

verwandeln. Schließlich gelang jedoch die erfolgreiche Durchführung des Versuches durch Anwendung des Kunstgriffes, daß man das gewogene und zugeschmolzene Röhrchen so lange in flüssige Luft eintauchte, bis die Säure wiederum gefroren war, dann die Capillare abbrach und das Kügelchen sofort in die Birne des Apparates hinabgleiten ließ, der schon vorher auf das Temperaturgewicht gebracht worden war. Zum Heizen der Birne diente ein Chloroformbad.

Hierbei gaben 0.0223 g wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure bei 747.6 mm Druck und 19° 13.8 ccm Gas; dieses Volumen reduziert sich bei 760 mm Druck und 0° auf 12.4 ccm.

HN_3 . Mol.-Gew.: Ber. (H = 2) 42.79. Gef. 40.00.

Gewicht pro Liter: Ber. 1.923 g. Gef. 1.798 g.

Dieses Resultat läßt erkennen, daß bereits bei einer nur 25° höher als der Siedepunkt liegenden Temperatur die Verbindung die monomolekulare Formel HN_3 besitzt.

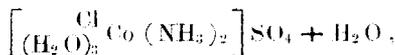
Cornell University, November 1906.

73. A. Werner: Über Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin- und Diaquo-dipyridin-diammin-Kobaltsalze.

[Beitrag II zur Theorie der Hydrolyse.]

(Eingegangen am 21. Januar 1907.)

Gelegentlich von Versuchen, durch Einwirkung von Pyridin auf Chlorotriaquodiamminkobaltsulfat,

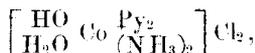


zu Hydroxosalzen der Diamminkobaltreihe zu gelangen, wurde beobachtet, daß sich auf Zusatz von Chlorkalium zur pyridinhaltigen Lösung des Diamminkobaltsalzes kleine Mengen einer blaß hellrosa gefärbten, feinkristallinischen Substanz abscheiden. Diese Verbindung konnte dann auch aus Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid,



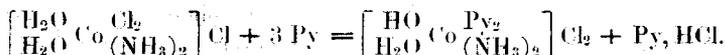
und zwar in wesentlich besserer Ausbeute gewonnen werden.

Die Untersuchung derselben hat gezeigt, daß in ihr Hydroxo-aquo-dipyridindiamminkobaltchlorid:

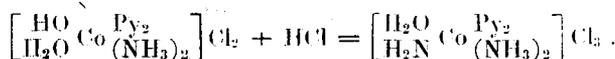


vorliegt.

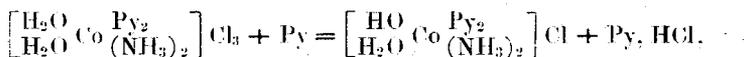
Bei der Einwirkung von Pyridin auf Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid treten somit zwei Moleküle Pyridin in das komplexe Radikal ein, und gleichzeitig wird ein Molekül Salzsäure abgespalten:



Die Salze der Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltreihe, deren Chlorid auf dem beschriebenen Wege leicht zugänglich ist, eignen sich ganz vorzüglich zum Studium der Eigenschaften direkt an Kobalt gebundener Hydroxylgruppen. Folgende Salze der neuen Reihe sind dargestellt worden: Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanat, Dithionat und Nitrat. In wäßriger Lösung reagieren dieselben gegen Lackmus schwach alkalisch, woraus sich ergibt, daß der Hydroxylgruppe die schon bei den Hydroxoaquodiäthylendiamminkobaltsalzen nachgewiesene Fähigkeit zukommt, sich mit Wasserstoffionen zu verbinden. Hierbei entstehen Diaquosalze. Fügt man z. B. zur Lösung des basischen Chlorids Salzsäure hinzu, so erhält man quantitativ Diaquodipyridindiamminkobaltchlorid:

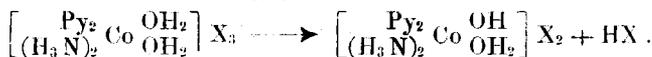


Umgekehrt bildet sich beim Zusatz von etwas Pyridin zur Lösung des Diaquochlorids wieder Hydroxoaquochlorid zurück:

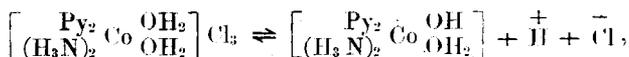


welches sich, da es in Wasser viel weniger löslich ist als das Diaquosalz, sofort abscheidet.

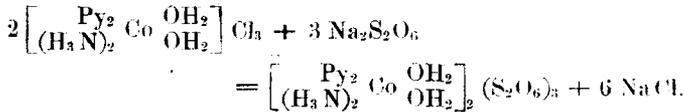
Die wäßrigen Lösungen der Diaquosalze reagieren sehr stark sauer, ein Beweis, daß in denselben eine weitgehende Hydrolyse im Sinne folgender Gleichung stattgefunden hat:



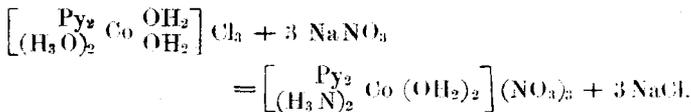
Diese Hydrolyse ist bei den Salzen der neuen Verbindungsreihe jedenfalls viel weiter vorgeschritten als bei den Diaquodiäthylendiamminsalzen: $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$. Infolge dieses hohen Grades der Hydrolyse und der Schwerlöslichkeit der Hydroxosalze ist es nun auch möglich gewesen, beim Chlorid ein Verhalten nachzuweisen, welches ich mich vergeblich bemüht hatte bei den Diaquodiäthylendiamminsalzen festzustellen. Betrachten wir nämlich die aus der neuen Anschauung über den Vorgang der Hydrolyse für den in wäßriger Lösung vorhandenen hydrolytischen Gleichgewichtszustand eines Salzes unserer Reihe, z. B. des Chlorids, sich ergebende Formulierung:



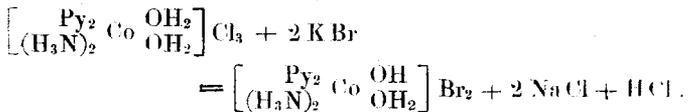
so ist zu erwarten, daß sich aus dieser Lösung auf Zusatz neuer Ionengattungen, je nach der Fähigkeit derselben, mit dem Diaquodipyridindiamminkobaltradikal oder mit dem Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltradikal schwer lösliche Salze zu bilden, entweder sauer reagierende Diaquosalze oder schwach alkalisch reagierende Hydroxo-aquosalze ausscheiden werden. Diese theoretische Folgerung konnte durch den Versuch bestätigt werden. Gibt man nämlich zu einer wäßrigen Lösung des Chlorids eine gesättigte Lösung von Natriumdithionat, so scheidet sich das Dithionat der Diaquoreihe aus:



Ferner erhält man auf Zusatz von Natriumnitrat das Diaquonitrat:



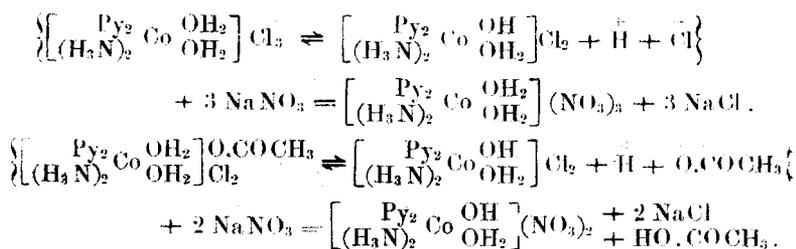
Versetzt man dagegen die Lösung des Chlorids mit Bromkalium, so scheidet sich sofort Hydroxoaquokobaltribromid aus:



Man kann somit aus der stark sauren Lösung des Chlorids je nach dem Fällungsmittel ein Diaquosalz oder ein Hydroxoaquosalz abscheiden. Das experimentelle Ergebnis, daß bei der Fällung mit Bromkalium aus einer infolge hydrolytisch abgespaltener Salzsäure sehr stark sauer reagierenden Lösung ein Bromid ausgefällt wird, welches in wäßriger Lösung gegenüber Lackmus schwach alkalisch reagiert, ist auf den ersten Blick jedenfalls sehr überraschend, aber mit der von mir für die Hydrolyse entwickelten Vorstellung in bester Übereinstimmung. Noch merkwürdiger erscheint allerdings die ebenfalls festgestellte und mit der Theorie in schönem Einklang stehende Tatsache, daß aus einer mäßig konzentrierten Lösung des Diaquobromids auch auf Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure Hydroxo-aquobromid ausgefällt wird. Will man aus dieser Lösung Diaquobromid erhalten, so muß man sie in der Kälte mit einem großen Überschuß von konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzen.

Da schon die mineralsauren Diaquodipyridindiamminkobaltisalze in wäßriger Lösung weitgehend hydrolysiert sind, so ist es leicht erklärlich, daß aus essigsäuren Lösungen der Hydroxoaquodipyridin-

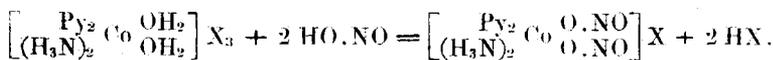
diamminsalze durch Fällungsreaktionen überhaupt keine Diaquosalze erhalten werden. In der Tat scheiden die Fällungsreagenzien, welche aus den wäßrigen Lösungen des Diaquochlorids schwerlösliche Diaquosalze ausfällen (Natriumdithionat und Natriumnitrat), selbst aus Lösungen des Hydroxoaquobromids in 50-prozentiger Essigsäure immer nur Hydroxoaquosalze aus. Der Unterschied im Verhalten gegen Natriumnitrat läßt sich in folgende Formeln kleiden:



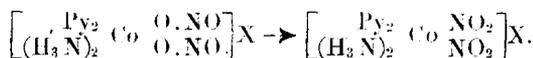
Da sich die Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltsalze in rein wäßriger Lösung ziemlich schnell zersetzen, so haben wir dieselben, unter Berücksichtigung ihres soeben geschilderten Verhaltens, aus der essigsauren Lösung des Chlorids durch Fällung mit zweckentsprechenden Metallsalzen dargestellt, wobei sie sofort in analysereinem Zustand erhalten werden.

In stereochemischer Beziehung bleibt uns bezüglich der Diaquodipyridindiammin- und der Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltsalze noch die Frage nach der räumlichen Lagerung der einzelnen Gruppen im Oktaedersystem zu erörtern. Diese Frage hat nur insoweit Erledigung gefunden, als der Beweis erbracht werden konnte, daß sich die beiden Wassermoleküle, resp. das Wassermolekül und die Hydroxylgruppe in Diagonal-, d. h. *trans*-Stellung befinden.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure lassen sich nämlich die Salze der beiden Reihen glatt in eine gelbrote Dinitritoreihe überführen:



Diese Dinitritosalze, die ich in einer nächsten Publikation genauer charakterisieren werde, sind bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang haltbar, wandeln sich aber beim Erwärmen auf 60–70° in isomere Dinitrosalze um:



Die Salze dieser Dinitritoreihe konnten nun durch ihr Verhalten gegenüber Salzsäure, wobei sie glatt in Salze einer Chlornitritoreihe übergehen, als der Croceoreihe, d. h. der *trans*-Reihe angehörig,

charakterisiert werden. Den Diaquo- und Hydroxo-aquosalzen kommen deshalb folgende Formeln zu:



Die zwei Pyridin- und die zwei Ammoniakmoleküle liegen somit in einer Ebene des Oktaedersystems. Welche der beiden möglichen Lagerungen:



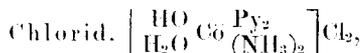
diese Gruppen einnehmen, bleibt vorderhand unentschieden.

Experimenteller Teil.

1. Über Hydroxo-aquo-dipyridin-diammin-kobaltisalze.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

30 g Chlorkalium werden in der nötigen Menge Wasser (95 g) von gewöhnlicher Temperatur (etwa 10°) aufgelöst. In diese, mit 12—14 g Pyridin versetzte und mit Eis gut abgekühlte Lösung, der man bei etwaiger Abscheidung von Chlorkalium noch einige Tropfen Wasser zusetzt, trägt man 20 g feingepulvertes $\left[\text{Cl}_2 \text{Co} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{Cl}$ in kleinen Portionen ein. Es scheidet sich ein rosafarbiger, kristallinischer Niederschlag ab, den man nach einigem Stehen (20 Minuten) von der Flüssigkeit trennt. Ausbeute an chlorkaliumhaltigem Rohprodukt etwa 14 g. Die entstandene Verbindung ist Hydroxo-aquo-dipyridindiamminkobaltchlorid: $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Py}_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2$ und eignet sich in der Form, wie es nach der beschriebenen Methode gewonnen wird, sehr gut zur Darstellung der verschiedenen Salze der Reihe.



2 g Rohprodukt werden in 16 g 10-prozentiger Essigsäure aufgelöst. Die entstandene, filtrierte Lösung wird mit dem halben Volumen einer kaltesättigten Lösung von Chlorkalium versetzt, wobei sich das Chlorid langsam in kleinen blaßroten Krystallen ausscheidet.

0.1090 g Sbst.: 0.0468 g CoSO_4 . — 0.1726 g Sbst.: 0.1400 g AgCl .

$\text{CoC}_{10}\text{N}_4\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. Co 16.5, Cl 19.9.

Gef. » 16.4, » 20.1.

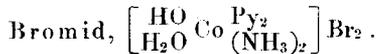
Das Chlorid stellt ein blaßrotes, schwach perlmutterglänzendes, kleinblättriges Krystallpulver dar. In trockenem Zustande ist das Salz unbeschränkt haltbar.

In Wasser löst es sich mit wenig intensiver, bräunlichroter Farbe ziemlich leicht auf. Diese wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus

schwach alkalisch und zersetzt sich ziemlich rasch, denn schon nach kurzer Zeit tritt Pyridingeruch auf. Aus der frisch bereiteten Lösung erhält man mit Bromkalium, Rhodankalium usw. Fällungen der entsprechenden Hydroxoaquosalze. Hat die Lösung jedoch einige Zeit gestanden, so tritt auf Zusatz von Bromkalium oder Natriumdithionat keine oder höchstens eine sehr geringe Fällung ein. In essigsäurehaltigem Wasser ist das Chlorid viel leichter löslich als in reinem Wasser und erleidet beim Stehen keine Zersetzung.

Aus essigsäuren Lösungen erhält man mit Bromkalium, Natriumnitrat, Rhodankalium und Natriumdithionat Fällungen der entsprechenden Salze. Natriumsulfat erzeugt keine Fällung; die Lösung nimmt aber beim Stehen eine violette Farbe an. Die Ursache dieses Farbenwechsels ist nicht näher untersucht worden.

Fügt man zur essigsäuren Lösung des Chlorides etwas Natrium- oder Kaliumnitrit zu, so scheidet sich auf Zusatz von etwas Bromkalium das gelbrote Dinitritodipyridindiamminkobaltbromid ab.



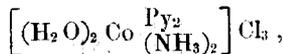
Zu einer filtrierten Lösung von 3 g rohem Chlorid in 24 g 10-prozentiger Essigsäure gibt man eine Lösung von 2 g Bromkalium in 10 ccm Wasser. Es scheidet sich ein violettrotes kleinkristallinisches Salz aus, welches reines Bromid ist. Es wurde mit Alkohol und Äther gewaschen.

0.1015 g Sbst.: 0.0359 g CoSO₄. — 0.2298 g Sbst.: 26 ccm N (19°, 733 mm). — 0.2361 g Sbst.: 0.2017 g AgCl.

CoC₁₀N₄H₁₉O₂Br₂. Ber. Co 13.3, N 12.6, Br 36.0.

Gef. » 13.45, » 12.5, » 36.35.

Das Hydroxoquodipyridindiamminkobaltbromid entsteht auch, wenn eine Lösung von Diaquodipyridindiamminkobaltchlorid,



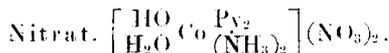
mit Bromkalium gefällt wird. Man löst 2 g Diaquochlorid in der nötigen Menge Wasser auf und versetzt diese Lösung mit einer gesättigten Bromkaliumlösung. Es scheidet sich ein rötlichvioletter, kristallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Die Mutterlange setzt nach zweistündigem Stehen noch mehr von der Verbindung ab.

0.1109 g Sbst.: 0.0396 g CoSO₄. — 0.1560 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 733 mm). — 0.1245 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

CoC₁₀N₄H₁₉O₂Br₂. Ber. Co 13.3, N 12.6, Br 36.0.

Gef. » 13.58, » 12.3, » 37.2.

Auch durch Behandeln des Diaquobromids mit Wasser, oder durch Fällen der wäßrigen Lösung mit wenig Bromwasserstoffsäure, und endlich durch Waschen des Diaquobromids mit Alkohol bildet sich das Hydroxo-aquobromid. In Wasser ist es schwer löslich; die frisch bereitete Lösung zeigt gegen Lackmus schwach basische Reaktion.



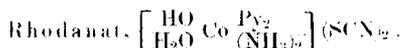
Das Nitrat wurde durch Fällung einer Lösung von 3 g Chlorid in 24 cem 10-prozentiger Essigsäure mit dem gleichen Volumen einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Natriumnitrat dargestellt. Es scheidet sich dabei in bläulich blaßroten Krystallnadeln ab, die nach etwa 10 Minuten abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

0.1162 g Sbst.: 0.0433 g CoSO_4 . — 0.1307 g Sbst.: 24.7 cem N (19°, 722 mm).

$\text{CoC}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_6$. Ber. Co 14.38, N 20.4.

Gef. » 14.2, » 20.6.

In Wasser löst sich das Nitrat ziemlich schwer mit schwach alkalischer Reaktion auf.



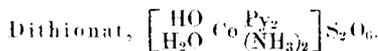
Versetzt man eine Lösung von 3 g Chlorid in der 5—7-fachen Menge 10-prozentiger Essigsäure tropfenweise mit einer nicht zu konzentrierten wäßrigen Lösung von Rhodankalium, so scheidet sich das Rhodanat in flachen Nadeln von violettbrauner Farbe ab. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Ausscheidung beendet. Man wäscht das Salz mit Alkohol und Äther.

0.1218 g Sbst.: 0.0458 g CoSO_4 . — 0.1229 g Sbst.: 0.0465 g CoSO_4 . — 0.1681 g Sbst.: 31.7 cem N (13°, 712 mm).

$\text{CoC}_{12}\text{N}_6\text{H}_{19}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. Co 14.6, N 20.95.

Gef. » 14.40, 14.40, » 20.8.

Das Rhodanat ist in Wasser schwer löslich.



3 g Chlorid werden in 24 cem 10-prozentiger Essigsäure aufgelöst. Diese Lösung wird mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Natriumdithionat versetzt und der gebildete Niederschlag nach einer halben Stunde abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen.

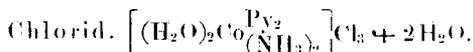
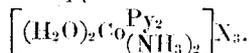
0.2229 g Sbst.: 0.0733 g CoSO_4 . — 0.2511 g Sbst.: 0.2674 g BaSO_4 . — 0.1780 g Sbst.: 20 cem N (15°, 718 mm).

$\text{CoC}_{20}\text{N}_4\text{H}_{19}\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. Co 13.2, N 12.6, S 14.4.

Gef. » 13.2, » 12.6, » 14.7.

Das Dithionat wird nach der beschriebenen Methode in großblättrigen, metallglänzenden, rötlichbraunen Krystallen erhalten.

II. Ueber Diaquo-dipyridin-diammin-kobaltisalze,



Zur Darstellung verwendet man Hydroxoquoquodipyridinamin-kobaltichlorid. 14 g dieses Salzes werden mit etwa derselben Menge konzentrierter Salzsäure zu einem Brei verrieben, bis keine roten, unveränderten Anteile mehr vorhanden sind und das Produkt eine graue Farbe angenommen hat. Durch Auftragen auf Ton befreit man das gebildete Salz von der sauren Flüssigkeit. Hierauf löst man es in 55 cem Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf und setzt zur gut gekühlten Lösung solange konzentrierte Salzsäure in kleinen Portionen hinzu, bis sich ein krystallinischer Niederschlag auszuschcheiden beginnt. Man läßt nun die Lösung etwa 20 Minuten im Eiswasser stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Salz, welches ein graues krystallinisches Pulver darstellt, ab.

Diese Form des Salzes wollen wir als »Salz I« bezeichnen. Wird die von den Krystallen getrennte Lösung unter guter Eiskühlung mit mehr Salzsäure versetzt, so scheiden sich derbe, vielflächige Krystalle ab, die im durchfallenden Licht rubinrot, im auffallenden Licht rotbraun erscheinen (Salz II). Wird endlich die nun noch verbleibende Mutterlauge mit noch mehr Salzsäure versetzt, so scheiden sich grünlich-graue bis gelbbraune, flach prismatische Krystalle aus. (Salz III).

Trotzdem die einzelnen Fraktionen äußerlich so außerordentlich verschieden aussehen, so haben sie doch alle die gleiche Zusammensetzung.

Salz I: 0.1136 g Sbst.: 0.0409 g CoSO_4 . — Salz II: 0.1036 g Sbst.: 0.0374 g CoSO_4 . — Salz III: 0.1652 g Sbst.: 0.0594 g CoSO_4 . — 0.2111 g Sbst.: 24.3 cem N (18°, 735 mm). — 0.2036 g Sbst.: 0.2042 g AgCl . — 0.2006 g Sbst.: 0.2009 g AgCl . — 0.1180 g Sbst.: 0.0422 g CoSO_4 . — 0.2529 g Sbst. bei zehntägigen Stehen über H_2SO_4 verloren 0.0229 g



Ber. Co 13.70, N 13.08, Cl 24.79, H_2O 8.39.

Salz I. Gef. » 13.75,

» II. » » 13.75,

» III. » » 13.70, 13.60, » 12.85, » 24.80, 24.78, » 9.00.

Beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure verliert das Salz die zwei überschüssigen Wassermoleküle und verwandelt sich dabei in ein aschgraues Pulver. Letzteres löst sich aber in Wasser leicht mit der für die Diaquosalze charakteristischen, rotbraunen Farbe auf, ein

Beweis, daß keine tiefere Veränderung stattgefunden hat. Beim längeren Erwärmen im Trockenschrank auf 60° verwandelt sich das Salz in ein grünes Pulver, dessen Analyse auf Dichlorodipyridindiamminkobaltchlorid: $\left[\text{Cl}_2 \text{Co} \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{Cl}$, nahezu stimmende Werte ergeben hat.

0.1071 g Sbst.: 15.3 cem N (17°, 714 mm). — 0.1277 g Sbst.: 0.0520 g CoSO_4 . — 0.1329 g Sbst.: 0.1514 g AgCl .

$\text{CoC}_{10}\text{N}_4\text{H}_{16}\text{Cl}_3$. Ber. Co 16.5, N 15.66, Cl 29.80.

Gef. » 15.6, » 15.55, » 28.15.

Die gewöhnliche Form, in der das Chlorid aus Lösungen durch nicht zu großen Überschuß von Salzsäure ausgeschieden wird, besteht aus flächenreichen, etwas gestreckten, derben Krystallen. Dieselben sind sehr hart und spröde, haben chokoladenbraune Farbe und lassen das Licht mit rubinroter Farbe durch. Beim Verreiben geben sie ein mißfarbiges, graues Pulver. Durch einen Überschuß von Salzsäure werden aus den Lösungen flache, prismenförmige Krystalle von grünlich- bis bräunlichgrauer Farbe ausgeschieden.

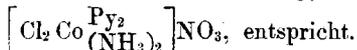
In Wasser löst sich das Chlorid leicht mit bräunlichroter Farbe und stark saurer Reaktion auf.

Wird eine wäßrige Lösung des Diaquodipyridinamminkobaltchlorids mit etwas konzentrierter Salzsäure erhitzt, so tritt starke Chlorentwicklung ein, und nach einiger Zeit findet sich in der Lösung nur noch Kobaltosalz. Dieses Verhalten erinnert an den leichten Übergang von Dichlorotetrapyridinkobaltisalzen in Salze des zweiwertigen Kobalts.

Läßt man dagegen konzentrierte Salzsäure auf das feste Salz einwirken, so gelangt man, wenn auch nie ohne Zersetzung eines Teiles zu Kobaltosalz, zu Dichlorodipyridindiamminkobaltisalzen. Diese Einwirkung kann folgendermaßen durchgeführt werden:

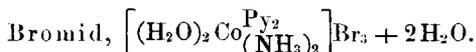
1 g Hydroxoaaquochlorid wird in einem Reagenrohr mit 8 cem konzentrierter Salzsäure überschichtet, wobei es sich zum Teil mit rotbrauner Farbe auflöst. Nun wird auf freier Flamme solange vorsichtig erhitzt (60—70°), bis die Salzsäure eine intensiv blaugrüne Farbe angenommen hat. Man gießt hierauf von dem noch ungelösten Rückstand ab und läßt langsam erkalten. Das Praseosalz scheidet sich aus der Lösung in Form dunkelgrüner Blätter ab, die äußerlich dem sauren Chlorid der Dichlorodiäthylendiaminkobaltreihe sehr ähnlich sind. Überschichtet man diese Krystalle mit wenig Wasser, so lösen sie sich zunächst auf; sehr bald scheidet sich aber ein hellgrünes, krystallinisches Pulver ab. Wahrscheinlich ist das zuerst entstehende Salz ein saures Chlorid, aus dem durch Behandeln mit Wasser neutrales Chlorid abgeschieden wird. Eine genauere Unter-

suchung dieser Verhältnisse ist, weil dem Zweck der vorliegenden Arbeit ferner liegend, zunächst zurückgestellt worden. Aus verdünnter wäßriger Lösung wird das Chlorid durch Salzsäure nicht ausgeschieden. Dagegen kann man aus dieser Lösung durch Salpetersäure ein schwer lösliches Nitrat ausfällen. Dieses löst sich in viel Wasser auf, und selbst aus diesen verdünnten Lösungen wird es durch Zusatz großer Mengen von Salpetersäure wieder ausgeschieden. Die Analyse hat gezeigt, daß das Dichlorodipyridindiamminkobaltnitrat folgender Formel:



0.1079 g Sbst.: 0.0433 g CoSO_4 . — 0.1126 g Sbst.: 0.0830 g AgCl . — 0.1021 g Sbst.: 16.6 ccm N (15° , 737 mm).

$\text{CoC}_{10}\text{N}_5\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Ber. Co 15.36, N 18.28, Cl 18.47.
Gef. » 15.26, » 18.43, » 18.22.

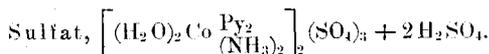


Aus dem Hydroxoäquodipyridindiamminkobalchlorid stellt man dieses Bromid in folgender Weise dar: Das Hydroxochlorid wird mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zu einem dünnen Brei verrieben und nach etwa 10 Minuten auf Ton abgepreßt. Das erhaltene Kristallpulver wird von neuem mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zu einem nicht zu dicken Brei verrieben und unter Kühlung in einer Kältemischung und andauerndem Umrühren tropfenweise mit soviel Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Zu dieser Lösung setzt man langsam etwa das gleiche Volumen konzentrierte Bromwasserstoffsäure zu, bis die Abscheidung des Bromids als brauner, kristallinischer Niederschlag erfolgt.

Hat man zu wenig Bromwasserstoffsäure und zu viel Wasser zugesetzt, so scheidet sich leicht Hydroxoäquobromid aus, welches an seiner geringeren Löslichkeit und seiner rötlichvioletten Farbe leicht zu erkennen ist. In diesem Falle muß man das Hydroxoäquobromid abfiltrieren und die Operation wiederholen. Das Diaquobromid darf nicht mit Alkohol gewaschen werden, weil es dabei in Hydroxoäquobromid übergeht. Dagegen kann man es durch Waschen mit Aceton säurefrei erhalten. Es stellt ein großkristallinisches, blättriges Kristallpulver von gelbbrauner Farbe dar. Mit wenig Wasser geht es in das Hydroxoäquobromid über; in viel Wasser löst es sich mit braunroter Farbe und stark saurer Reaktion auf.

0.1502 g Sbst.: 0.041 g CoSO_4 . — 0.2181 g Sbst.: 18.9 ccm N (14° , 734 mm). — 0.1648 g Sbst.: 0.1662 g AgBr .

$\text{CoH}_{10}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. Co 10.47, N 9.97, Br 42.60.
Gef. » 10.38, » 9.83, » 42.93.

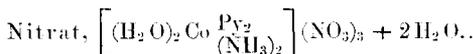


Wird das Chlorid mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge Wasser und unter guter Kühlung tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so löst es sich schnell vollständig auf, und bald nachher scheidet sich das Sulfat in blättrigen, braunvioletten Krystallen ab. Ebenso erhält man es, wenn man zu einer abgekühlten konzentrierten Lösung des Chlorides tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzugibt. Nachdem sich das Salz vollständig ausgeschieden hat, was etwa 20 Minuten beansprucht, filtriert man es ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Sollte das durch einmaliges Füllen mit Schwefelsäure gewonnene Salz noch chlorhaltig sein, so wird es aus konzentrierter, wässriger Lösung mit Schwefelsäure umgefällt. Aus der Analyse ergibt sich, daß ein saures Sulfat von obiger Zusammensetzung vorliegt.

0.1228 g Sbst.: 0.0350 g CoSO_4 . — 0.2171 g Sbst.: 20.3 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1704 g Sbst.: 0.1890 g BaSO_4 . — 0.1676 g Sbst.: 0.1850 g BaSO_4 .

$\text{Co}_2\text{C}_{20}\text{N}_8\text{H}_{14}\text{S}_5\text{O}_{20}$. Ber. Co 11.15, N 10.62, S 15.15.
Gef. » 10.84, » 10.34, » 15.24, 15.15.

In Wasser löst sich das Salz mit rötlicher Farbe und stark saurer Reaktion auf.



Eine gesättigte Lösung des Chlorids wird unter guter Kühlung tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Nach etwa 20 Minuten saugt man ab, löst die erhaltenen roten Krystalle in der ausreichenden Menge Wasser und fällt aus dieser Lösung das Nitrat durch Zusatz von Salpetersäure unter guter Kühlung wieder aus.

0.1730 g Sbst.: 0.0540 g CoSO_4 . — 0.1144 g Sbst.: 0.0359 g CoSO_4 . — 0.1820 g Sbst.: 32.3 ccm N (17°, 726 mm). — 0.1634 g Sbst.: 30 ccm N (19°, 726 mm). — 0.1818 g Sbst.: 0.1601 g CO_2 , 0.0734 g H_2O .

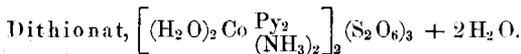
$\text{CoC}_{10}\text{N}_7\text{H}_4\text{O}_{13}$. Ber. Co 11.06, N 19.32, C 23.60, H 4.75.
Gef. » 11.75, 12.00, » 19.60, 20.10, » 24.00, » 4.52.

Das Diaquonitrat entsteht auch, wenn eine konzentrierte Lösung des Diaquoehlorids mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat versetzt wird. Die Analyse des so dargestellten Salzes ergab folgende Werte.

0.1645 g Sbst.: 0.0520 g CoSO_4 . — 0.1229 g Sbst.: 21.1 ccm N (17°, 737 mm).

$\text{CoC}_{10}\text{N}_7\text{H}_4\text{O}_{13}$. Ber. Co 11.60, N 19.32.
Gef. » 12.03, » 19.26.

In Wasser ist das Nitrat ziemlich schwer löslich; die wässrige Lösung reagiert stark sauer.



Eine abgekühlte, gesättigte, wässrige Lösung von Diauochlorid wird mit einer gesättigten Lösung von Natriumdithionat vermischt. Nach einigen Minuten scheidet sich ein braunes Krystallpulver aus, welches in Wasser mit schwach saurer Reaktion schwer löslich ist. Das durch Waschen mit Alkohol und Äther getrocknete Salz wurde zur Analyse verwendet.

0.1439 g Sbst.: 0.0422 g CoSO_4 . — 0.1524 g Sbst.: 13 ccm N (12°, 735 mm).
— 0.1060 g Sbst.: 0.1380 g BaSO_4 .

$\text{Co}_2\text{C}_{20}\text{N}_8\text{H}_{44}\text{S}_6\text{O}_{24}$. Ber. Co 10.83, N 10.3, S 17.63.

Gef. » 11.13, » 9.7, » 17.88.

Aus den wässrigen Lösungen des Diauochlorids scheidet somit Natriumdithionat das normale Dithionat aus, während durch Fällung mit Kaliumbromid, wie gezeigt worden ist, Hydroxoauobromid entsteht.

Meinem Assistenten, Hrn. A. Schaarschmidt, der mich bei vorliegender Untersuchung in ausgezeichneter Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1907.

74. Fritz Schlotterbeck: Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Januar 1907; mitget. i. d. Sitzung von Hrn. W. Löb.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, über die ich später berichten werde, erschien es mir wünschenswert, die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde näher zu studieren. In Anbetracht der Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffes in der Aldehydgruppe war zu erwarten, daß sich stickstoffhaltige Fünfringe bilden würden, ähnlich wie sie v. Pechmann und A. Nöld¹⁾ bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenylsenföf erhalten haben, also in diesem Falle Abkömmlinge hydrierter Furodiazole. In allen bisher von mir untersuchten Fällen wurde jedoch ziemlich glatt und in verhältnismäßig guter Ausbeute das dem Aldehyd entsprechende Methylketon erhalten. So gelangte ich vom Benzaldehyd zum Acetophenon, vom Önanthol zum Methylhexylketon, vom Isovaleraldehyd zum Methylisobutylketon. Die Identifizierung geschah in jedem Falle durch das entsprechende Semicarbazon.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 2588 [1896].