

41. A. Werner:
Über stereoisomere Diaquo-diäthylendiamin-kobaltisalze:
 $[(H_2O)_2Coen_2]X_3$.

(z. T.) gemeinschaftlich mit G. Jantsch.)

(Eingegangen am 2. Januar 1907.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Untersuchung¹⁾ ist gezeigt worden, daß zwei stereoisomere Diammindiäthylendiaminkobaltreihen $[(H_3N)_2Coen_2]X_3$ bestehen. In der Zwischenzeit sind nun auch die Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze in isomeren Formen erhalten worden. Diese Verbindungen sollen im folgenden näher charakterisiert werden.

Zahlreiche Versuche, aus den Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalzzen $(Cl_2Coen_2)X$ die Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze darzustellen, scheiterten zunächst an der großen Löslichkeit der letzteren, weil es nicht gelingen wollte, feste Verbindungen zu isolieren. Die ersten Salze der Diaquodiäthylendiaminkobaltreihe sind infolgedessen zuerst auf anderem Wege erhalten worden. Sie entstehen nämlich durch Spaltung eigenartiger komplexer Kobaltäthylendiaminverbindungen, die man durch Luftoxydation wäßriger, äthylendiaminhaltiger Lösungen von Kobaltnitrat und Kobaltsulfat leicht gewinnen kann. Aus äthylendiaminhaltigen Kobaltnitratlösungen scheidet sich bei der Oxydation durch Luft das Nitrat einer dunkelbraunen, aus entsprechenden Kobaltsulfatlösungen das Sulfat einer roten Verbindungsreihe aus²⁾.

Werden diese komplexen Kobaltäthylendiaminverbindungen mit konzentrierter Salzsäure oder konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet, so verändern sie sich nach kurzer Zeit und verwandeln sich dabei in intensiv rote, großkrystallinische Salze, die sich als Chlorid und Bromid der *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltreihe erwiesen haben. Die Salze dieser Reihe sind außerordentlich leicht löslich, und die Farbe der Lösungen ist eine intensiv feuerrote.

Chlorid und Bromid enthalten zwei überschüssige Wassermoleküle, d. h. sie entsprechen der allgemeinen Formel $[(H_2O)_2Coen_2]X_3 + 2H_2O$. Das überschüssige Wasser kann durch Erhitzen zwar entfernt werden, gleichzeitig treten aber auch die direkt an Kobalt geketteten Wassermoleküle aus. Aus dem Chlorid entsteht unter diesen Bedingungen (Erhitzen auf 115°) hauptsächlich *cis*-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (Violeochlorid) neben wenig des grünen *trans*-

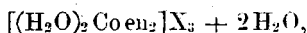
¹⁾ Festschrift für A. Lieben, S. 197 [1906].

²⁾ Über diese mehrkernigen Äthylendiaminkobaltsalze, die ich gemeinschaftlich mit G. Jantsch untersucht habe, wird in kurzem eine ausführliche Mitteilung erfolgen.

Isomeren, aus dem Bromid dagegen hauptsächlich *trans*-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid (Praseo), neben wenig des violetten *cis*-Isomeren.

Die isomeren *trans*-Diaquoverbindungen können aus den *cis*-Verbindungen durch kurzes Kochen ihrer mit etwas Kalilauge versetzten Lösungen erhalten werden. Am geeignetsten für diese Umwandlung ist das Bromid. Nach der Umlagerung wird durch vorsichtiges Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure zunächst ein basisches Bromid isoliert, welches durch Verreiben mit Mineralsäuren leicht in die Salze der *trans*-Diaquodiäthylendiaminkobaltreihe übergeführt werden kann.

Die Salze der *trans*-Diaquoreihe unterscheiden sich äußerlich sehr charakteristisch von den *cis*-Isomeren. Sie haben nämlich eine auffallend blasse Farbe, die am ehesten als bräunlichrosa bezeichnet werden kann, aber auch eine graue bis grünliche Nuance zeigt. In Wasser lösen sie sich leicht mit wenig intensiver, rotbrauner Farbe auf. Aus den konzentrierten Lösungen lassen sich das Chlorid und das Bromid durch Zusatz der entsprechenden konzentrierten Säuren wieder abscheiden. In dieser Weise gewonnen, stellen sie große, blättrige, blaßfarbige Krystalle dar, welche die gleiche Zusammensetzung wie die *cis*-Verbindungen haben, d. h. der Formel:



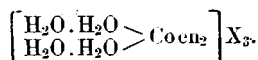
entsprechen.

Zum Unterschied von den *cis*-Verbindungen geben sie aber die beiden überschüssigen Wassermoleküle sehr leicht ab, so z. B. schon beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure¹⁾.

Beim stärkeren Erhitzen zeigen das *trans*-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid und -bromid dasselbe Verhalten wie die isomeren *cis*-Verbindungen. Aus dem Chlorid entsteht in der Hauptsache Dichlorovioleochlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}$, aus dem Bromid fast nur Dibromopräseobromid, $[\text{Br}_2\text{Co en}_2]\text{Br}$.

Diese Tatsache ist von Interesse; denn sie zeigt, daß zwar eine ausgesprochene Tendenz der Chloratome, in *cis*-Stellung zueinander zu treten, vorhanden ist, daß aber die Bromatome umgekehrt stets die

¹⁾ Es ist sehr wahrscheinlich, daß die beiden überschüssigen Wassermoleküle in beiden Reihen mit den intraradikalen Wassermolekülen in Bindung stehen, so daß die Verbindungen folgender allgemeinen Konstitutionsformel entsprechen würden:



Die Gründe, die zu dieser Annahme führen, werde ich im Anschluß an Untersuchungen über andere Verbindungen, in denen solche Doppelwassermoleküle eine Rolle spielen, entwickeln.

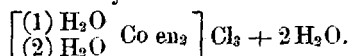
Die dargelegten Ergebnisse erbringen den Beweis, daß die Diaquodiäthylendiaminsalze in zwei stereoisomeren Formen auftreten, womit die von mir schon im Jahre 1895 aus der Koordinationstheorie entwickelte Konsequenz, daß Diaquotetraminsalze,



in raumisomeren Formen auftreten müssen, Bestätigung gefunden hat. Die isomeren Diaquodiäthylendiaminkobaltsalzreihen sind ferner ein neues Beispiel für die Existenz raumisomerer Radikale $\left[\begin{smallmatrix} \text{Me} & \text{A}_2 \\ & \text{B}_4 \end{smallmatrix} \right]$, in denen sämtliche Gruppen A und B durch Nebenvalezen mit dem Zentralatom verbunden sind, welcher Fall bis jetzt nur bei den einleitend erwähnten beiden isomeren Reihen von Diäthylendiamindiamminkobaltsalzen. $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Coen}_2]\text{X}_3$, verwirklicht worden war.

Experimenteller Teil.

cis-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid,



- a) Darstellung von *cis*-Diaquo diäthylendiamin-kobaltchlorid aus dem komplexen braunen Nitrat.

3 g braunes Nitrat werden mit 3 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure verrieben. Das Nitrat löst sich unter Chlorentwicklung langsam auf, zunächst mit braungelber, nach und nach mit mehr rotstichiger Farbe. Hat sich sämtliches Salz gelöst, so setzt man der Lösung einen Tropfen Wasser zu, wobei sie eine leuchtend rubinrote Farbe annimmt. Aus der Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit glänzende, rubinrote Krystalle aus, die man auf einer Tonplatte von der Mutterlauge und durch Waschen mit Alkohol von anhaftender Säure und von Kobaltochlorid befreit. Ausbeute an lufttrocknem Salz 2 g.

- b) Darstellung des Chlorids aus dem komplexen roten Sulfat.

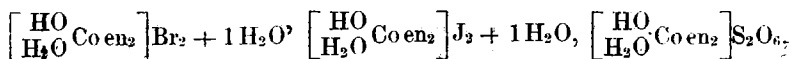
3 g Sulfat werden mit 3 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure verrieben. Das Salz löst sich langsam mit blauvioletter Farbe auf, und zum Schluß schlägt die Farbe in tiefrubinrot um. Dann beginnt, manchmal von selbst, schneller beim Reiben der Gefäßwände mit einem Platinstab, die Ausscheidung des Chlorids in Form rubinroter, glänzender Krystalle. Nach kurzer Zeit ist die Lösung vollständig zum Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden durch Abpressen auf Ton oder durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge scheidet sich direkt kein Salz mehr aus, auch auf Zusatz leicht löslicher Chloride, wie NH_4Cl , RbCl und LiCl , erhält man keine Abscheidung mehr. Dagegen krystallisiert nach längerem Stehen Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid aus, ein Beweis, daß die Lösung noch etwas Diaquodiäthylendiaminkobaltsalz enthält. Aus 3 g Sulfat werden etwa 1.2 g Diaquochlorid erhalten.

d) Darstellung aus Dinitrato-diäthylendiamin-kobaltnitrat.

Als Ausgangsmaterial kann man Kaliumhexanitrokobaltat, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$, verwenden. Nach der von A. Werner und Ed. Humphrey¹⁾ angegebenen Methode führt man dasselbe in 1.2- und 1.6-Dinitrodiäthylendiaminkobaltnitrit, $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Coen}_2]\text{NO}_2$, über. Dabei ist zu bemerken, daß man für diese Reaktion mit Vorteil das 10-prozentige Äthylendiamin des Handels verwenden kann. Die Methode gestaltet sich dann folgendermaßen: In einem Erlenmeyer-Kolben werden 20 g Kaliumkobaltnitrit mit 50 g 10-prozentigem Äthylendiamin auf freier Flamme so lange erhitzt, bis bei etwa 66° Reaktion eintritt. Diese macht sich durch Aufschäumen und Dunkelbraunfärbung der Reaktionsmasse bemerkbar. Man filtriert dann von ungelösten Anteilen ab, konzentriert die Lösung und kristallisiert in der von A. Werner und Ed. Humphrey angegebenen Weise.

Aus dem 1.2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltnitrit stellt man durch Eindampfen seiner wäßrigen Lösung mit Salpetersäure das Dinitrato-diäthylendiaminkobaltnitrat, $[(\text{O}_3\text{N})_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$ ²⁾, dar. Letzteres Salz wird in folgender Weise weiter verarbeitet:

5 g säurefreies Dinitrato-diäthylendiaminkobaltnitrat werden mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, wobei sie sich mit leuchtender, gelblichroter Farbe auflösen. Nachdem sich sämtliches Salz aufgelöst hat, dampft man die Lösung auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz ein, fügt dann noch einmal 20 ccm Wasser hinzu und dampft wieder ein. Der sirupdicke Rückstand kristallisiert nicht, und auch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure scheidet sich kein festes Salz ab. Fügt man jedoch der durch Vermischen mit wenig Wasser erhaltenen konzentrierten Lösung zunächst etwas Pyridin zu, so erhält man mit Bromkalium, Jodkalium, Natriumdiithionat, Natriumsulfat und Kaliumchloroplatat krystallinische Fällungen. Chlorammonium, Rhodankalium und Kaliumchromat geben auch unter diesen Umständen keine Niederschläge. Die Fällungen bestehen aus Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltsalzen:



aus denen sich die Diaquosalze durch Verreiben mit konzentrierten Säuren leicht gewinnen lassen. Da wir das Diaquochlorid und das Diaquobromid aus dem Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltbromid dargestellt haben, so soll im folgenden die Arbeitsweise, nach welcher diese Verbindungen gewonnen wurden, beschrieben werden. Die konzentrierte, tiefrotgelbe Lösung des durch Eindampfen von 5 g Dinitrato-diäthylendiaminkobaltnitrat mit Wasser entstehenden, dickflüssigen

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1719 [1901].

²⁾ Die genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich: Festschrift für A. Lieben, S. 211.

Rückstandes, der aus $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Coen}_2](\text{NO}_2)_2$ besteht, wird mit 5 ccm Pyridin und 5 g fein gepulvertem Bromkalium versetzt, worauf sich nach einiger Zeit das Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltbromid, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Coen}_2 \right] \text{Br}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, als roter, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Nach dem Absaugen der Mutterlauge wird das Salz auf dem Filter mit etwas Eiswasser und dann mit Alkohol gewaschen und zur Reinigung aus konzentrierter, wäßriger Lösung mit Bromkalium umgefällt. Ausbeute 3 g.

Durch Verreiben des basischen Bromids mit bei 0° gesättigter Salzsäure erhält man *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid.

Das nach einer der beschriebenen Methoden gewonnene Chlorid ist in Wasser außerordentlich leicht mit leuchtend gelbroter Farbe löslich; die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Selbst aus konzentriertesten Lösungen wird es durch Chloride (Rubidiumchlorid usw.) nicht ausgesalzen; dagegen kann man es aus solchen Lösungen durch Zusatz von bei 0° gesättigter Salzsäure ausscheiden.

Kocht man die wäßrige Lösung des Salzes mit Salzsäure, so bildet sich *trans*-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (praseo). Werden ganz konzentrierte, wäßrige Lösungen des Chlorids mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, so scheidet sich ein krystallinisches, bräunlich-rotes Salz aus, nämlich *cis*-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Coen}_2 \right] \text{Cl}_2$, welches im Überschuß von Kalilauge mit intensiv blauroter Farbe leicht löslich ist.

Fügt man zu einer konzentrierten Lösung des Chlorids, der man etwas Essigsäure zugesetzt hat, Natriumnitrit zu, so scheidet sich ein gelbrotes Salz aus, welches sich beim Liegen an der Luft, besonders rasch im direkten Sonnenlichte, in ein hellbraunes Salz umwandelt, welches als 1.2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltnitrit (flavo) erkannt wurde. Aus diesem Verhalten folgt, daß in der hier beschriebenen Diaquoreihe die beiden Wassermoleküle die Stellungen 1.2 im Oktaeder einnehmen.

Zur Darstellung analysenreinen Materials werden 3 g des nach den oben mitgeteilten Methoden dargestellten Chlorids in möglichst wenig Wasser gelöst und die filtrierte, gut gekühlte Lösung mit bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt. Hierbei scheidet sich das Chlorid in roten Krystallen aus, die durch Waschen mit Alkohol und Äther säurefrei und trocken erhalten werden. Ausbeute 1.8 g.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

0.1564 g Sbst.: 0.0674 g CoSO_4 . — 0.1504 g Sbst.: 0.0648 g CoSO_4 . — 0.1256 g Sbst.: 0.1504 g AgCl . — 0.1472 g Sbst.: 0.1772 g AgCl . — 0.2219 g Sbst.: 31.5 ccm N (19°, 727 mm). — 0.2052 g Sbst.: 29.2 ccm N (18°, 724 mm). — 0.4730 g Sbst.: 0.0948 g H_2O (115°). — 0.5120 g Sbst.: 0.1014 g H_2O .

Aus Hydroxyloaquadithylen-diaminkobaltbromid dargestelltes Salz: 0.1566 g
Sbst.: 0.0672 g CoSO_4 , 0.2854 g Sbst. verloren bei 115° 0.0560 g.

$\text{Co C}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_{24}\text{Cl}_2$.

Ber. Co 16.46, N 15.70, Cl 29.73, H_2O 20.14.

Gef. » 16.39, 16.38, » 15.58, 15.68, » 29.60, 29.76, » 20.04, 19.80.

Chlorid aus Hydroxyloaquadithylen-diaminkobaltbromid:

Gef. Co 16.20, H_2O 19.62.

Die Bestimmung des Wassergehaltes ergab bei 115° konstantes Gewicht, bei einem Verlust, der vier Molekülen Wasser entsprach. Auch im Vakuum-exsiccator über Phosphorsäure verliert das Salz zum Schluß sämtliches Wasser. Das entwässerte Salz ist violettblau gefärbt und besteht hauptsächlich aus Violeochlorid, dem kleine Mengen von Praseochlorid beigemischt sind.

cis-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltibromid,
 $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co en}_2]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

a) Darstellung aus dem komplexen braunen Nitrat.

5 g Nitrat werden mit 12 cem konzentrierter Bromwasserstoffsäure (1.49) verrieben. Es bildet sich eine braune, halbfeste Masse, die sich langsam und unter Bromentwicklung auflöst. Durch stetiges Umrühren beschleunigt man die Auflösung. Die anfänglich gelbbraune Lösung wird zum Schluß mehr braunrot. Schon bevor sämtliches braune Nitrat gelöst ist, beginnt sich das 1.2-Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid in roten, glänzenden, blättrigen Krystallen auszuscheiden. Nach etwa einer halben Stunde werden die Krystalle durch Absaugen von der sauren, stark bromhaltigen Mutterlauge getrennt. Diese scheidet beim längeren Stehen noch Krystalle von Dibromodiäthylendiaminkobaltdibromid (Praseoform) aus. Ausbeute 3 g.

b) Darstellung aus dem komplexen roten Sulfat.

Werden 5 g Sulfat mit 10 cem konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben, so lösen sie sich anfangs mit violetter, dann mit blutroter Farbe auf. Bromentwicklung ist nicht zu beobachten. Nach kurzer Zeit scheiden sich tiefrote, glänzende Krystalle aus, die aus fast reinem *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid bestehen. Ausbeute 4.2 g.

c) Darstellung aus 1.2-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltbromid¹⁾.

3 g Hydroxobromid werden mit 4 cem bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure verrieben. Das Salz löst sich sofort mit tief carmoisinroter Farbe auf, und aus der Lösung scheiden sich dann tief rubinrote Krystalle aus. Diese bringt man auf eine Tonplatte, wäscht sie mit Alkohol und reinigt sie durch Umfällen aus konzentrierter, wäßriger Lösung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure.

¹⁾ Über die Darstellung dieser Verbindung siehe die nächste Mitteilung.

Das nach einer der beschriebenen Methoden gewonnene Bromid bildet leuchtend rote, flache Krystalle, die in Wasser mit intensiver, feuerroter Farbe und deutlich saurer Reaktion sehr leicht löslich sind. Durch Zusatz von Metallsalzen zur konzentrierten Lösung des Bromids entstehen keine Fällungen. Dagegen kann man durch Zusatz von Pyridin oder einiger Tropfen Kalilauge zur konzentrierten Lösung ein in Wasser ziemlich schwer lösliches, blau- bis braunrotes, basisches Salz erhalten.

Dieses Salz löst sich aber spielend auf, wenn dem Wasser etwas Essigsäure zugesetzt wird. Aus dieser Lösung bildet sich auf Zusatz von Bromkalium erst bei vollständiger Sättigung mit letzterem ein Niederschlag. Mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure gekocht, gibt die Lösung Praseosalz.

Zur Analyse wurde durch Umfällen aus Wasser gereinigtes Salz verwendet. Dies Umfällen gelingt leicht, wenn man [zur gesättigten Lösung des Salzes unter guter Kühlung bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure zusetzt. Das so gewonnene Salz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert.

0.2012 g Sbst.: 0.0634 g CoSO₄. — 0.1596 g Sbst.: 0.0498 g CoSO₄. — 0.2712 g Sbst.: 0.3146 g AgBr. — 0.1410 g Sbst.: 0.1628 g AgBr. — 0.245 g Sbst.: 25.4 ccm N (721 mm, 16.5°). — 0.1962 g Sbst.: 21.6 ccm N (712 mm, 21°). — 0.3344 g Sbst.: 0.0488 g H₂O (115°).

(Aus Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltbromid dargestelltes Salz:) 0.0782 g Sbst.: 0.0782 g CoSO₄. — 0.2072 g Sbst. verloren bei 115° 0.0296 g H₂O.

Co₄N₄O₄H₂₄Br₃. Ber. Co 12.01, N 11.41, Br 48.86, H₂O 14.66.

Gef. » 11.98, » 11.42, » 49.21, » 14.59

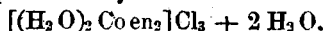
» » 11.89, » 11.70, » 49.13,

(Aus Hydroxo-aquodiäthylendiaminbromid dargestelltes Salz:)

Gef. Co 11.98, H₂O 14.28.

Beim Trocknen des Bromids wurde bei 115° Gewichtskonstanz erreicht. Der Gewichtsverlust bei dieser Temperatur entsprach vier Molekülen Wasser; es gelang nicht, nur zwei Moleküle Wasser auszutreiben. Der Trockenrückstand war intensiv grün gefärbt und bestand hauptsächlich, wie durch Fällung der Lösung mit Ammoniumnitrat festgestellt wurde, aus Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid, dem geringe Mengen des stereoisomeren Violesalzes beigemischt waren.

trans-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid,



Die Salze dieser Reihe sind zuerst auf einem Wege dargestellt worden, der etwas umständlich ist. Da das Material für die Analysen jedoch nach dieser Methode gewonnen wurde, so soll er im folgenden beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial diente das von A. Werner und F. Bräunlich¹⁾ beschriebene Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltrhodanid.

5 g dieses Salzes werden mit 7 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und dann mit 5 ccm Kalilauge (1 : 1.5) versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von rot nach violettrot, und sämtliches Salz geht in Lösung. Man filtriert nun möglichst rasch ab und gibt nach guter Abkühlung portionenweise 3 ccm Bromwasserstoffsäure zu. Die Farbe schlägt dabei nach braunrot um und sehr bald scheidet sich ein braunrotes Salz aus, welches abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute 1,8 g.

Das neue Salz ist in Wasser mit blauroter Farbe schwer löslich und besteht zur Hauptsache aus 1.6-Hydroxoaoquodiäthylendiaminkobaltrhodanid.

Es wird nun folgendermaßen weiter verarbeitet.

2 g des Salzes werden in 20 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und zur Lösung festes Natriumnitrit hinzugefügt. Die weinrote Farbe geht dabei in orangerot über, und es scheidet sich ein gelbroter Niederschlag ab. Wenn sich dieser nicht mehr vermehrt, so filtriert man ihn ab. (Ausbeute 1.8 g.) Er ist in Wasser ziemlich schwer löslich und besteht hauptsächlich aus 1.6-Dinitritodiäthylendiaminkobaltrhodanid. Um dieses in 1.6-Diaquodiäthylendiaminkobalchlorid überzuführen, wird in folgender Weise verfahren.

1.5 g des Dinitritosalzes werden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure überschichtet, wobei unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen ein braunrotes Salz gebildet wird, welches beim Waschen mit Alkohol eine schokoladebraune Farbe annimmt. Ausbeute 1 g.

Zur Reinigung löst man 1 g desselben in 4 ccm Wasser auf und versetzt die filtrierte, im Kältegemisch abgekühlte, tiefrote Lösung mit bei 0° gesättigter Salzsäure.

Das Diaquochlorid scheidet sich in glänzenden, rotbraunen, nadeligen Krystallen ab; die beim Waschen mit Alkohol ihren Glanz verlieren und graubraun werden. In Wasser lösen sie sich leicht mit wenig intensiver, dunkelbraunroter Farbe auf.

0.1228 g Sbst.: 0.0590 g CoSO_4 , — 0.1012 g Sbst.: 16.6 ccm N (23°, 727 mm). — 0.1615 g Sbst.: 0.2180 g AgCl.

$\text{Co}_2\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{20}\text{Cl}_3$. Ber. Co 18.40, N 17.40, Cl 33.02.

Gef. » 18.93, » 17.62, » 33.31.

Die frisch gefällten, stark glänzenden, hellrotbraunen Krystalle des Chlorids enthalten 2 Mol. Krystallwasser, welche sehr leicht abgegeben werden. Von an der Luft getrocknetem Salz, welches nicht

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 127 [1899].

mit Alkohol gewaschen worden war, wurde der Gewichtsverlust über konzentrierte, Schwefelsäure bestimmt.

0.4958 g Sbst. verloren 0.0558 g H₂O.

Co C₄N₄O₂H₂₀Cl₂ + H₂O. Ber. H₂O 10.07. Gef. H₂O 11.29.

Die wäßrige Lösung des Chlorids reagiert auf Lackmus deutlich sauer.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Gewinnung des 1.6-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorids, wenn man von 1.6-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltbromid ausgeht, dessen Darstellung in der nächsten Abhandlung beschrieben ist. Es genügt, dieses Salz einmal mit konzentrierter Salzsäure zu verreiben und dann aus wäßriger Lösung mit bei 0° gesättigter Salzsäure umzufällen, um analysenreines Diaquochlorid zu erhalten.

trans-Diaquodiäthylendiamin-kobaltbromid,
[(H₂O)₂Coen₂]Br₂ + 2 H₂O.

3 g Nitritosalz werden mit 5 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben. Die Farbe des entstehenden Bromids ist braunrot (Ausbeute 2.8 g). Es wird wie das Chlorid durch Umfällen gereinigt und dabei in glänzenden, blaßviolettbraunen, langgestreckten Blättchen erhalten, die beim Waschen, mit Alkohol matt werden und ihre Farbe nach graubraun ändern.

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

0.1414 g Sbst.: 0.0548 g CoSO₄. — 0.2000 g Sbst.: 0.2452 g AgBr. — 0.2364 g Sbst.: 28 ccm N (27°, 725 mm). — 0.8872 g lufttrocknes Salz verloren über Schwefelsäure 0.0730 g Wasser.

Co C₄N₄O₂H₂₀Br₂. Ber. Co 12.96, N 12.33, Br 52.70, H₂O 7.33.

Gef. » 12.91, » 12.44, » 52.17, » 8.22.

In Wasser löst sich das Salz leicht mit dunkelbraunroter Farbe auf; die wäßrige Lösung reagiert deutlich sauer.

Viel einfacher stellt man das Bromid aus 1.6-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltbromid dar, indem man konzentrierte, wäßrige Lösungen des letzteren unter guter Kühlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt. Aus 5 g Hydroxobromid werden über 4 g Diaquobromid erhalten.

Den HHRn. G. Jantsch und Dr. J. Mansfeld spreche ich für ihre rege Mithilfe bei vorstehender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Dezember 1906.