle werden mit etwas Alkohol nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Eine gewisse Menge Salz lässt sich noch durch Einengen der Mutterlauge erhalten.

Die gesammte Ausbeute beträgt etwa 2 g an fast reinem Chlorid.

Ferner sind noch die folgenden neuen Bildungsweisen des Chlorids aufgefunden worden.

1. Aus dem Luteokobaltchlorid, $[\text{Co}(6\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$.

Aequivalente Mengen Dioxim und Luteochlorid werden mit 20 Theilen Wasser und überschüssigem Ammoniumacetat (während etwa 5 Stunden) im Wasserbade erhitzt, bis in einer herausgenommenen Probe Natriumpyrophosphat keinen charakteristischen Niederschlag des Luteokobaltpyrophosphats erzeugt. Die Reaction, welche fast quantitativ verläuft, lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$[\text{Co}(6\text{NH}_3)]\text{Cl}_3 + 2\text{DH}_2 = [\text{Co}(2\text{NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3.$$

Das Chlorid der Diamminbase wird durch Einengen des Reaction-productes und Krystallisiren leicht rein erhalten.

2. Aus Carbonatopentamminsulfat, $[\text{Co}(\text{4NH}_3)\text{CO}_3]_2\text{SO}_4$.

Man verfährt hierbei wie beim Luteosalz, nur geht hier die Reaction viel leichter von statten und ist in kurzer Zeit (in etwa 30 Min.) zu Ende. Durch Zusatz von überschüssigem Chlorkalium oder Chlorammonium wird das Chlorid $[\text{Co}(\text{2NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}\cdot\text{5H}_2\text{O}$ in nahezu reinem Zustande herausgefällt.

3. Schliesslich kann das Chlorid, ebenso wie auch die anderen Salze der Diamminbase, aus Kobaltosalzen nach dem Oxydationsverfahren dargestellt werden.

1 Mol.-Gew. krystallisirtes Kobaltchlorid wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst, 2 Mol.-Gew. Dimethylglyoxim eingetragen und nach Zusatz von überschüssigem, 10-proc. Ammoniak ein starker Luftstrom durchgeleitet. Nach einigen Stunden ist die Oxydation beendet. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird auf ein kleines Volum eingedampft und mit überschüssigem NH_4Cl zersetzt. Die Ausbeute an fast reinem Chlorid beträgt etwa die Hälfte der angewandten Dioximmenge.

Die eben angeführten neuen Bildungsweisen der Kobaltidiamminsalze sind insofern von gewissem Interesse, als sie nochmals auf den bereits erwähnten hohen Beständigkeitsgrad der Dioximine hindeuten.

Es ist jedenfalls eine bemerkenswerthe Thatsache, dass die in Frage stehenden Diamminsalze unter ganz verschiedenen Versuchsbedingungen als einziges oder wenigstens als Haupt-Product der Reaction entstehen. Als besonders bezeichnend darf man wohl ihre Bildung aus dem sonst so ausserordentlich resistenten Luteosalz betrachten. Es wäre vielleicht der Mühe werth, diese interessanten Beziehungen zu verfolgen und durch quantitative Versuche zu präcisiren; wir hoffen, diesbezügliche Messungen in einiger Zeit ausführen zu können.

Kobalti-ammin-chloro-dimethylglyoximin,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{ClD}_2\text{H}_2]$.

Wesentlich verschiedene Resultate werden erhalten, wenn man die Einwirkung von Dimethylglyoxim auf das Purpureosalz, $[\text{Co}(\text{5NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, welches beim Einhalten der obigen Bedingungen zum Diamminchlorid, $[\text{Co}(\text{2NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}$, führt, sich in Gegenwart von irgend einer freien Säure (am besten von Essigsäure) abspielen lässt.

Das Purpureosalz verliert hierbei nicht 3, sondern 4 Moleküle Ammoniak, und die resultirende Substanz $\text{Co}(\text{NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2\text{Cl}$ enthält demzufolge 1 Molekül Ammoniak weniger, als das Diamminchlorid: $[\text{Co}(\text{5NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 2\text{D11}_2 = [\text{Co}(\text{NH}_3)\text{ClD}_2\text{H}_2] + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3$.

4 g Dioxim werden mit 5 g Purpureochlorid und einer Auflösung von 15 g essigsaurem Ammonium in 40 ccm Wasser unter Zusatz von 1—2 ccm Essigsäure in einem Erlenmeyer-Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt.

Nach etwa 10 Minuten wird noch 1—2 ccm Essigsäure zugesetzt und mit dem Erwärmen bis zur Auflösung des Dimethylglyoxims (im Ganzen etwa noch 10 Minuten) fortgesetzt¹⁾. Das erhaltene Reactionsproduct wird nun von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt, auf ein kleineres Volumen eingeeengt und abermals filtrirt. Die vereinigten Ausscheidungen werden nun mit kaltem Wasser gewaschen, mit 20—30 ccm Alkohol zum Entfernen von etwa nicht in Reaction getretenem Dioxim ausgekocht und an der Luft getrocknet. Die in der Regel ganz reine Verbindung wird so in einer Ausbeute von 4.5—4.8 g erhalten. Zur Analyse kann sie noch aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von einem Tropfen Essigsäure, umkrystallisirt werden.

Die Verbindung erleidet keinen Gewichtsverlust beim längeren Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure und ebenso beim Trocknen bei 100°.

0.1798 g Sbst.: 0.0816 g CoSO₄. — 0.2036 g Sbst.: 0.0916 g CoSO₄. — 0.2558 g Sbst.: 0.1064 g AgCl. — 0.1517 g Sbst.: 27.7 ccm N (17°, 728 mm). — 0.2786 g Sbst. gaben beim Destilliren mit Kalilauge eine 0.0395 g Schwefelsäure entsprechende Menge Ammoniak.

C₉H₁₇N₅O₄ClCo. Ber. Co 17.26, Cl 10.37, N 20.54, N (Ammon.) 4.11.
Gef. » 17.26, 17.11, » 10.28, » 20.29, » » 4.08.

Die Monoamminverbindung krystallisirt in sehr schönen, glänzenden Nadelchen oder Prismen von dunkelbrauner Farbe. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem und sehr wenig löslich in Alkohol. Die Farbe der wässrigen Lösungen ist (äquivalente Concentration vorausgesetzt) viel intensiver und dunkler, als bei dem Chlorid [Co(2NH₃)D₂H₂]Cl.

Den meisten Reagentien gegenüber (Säuren, Alkalien, Schwefelwasserstoff u. s. w.) zeichnet sich die Monoverbindung durch denselben Beständigkeitsgrad aus, wie das Chlorid der Diamminbase.

Ein scharfer Unterschied zwischen den beiden Verbindungen besteht in Bezug auf die Function, welche in demselben das Chloratom ausübt.

Bekanntlich befindet sich das Chlor in dem Diamminsalz, [Co(2NH₃)D₂H₂]Cl, in leicht beweglichem, ionisirbarem Zustande, und ist als solches zu doppelten Umsätzen aller Art ausserordentlich befähigt. So giebt es z. B. mit Silbernitrat sofort in der Kälte einen Niederschlag von Chlorsilber, und ebenso verhält es sich dem Oxydulsalz, Hg₂(NO₃)₂, gegenüber, indem sofort Calomel gefällt wird.

Im Gegensatz dazu verhält sich die Monoamminverbindung [Co(NH₃)ClD₂H₂] in obigen Reactionen ganz träge. Weder Silber-

¹⁾ Während der Reaction darf kein Ammoniak (mit Lackmuspapier nachweisbar) entweichen. Sonst muss mehr Essigsäure zugesetzt werden.

nitrat noch salpetersaures Silberoxydul werden in der Kälte davon gefällt. Die Reaction spielt sich hierbei erst bei sehr langem Stehen oder in der Kochhitze allmählich ab.

Sehr charakteristisch ist auch das Verhalten der beiden Chlorverbindungen gegenüber concentrirter Schwefelsäure. Das Chlorid der Diamminbase lässt beim Uebergiessen mit Schwefelsäure sofort Ströme von Chlorwasserstoffgas entweichen, wogegen die Monoverbindung sich hierbei ganz passiv verhält, indem sie sich in der Schwefelsäure mit schöner, rosarother Farbe auflöst, ohne auch spurenweise Gasentwicklung zu zeigen.

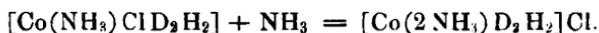
Die Reaction findet nicht einmal bei gelindem Erwärmen statt, wohl aber bei starkem Erhitzen, und zwar unter heftigem Aufbrausen (Salzsäureentwicklung) und vollkommener Zersetzung der Substanz¹⁾.

Mit diesem auf rein chemischem Wege ermittelten ungleichartigen Verhalten des Chlors in den beiden Verbindungen stehen auch die Resultate der Leitfähigkeitsmessung vollkommen in Einklang. Im Gegensatz zu dem Chlorid der Diamminbase, $[\text{Co}(2\text{NH}_3)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}$, welche einen typischen Elektrolyten vorstellt und dementsprechend normale μ -Werthe ergibt, leitet die Monoverbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{ClD}_2\text{H}_2]$ den elektrischen Strom fast garnicht. Das Chloratom ist hier also nicht ionisierbar.

Diese Verhältnisse gehen aus der folgenden Zusammenstellung deutlich hervor:

v ($t = 25^\circ$)	$[\text{Co}(2\text{NH}_3)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{ClD}_2\text{H}_2]$
1000	97.4	0.36.
2000	100.6	0.48.

Lässt man auf die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{ClD}_2\text{H}_2]$ wässriges Ammoniak einwirken, so wandelt sich dieselbe in das Chlorid der Diamminbase um. Bei dieser Reaction lagert sich Ammoniak in das ursprüngliche Complexmolekül ein, und zugleich findet ein Functionswechsel des Chloratoms statt:



Nach der folgenden Vorschrift gestaltet sich diese Umwandlung fast quantitativ.

2 g der Monoverbindung werden mit 6 g Ammoniumacetat und 15 ccm Wasser zunächst auf dem Wasserbade, später über freier Flamme zum Kochen erhitzt, unter stetigem Zusatz von 10-procentigem Ammoniak, von welchem im Ganzen 20—25 ccm verbraucht werden. Nach 1—1½-stündigem Erhitzen engt man auf ca. 15 ccm ein und lässt krystallisiren. Aus der

¹⁾ Diese Erscheinungen können als vorzüglicher Vorlesungsversuch benutzt werden, um das verschiedene Verhalten elektronegativer Atome und Atomgruppen in Complexverbindungen zu illustriren.

Mutterlauge erhält man nach weiterem Einengen noch eine gewisse Quantität derselben Krystalle. Die Ausbeute der mit Alkohol ausgewaschenen und an der Luft getrockneten Substanz beträgt über 1.6 g. Aus heiss gesättigten, wässrigen Lösungen scheidet sich der so erhaltene Körper in der für das Chlorid $[\text{Co}(\text{2NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ charakteristischen Form aus und zeigt auch in sämtlichen übrigen Eigenschaften (Farbe, Fällbarkeit des Chlors durch Silbernitrat, charakteristische Niederschläge mit Jodkalium, Kalium-Nitrat und -Chlorat etc.) vollkommene Identität mit dem Chlorid der Diamminbase.

Die Analyse ergab ebenfalls auf die Formel $[\text{Co}(\text{2NH}_3)\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ scharf stimmende Zahlen.

Es wurde zu diesem Zwecke ein aus heissem Wasser umkrystallisiertes und zwischen Fliesspapier getrocknetes Präparat benutzt.

0.2155 g Sbst. verloren (bei 100° getrocknet) 0.0429 g an Gewicht. — 0.4576 g Sbst. gaben beim Abdestilliren mit Kalilauge eine 0.1101 g Schwefelsäure entsprechende Quantität Ammoniak.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4\text{CoCl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 20.07, N (Amm.) 6.26.

Gef. » 19.91, » 6.28.

Auf Grund des eben besprochenen Verhaltens des Kobalti-Moniamminchlorodimethylglyoximins ergibt sich für dasselbe von selbst die bereits mehrfach benutzte Koordinationsformel $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{ClD}_2\text{H}_2]$.

Mit dieser Formel steht eine von uns für das Chlorid der Diamminbase gemachte Voraussetzung, nämlich dass der Atomcomplex D_2H_2 4 Koordinationsstellen des Kobaltatoms besetzt, vollkommen in Einklang. Gleichzeitig wird auch eine fundamentale Forderung der Werner'schen Theorie bestätigt; denn vergleicht man die Formeln der beiden Verbindungen:



so ist es ersichtlich, dass in denselben gerade wie es z. B. beim Uebergang von Luteokobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{6NH}_3)]\text{Cl}_3$, zu dem entsprechenden Chlorpentamminsalz, $[\text{Co}(\text{5NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, der Fall ist, durch den Austritt eines Ammoniaks aus dem Molekül ein Chloratom in die 1. Sphäre zurückgedrängt wird.

Kobalti-ammin-nitrito-dimethylglyoximin, $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{D}_2\text{H}_2]$.

Diese Verbindung ist der vorherstehenden ungemein ähnlich und lässt sich auch auf entsprechende Weise aus Dimethylglyoxim und Xantho- oder Isoxantho-Kobaltchlorid leicht darstellen.

3 g Isoxanthochlorid, $[\text{Co}(\text{5NH}_3)(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, werden mit 2.5 g Dimethylglyoxim, 10 g Ammoniumacetat und 60 ccm Wasser in einem Erlemeyer-Kolben bis zum Verschwinden des Dioxims zum Kochen erhitzt. Ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag senkt sich hierbei allmählich zu Boden. Man lässt erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser und kocht mit etwa 20 ccm Alkohol aus. Die Ausbeute an der lufttrocknen, gewöhnlich bereits ge-

nügend reinen Substanz beträgt ca. 2.5 g. Die Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung erläutern:



Zur Analyse wurde ein aus heissem Wasser schnell umkrystallisiertes¹⁾ Präparat benutzt.

Beim längeren Verweilen im Trockenschrank bei 100° erleidet die Substanz keinen wesentlichen Gewichtsverlust.

0.1485 g Sbst.: 0.0650 g CoSO₄. — 0.1254 g Sbst.: 27.3 ccm N (20°, 730 mm).

0.2370 g Sbst. gaben beim Abdestilliren mit Kali 0.0986 g leicht (als Ammoniak) abspaltbaren Stickstoffs.

C₈H₁₇N₆O₆Co. Ber. Co 16.74, N 23.91, N (Amm.) 4.15.

Gef. » 16.65, » 23.90, » » 3.99.

Die Verbindung scheidet sich aus heiss gesättigten, wässrigen Lösungen in kleinen, schön ausgebildeten, ziemlich kurzen, schief abgeschnittenen Prismen von gelbbrauner Farbe ab. Sie ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, etwas besser in heissem. In den übrigen Lösungsmitteln scheint sie so gut wie unlöslich zu sein. Die wässrigen Lösungen leiten den elektrischen Strom fast garnicht, wie aus den folgenden Angaben, welche sich auf 25° beziehen, ersichtlich ist:

ν 2000 μ 0.50

Die Nitritgruppe ist also nicht ionisierbar. Im besten Einklang damit steht auch das chemische Verhalten der Verbindung, welche im Gegensatz zu dem Nitrit der Diamminbase, [Co(2NH₃)D₂H₂]NO₂, mit angesäuerter Jodkaliumlösung keine Spur von freiem Jod abscheidet.

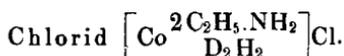
Demzufolge haben wir es also auch in diesem Falle mit einer typischen, zur elektrolytischen Dissociation nicht befähigten Anlagerungsverbindung zu thun, und die einzige Coordinationsformel, welche mit ihren Eigenschaften vereinbar erscheint: [Co(NH₃)(NO₂)D₂H₂], lässt die weitgehendste Analogie der Nitritverbindung mit der Chloroverbindung [Co(NH₃)ClD₂H₂] erkennen.

II. Aminderivate.

In der complexen Diamminbase und ihren Salzen [Co(2NH₃)D₂H₂]X lässt sich das Ammoniak durch eine Reihe organischer Basen ersetzen, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel [Co(2a)D₂H₂]X entstehen, welche mit den entsprechenden Diamminsalzen in ihren Eigenschaften und im chemischen Verhalten die vollkommenste Analogie aufweisen.

Vorläufig sind nur drei Amine in dieser Hinsicht geprüft worden: Methylamin, Aethylamin und Pyridin. Hier sollen nur die Derivate der beiden letzteren Basen besprochen werden.

¹⁾ Hierbei finden ziemlich grosse Verluste statt.

1. Aethylaminverbindungen, $[\text{Co}(2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$.

Dieses am leichtesten zugängliche Salz der Diamminbase



lässt sich leicht nach den für die Darstellung verschiedener Kobaltiake so oft angewandten Oxydationsverfahren erhalten.

4 g krystallisiertes Kobaltchlorid werden in 15–20 ccm Wasser aufgelöst, filtrirt und mit 4 g Dimethylglyoxim, sowie mit 20 ccm 33-proc., käuflicher Aethylaminlösung versetzt; dann wird während 4–5 Stunden durch das Gemisch ein energischer Luftstrom geleitet. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird nun auf ein kleines Volumen eingedampft und nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle des Chlorids von der Mutterlauge befreit. Das Gewicht des so erhaltenen Rohproducts beträgt etwa die Hälfte des angewandten Dioxims. Zur Reinigung muss es aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Analyse eines auf Fliesspapier getrockneten Präparates ergab:

0.1688 g Sbst.: 0.0638 g CoSO_4 — 0.2000 g Sbst. gaben beim Abdestilliren mit Kali eine 0.04876 g Schwefelsäure entsprechende Quantität Amin.

Die Substanz verlor nichts an Gewicht bei mehrstündigem Trocknen bei 100° .

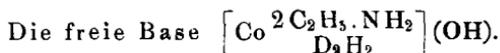
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{CoCl}$. Ber. Co 14.22, N (Amin-) 6.77.

Gef. » 14.38, » » 6.98.

Die bei 25° ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmung lieferte folgende Resultate:

v	500	1000	2000
μ	94.9	97.2	99.8

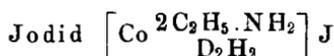
Das Chlorid krystallisirt in kleinen Prismen oder Täfelchen von bräunlichgelber Farbe; es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, namentlich bei der Siedehitze. Mit Jodkalium, Kaliumnitrat, Natriumchlorat etc., werden charakteristische, schwer lösliche Niederschläge der entsprechenden Salze $[\text{Co}(2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{J}$, $[\text{Co}(2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{NO}_3$ u. s. w. erhalten. Diese Reactionen, im Verein mit den obigen Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung, machen den Schluss vollkommen berechtigt, dass im Chlorid $[\text{Co}(2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}$, ebenso wie in dem Jodid, Nitrat und den übrigen, aus dem Chlorid durch doppelten Umsatz erhältlichen Salzen ein gemeinsames einwerthiges Kation $[\text{Co}(2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]$ von complexer Natur enthalten sei.



Die freie Base konnte allerdings nur in Lösung durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Chlorid oder auf das Jodid erhalten werden.

Sie zeigt stark alkalische Reaction gegenüber Lackmus und Phenolphthalein, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und fällt aus den Salzen der Schwermetalle die entsprechenden Hydroxyde aus. Die Lösungen der Base besitzen die bräunlich gelbe Farbe des complexen Ions $[\text{Co}(\text{2C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]$ und riechen nicht nach Aethylamin, was auf ihre Beständigkeit hinweist. Werden sie mit Säuren neutralisirt, so entstehen die entsprechenden Salze $[\text{Co}(\text{2C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$.

Das



wird aus dem Chlorid und Jodkalium erhalten. Der ausgeschiedene Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem 30—40-procentigem Weingeist umkrystallisirt. Das Jodid stellt kleine Nadelchen von goldgelber Farbe vor und ist schwer löslich in Wasser, besonders in der Kälte.

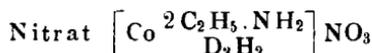
Die Substanz erleidet keinen merklichen Gewichtsverlust bei 100°.

0.1834 g Sbst.: 0.0566 g CoSO_4 . — 0.1542 g Sbst.: 23 ccm N (19°, 740 mm).
— 0.2203 g Sbst. gaben beim Abdestilliren mit Kali 0.01252 g Aminstickstoff.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{CoJ}$. Ber. Co 11.65, N 16.64, N (Amin-) 5.55.

Gef. » 11.74, » 16.69, » 5.68.

Das



wurde ebenso wie das Jodid aus dem Chlorid mit Natronsalpeter erhalten und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Analyse eines exsiccatorgetrocknen Präparates ergab (bei 100° kein Gewichtsverlust):

0.1376 g Sbst.: 0.0476 g CoSO_4 . — 0.1524 g Sbst.: 30.2 ccm N (20°, 742 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_7\text{Co}$. Ber. Co 13.36, N 22.26.

Gef. » 13.16, » 22.12.

Leitfähigkeit bei 25°:

v	500	1000	2000.
μ	88.8	96.8	100.7.

2. Pyridinverbindungen.

Werden Kobaltosalze in wässriger oder alkoholischer Lösung und in Gegenwart von überschüssigem Pyridin der Luft ausgesetzt, so tritt keine merkliche Oxydation ein, wohl aber wird Sauerstoff absorbiert, wenn gleichzeitig ein α -Dioxim zugegen ist. Das Kobaltatom geht hierbei in üblicher Weise in den dreiwertigen Zustand über, und es entstehen Complexverbindungen, welche zu gleicher Zeit das angewandte Dioxim und Pyridin als integrirende Bestandtheile enthalten. Wir werden uns hier nur mit einer Reihe diesbezüglicher Verbindungen beschäftigen, und zwar mit derjenigen, welche der oben

erwähnten allgemeinen Formel $[\text{Co}(2\text{a})\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$ entspricht. Diese Verbindungen $[\text{Co}(2\text{Py})\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$ lassen sich von der Base $[\text{Co}(2\text{Py})\text{D}_2\text{H}_2]\text{OH}$ ableiten und werden auf folgende Weise erhalten.

Zunächst wird das Chlorid $[\text{Co}(2\text{Py})\text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}$ dargestellt.

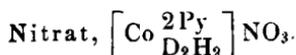
1 Th. kryst. Kobaltchlorid wird in 10–15 Th. 50-procentigem Alkohol aufgelöst, mit 1 Th. Dioxim und mit 2–3 Th. Pyridin versetzt und durch das Gemisch während geraumer Zeit ein Luftstrom geleitet. Das gesammte Dioxim geht hierbei in Lösung, und die Hauptmasse des gebildeten Chlorids scheidet sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes oft in grossen dunkelbraunen Krystallen ab.

Die von diesen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wird eingengt und liefert beim Fällen mit Aether-Alkohol weitere Mengen des Chlorids.

Das so erhaltene Product wird nun zweckmässig auf freie Base verarbeitet. Das Robchlorid wird in Wasser aufgelöst und in gelinder Wärme (nicht bei Kochhitze!) mit einem kleinen Ueberschuss von Kali versetzt. Die Base scheidet sich hierbei fast quantitativ als dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag aus. Es wird abfiltrirt, der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und an der Luft oder im Exsiccator getrocknet.

Bei der Analyse¹⁾ der so in ganz reinem Zustande erhältlichen Verbindung hat es sich auffallenderweise herausgestellt, dass kein Hydrat $[\text{Co}(2\text{Py})\text{D}_2\text{H}_2]\text{OH}$ vorlag, sondern eine um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung. Auf diese in theoretischer Hinsicht sehr wichtige Thatsache²⁾ werden wir noch an anderer Stelle zurückkommen.

Wird die freie Base mit verdünnten Säuren zusammengebracht, so entstehen Salze von der Zusammensetzung $[\text{Co}(2\text{Py})\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}$. Von denselben soll in dieser Mittheilung nur das Nitrat beschrieben werden.



Das Nitrat wird durch Auflösen der Base $\text{Co}(2\text{Py})\text{D}_2\text{H}$ in möglichst kleinen Mengen verdünnter Salpetersäure erhalten. Es bildet schöne, perlmutterglänzende Blättchen von hellbrauner Farbe, die ziemlich leicht löslich sind in Wasser, namentlich in heissem, wenig löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Zur Analyse wurde ein zwei Mal aus heissem Wasser umkrystallisirtes Präparat verwendet, welches zwischen Fliesspapier getrocknet wurde. Beim Trocknen bei 100° kein Gewichtsverlust.

0.1622 g Sbst.: 0.0514 g CoSO_4 . — 0.1205 g Sbst.: 0.1881 g CO_2 , 0.0532 g H_2O . — 0.1465 g Sbst.: 25.1 ccm N (23° , 756 mm).

¹⁾ Diese Analyse wurde von Hrn. Stud. A. Postnikoff ausgeführt, welcher die Untersuchung der freien Base und einiger Salze derselben auf unsere Veranlassung weiter fortsetzt.

²⁾ Der Anhydrobase scheint die Coordinationsformel $[\text{Co}(2\text{Py})\text{DDH}]$ zukommen. Wir haben es hier wohl mit einem ähnlichen Fall zu thun, wie ein solcher von A. Werner bereits (Ann. d. Chem. 322, 294 u. ff.) besprochen worden ist.

$C_{18}H_{24}N_7O_7Co$. Ber. Co 11.58, C 42.40, H 4.75, N 19.29.

Gef. » 11.56, » 42.58, » 4.94, » 19.21.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Gefrier-
methode in Wasserlösung ergab:

$$C = 1.187; \quad \Delta = 0.093.$$

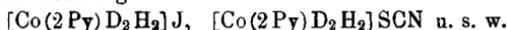
$$M_{\text{ber.}} = 509.5; \quad M_{\text{gef.}} = 238.7; \quad i = 2.13.$$

Leitfähigkeitsmessung bei 25°:

$$\nu \quad 1000 \quad 2000$$

$$\mu \quad 91.4 \quad 92.7.$$

Das Nitrat ist also ein in zwei Ionen dissociirender Elektrolyt. Dement-
sprechend ist das Salz in wässriger Lösung zu doppelten Umsätzen befähigt.
So z. B. werden mit Jodkalium, Rhodankalium u. s. w. schwer lösliche Salze
von der Zusammensetzung



erhalten.

Durch diese Thatsachen wird die Constitutionsformel des Nitrates
 $[Co(2Py)D_2H_2]NO_3$ ganz sicher festgestellt und auch das Vorhandensein des
gemeinschaftlichen einwerthigen Kations $[Co(2Py)D_2H_2]^+$ in sämtlichen Salzen
der Reihe $[Co(2Py)D_2H_2]X$ bewiesen.

Schluss.

Die allgemeinen Ergebnisse dieser Untersuchung können wie folgt
zusammengefasst werden.

1. Der hohe Beständigkeitsgrad der Dioximine konnte durch neue
Beobachtungen an Salzen substituierter Kobaltglyoximinbasen bestätigt
werden.

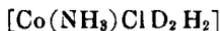
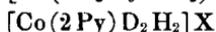
2. Es sind zwei neue Kobaltglyoximine beschrieben worden,
welche typische, nicht ionisierbare Anlagerungsverbindungen vorstellen.

3. Es sind Kobaltiake beschrieben worden, in welchen die Am-
moniakmoleküle durch diejenigen organischer Basen (Aethylamin, Py-
ridin) vertreten sind.

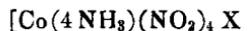
4. Sämtliche in dieser Mittheilung beschriebene Verbindungen
fügen sich in die Rahmen der Werner'schen Coordinationstheorie voll-
kommen ein.

Schliesslich sei noch eine Zusammenstellung der Kobaltglyoximine
mit den analogen Verbindungen der Kobaltiakreihe gegeben.

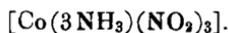
Dioximinsalze:



Kobaltiaksalze:



Croceo- und Flavo-Salze



Gibbs'sches Salz.