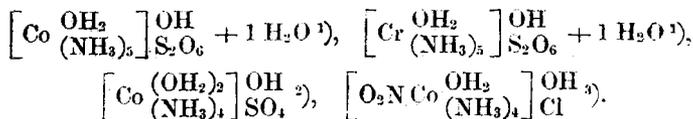


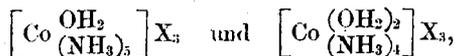
#### 42. A. Werner: Zur Theorie der Hydrolyse und über stereoisomere Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltsalze.

(Eingegangen am 2. Januar 1907.)

Den bis jetzt in der Literatur beschriebenen basischen Salzen von ammoniakreicheren Metallammoniakten, also denjenigen der Pentammin- und Tetramminreihe, hat S. M. Jörgensen folgende Konstitutionsformeln zuerteilt:



Die betreffenden Verbindungen sollten hiernach, da ihre Konstitutionsformeln indirekt gebundene Hydroxylgruppen enthalten, starke Basen sein. Diese Folgerung ergibt sich logischerweise aus dem Verhalten der entsprechenden salzartigen Verbindungen:



die elektrolytisch weitgehend dissoziiert sind. Damit stimmen aber die Eigenschaften der betreffenden basischen Verbindungen nicht überein.

Schon Jörgensen<sup>4)</sup> hat nämlich gezeigt, daß diese basischen Salze zwar gegen Lackmus schwach alkalisch reagieren, jedoch aus Silbernitrat kein Silberoxyd abscheiden. So kann man z. B. zu Lösungen von Aquopentamminsalzen, die als Indicator etwas Silbernitrat enthalten, genau die einem Molekül entsprechende Menge Alkalihydroxyd hinzusetzen, bevor eine Trübung durch Abscheidung von Silberoxyd eintritt, und in Lösungen von Tetramminsalzen tritt Silberoxydabscheidung erst nach Zusatz der zwei Molekülen entsprechenden Menge Alkalihydroxyd ein. Hervorzuheben ist ferner, daß die gebildeten basischen Salze weder in Lösung noch in festem Zustande Kohlendioxyd absorbieren, und daß sie aus den normalen Salzen schon durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak gebildet werden. Diese Tatsachen weisen deutlich darauf hin, daß die Mengen der in wässrigen Lösungen dieser Salze als Ionen abdissoziierten Hydroxylgruppen

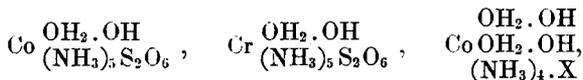
1) Journ. für prakt. Chem. [2] **25**, 418 [1882].

2) Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**, 184 [1898].

3) Zeitschr. für anorgan. Chem. **7**, 295 [1894].

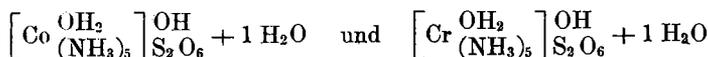
4) Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 65 [1891] und Zeitschr. für anorgan. Chem. **2**, 293 [1892].

jedenfalls nur verschwindend klein sein können. Um eine bessere Übereinstimmung zwischen den Eigenschaften und den Formeln der basischen Salze zu erhalten, könnte man nun mit Jörgensen annehmen, daß die Hydroxylgruppen an die Wassermoleküle gekettet seien:

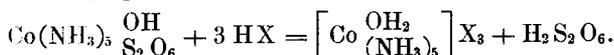


und für die an Wassermoleküle angeschlossenen Hydroxylgruppen die Hypothese aufstellen, daß sie zur elektrolytischen Dissoziation nur wenig befähigt sind. Ich glaubte in der Tat früher, die Tatsachen auf dieser Grundlage einheitlich zusammenfassen zu können.

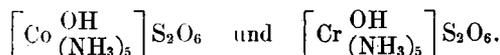
Die Arbeiten von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> über die basischen Pyridinchromverbindungen und die im folgenden beschriebenen Untersuchungen über basische Diäthylendiaminkobaltisalze haben mich aber dazu geführt, die Unrichtigkeit dieser Formeln zu erkennen. Das genaue Studium der von Jörgensen über die von ihm dargestellten basischen Salze gemachten Angaben zeigte dann ferner, daß auch diese älteren Beobachtungen mit den aufgestellten Konstitutionsformeln nicht in Übereinstimmung zu bringen sind. Jörgensen hat nämlich nachgewiesen, daß die beiden basischen Dithionate:



schon bei 100° sämtliches Wasser verlieren, ohne dabei ihre wesentlichen Eigenschaften zu ändern. Die Salze lösen sich auch in wasserfreiem Zustande momentan in verdünnten Mineralsäuren auf, unter Übergang in Aquopentamminsalze:



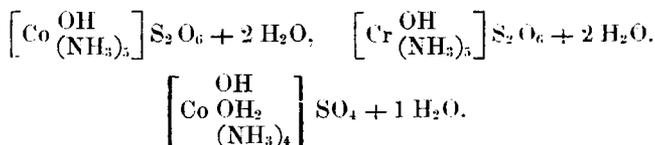
Da somit in den wasserfreien Verbindungen die Koordinationslücke nicht durch den Dithionatrest ausgefüllt wird, so muß dies durch die Hydroxylgruppe geschehen. Die wasserfreien Verbindungen müssen deshalb folgendermaßen formuliert werden:



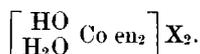
Da aber die wasserfreien und die wasserhaltigen Verbindungen gleiche chemische Eigenschaften haben, was kaum zu verstehen wäre, wenn in dem einen Fall die Hydroxylgruppe direkt, im anderen Falle indirekt gebunden wäre, so kommen wir zum Schluß, daß auch

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Über eine neue Klasse salzbildender Metalloxyde, diese Berichte **39**, 1864 [1906].

in den wasserhaltigen Salzen Hydroxometallammoniate vorliegen, die strukturell folgendermaßen zu schreiben sind:



Diese Auffassung findet nun eine vollkommene Bestätigung durch die an den basischen Diäthylendiaminkobaltsalzen gemachten Beobachtungen. Viele dieser basischen Salze enthalten nämlich nicht genügend Wassermoleküle, um im Sinne der älteren Auffassung als Hydroxyde von Aquosalzen formuliert zu werden, sondern ihre Zusammensetzung entspricht folgender Formel:

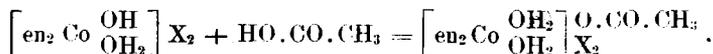


Diese neuen Verbindungen stimmen aber in ihren Eigenschaften mit den schon bekannten basischen Salzen der Tetrammin- und Pentamminreihe so vollkommen überein, daß sämtlichen analoge Konstitutionsformeln zukommen müssen. So ist z. B. ihre Bildungsweise ganz analog, denn sie entstehen aus den normalen Aquosalzen durch Einwirkung von Ammoniak, Pyridin oder Alkalihydroxyd. Ferner reagieren ihre wässrigen Lösungen gegenüber Lackmus nur ganz schwach alkalisch, und aus Silbernitrat scheiden sie kein Silberoxyd ab. Weder in Lösung noch in festem Zustande absorbieren sie Kohlensäure, und durch Mineralsäuren gehen sie im Sinne folgender Gleichung glatt in Diaquodiäthylendiaminkobaltsalze über:



Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Beurteilung der Konstitution der neuen basischen Salze ist ihr Verhalten gegenüber schwachen Säuren, wie Essigsäure, wie sich aus dem folgenden ergeben wird.

Die meisten der in der Diäthylendiaminkobaltreihe dargestellten basischen Salze sind in Wasser ziemlich schwer löslich. Setzt man dem Wasser aber einige Tropfen Essigsäure zu, so lösen sie sich leicht auf, und zwar nicht mit der ihnen zukommenden Farbe, sondern mit derjenigen der Diaquosalze. Hieraus ergibt sich, daß die Essigsäure salzbildend wirkt:



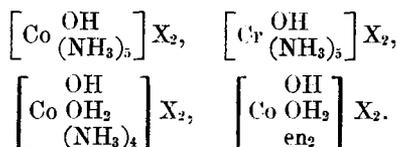
Aus diesen, Essigsäure im Überschuß enthaltenden Lösungen kann man durch Zusatz von Metallsalzen (KBr, NaJ, KSCN usw.) kristallisierte Salze ausfällen. Die Untersuchung derselben hat aber gezeigt, daß dies nicht Diaquodiäthylendiaminkobaltsalze:



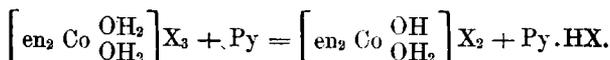
sondern reine basische Salze sind:  $[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix}] \text{X}_2$ , welche in wäßriger Lösung gegen Lackmus schwach alkalisch reagieren.

Die Essigsäure ist somit eine so schwache Säure, daß ein Teil des basischen Salzes auch bei Überschuß von Säure als solches in der Lösung erhalten bleibt. Durch Zusatz von Metallsalzen wird dieses basische Salz ausgesalzen und infolge der hierdurch eingetretenen Gleichgewichtsstörungen zum Schluß fast sämtliches Salz als basisches Salz ausgefällt.

Eine einfache und zweckentsprechende Erklärung für dieses Verhalten der basischen Salze der Diäthylendiaminreihe ergibt sich nur auf Grund der schon aus ihrer Zusammensetzung abgeleiteten Annahme, daß in ihnen Hydroxosalze vorliegen. Und da die früher erwähnten basischen Salze der Tetrammin- und Pentamminreihe, wie oben entwickelt wurde, analog konstituiert sein müssen, so kommen wir zum Schluß, daß alle sogenannten basischen Salze der Aquoammoniakmetallsalze als Hydroxosalze aufzufassen und konstitutionell folgendermaßen zu schreiben sind:



Die Einwirkung von Ammoniak, Pyridin und Alkalihydroxyd auf Aquometallammoniake beruht hiernach auf einer Abspaltung von Säure im Sinne folgender Gleichung:



Die sogenannte schwach alkalische Reaktion der Hydroxosalze gegen Lackmus ist darauf zurückzuführen, daß diese Hydroxoverbindungen die vom roten Lackmus stammenden Wasserstoffionen binden und dadurch der Farbumschlag desselben bedingen. Die Hydroxometallverbindungen haben somit gegenüber Wasserstoffionen dieselbe Eigenschaft, wie freie Hydroxylioen, nämlich die Fähigkeit, sich mit ihnen zu vereinigen<sup>1)</sup>, wodurch die Wasserstoffionen als selbständig

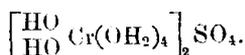
<sup>1)</sup> Hierauf hat schon P. Pfeiffer hingewiesen (l. c.).

wirkende Ionengattungen verschwinden. Dadurch erklärt sich auch die Eigenschaft dieser Hydroxosalze, aus Chlorammonium und anderen Ammoniumsalzen Ammoniak frei zu machen. Die Hydroxosalze nehmen hierbei die Wasserstoffionen der hydrolytisch gespaltenen Ammoniumsalze so lange auf, bis die Menge des gebildeten Ammoniaks dem noch vorhandenen Hydroxosalz in bezug auf das Bindevermögen für Wasserstoffionen das Gleichgewicht hält.

Ähnliche Beziehungen, wie die im vorhergehenden zwischen Aquometallammoniak und Hydroxometallammoniak nachgewiesenen, sind unter Berücksichtigung der durch frühere Untersuchungen festgestellten, übereinstimmenden Natur von Metallammoniak und Hydraten von Metallsalzen, auch zwischen diesen letzteren und den Metallhydroxyden zu erwarten.

Durch Einwirkung von Pyridin, Alkali usw. auf die Hydrate der Metallsalze sollten somit basische Salze entstehen, und diese sollten ähnliche Eigenschaften zeigen wie die Hydroxometallammoniaksalze. Daß dies in der Tat der Fall ist, habe ich an einem recht charakteristischen Beispiel nachweisen können, nämlich am blauen Chromsulfat.

Versetzt man dessen Lösung unter bestimmten Bedingungen mit Pyridin, so erhält man einen grünen krystallinischen Niederschlag, dessen Untersuchung gezeigt hat, daß Dihydroxotetraquochromsulfat vorliegt:



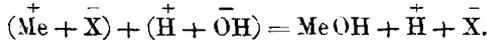
Dieses krystallinische, basische Chromsulfat verhält sich nun in jeder Beziehung wie die Hydroxometallammoniakverbindungen. Es sei hier nur angeführt, daß es durch Mineralsäuren momentan in die blauen Hexaquochromsalze übergeführt wird, was durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden kann:



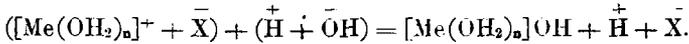
Auf die Einzelheiten der Untersuchung über basische Chromsalze werde ich in einer späteren Mitteilung eingehend zurückkommen. Jedenfalls kann schon jetzt als sicher angenommen werden, daß sich zahlreiche basische Salze in ihrem Verhalten den Hydroxometallammoniaksalzen an die Seite stellen. Diese Tatsache scheint mir aber von großer Bedeutung für die Auffassung des Vorgangs der Hydrolyse zu sein.

Vom Standpunkte der Ionentheorie wird die Hydrolyse heute bekanntlich aufgefaßt als ein chemischer Umsatz, der in folgende Gleichung zusammengefaßt werden kann, und dessen Gleichgewichtszustand

vom Dissoziationsgrad der in Reaktion tretenden Komponenten geregelt wird:



Diesen Formel Ausdruck müßte man zunächst, um ihn den in Lösung tatsächlich vorhandenen Ionengattungen anzupassen, in den folgenden umformen:

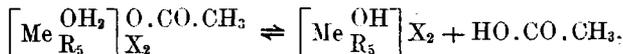


In Wirklichkeit ist aber, wie sich aus den obigen Entwicklungen ergibt, die Existenz von Hydraten der Form  $[\text{Me}(\text{OH}_2)_n]\text{OH}$  sehr unwahrscheinlich und jedenfalls bis jetzt noch nie nachgewiesen worden. Man könnte nun, um die Formulierung mit den Tatsachen in Übereinstimmung zu bringen, annehmen, daß das primär gebildete Hydrat nachträglich Wasser abspalte:

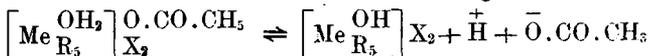


Doch kann auch dieser Ausweg nicht mehr befriedigen, wenn wir die an essigsäuren Lösungen von Hydroxometallammoniakten festgestellten Erscheinungen berücksichtigen.

Es ist nämlich kaum anzunehmen, daß bei der infolge des Aussalzens von Hydroxosalz in diesen Lösungen immer weiter fortschreitenden Hydrolyse, Hydroxylionen im Sinne der oben gegebenen Gleichungen wirken können. Die Hydrolyse erscheint vielmehr in diesem Falle als das Resultat der durch Aussalzen bewirkten Störung des Gleichgewichtszustandes folgender reversiblen Reaktion:



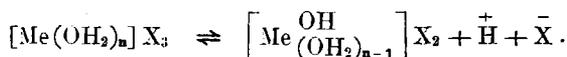
welche durch die Ausscheidung von Hydroxosalz in fester Form immer mehr im Sinne des nach rechts gerichteten Pfeiles fortschreitet. Daß der Dissoziationsgrad der Essigsäure, also die Wasserstoffionenkonzentration auf der rechten Seite der Gleichung:



für den Gleichgewichtszustand das Ausschlaggebende ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß wir durch Vermehrung der Konzentration der Wasserstoffionen, z. B. durch Verwendung von Mineralsäuren, die Mengen des in Lösung noch vorhandenen Hydroxosalzes so sehr vermindern können, daß auf Zusatz von Metallsalzen kein Hydroxosalz, sondern normales Aquosalz ausfällt. So erhält man z. B. aus Lösungen von *trans*-Diaquodiäthylendiaminchlorid,  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{Co en}_2 \text{]Cl}_2$ , durch Zusatz von Kaliumbromid das normale Salz,  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{Co en}_2 \text{]Br}_2$ .

Dabei ist noch hervorzuheben, daß auch bei diesen mineralsauren Diaquosalzen in wäßriger Lösung Hydrolyse vorhanden ist, wenn auch in geringerem Maße. Dies ergibt sich nämlich aus der Tatsache, daß diese Lösungen auf Lackmus deutlich sauer reagieren.

Was für die Aquometallammoniaksalze gilt, muß natürlich auch für die Hydrate gelten. Hiernach ist auch der Vorgang der Hydrolyse in der Lösung der letzteren auf folgenden Umsatz zurückzuführen:



Zu derselben Vorstellung über den Prozeß der Hydrolyse bin ich schon früher<sup>1)</sup>, von der Betrachtung ganz anderer Erscheinungen ausgehend, gelangt.

Da damals spezielle, für ganz bestimmte Metallsalze geltende Zustände in wäßriger Lösung berücksichtigt wurden, so gestaltete sich der Formelausdruck etwas verschieden von dem jetzt abgeleiteten. Prinzipiell aber ist zwischen den beiden Formulierungen kein Unterschied, und zusammen genommen ergänzen sie sich gegenseitig.

Die Aquometallammoniaksalze werden sicher ein recht ausgiebiges und sehr geeignetes Material zur eingehenden Untersuchung der hydrolytischen Vorgänge liefern. Durch Variation der an das hydroxyltragende Metallatom geketteten Gruppen kann man nämlich die Affinität des Sauerstoffs der Hydroxogruppe in der mannigfaltigsten Weise abtönen. So zeigt sich z. B. schon ein ganz wesentlicher Unterschied im Verhalten der stereoisomeren Hydroxo-aquodiäthylen-diaminkobaltisalze:

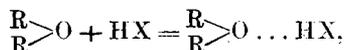


Beide Bromide sind z. B. in Wasser schwer löslich, die *cis*-Verbindung jedenfalls nicht viel leichter löslich als die *trans*-Verbindung. Aus der essigsäuren Lösung fällt jedoch das Hydroxobromid der *trans*-Reihe auf Zusatz von Bromkalium fast momentan aus, während sich dasjenige der *cis*-Reihe erst bei fast vollständiger Sättigung mit Bromkalium ausscheidet. Dies deutet darauf hin, daß die Hydrolyse in der Lösung der *cis*-Verbindung viel weniger weit vorgeschritten ist, als in derjenigen der *trans*-Verbindung. Ferner habe ich eine Verbindungsreihe,  $\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{X}_2$ , darstellen können, deren Salze sogar aus Lösungen des Chlorids in 50-proz. Essigsäure durch Zusatz

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. **9**, 408 [1895] und: Neuere Anschauungen **1905**, 85.

von Metallsalzen sofort abgeschieden werden. Noch sei erwähnt, daß die Affinität des Hydroxyls für Wasserstoffionen unter Umständen anscheinend so stark gesteigert werden kann, daß auch die Wasserstoffionen des Wassers in größerem Betrage addiert werden. Darauf deutet nämlich die Beobachtung von Jörgensen<sup>1)</sup> hin, daß aus der wäßrigen Lösung von  $\left[ \text{O}_2 \text{NCo} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{(NH}_3\text{)}_4 \end{array} \right] \text{Cl}$  durch Zusatz von Silbernitrat ein Gemisch von Chlorsilber und Silberoxyd abgeschieden wird. Es liegt hier jedenfalls ein Gebiet vor, auf dem mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden ein tiefer Einblick in die wechselnden Affinitätsverhältnisse der an Metall gebundenen Hydroxylgruppen gewonnen werden kann.

Die Entstehung von Aquosalzen durch Einwirkung von Säuren auf Hydroxosalze entspricht vollkommen der Bildung organischer Oxoniumsalze aus organischen Oxyden und Säuren:

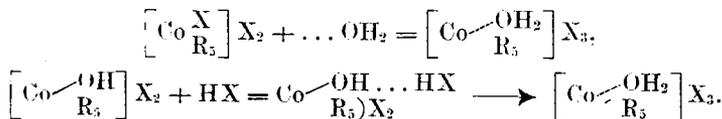


wie schon in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> eingehend dargelegt worden ist. Die Hydrate der Metallsalze mit indirekt gebundenen Säureresten:



usw., sind infolgedessen als anorganische Oxoniumsalze zu bezeichnen, eine Auffassung, zu der ich ebenfalls schon früher auf anderer Grundlage gelangt bin, und auf die neuerdings auch P. Pfeiffer<sup>3)</sup> im Anschluß an seine schönen Untersuchungen über die Metallhydroxoverbindungen hingewiesen hat.

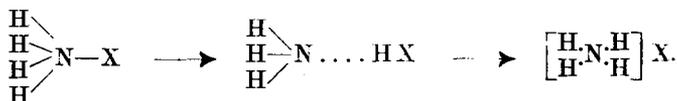
Es erscheint nicht überflüssig, immer wieder und mit allem Nachdruck auf diese theoretische Konsequenz hinzuweisen, denn für die anorganischen Oxoniumsalze ist eine Formulierung mit vierwertigem Sauerstoff ganz ausgeschlossen. Man mag diese Verbindungen durch Hydratisierung wasserfreier Salze oder durch Anlagerung von Säuren an Hydroxosalze sich bilden lassen, stets gelangt man zum Schluß, daß in denselben Nebervalenzverbindungen vorliegen, was durch folgende Formulierung hervorgehoben sei:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **7**, 295 [1894].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **322**, 299 [1902]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 1873 [1906].

Genau wie die Chemie der reinen Metallammoniake die Umformung der Ammoniumsalzformeln mit fünfwertigem Stickstoff in Koordinationsformeln verlangt:



ebenso verlangt die Chemie der Hydrate und der Hydroxosalze für organische Oxoniumsalze Formeln mit Nebervalenzbindungen, d. h. Koordinationsformeln ohne vierwertigen Sauerstoff:

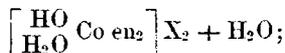


Gehen wir nun noch zur Betrachtung der rein chemischen Seite unserer Untersuchungen über Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltverbindungen über.

Wie schon erwähnt wurde, sind diese Salze in zwei stereoisomeren Reihen erhalten worden. Diese beiden Salzreihen bilden sich aus den entsprechenden Diaquodiäthylendiaminkobaltsalzen, wenn man zu deren konzentrierten, wäßrigen Lösungen Pyridin oder etwas Alkali zusetzt. Da die Hydroxosalze viel schwerer löslich sind als die Diaquosalze, so erstarren die Lösungen sehr bald zu einem Krystallbrei der ersteren. Die *cis*-Hydroxo-aquosalze können auch aus Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen,  $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]$ , und zwar sowohl aus den *cis*- als den *trans*-Isomeren, durch Versetzen ihrer wäßrigen Lösung mit Alkalilauge in der Kälte, dargestellt werden. Bei der *trans*-Verbindung (Praseo-chlorid) tritt hierbei eine Umlagerung in die *cis*-Reihe ein, was auch bei anderen Reaktionen, z. B. der Einwirkung von Natriumnitrit der Fall ist.

Die *cis*-Hydroxo-aquoverbindungen lassen sich ihrerseits leicht in die *trans*-Verbindungen überführen, wenn man ihre wäßrigen Lösungen mit etwas Alkalihydroxyd kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die *cis*-Verbindungen haben rosa- bis bräunlichrote, die *trans*-Verbindungen blaßblaurote Farbe. Die ersteren lösen sich in Wasser mit bräunlichbraunroter, die letzteren mit mehr blauroter Farbe auf. Beim Zusatz von Alkali schlägt die Farbe beider Lösungen nach rotviolett um. In Alkalihydroxyd sind die Salze beider Reihen sehr leicht löslich. Läßt man diese alkalihydroxydhaltigen Lösungen an der Luft stehen, so nehmen sie Kohlendioxyd auf, und beim Verdunsten scheiden sich Carbonatverbindungen aus, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Werden die mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure versetzten Lösungen von *cis*- oder *trans*-Verbindungen erhitzt, so scheiden sich beim nachherigen Stehen *trans*-Dichloro- resp. *trans*-Dibromodiäthylendiaminkobaltsalze ab. Durch Verreiben der isomeren Salze mit kon-

zentrierten Mineralsäuren (Salzsäure und Bromwasserstoff) erhält man die ihnen entsprechenden Diaquosalze. Gibt man zu den konzentrierten essigsäurehaltigen Lösungen der Salze Natriumnitrit, so scheiden sich leicht veränderliche Dinitritosalze ab; die aus den *cis*-Verbindungen erhaltenen gehen beim Aufbewahren in 1.2-Dinitrosalze (Flavo), die aus den *trans*-Verbindungen gewonnenen in 1.6-Dinitrosalze (Croceo) über. Die meisten Salze der *cis*-Reihe enthalten ein überschüssiges Wassermolekül, d. h. sie entsprechen der Formel:

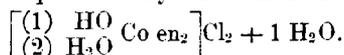


das einzige von den bis jetzt untersuchten Salzen, welches kein überschüssiges Wasser enthält, ist das Dithionat. Die Salze der *trans*-Reihe haben alle normale Zusammensetzung.

### Experimenteller Teil.

#### a) *cis*-Reihe.

*cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid,



Zur Lösung von 4 g 1.2-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid in 5 ccm Wasser, die eine leuchtend rote Farbe hat, gibt man 10 ccm Pyridin zu, wobei die Lösung blaurot wird. Gleichzeitig scheidet sich unter schwacher Erwärmung Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltchlorid als dunkelrote, zunächst halb feste, bald aber krystallinisch erstarrende Masse ab. Man gibt nun noch 5 ccm Pyridin hinzu und überläßt die Lösung sich selbst. Es ist wichtig, die ersten Pyridinmengen recht langsam zuzusetzen, da sich das Salz sonst nur schwierig krystallinisch erhalten läßt. Nach Absaugen der Mutterlauge wird das Salz nochmals in Wasser gelöst und durch Zusatz von Pyridin wieder ausgefällt. Analysenreines Produkt erhält man in folgender Weise.

2.5 g werden in 6 ccm Wasser aufgelöst und die bläulichrote filtrierte Lösung mit 3 g Pyridin vermischt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltchlorid in Form kleiner Blättchen aus, die von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol und Ather gewaschen werden. Ausbeute 1.8 g. Das Hydroxochlorid statt mit Pyridin mit Kalihydroxyd darzustellen, ist nicht ratsam, weil es in Wasser zu leicht löslich ist und deshalb aus der Lösung durch Zusatz eines leicht löslichen Chlorids ausgesalzen werden muß. Das Pyridin bietet in diesem Falle den Vorteil, selbst aus-salzend zu wirken.

Das Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltchlorid bildet ein weiches, bräunlichrotes, feinkrystallinisches Pulver, das sich in Wasser leicht

mit tieferer Farbe auflöst. Bromkalium fällt aus der Lösung das entsprechende Bromid als roten Niederschlag aus, ebenso Jodkalium das Jodid. Durch Verreiben mit höchst konzentrierter Salzsäure wird das Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid zurückgebildet, ebenso entsteht mit Bromwasserstoffsäure das Bromid dieser Reihe.

Analyse des lufttrocknen Salzes.

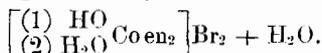
0.1306 g Sbst.: 0.0526 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0832 g Sbst.: 0.0422 g  $\text{CoSO}_4$ . —  
0.1356 g Sbst.: 0.1266 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1158 g Sbst.: 0.1084 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1112 g  
Sbst.: 18.8 ccm N ( $18^\circ$ , 726 mm). — 0.2036 g Sbst.: 34.0 ccm N ( $17^\circ$ , 728 mm).

$\text{Co}_2\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_{21}\text{Cl}_2$ . Ber. Co 19.52, N 18.58, Cl 23.45.

Gef. » 19.31, 19.26, » 18.63, 18.54, » 23.08, 23.14.

Wird das Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltchlorid im Trockenschrank bei  $115^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, so nimmt es eine dunkelgrüne Farbe an und löst sich dann mit dunkelbrauner Farbe in Wasser auf. Aus dieser Lösung lassen sich einerseits Triäthylendiaminkobaltsalz, andererseits Salze der komplexen braunen Kobaltäthylendiaminreihe isolieren, deren Nitrat auch bei der Oxydation äthylendiaminhaltiger Kobaltnitratlösungen durch Luft entsteht. Beim Trocknen tritt somit vollständige Zersetzung des Salzes ein.

*cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltbromid,



5 g Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid werden in 8 ccm Wasser gelöst. Wird die filtrierte Lösung mit 5 ccm Pyridin versetzt, so scheidet sich das Hydroxo-aquobromid als roter, krystallinischer Niederschlag aus, und durch Zusatz von weiteren 5 ccm Pyridin wird die Fällung vollständig. Man saugt das Salz ab, wäscht es mit etwas Eiswasser, dann mit Alkohol und trocknet an der Luft. Ausbeute 3.5 g. Sehr schön läßt sich das Salz auch gewinnen, wenn die konzentrierte Lösung des Diaquobromides tropfenweise mit der einem Molekül entsprechenden Menge Kalihydroxyd versetzt wird. Die Lösung erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei, den man in üblicher Weise von der Lauge trennt. Das Hydroxo-aquobromid kann ferner aus *trans*- und *cis*-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid dargestellt werden.

a) Darstellung aus *trans*-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid (Praseochlorid).

25 g durch Erhitzen auf  $110^\circ$  säurefrei gewonnenes  $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}$  werden mit 50 ccm Wasser überschichtet und dazu unter guter Kühlung 12 g in möglichst wenig Wasser gelöstes Kalihydroxyd zugegeben. Die Lösung nimmt eine tief blaurote Farbe an, während sich das grüne Salz vollständig auflöst. Nach etwa 20—30 Minuten wird die Lösung filtriert, in einer Eis-Kochsalz-Mischung gut abgekühlt und langsam mit so viel gut gekühlter konzentrierter

Bromwasserstoffsäure versetzt, bis die Reaktion auf Lakmus fast neutral ist, wozu etwa 26 cem vom spez. Gew. 1.49 nötig sind. Sehr bald erfolgt dann eine reichliche Krystallauscheidung, die nach etwa 10 Minuten beendet ist. Man saugt das Salz ab und wäscht es mit Alkohol und Äther; Ausbeute etwa 25 g. Beim Arbeiten in größeren Portionen ist die Ausbeute schlechter, auch ein Überschuß von Bromwasserstoffsäure vermindert dieselbe beträchtlich.

#### b) Darstellung von Violechlorid.

Unter gleichen Bedingungen, wie sie oben für die Darstellung aus Praseochlorid angegeben sind, erhält man das Hydroxo-aquobromid auch aus 1.2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid (Violechlorid).

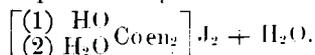
Das Salz bildet ein krystallinisches, hellrotes Pulver mit schwach bläulichem Stich. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das Chlorid. Durch Bromkalium wird es aus der Lösung ausgesalzen. Durch Jodkalium scheidet sich das Jodid aus. Wird die wäßrige Lösung mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich reines Bromsilber ab, dem keine Spur von Silberoxyd beigemischt ist. Beim Verreiben des Bromids mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren werden Salze der *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltreihe erhalten.

0.1212 g Sbst.: 0.0478 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1168 g Sbst.: 0.0460 g  $\text{CoSO}_4$ . —  
0.1294 g Sbst.: 0.1234 g AgBr. — 0.1738 g Sbst.: 0.1658 g AgBr. — 0.2052 g  
Sbst.: 26.8 cem N (17°, 733 mm). — 0.2042 g Sbst.: 26.2 cem N (16°, 727 mm).

$\text{CoC}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_{21}\text{Br}_2$ . Ber. Co 15.05, N 14.29, Br 40.77.  
Gef. » 15.00, 14.98, » 14.54, 14.27, » 40.57, 40.59.

Beim Trocknen bei 115° tritt wie beim Chlorid vollständige Zersetzung ein. Wird das 1.2-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltbromid mit der vierfachen Menge Wasser etwa 15 Minuten zum Sieden erhitzt, so erhält man eine tief schwarzbraun gefärbte Lösung, aus der sich beim Abkühlen gelbbraune Krystalle von Triäthylendiaminkobaltbromid abscheiden. Beim Eindunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich zunächst noch mehr von diesem Salz ab; später mischen sich aber schwarzbraune Krystalle einer neuen Verbindung bei. Diese wurde mechanisch vom Triäthylendiaminsalz getrennt und in wäßriger Lösung durch Silbernitrat in das entsprechende Nitrat übergeführt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden schwarzbraune, nadelige Krystalle erhalten, die sich als identisch mit dem Nitrat der durch Luftoxydation äthylendiaminhaltiger wäßriger Lösungen von Kobaltnitrat entstehenden komplexen Kobaltäthylendiaminreihe erwiesen haben.

*cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltjodid,

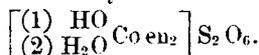


Dieses Salz wurde aus dem *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid dargestellt. 5 g Bromid werden in 60 cem Wasser aufgelöst, die rote

Lösung mit 1 g Pyridiu und soviel feingepulvertem Jodkalium versetzt, bis die Ausscheidung des Jodids beginnt. Nachdem dieselbe beendet ist, trennt man das Salz von der noch stark gefärbten Mutterlauge, löst es in möglichst wenig lauwarmem Wasser auf und kühlt die filtrierte, tiefblaue Lösung mit Eis ab. Das Jodid krystallisiert dann in kleinen, braunroten Nadeln, die man auf dem Filter mit Alkohol und Äther wäscht und dann an der Luft trocknet. Ausbeute an reinem Salz 2 g.

0.1658 g Sbst.: 0.0534 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1708 g Sbst.: 0.0546 g  $\text{CoSO}_4$ . —  
 0.1570 g Sbst.: 0.1522 g  $\text{AgJ}$ . — 0.2220 g Sbst.: 23.2 ccm N (14°, 712 mm).  
 — 0.2512 g Sbst.: 27 ccm N (18°, 718 mm). — 0.1000 g Sbst.: 0.0970 g  $\text{AgJ}$ .  
 $\text{CoC}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_{21}\text{J}_2$ . Ber. Co 12.30, N 11.55, J 52.22.  
 Gef. » 12.25, 12.16, » 11.48, 11.66, » 52.37, 52.40.

*cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltdithionat.



8 g Dinitratodiäthylendiaminkobaltnitrat,  $[(\text{O}_3\text{N})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$ , werden mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Nach längerem Kochen wird die filtrierte, tief gelbrote Lösung auf dem Wasserbade fast bis zur Sirupkonsistenz eingedunstet. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser setzt man 5 ccm Pyridin und 20 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Natriumdithionatlösung zu. Es scheiden sich dann langsam feine rote Nadeln des Dithionats ab, die abfiltriert, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Ausbeute 4 g. Durch Zusatz von festem Natriumdithionat wird noch mehr Salz gewonnen (3.5 g).

Das Dithionat bildet in trockenem Zustande schwach glänzende, violettrote, nadelige Krystalle.

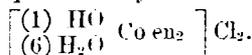
0.1978 g Sbst.: 0.0816 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1852 g Sbst.: 0.2304 g  $\text{BaSO}_4$ . —  
 0.1366 g Sbst.: 19.6 ccm N (26°, 725 mm).

$\text{CoC}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_{19}$ . Ber. Co 15.76, S 17.15, N 15.00.  
 Gef. » 16.69, » 17.08, » 15.29.

In Wasser ist das Salz fast unlöslich, dagegen löst es sich in essigsäurehaltigem Wasser leicht mit intensiv gelbroter Farbe auf. In verdünnter Kalilauge ist es ebenfalls leicht löslich.

b) *trans*-Reihe.

*trans*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid.



Zur Darstellung dieses Chlorids verwendet man das 1,6-Diaquo-diäthylendiaminkobaltchlorid.

4 g *trans*-Diaquochlorid werden in 8 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit 8 ccm Pyridin vermischt. Das Hydroxochlorid scheidet sich sofort in hellbläulichroten Nadeln ab. (Ausbeute 1.8 g.) Es bleibt somit sehr viel Salz in der Mutterlauge gelöst. Zur Reinigung wurden die 1.8 g in 10 ccm Wasser gelöst und aus der Lösung durch Zusatz von Rubidiumchlorid ausgefällt. (Ausbeute 0.6 g.)

Viel einfacher kann man das Salz darstellen, wenn man zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Diaquochlorids die einem Molekül entsprechende Menge konzentrierter Kalilauge zusetzt. Es krystallisiert dann in perlmutterglänzenden, blaßbläulichroten Blättchen aus, die nach dem Waschen mit Alkohol und Äther analysenrein sind.

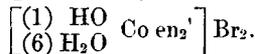
0.1156 g Sbst.: 0.0632 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1064 g Sbst.: 0.1032 g AgCl. — 0.1210 g Sbst.: 22.6 ccm N (23°, 725 mm).

Co C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Co 20.54, N 19.58, Cl 24.69.

Gef. » 20.83, » 20.05, » 23.97.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, mit bläulichroter Farbe. Auf Zusatz von etwas Essigsäure schlägt die Farbe dieser Lösung in die braunrote der *trans*-Diaquosalze um. Aus dieser Lösung scheiden sich, auf Zusatz von etwas festem Bromkalium sofort *trans*-Hydroxoaquobromid, auf Zusatz von Jodkalium das entsprechende Jodid ab. In alkalihydroxydhaltigem Wasser ist das Chlorid sehr leicht mit intensiv blauroter Farbe löslich. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorids mit Silbernitrat entsteht ein rein weißer Niederschlag von Silberchlorid, dem kein Silberoxyd beigemischt ist.

*trans*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltbromid.



Zur Darstellung dieses Salzes geht man am besten von der entsprechenden *cis*-Verbindung aus. Unter Einhaltung folgender Bedingungen sind die Ausbeuten recht zufriedenstellend.

25 g *cis*-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltbromid werden mit 60 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierter Kalilauge (1:1) über freier Flamme rasch zum Sieden erhitzt und kurze Zeit (etwa 2 Minuten) im Sieden gehalten. Aus der filtrierten und in einer Kältemischung gut abgekühlten Lösung fällt beim Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure der größte Teil des *trans*-Hydroxoaquobromids aus. Aus der Mutterlauge kann durch Sättigen mit Bromkalium noch eine kleine Menge desselben erhalten werden. Gesamtausbeute 19 g.

Das Hydroxobromid kann auch aus 1.6-Diaquodiäthylendiamin-kobaltbromid dargestellt werden.

7 g Bromid, in 15 ccm Wasser gelöst, werden mit 8 ccm Pyridin versetzt. In der Kältemischung erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Die fast farblose Mutterlauge wird durch Absaugen getrennt. Ausbeute 5 g. Noch einfacher ist die Darstellung, wenn man zu einer mäßig konzentrierten

Lösung des Diaquobromids die einem Molekül entsprechende Menge konzentrierter Kalilauge zufügt. Das Hydroxobromid scheidet sich dabei in ziemlich großen, zarten, blaßbläulichroten Krystallblättern ab, die, von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol und Äther gewaschen, vollkommen rein sind. In Wasser ist das Bromid viel weniger löslich als das Chlorid und kann deshalb aus der wäßrigen Lösung umgefällt werden. 5 g wurden in 60 ccm Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit etwas festem Bromkalium versetzt. Das Bromid schied sich als hellrotes krystallinisches Pulver ab, dessen Menge durch Abkühlen wesentlich vergrößert wurde. Auf diese Weise wurden 4 g des Salzes zurückgewonnen.

0.2280 g Sbst.: 0.0936 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1792 g Sbst.: 0.1788 g AgBr. — 0.2159 g Sbst.: 30.6 ccm N (25°, 722 mm).

$\text{CoC}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_9\text{Br}_2$ . Ber. 15.77, Br 42.74, N 15.01.

Gef. 15.33, » 42.41, » 14.99.

#### Molekulargewichtsbestimmung.

Lösungsmittel: Wasser 25.316 g.

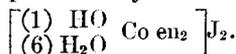
0.1486 g Sbst.: 0.08' Depression. Molgew. 138.4. — 0.1127 g Sbst.: 0.06° Depression. Molgew. 139.7.

Berechnetes Molgew.: 374. Gef. 139.

$$\frac{374}{3} = 125.$$

Dieses Resultat zeigt, daß die Verbindung in wäßriger Lösung in drei Ionen gespalten ist, nämlich:  $\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right]^{++}$  und  $2\text{Br}^-$ . Die Hydroxylgruppe ist somit nicht ionisirt. Damit steht in Übereinstimmung, daß die wäßrige Lösung des Salzes mit Silbernitrat reines Bromsilber abscheidet, dem keine Spur von Silberoxyd beigemischt ist. Die schwach bläulichrot gefärbte Lösung des Hydroxobromids nimmt auf Zusatz von Essigsäure die rotbraune Farbe der Lösungen von *trans*-Diaquodiäthylendiaminsalzen an. Ferner ist zu bemerken, daß das Hydroxobromid in essigsäurehaltigem Wasser außerordentlich viel löslicher ist, als in reinem. Aus den essigsäuren Lösungen scheidet sich auf Zusatz von Bromkalium wieder Hydroxobromid, auf Zusatz von Jodkalium das entsprechende Jodid ab. In Alkalihydroxyd ist das Hydroxobromid sehr leicht mit intensiv blauerer Farbe löslich,

*trans*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltijodid.



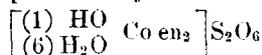
4 g *trans*-Diaquodiäthylendiaminkobaltichlorid werden in 30 ccm Wasser gelöst und tropfenweise mit konzentrierter Kalilauge versetzt, bis deutlicher Umschlag der Farbe nach blaurot eingetreten ist. Hierauf wird mit einer konzentrierten Lösung von Jodkalium versetzt. Das Jodid scheidet sich in rötlich-chamoisfarbigen, perlmutterglänzenden

den Blättchen ab. Es wird in stark essigsäurehaltigem Wasser aufgenommen und durch Zusatz konzentrierter Jodkaliumlösung umgefällt. Hierbei scheidet es sich in rotbraunen, schweren, glänzenden Krystallblättchen ab, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Die wäßrige Lösung zeigt eine schwach blaurote Farbe. Auch in essigsäurehaltigem Wasser ist das Salz noch ziemlich schwer mit blaßbrauner Farbe löslich. Dagegen löst es sich in Alkali sehr leicht mit intensiv blauroter Farbe auf.

0.1241 g Sbst.: 0.0424 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1107 g Sbst.: 0.0383 g  $\text{CoSO}_4$ . —  
0.2760 g Sbst.: 0.2620 g  $\text{AgJ}$ .

$\text{CoC}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{19}\text{J}_2$ . Ber. Co 12.82, J 54.2.  
Gef. » 13.00, 13.15, » 51.3.

*trans*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltdithionat



3 g *trans*-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid werden in 10 ccm Wasser gelöst und die filtrierte braunrote Lösung mit 5 ccm Pyridin versetzt, wobei sich das Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltchlorid als hellroter Niederschlag abscheidet. Man setzt nun noch 10 ccm Wasser hinzu, wobei das ausgeschiedene Salz wieder mit roter, violettstichiger Farbe in Lösung geht. Vermischt man dann mit 15 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Natriumdithionat, so scheidet sich das *cis*-Hydroxoaquodiäthylendiamindithionat in silberglänzenden, blaßrötlich-lilafarbenen Nadeln ab, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Ausbeute 1.5 g. Aus der Mutterlauge, die noch stark gefärbt ist, erhält man auf Zusatz von etwas festem Dithionat noch weitere Mengen des Salzes (1.2 g).

0.2270 g Sbst.: 0.0938 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.2840 g Sbst.: 0.3659 g  $\text{BaSO}_4$ . —  
0.1239 g Sbst.: 17.8 ccm N 29°, 729 mm).

$\text{CoC}_4\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_{19}$ . Ber. Co 15.76, S 17.65, N 15.00.  
Gef. » 15.79, » 17.66, » 15.39.

In Wasser ist das Dithionat mit schwach blauroter Farbe sehr schwer, in essigsäurehaltigem Wasser dagegen mit brauner Farbe leicht löslich. In Kalihydroxyd löst sich das Dithionat leicht mit blauroter Farbe auf.

Meinen Assistenten, Hrn. G. Jantsch und Hrn. Dr. J. Mansfeld spreche ich für ihre eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich. Universitätslaboratorium. Dezember 1906.