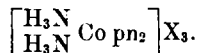


110. A. Werner u. K. Dawe: Über Diisorhodanato-dipropylendiamin- und Dipropylendiamin-diammin-kobaltisalze.

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

In der vorangehenden Mitteilung über isomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure ist erwähnt worden, daß auch Diisorhodanatodipropylendiaminverbindungen dargestellt worden sind. Diese Verbindungen sollen im folgenden beschrieben werden. Als Ausgangsmaterial wurde 1.6-Dichlorodipropylendiaminkobaltchlorid, $[\text{Cl}_2 \text{Co pn}_2] \text{Cl}^1$, verwendet, welches mit Rhodankalium in der Hitze umgesetzt wurde: $[\text{Cl}_2 \text{Co pn}_2] \text{Cl} + 3 \text{KSCN} = [(\text{SCN})_2 \text{Co pn}_2] \text{SCN} + 3 \text{KCl}$. Bei dieser Reaktion wird ein einheitliches Produkt gewonnen, welches, wie aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Chlor zu schließen ist, aus Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltrhodanid besteht. Dieses Ergebnis kann insofern auffallen, als sich bekanntlich bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid zwei isomere Verbindungen (Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltrhodanid und Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltrhodanid) bilden. In ihren physikalischen Eigenschaften stimmen die Diisorhodanatodipropylendiaminsalze vollkommen mit den entsprechenden Salzen der Äthylendiaminreihe überein. Sie haben eine leuchtend rubinrote Farbe und zeichnen sich durch großes Krystallisationsvermögen und starken Glanz der Krystalle aus. Die meisten Salze krystallisieren mit Wasser, welches beim Bromid schon beim Liegen an der Luft, bei den anderen Salzen sehr leicht durch Erwärmen abgegeben wird.

Leitet man in die Lösungen der Salze Chlor ein, so erfolgt Oxydation, wobei Dipropylendiamindiaminkobaltisalze gebildet werden:



Dadurch wird bewiesen, daß in den untersuchten Salzen die Rhodanreste durch Stickstoff an Kobalt gebunden sind, d. h., daß Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltisalze vorliegen.

Die durch Oxydation der Diisorhodanatosalze gewonnenen Dipropylendiamindiaminkobaltisalze haben, wie alle Hexamminsalze, gelbe Farbe. In Wasser sind sie meistens leicht löslich.

Die in der Diisorhodanatodipropyl- und in der Dipropylendiamindiaminreihe dargestellten Verbindungen machen vollkommen den Eindruck einheitlicher Verbindungen. Berücksichtigt man jedoch, daß die Koordinationstheorie, in Folge der unsymmetrischen Struktur des Propylendiamins und des in ihm enthaltenen asymmetrischen

¹⁾ pn bedeutet Propylendiamin.

Kohlenstoffatoms, zehn verschiedene isomere Reihen voraussehen läßt, die sich in ihren Eigenschaften sicher sehr nahe stehen werden, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die gewonnenen Verbindungen aus verschiedenen isomeren Komponenten bestehen. Wir haben aber, trotzdem darauf speziell Rücksicht genommen wurde, nur in einem Falle Anzeichen gefunden, die auf eine vielleicht mögliche Spaltung in Isomere hinweisen. Dies ist beim Jodid der Dipropylendiamin-diamminreihe der Fall gewesen, wo zwei kristallographisch und in bezug auf Löslichkeit verschiedene, gleich zusammengesetzte Jodide erhalten worden sind, die sich nicht gegenseitig ineinander überführen lassen. Die Frage nach der Natur dieser Isomeren, deren Bearbeitung infolge der nicht leichten Zugänglichkeit des Materials ziemlich großen Schwierigkeiten begegnen würde, ist nicht weiter verfolgt worden, weil in der Zwischenzeit bei den Dinitrodipropylendiaminkobaltisalzen, $[(O_2N)_2Co pn_2]X$, eine ganze Anzahl der zu erwartenden isomeren Salze hat dargestellt werden können. Da diese Salze viel leichter zugänglich sind, so werden sie einen geeigneteren Ausgangspunkt zur Behandlung der Frage nach den infolge der eigenartigen Konstitution des Propylendiamins bei Koordinationsverbindungen möglichen neuen Isomerieerscheinungen liefern.

Experimenteller Teil.

I. Diisorhodanato-dipropylendiamin-kobaltisalze, $[(SCN)_2Co pn_2]X$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltisalze diente 1.6-Dichlorodipropylendiaminkobaltchlorid.

Bei der Darstellung desselben sind zur Erzielung günstiger Ausbeuten folgende Versuchsbedingungen einzuhalten:

140 g Kobaltchlorür (wasserhaltig) werden in 600 ccm Wasser gelöst und zur filtrierten Lösung 50 g 1.2-Propylendiamin in 400 ccm Wasser zugesetzt. Das Gemisch nimmt momentan eine rotviolette Farbe an, und es tritt schwache Trübung auf. Zur Oxydation wird während 10 Stunden Luft durchgesaugt, wobei die Trübung verschwindet und die Lösung eine dunkelgelbrote Farbe annimmt, welche sich auch nach längerem Durchleiten von Luft nicht mehr ändert. Hierauf gibt man 400 ccm konzentrierte Salzsäure zu und dampft auf dem Wasserbade ein, bis die salzsaure Lösung auf 500 ccm Flüssigkeit eingengt ist, worauf man sie der Krystallisation überläßt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und nochmals mit wenig konzentrierter Salzsäure aufgeköcht zur Entfernung von gleichzeitig auskrystallisiertem Kobaltchlorür und Tripropylendiaminkobalti-chlorokobaltoat.

Nach abermaligem Absaugen werden die Krystalle des sauren Dichlorodipropylendiaminkobaltchlorids in wasserhaltigem Alkohol gelöst und mit Äther aus der Lösung ausgefällt.

Das in dieser Weise säurefrei gewonnene Salz wird mit reinem Äther nachgewaschen und im Exsiccator neben Kali und Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt bei Verwendung von 50 g Propylendiaminhydrat: 68 g Chlorhydrat resp. 52 g Chlorid.

Rhodanid, $[(SCN)_2Co_2]SCN$.

Für die Darstellung des Diisorhodanatorhodanids erwiesen sich folgende Reaktionsbedingungen als am geeignetsten:

27 g Rhodankalium, in 50 ccm Wasser (heiß) gelöst, werden einer schwach erwärmten Lösung von 30 g neutralem Dichlorodipropylendiaminkobaltchlorid in 250 ccm Wasser zugesetzt.

Die Lösung nimmt hierbei sofort eine intensive, prächtig rubinrote Farbe an, die für die Dirhodanatosalze charakteristisch ist. Nach 10 Minuten langem, schwachem Sieden der Reaktionsmasse filtriert man und läßt erkalten. Die hierbei sofort anschließenden Krystalle erfüllen die ganze Flüssigkeit in Form kleiner Nadelchen, welche abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und hierauf aus reinem Wasser umkrystallisiert werden.

Die so erhaltenen Krystalle, die mitunter bis zu $1\frac{1}{2}$ cm Länge haben, sind vierkantige, langgestreckte Prismen. Sie enthalten ein Molekül Krystallwasser und sind luftbeständig. In heißem Wasser lösen sie sich leicht mit leuchtender, rubinroter Farbe, in kaltem Wasser dagegen schwer, so daß sie dasselbe erst nach längerem Schütteln färben.

Die Ausbeute an Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltirhodanid beträgt 85 % der theoretischen.

Die Analyse des mit Alkohol und Äther gewaschenen, rasch an der Luft getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

0.1190 g Sbst. verloren bei 120° 0.0052 g an Gewicht. — 0.0714 g Sbst. verloren bei 130° 0.0032 g an Gewicht.

0.1072 g Sbst. (bei 120° entwässert): 0.0428 g $CoSO_4$ — 0.0995 g Sbst.: 0.0409 g $CoSO_4$. — 0.1172 g Sbst. (entwässert): 27.0 ccm N (12° , 721 mm). — 0.2492 g Sbst. (entw.): 0.2530 g CO_2 , 0.1206 g H_2O . — 0.0936 g Sbst. (entw.): 0.1740 g $BaSO_4$.

$Co_2C_9H_{20}N_7S_3 + 1H_2O$. Ber. H_2O 4.51. Gef. H_2O 4.38, 4.48.

$Co_2C_9H_{20}N_7S_3$. Ber. C 28.30, H 5.29, N 25.88, Co 15.46, S 25.20.
Gef. » 27.70, » 5.38, » 25.73, » 15.53, 15.19, » 25.42.

Chlorid, $[(\text{SCN})_2\text{Co}_2\text{pn}_2]\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$.

Das Chlorid wird durch Eindampfen des Rhodanids mit halbkonzentrierter Salzsäure erhalten.

Nachdem die konzentrierte, wäßrige Lösung des Rhodanids mit einem Überschuß von mit gleichen Teilen Wasser verdünnter Salzsäure versetzt worden ist, wird sie zum Sieden erhitzt und hierauf auf dem Wasserbade eingedampft. Der rote krystallinische Rückstand wird nochmals in der gleichen Weise behandelt, aber diesmal nur soweit eingedampft, bis sich Krystalle von Diisorhodanatochlorid abzuscheiden beginnen. Das Chlorid krystallisiert im hexagonalen System in Form schön ausgebildeter Prismen. Häufig bildet es auch derbe, treppenförmig abgestufte, scharf geriefte Formen von rhomboidalem Habitus. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem ziemlich leicht, aber doch schwerer löslich als das Rhodanid.

Die wäßrige Lösung und auch die Krystalle selbst besitzen eine feurig-rubine Farbe. Das Chlorid enthält 1 Molekül Krystallwasser und ist luftbeständig. 0.1252 g Sbst. verloren bei 120° 0.0060 g an Gewicht. — 0.0752 g Sbst.: 0.0330 g CoSO_4 . — 0.0920 g Sbst.: 19.6 ccm N (17° , 728 mm). — 0.1660 g Sbst.: 0.068 g AgCl .

$\text{Co}_2\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.77. Gef. H_2O 4.79.

$\text{Co}_2\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}$. Ber. N 23.46, Co 16.43, Cl 9.89.

Gef. » 23.60, » 16.70, » 10.12.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung des Chlorids zeigt folgende Reaktionen:

Konzentrierte Salzsäure fällt das unveränderte Chlorid als gelbrotes Krystallpulver aus; unter dem Mikroskop lassen sich dünne, sechseckige, hexagonale Blättchen erkennen.

Bromwasserstoffsäure und Bromkalium geben sofort eine Fällung des Bromids in Form ziemlich derber, schief abgeschnittener Prismen oder rhomboidaler Blättchen.

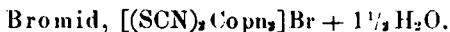
Jodkalium erzeugt in konzentrierter Lösung sofort, in verdünnter langsamer eine Fällung lebhaft glänzender, braunroter Kryställchen von rhomboidalem Habitus.

Platinchlorwasserstoffsäure scheidet auch aus sehr verdünnten Lösungen sofort ein rötlichbraunes Pulver aus, welches auch unter dem Mikroskop amorph erscheint.

Zinnchlorür in salzsaurer Lösung gibt einen rötlichgelben Niederschlag, welcher, wie unter der Lupe zu erkennen ist, aus kleinen, gerade abgeschnittenen, vierkantigen Prismen besteht.

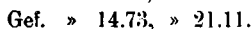
Mit Antimontrichlorid in salzsaurer Lösung erhält man beim Abkühlen der heißen, nicht zu sehr verdünnten Lösungen schöne, blutrote bis braunrote, oft über 1 cm lange Spieße, welche an beiden Seiten lanzettartig zugespitzt sind und einen ungemein lebhaften Oberflächenschimmer besitzen. Beim Liegen an der Luft tritt durch Anziehung von Feuchtigkeit Zersetzung ein.

Salpetersäure bewirkt selbst in verdünnter Lösung Oxydation. Oxalsäure, Natriumdithionat, Ferrosulfat, Kupferchlorür, Ferrocyankalium und Borfluorwasserstoffsäure sind ohne fällende Wirkung.



Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine heiße, konzentrierte Lösung des Chlorids mit einem Überschuß von Bromwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus reinem Wasser wurde das analysenreine Bromid erhalten, das mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser krystallisiert. Es bildet oft verzerrte, mitunter auch gut ausgebildete, rhombische Prismen. Beim Liegen an der Luft verwittert es, wobei die Krystalle eine matte, siegellackrote Farbe annehmen und undurchsichtig werden. Sie zeigen starken Glasglanz und sind durch ein schönes Dunkelgranatrot ausgezeichnet, welche Farbe im auffallenden Lichte fast schwarz erscheint. Die Analyse des mit Alkohol und Äther gewaschenen, rasch an der Luft getrockneten Salzes lieferte folgende Werte:

0.0808 g Sbst. verloren bei 120° 0.0050 g an Gewicht. — 0.0819 g Sbst. (entw.): 0.0360 g CoSO_4 . — 0.1155 g Sbst. (bei 120° entw.): 22.2 ccm N (19° , 729 mm).

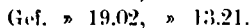
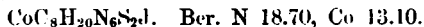


Diese Verbindung scheidet sich in Form kleiner, braunroter Kryställchen aus, wenn eine heiße, konzentrierte Lösung des Chlorids oder Rhodanids mit einer ebensolchen Lösung von Jodkalium versetzt wird. Zur Darstellung des Körpers wurden auf 6 g Dirhodanatochlorid 3.5 g Jodkalium genommen. Ferner kann es durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Dirhodanatochlorid erhalten werden. Ist in der Jodwasserstoffsäure freies Jod enthalten, so bildet sich neben dem normalen Jodid ein in rotviolettten, langen Spießeln ausfallendes Polyjodid. Es ist nicht ratsam, das in der Mutterlauge noch in beträchtlichen Mengen gelöste Salz durch Eindampfen gewinnen zu wollen, da hierbei meistens Zersetzung unter Abscheidung von Jod eintritt.

Das Jodid besitzt eine braunrote Farbe, die im Tone derjenigen des Rhodanids gleicht. Mittels Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff läßt sich das Jod leicht nachweisen.

Die Analyse bestätigte das Vorliegen des Jodids mit 1 Molekül Krystallwasser.

0.0876 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110° 0.0032 g an Gewicht. — 0.0875 g Sbst. (bei 110° entwässert): 0.0304 g CoSO_4 . — 0.0757 g Sbst. (bei 110° entwässert): 13.4 ccm N (26° , 730 mm).



Tetrachlorostibiät, $[(\text{SCN})_2\text{COPn}_2]\text{SbCl}_4$.

Antimonchlorür, in stark salzsäurehaltigem Wasser gelöst, gibt in der mit Salzsäure versetzten Lösung des Dirhodanatochlorids sogar bei außerordentlich starker Verdünnung sofort einen Niederschlag von dünnen, prächtig irisierenden, rotglänzenden Nadelchen.

Zur Darstellung des Chlorostibiäts wurden 5 g Chlorid mit 5 g Antimontrichlorid, beide in heißer, konzentrierter Lösung, zusammengegeben und auf dem Wasserbade langsam erkalten lassen. Nach dem Abkühlen kristallisiert die Verbindung in blutroten, oft über 1 cm langen, stark glänzenden, flachen Spießen aus, welche sich beim Liegen an der Luft durch Wasseraufnahme zersetzen.

Das Salz ist ziemlich schwer löslich in stark angesäuertem Wasser und wurde deshalb zur letzten Reinigung aus solchen umkristallisiert. Das mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether gewaschene und exsiccator-trockne Salz ergab beim Erhitzen auf 110° während drei Stunden keine Gewichtsabnahme. Es ist somit wasserfrei.

0.1194 g Sbst.: 15 ccm N (25° , 724 mm). — 0.1280 g Sbst.: 0.034 g CoSO_4 .

$\text{Co}_3\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2\text{SbCl}_4$. Ber. N 13.02, Co 10.08.

Gef. » 13.25, » 10.11.

II. Dipropylendiamin-diammin-kobaltisalze, $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{COPn}_2]\text{X}_3$.

Chlorid, $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{COPn}_2]\text{Cl}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Hexamminsalz wird durch Einleiten von Chlor in die wäßrige Lösung eines Diisorhodanatosalzes erhalten. Nach 10—15 Minuten langer Einwirkung von Chlor, die unter Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit vor sich geht, hat die rubinrote Farbe des Dirhodanatosalzes unter Abscheidung von Schwefel einer zuerst gelb getrübbten, dann aber rein bernsteingelben Platz gemacht.

Am besten arbeitet man in Konzentration von 1 : 50. Die hierauf bis zu etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens auf dem Wasserbade eingedampfte Lösung scheidet, wenn der Krystallisation überlassen, beträchtliche Mengen der Verbindung in Form kugeliger, aus kleinen, zentrisch vereinigten Nadelchen bestehender Aggregate ab.

Durch Konzentration des Filtrats kann noch mehr Salz erhalten werden, wodurch die Ausbeute wesentlich vermehrt wird.

Die so gewonnenen Krystalle sind noch stark schwefelsäurehaltig. Ihre wäßrige Lösung wird deshalb mit der zur Fällung nötigen Menge Chlorbariumlösung versetzt und vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert. Das eingedampfte Filtrat nimmt man in wenig Wasser (warm) auf und versetzt es mit etwas konzentrierter Salzsäure und dann mit absolutem Alkohol, worauf sich nach einigem Stehen das schwefelsäurefreie Chlorid fast quantitativ in goldgelben Blättchen abscheidet, die aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert werden. Das reine

Chlorid bildet sechsseitige, hexagonale Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, und enthält ein Molekül Krystallwasser.

0.0837 g Sbst. (mit Alkohol und Äther gewaschen und rasch an der Luft getrocknet) verloren bei 130° 0.0042 g an Gewicht. — 0.1376 g Sbst. (auf 120° erhitzt) verloren 0.0068 g an Gewicht.

0.0748 g Sbst.: 0.0318 g CoSO_4 . — 0.0739 g Sbst. (bei 130° entwässert): 0.0328 g CoSO_4 . — 0.1065 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 726 mm). — 0.1204 g Sbst.: 0.1510 g AgCl .

$\text{CoC}_6\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.92, Co 16.13.
Gef. » 5.02, 4.94, » 16.18.

$\text{CoC}_6\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_3$. Ber. N 24.21, Co 16.95, Cl 30.60.
Gef. » 24.40, » 16.89, » 31.02.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung zeigt folgende Reaktionen:

Alkohol und Äther fällen das Chlorid sofort vollständig aus, Salzsäure dagegen nicht.

Jodkalium, Bromkalium und Bromwasserstoffsäure fällen die entsprechenden Salze in kleinen, unter dem Mikroskop erkennbaren Nadelchen.

Halbverdünnte Salpetersäure bewirkt nach kurzem Stehen Abscheidung des Nitrats in dünnen, kleinen Blättchen von hellgelber Farbe. Die Fällung ist vollständig.

Natriumdithionat erzeugt auch in stark verdünnten Lösungen sofort Fällung des entsprechenden Salzes in Gestalt kleiner, rötlich-gelber Schuppen.

Kaliumbichromat scheidet sehr schöne, gelbrote Nadelchen ab, die sich unter dem Mikroskop als gerade abgeschnittene, vierkantige Prismen erweisen.

Zinnchlorür gibt in stark salzsaurer Lösung bis 1 cm lange, prächtig schillernde, flache Nadeln von goldgelber Farbe.

Goldchlorid fällt ein gelbes, fein krystallinisches Pulver, mitunter auch kleine Nadelchen.

Quecksilberchlorid gibt ein gelbes, stark glänzendes Krystallpulver.

Kobaltchlorür fällt aus salzsaurer Lösung ein grünes Chlorokobaltoat.

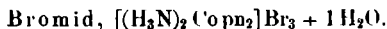
Kaliumpermanganat erzeugt fast sofort violette, lebhaft schimmernde Tafeln.

Ferricyankalium scheidet ein dunkel orangegelbes Krystallpulver ab.

Ferrocyanalkalium gibt schön goldrote, vierseitige Blättchen.

Pikrinsäure läßt selbst in den verdünntesten Lösungen sofort einen citronengelben, auch unter der Lupe amorphen Niederschlag entstehen.

Ferrochlorid, Kupferchlorür, Natriumacetat, Chlorzink, Ammoniumoxalat, Natriumphosphat sind ohne fällende Wirkung.



Zur Darstellung des Bromids wird eine heiße, konzentrierte Lösung des Diamminchlorids mit Bromwasserstoffsäure im Überschuß versetzt und kurze Zeit im gelinden Sieden erhalten.

Die nach dem Abkühlen der Lösung abgeschiedene gelbe Verbindung wird nochmals in gleicher Weise behandelt. Die dabei erhaltenen Krystalle bestehen aus 5—6 mm langen Nadeln von hell goldgelber Farbe.

Die Analyse hat gezeigt, daß das Bromid ein Molekül Wasser enthält.

0.1145 g Sbst. verloren bei 130° 0.0041 g an Gewicht.

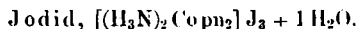
0.1663 g Sbst.: 0.0528 g CoSO₄. — 0.1182 g Sbst.: 18.6 ccm N (16°, 728 mm).

Co C₆H₂₆N₆Br₃ + 1 H₂O. Ber. H₂O 3.61. Gef. H₂O 3.58.

Co C₆H₂₆N₆Br₃. Ber. Co 12.26, N 17.49.

Gef. » 12.05, » 17.51.

Das Brom läßt sich mittels Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser bequem nachweisen.



Beim Versetzen einer heißen, wäßrigen Lösung des Chlorids mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung fällt beim Abkühlen ein hellgelbes Produkt aus, das scheinbar aus einheitlichen Nadelchen besteht. Krystallisiert man dasselbe aus reinem Wasser um, so scheiden sich zuerst drusenförmig vereinigte, kompakte Krystalle von dunkel orangeroter Farbe aus, während nach einiger Zeit nur noch 3—5 mm lange Nadeln auskrystallisieren, die eine gelbere Farbe zeigen als die ersten Krystalle.

Durch fraktionierte Krystallisation lassen sich die beiden Verbindungen leicht von einander trennen.

Bei weiterem Umkrystallisieren werden sie nicht in einander übergeführt; man erhält sie immer wieder in den verschiedenen Gestalten, als derbe und als nadelförmige Krystalle. Die ersteren sind in Wasser etwas schwerer löslich als die letzteren.

Nach der Analyse kommt beiden Verbindungen dieselbe empirische Zusammensetzung zu, nämlich diejenige von Dipropylendiamindiamminkobaltjodid mit einem Molekül Krystallwasser.

Hieraus ergibt sich, daß Isomere vorliegen. Es sind dies die einzigen Isomeren, die in dieser Verbindungsreihe beobachtet wurden.

Derbe Krystalle.

0.1180 g Sbst. verloren bei 110° 0.0033 g an Gewicht. — 0.1290 g Sbst.: 0.0318 g CoSO₄. — 0.1152 g Sbst.: 14.6 ccm N (22°, 724 mm).

Co C₆H₂₆N₆J₃ + 1 H₂O. Ber. H₂O 2.82. Gef. H₂O 2.79.

Co C₆H₂₆N₆J₃. Ber. N 13.54, Co 9.50.

Gef. » 13.58, » 9.38.

Nadelförmige Krystalle.

0.1060 g Sbst. verloren bei 110° 0.0027 g an Gewicht. — 0.1629 g Sbst.:
0.0402 g CoSO₄. — 0.1196 g Sbst.: 15.2 ccm N (25°, 724 mm).

Co C₆H₂₆N₆J₃ + 1 H₂O. Ber. H₂O 2.82. Gef. H₂O 2.55.

Co C₆H₂₆N₆J₃. Ber. N 13.54, Co 9.50.

Gef. » 13.40, » 9.39.

Nitrat, [(H₃N)₂Co_{pn}]₂(NO₃)₂.

Dieses Salz wurde durch zweimaliges Eindampfen des Chlorids mit halbkonzentrierter Salpetersäure dargestellt, wobei es in dünnen, strohgelben Blättchen erhalten wurde. In Wasser ist es weniger leicht löslich als das Chlorid. Bei längerem Erhitzen auf 120° zeigt es keine Gewichtsabnahme; es ist somit wasserfrei.

0.1401 g Sbst.: 38.8 ccm N (23°, 730 mm). — 0.0796 g Sbst.: 0.0292 g
CoSO₄. — 0.0778 g Sbst.: 0.0282 g CoSO₄.

Co C₆H₂₆N₃O₉. Ber. N 29.55, Co 13.79.

Gef. » 29.75, » 13.96, 13.79.

Bichromat, [(H₃N)₂Co_{pn}]₂(Cr₂O₇)₂ + 2 H₂O.

Beim Versetzen einer nicht zu konzentrierten Lösung des Chlorids mit der in Wasser gelösten, berechneten Menge Kaliumbichromat scheidet sich das Bichromat fast sofort quantitativ in Gestalt kleiner, rötlichgelber Nadelchen ab. Es wird abgesaugt und aus viel Wasser umkrystallisiert. Dem Lichte ausgesetzt, zersetzt es sich oberflächlich unter Braunfärbung.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1542 g Sbst. verloren bei 100° 0.0045 g an Gewicht. — 0.0714 g Sbst.:
0.0199 g CoSO₄. — 0.050 g Sbst.: 6.7 ccm N (19°, 726 mm).

Co₂C₁₂H₅₂N₁₂Cr₆O₂₁ + 2 H₂O. Ber. H₂O 3.08. Gef. H₂O 2.92.

Co₂C₁₂H₅₂N₁₂Cr₆O₂₁. Ber. N 14.89, Co 10.43.

Gef. » 14.67, » 10.60.

Dithionat, [(H₃N)₂Co_{pn}]₂(S₂O₆)₂.

Das Dithionat wurde in gleicher Weise wie das Bichromat aus dem Chlorid durch Versetzen der heißen, konzentrierten Lösung des letzteren mit Natriumdithionatlösung erhalten. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert in Gestalt blättriger, orange gefärbter Fragmente.

0.0940 g Sbst.: 0.1392 g BaSO₄. — 0.0977 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°,
754 mm). — 0.1862 g Sbst.: 0.0586 g CoSO₄.

Co C₁₂H₅₂N₁₂S₆O₁₈. Ber. Co 12.25, N 17.49, S 19.97.

Gef. » 11.98, » 17.83, » 20.33.

Chlorokobaltoat, [(H₃N)₂Co_{pn}]₂Cl₃.CoCl₂ + 2 H₂O.

Dieses Salz entsteht beim Versetzen der konzentrierten, salzsauren Lösung des Chlorids mit festem Kobaltchlorür.

Zur Darstellung wird eine heiße, konzentrierte Lösung des Chlorids mit festem Kobaltchlorür versetzt und während einiger Zeit in gelindem Sieden

erhalten. Die blaugrün gefärbte, dickliche Lösung wird hierauf mit viel konzentrierter Salzsäure vermischt und aufgeköcht. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich Blättchen oder Schuppen von hellgrüner Farbe aus, die abgesaugt und zunächst mit konzentrierter Salzsäure und dann mit absolutem Alkohol und Äther nachgewaschen werden. Häufig erscheint das Salz auch in Form kleiner, sechsstrahliger Sternchen, die jedoch beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit zerfallen; manchmal wurde es ferner in Gestalt kurzer, prismatischer Nadeln erhalten. Diese verschiedenen Formen des Chlorokobaltoats enthalten alle zwei Moleküle Krystallwasser, die sie beim Erhitzen unter Annahme eines helleren, matten Farbentons abgeben. Beim Liegen an der Luft nimmt das entwässerte Salz wieder Wasser auf und erhält dabei seine ursprüngliche Farbe wieder.

Die Analyse des Chlorokobaltoats ergab:

0.1031 g Sbst.: verloren bei 120° 0.0072 g an Gewicht.

0.1135 g Sbst.: 0.0740 g Co SO₄. — 0.1325 g Sbst.. 22.2 ccm N (25°, 727 mm).

Co₂C₆H₂₆N₆Cl₅ + 2 H₂O. Ber. H₂O 7.00. Gef. H₂O 6.97.

Co₂C₆H₂₆N₆Cl₅. Ber. N 17.62, Co 24.68.

Gef. » 17.74, » 24.81.

Das Chlorokobaltoat ist durch Wasser momentan in seine Komponenten zerlegbar, wobei ein gelber Rückstand von Chlorid zurückbleibt, während das Kobaltchlorür in Lösung geht und dabei dem Wasser die charakteristische, hellrote Farbe erteilt.

Chlorostannoat, [(H₃N)₂ Co pn₂]Cl₃.2 Sn Cl₂.

Wird eine heiße, konzentrierte Lösung des Chlorids mit einer konzentrierten, salzsauren Lösung von Zinnchlorür versetzt und auf dem Wasserbade langsam erkalten gelassen, so beobachtet man, wie von der sich rasch mit einem feinen, sammetartigen Überzuge bedeckenden Oberfläche der Lösung breite, ungemein lebhaft glänzende, gelbrote Krystalle gegen den Boden wachsen.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

Auf 110° erhitzt verlor das Salz nicht an Gewicht. Es nahm aber dabei eine blattgrüne Farbe an, die sich auch nach längerem Erhitzen nicht mehr änderte.

0.1194 g Sbst.: 13.0 ccm N (731 mm, 23°).

Co C₆H₂₆N₆Sn₂Cl₇. Ber. N 11.60. Gef. N 11.71.

Chloromercuroat, [(H₃N)₂ Co pn₂]Cl₃.2 Hg Cl₂.

Dieses Salz wird erhalten beim Versetzen der konzentrierten, heißen Lösung des Chlorids mit einer salzsauren, ebenfalls heißen Quecksilberchloridlösung. Fast sofort scheidet sich ein hellgelbes Salz ab, das beim Umkrystallisieren aus viel Wasser, in dem es schwer löslich ist, in Form kurzer, lebhaft irisierender, gerade abgeschnittener Nadeln oder Prismen erhalten wird.

N-Bestimmung des exsiccatorrocknen Salzes:

0.1682 g Sbst.: 15.0 ccm N (725 mm, 19°). Beim Erhitzen auf 120° konnte keine Gewichtsabnahme konstatiert werden; folglich ist das Salz wasserfrei.

$\text{CoC}_6\text{H}_{26}\text{N}_6\text{H}_{92}\text{Cl}_7$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.72.

Chloroauriat, $[(\text{NH}_3)_2 \text{Co pn}_2] \text{Cl}_3 \cdot \text{AuCl}_3$.

Zu einer warmen, wäßrigen Lösung des Chlorids gibt man die berechnete Menge Goldchloridlösung und läßt auf dem Wasserbade erkalten. Nach kurzer Zeit hat sich das Chloroauriat in kleinen Nadelchen abgeschieden, die eine hellgoldgelbe Farbe besitzen und in Wasser schwer löslich sind. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Salz ist wasserfrei und vollkommen analysenrein.

0.1168 g Sbst.: 0.0283 g CoSO_4 . — 0.1168 g Sbst.: 0.0356 g Au. — 0.1155 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 724 mm).

$\text{CoC}_6\text{H}_{26}\text{N}_6\text{AuCl}_6$. Ber. Co 9.05, Au 30.26, N 12.93.
(Gef. » 9.22, » 30.50, » 12.99.)

Chloroplateat.

In eine heiße, auf 1:20 verdünnte, wäßrige Lösung des Chlorids wird die berechnete Menge Platinchlorwasserstoffsäure eingetragen. Das Dipropylendiamindiamminkobaltchloridplatinchlorid scheidet sich beim Erkalten der Lösung vollständig aus. Die noch in der Flüssigkeit schwebenden Kryställchen lassen sich recht gut als feine Nadeln erkennen. Dieselben sind sehr zerbrechlich, von hellgelber Farbe und in Wasser fast unlöslich.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1907.

11. A. Windaus: Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf einige Zuckerarten.

[Aus der medizinisch. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 21. Februar 1907.)

Im Anschluß an die frühere Untersuchung¹⁾ über die »Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol« habe ich nunmehr das Verhalten einiger anderer Zuckerarten gegenüber Zinkhydroxyd-Ammoniak geprüft. Die Versuchsanordnung war dabei die folgende: Zinkhydroxyd aus 1 Teil krystallisiertem Zinksulfat wurde mit 2 Teilen 25-prozentigem wäßrigem Ammoniak und 1 Teil Zucker versetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche im zerstreuten Tageslicht stehen gelassen.

¹⁾ A. Windaus und F. Knoop, diese Berichte 38, 1166.