

## 291. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniak.

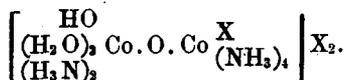
[III. Mitteilung<sup>1)</sup>: Über Dodekammin-hexoltetrakobaltisalze und Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltisalze:  $\left\{ \text{Co} \left[ \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{CoA}_4 \right]_3 \right\} \text{X}_6$ ]

[Experimentell bearbeitet von E. Berl, E. Zinggeler und G. Jantsch.]<sup>2)</sup>  
(Eingegangen am 19. April 1907.)

Die im folgenden beschriebene Untersuchung beschäftigt sich mit zwei Reihen von Verbindungen, welche der in der Überschrift angegebenen allgemeinen Konstitutionsformel entsprechen. In der einen dieser Reihen sind die Gruppen A der Typenformel durch Ammoniakmoleküle, in der zweiten sind sie paarweise durch ein Molekül Äthylendiamin ersetzt. Der Kürze halber bezeichnen wir die beiden Verbindungsreihen als Ammoniak- und Äthylendiaminreihe.

## 1. Bildungsweisen.

a) Ammoniakreihe. Die Entstehung von Salzen der Ammoniakreihe ist zuerst von S. M. Jörgensen<sup>3)</sup> beobachtet worden, der sie anhydrobasische Tetrammin-Diaquodiamminsalze genannt und ihnen folgende Konstitutionsformel zuerteilt hat:



Sie bilden sich beim Stehen ammoniakhaltiger, wäßriger Lösungen von Chloroaquatetramminkobaltchlorid, von Chloroaquatetramminkobaltisulfat oder von Diaquatetramminkobaltsulfat, ferner durch Einwirkung von Natronlauge auf Chloroaquatetramminsulfat. Es muß also eine große Neigung zur Bildung dieser eigentümlichen komplexen Verbindungsreihe bestehen. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß wir die Entstehung von Salzen derselben Reihe noch unter verschiedenen anderen Bedingungen beobachtet haben, was uns hauptsächlich veranlaßte, sie genauer zu untersuchen. Folgende neue Bildungsweisen sind aufgefunden worden: das Bromid entsteht beim Erhitzen von Dibromotetramminkobaltbromid,  $[\text{Br}_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$ , mit Wasser, das Sulfat beim Kochen von Diaquatetramminkobaltsulfat,



<sup>1)</sup> I. Mitteilung: Ztschr. für anorgan. Chem. 16, 109 [1898]. II. Mitteilung: Ztschr. für anorgan. Chem. 21, 96 [1899].

<sup>2)</sup> E. Berl, Untersuchungen über Kobaltammoniak-Verbindungen, Inaug.-Dissert., Zürich 1901; E. Zinggeler, Inaug.-Dissert., Zürich 1902; G. Jantsch, Inaug.-Dissert., Zürich 1907.

<sup>3)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. 16, 184 [1898].

mit pyridinbaltigem Wasser, das Dithionat beim Erhitzen einer natriumdithionathaltigen Lösung von Diaquotetramminkobaltchlorid.

Jörgensen hat folgende Salze der anhydrobasischen Tetrammin-diaquodiamminkobaltreihe dargestellt: Chlorid, Sulfat, Nitrat, Dithionat, Chloroplateat und Fluorosilicat. Wir haben darauf verzichtet, noch weitere Salze darzustellen, sondern uns lediglich damit begnügt, durch Analyse und durch Vergleich der Eigenschaften die Zugehörigkeit der nach den neuen Methoden erhaltenen Salze zu der charakterisierten Verbindungsreihe festzustellen. Zur allgemeinen Orientierung sei noch hervorgehoben, daß die meisten Salze dieser komplexen Kobaltammoniakreihe in glänzend braunschwarzen, schön ausgebildeten Krystallen auftreten, die das Licht mit rötlichbrauner Farbe durchlassen.

b) Äthylendiaminreihe. Diese von uns aufgefundene Verbindungsreihe entsteht unter verschiedenen Bedingungen. Das schönste und wohl auch das charakteristischste Salz der Reihe, dem wir begegnet sind, ist das Nitrat. Es bildet sich, wenn äthylendiaminhaltige Lösungen von Kobaltnitrat (1 Mol. Äthylendiamin auf 1 Mol. Kobaltnitrat) durch Stehen an der Luft oxydiert werden. Da es in der Reaktionsflüssigkeit ziemlich schwer löslich ist, so scheidet es sich schon nach wenigen Stunden in großen, schwarzbraunen, nadeligen Krystallen ab. In äthylendiaminhaltigen Lösungen von Kobaltchlorür bildet sich durch Luftoxydation das Chlorid der Reihe, jedoch in schlechter Ausbeute und vermischt mit Triäthylendiaminkobaltchlorid und einem roten komplexen Chlorid, so daß die Isolierung und Reindarstellung großen Schwierigkeiten begegnen.

Ferner wurde die Bildung des Bromids der komplexen Äthylendiaminreihe beim Kochen einer wäßrigen Lösung von 1.2-Hydroxo-aquodiäthylenaminkobaltbromid <sup>1)</sup>, diejenige des Chlorids beim Erhitzen von 1.2-Hydroxo-aquodiäthylendiaminchlorid auf 115° beobachtet <sup>2)</sup>.

Diese Bildungsweisen zeigen, daß die Salze der komplexen Äthylendiaminkobaltreihe, ähnlich wie diejenigen der Ammoniakreihe, unter den verschiedensten Bedingungen entstehen können. Die Salze der Äthylendiaminreihe sind gut krystallisierte, braune bis braunschwarze Verbindungen. Das Nitrat zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus. Das Sulfat ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, während das entsprechende Sulfat der Ammoniakreihe in Wasser unlöslich ist.

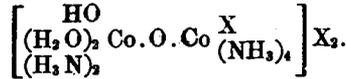
---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 283 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 282 [1907].

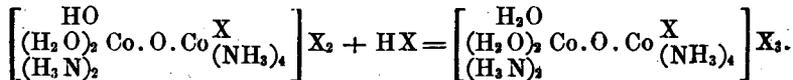
## 2. Konstitution.

S. M. Jörgensen hat für die Salze der Ammoniakreihe folgende Konstitutionsformel aufgestellt:



Diese Formel kann aus folgenden Gründen das Verhalten der Verbindungen nicht erklären:

a) Die Verbindungen können keine direkt an Kobalt gebundene normale Hydroxylgruppe enthalten. Verbindungen von obiger Konstitution, die eine direkt an Kobalt gebundene Hydroxylgruppe enthalten, sollten mit verdünnten Mineralsäuren sofort unter Bildung von Aquosalzen reagieren:

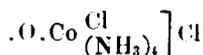


Diese Schlußfolgerung ergibt sich in überzeugender Weise aus meinen Untersuchungen über Hydroxokobaltsalze. Da aber die Salze der komplexen Kobaltammoniakreihe bei der Einwirkung von Säuren keine Aquosalze bilden, so muß die aufgestellte Konstitutionsformel unrichtig sein.

b) Die Annahme eines direkt an Kobalt gebundenen Säurerestes ist unhaltbar. Aus dem Chlorid der Ammoniakreihe hat Jörgensen durch schwaches Erwärmen mit halbkonzentrierter Salzsäure Chloroaquotetramminchlorid erhalten und deshalb in der Konstitutionsformel die Atomgruppierung:  $\cdot\text{O. Co } \overset{\text{Cl}}{\text{(NH}_3)_4}$  Cl angenommen.

Die Beobachtung von Jörgensen ist zwar richtig, für die Ableitung der Konstitution aber darum nicht zu verwerten, weil sich leicht zeigen läßt, daß das Chloroaquotetramminkobaltchlorid kein primäres Reaktionsprodukt ist, sondern sich erst sekundär aus zunächst entstandenem Diaquotetramminkobaltchlorid bildet. Verreibt man nämlich die Salze der komplexen Reihe (auch das Chlorid) in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure, so verwandeln sie sich rasch in ein blaßrotes, krystallinisches Pulver, welches aus fast reinem Diaquotetramminkobaltchlorid,  $[(\text{H}_2\text{O})_2 \text{ Co } (\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ , besteht. Da sich aber Chloroaquotetramminkobaltchlorid,  $\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{H}_2\text{O} \text{ Co } (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{Cl}_2$ , unter den angeführten Bedingungen nicht in Diaquotetramminkobaltchlorid umwandelt, und überhaupt Chlorometallammoniaksalze (mit direkt an Metall gebundenem Chlor) unter solchen Versuchsbedingungen nicht

in Aquochloride (mit indirekt gebundenem Chlor) übergehen, so ist die bei der Ableitung der Konstitutionsformel des Chlorids gemachte Voraussetzung, daß am Aufbau des Moleküls eine Gruppe:



beteiligt sei, unhaltbar.

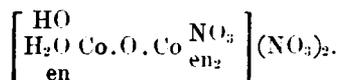
Die Annahme, im Chlorid befinde sich ein Chloratom in direkter Bindung mit dem Kobaltatome, ist übrigens auch im Widerspruch mit der Tatsache, daß aus der frisch bereiteten wäßrigen Lösung des Chlorids durch lösliche Sulfate ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  usw.) sofort das chlorfreie Sulfat der komplexen Reihe ausgefällt wird.

Zum gleichen Resultat wie die Spaltungsversuche bei den Ammoniakverbindungen haben auch die entsprechenden Versuche in der Äthylendiaminreihe geführt. Mit kalter konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verrieben, gehen diese Verbindungen glatt in *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze,



über.

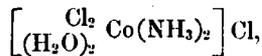
c) Quantitative Bestimmung der gebildeten Spaltungsprodukte. Nachdem durch die mitgeteilten Versuche nachgewiesen war, daß bei der Spaltung mit Salzsäure und mit Bromwasserstoffsäure Tetramminkobaltisalze entstehen, wurden die Mengen dieser Spaltungsprodukte quantitativ bestimmt. Aus dem Sulfat der Ammoniakreihe konnten 81.1 % des Gewichtes an Diaquotetramminchlorid isoliert werden. Dies ist viel mehr als die Formel von Jörgensen erwarten läßt, da sich nach dieser nur 68.1 % berechnen. Aus dem Nitrat der komplexen Äthylendiaminkobaltreihe wurden durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure und Fällung mit Salpeter 80.71 % des Gewichtes an 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltnitrat,  $[Cl_2 Co en_2] NO_3$ , erhalten, während sich nach folgender Formel, welche derjenigen der Ammoniakverbindungen nachgebildet ist,



nur 54.6 % berechnen. Werden dagegen die Molekularformeln der Salze der beiden komplexen Reihen verdoppelt, und nimmt man an, daß bei der Spaltung auf vier Kobaltatome drei als Tetramminsalz erhalten werden, so berechnen sich in der Ammoniakreihe 89.6 %  $[(H_2O)_2 Co (NH_3)_4] Cl_3$  und in der Äthylendiaminreihe 83.32 %  $[Cl_2 Co en_2] NO_3$ , womit die tatsächlich gewonnenen Mengen in guter Übereinstimmung stehen, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Spaltungsprodukte in Salzsäure und Wasser nicht ganz unlöslich sind

und infolgedessen bei den Bestimmungen stets Verluste eintreten müssen.

Die Ergebnisse unserer Spaltungsversuche führen somit zum Schluß, daß die Molekularformeln der betrachteten komplexen Kobaltverbindungen vier Kobaltatome enthalten, von denen bei der Spaltung mit Säuren drei in Form von Tetramminsalzen erhalten werden. Dies führt aber dazu, die nach der chemischen Zusammensetzung auf vier Kobaltatome vorhandenen zwölf Ammoniakmoleküle respektive sechs Äthylendiaminmoleküle gleichmäßig auf drei Kobaltatome zu verteilen, so daß das vierte Kobaltatom kein Ammoniak resp. Äthylendiamin mehr binden kann. Diese Folgerung stimmt mit dem Verhalten unserer komplexen Salze sehr gut überein. Nach der Formel von Jörgensen müßten nämlich bei der Einwirkung von Mineralsäuren das eine Kobaltatom als Tetramminsalz und das andere als Diamminsalz abgespalten werden. Während sich aber nun die Tetramminsalze sehr leicht haben isolieren lassen, ist es trotz zahlreicher Versuche nie gelungen, auch nur Spuren eines Diamminsalzes nachzuweisen. Dieses negative Ergebnis kann nicht durch die Annahme erklärt werden, daß die Diamminsalze zu unbeständig sind und unter den Versuchsbedingungen zersetzt werden. Das in der Ammoniakreihe zu erwartende Diamminsalz, das Dichlorodiaquodiaminkobaltchlorid,



ist nämlich recht beständig und konnte früher<sup>1)</sup> aus Lösungen isoliert werden, in denen es sich viel leichter hätte zersetzen müssen. Wenn bei der Spaltung der komplexen Salze kein Dichlorodiaquodiaminkobaltchlorid aufgefunden werden kann, so kann dies somit nur darauf beruhen, daß es sich dabei überhaupt nicht bildet, woraus zu folgern ist, daß am Aufbau der komplexen Kobaltlake keine Diamminkobaltreste beteiligt sind.

d) Bestimmung der bei der Spaltung mit Salzsäure auftretenden Chlormenge. Es liegt noch ein zweiter, ebenso wichtiger Grund vor, der die Annahme von Diamminkobaltgruppen im komplexen Molekül unserer Verbindungen ausschließt.

Die Salze der komplexen Reihen (Sulfat, Chloride usw.) entwickeln nämlich mit konzentrierter Salzsäure schon in der Kälte Chlor, und es bildet sich Kobaltchlorid. Daß diese Chlorentwicklung nun nicht etwa durch vorhandenen superoxydartigen Sauerstoff bedingt wird, folgt aus Bestimmungen, die gezeigt haben, daß in den komplexen Salzen nicht mehr Sauerstoff vorhanden ist, als dem drei-

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **15**, 165 [1897].

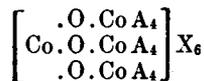
wertigen Zustände sämtlicher Kobaltatome entspricht. Bei der Spaltung mit Salzsäure muß somit aus dem komplexen Molekül ein Kobaltradikal abgetrennt werden, indem das Kobalt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand übergeht.

Um festzustellen, wieviele Kobaltatome bei der Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure zweiwertig werden, haben wir die durch Salzsäure in der Kälte entwickelte Chlormenge bestimmt. Dabei hat sich ergeben, daß sowohl in der Ammoniak- als auch in der Äthylendiaminreihe auf vier Kobaltatome eines in den zweiwertigen Zustand übergeht. Dieses Ergebnis stimmt mit der Formel von Jörgensen ebenfalls nicht überein. Denn, ganz abgesehen davon, daß die zu erwartenden Diamminsalze gegen Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig sein müßten und unter diesen Bedingungen deshalb überhaupt kein Chlor entwickelt werden sollte, so müßte, wenn das Diamminsalz bei seiner Entstehung sofort zersetzt würde, die Hälfte des Kobalts in den zweiwertigen Zustand übergehen, was mit den gewonnenen Resultaten im Widerspruch steht.

Bis jetzt kennen wir nur eine Art dreiwertiger Kobaltradikale, die in Form ihrer Chloride schon bei gewöhnlicher Temperatur zweiwertig werden, nämlich diejenigen, in denen das Kobaltatom kein Ammoniak oder Amin bindet, d. h. die gewöhnlichen Kobaltisalze.

Wir werden deshalb zum Schluß geführt, daß in unseren Verbindungen auf vier Kobaltatome eines enthalten ist, welches kein Ammoniak resp. Äthylendiamin kettet, was mit der aus der Zusammensetzung der Spaltungsprodukte abgeleiteten Verteilung der zwölf Ammoniakmoleküle, resp. der sechs Äthylendiaminmoleküle auf die vier Kobaltatome übereinstimmt.

e) Ableitung der neuen Konstitutionsformel. Die bis jetzt mitgeteilten Versuchsergebnisse führen dazu, in den komplexen Radikalen unserer Verbindungen ein Atomskelett der folgenden Art anzunehmen:

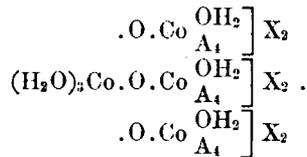


Mit dieser Formulierung ist nur eine Beobachtung nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen, nämlich die von S. M. Jörgensen festgestellte und von uns bestätigte Tatsache, daß das Sulfat der Ammoniakreihe beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure auf 4 Kobaltatome 1 Atom Sauerstoff zur Oxydation abgibt, also zweimal soviel als der durch Salzsäure in der Kälte frei gemachten Chlormenge entspricht. Dieses abnorme Verhalten ist aber jedenfalls auf eine verwickeltere Reaktion zurückzuführen, denn wir

naben zur Sicherheit noch die Sauerstoffmenge, die bei der Zerlegung des Sulfats mit Schwefelsäure allein frei wird, volumetrisch bestimmt und dabei genau die einem halben Atom Sauerstoff auf vier Atome Kobalt entsprechende Menge erhalten.

Ferner haben wir, nachdem durch spezielle Versuche festgestellt worden war, daß die Kobaltammoniaksulfate beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von reinem Stickstoff (auf 1 Co<sup>III</sup> entwickelt sich  $\frac{1}{3}$  N) in Kobaltosalze übergehen, nachweisen können, daß das Sulfat unserer komplexen Reihe hierbei auf 4 Kobaltatome 1 Atom Stickstoff und  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff entwickelt, — eine recht interessante Bestätigung der aufgestellten Konstitutionsformel.

In dem auf Grund unserer Versuche aufgestellten Formelschema haben drei Kobaltatome noch je eine und das vierte Kobaltatom noch drei Koordinationsstellen frei. Man könnte nun diese Formel durch Besetzung der freien Koordinationsstellen mit Wassermolekülen ergänzen, wodurch sie folgende Gestalt annehmen würde:



Hierzu wären somit sechs Wassermoleküle nötig.

Diese Formel kann aber in verschiedener Hinsicht den Tatsachen nicht gerecht werden. Zunächst ist zu bemerken, daß bei einer ganzen Reihe von Salzen festgestellt werden konnte, daß sie in getrocknetem Zustande, trotzdem ihre sämtlichen Säurereste direkt ionisierbar sind, nur drei Moleküle Wasser enthalten, also der allgemeinen Formel:  $[Co_4 O_3 A_{12}] X_6 + 3 H_2 O$  entsprechen, die auch folgendermaßen geschrieben werden kann:  $[Co_4(OH)_6 A_{12}] X_6$ . Diese letztere Formel gewinnt dadurch eine größere Berechtigung, daß auch bei längerem Erhitzen der betreffenden Salze kein Wasser mehr austritt, wofür ein Grund unter Benutzung der ersten Schreibweise nicht einzusehen ist. Gegen die Formel mit Aquotetraminkobaltradikalen spricht ferner noch folgendes: 1. die Verbindungen sollten, nach allen in der Kobaltiakchemie vorliegenden Erfahrungen, bei höherer Temperatur drei Moleküle Wasser unter Funktionswechsel von drei ionisierbaren Säureradikalen X abgeben, während der Verlust des Wassers tatsächlich ohne Änderung der Funktion der Säurereste erfolgt; 2. die Formel erklärt nicht, warum bei der Bildung der komplexen Ammoniakverbindungen in den Lösungen, die einen Überschuß von Ammoniak enthalten, stets nur Verbindungen mit Tetraminresten und nicht

auch solche mit Pentamminkobaltresten entstehen; 3. aus der Formel ist nicht zu ersehen, warum sich gerade die komplexen Verbindungen mit Tetramminkobaltradikalen durch besondere Beständigkeit auszeichnen und sich sowohl in der Ammoniak- als auch in der Äthylendiaminreihe mit so überraschender Leichtigkeit bilden.

Endlich steht auch das Verhalten der Salze der Äthylendiaminreihe gegenüber Kalihydroxyd bei Gegenwart von Silbernitrat im Widerspruch mit der Formel. Wenn diese Verbindungen nämlich Aquodiäthylendiaminkobaltradikale enthielten, so sollte sich Silberoxyd erst nach Zusatz von 3 Mol. Kalihydroxyd abzuscheiden beginnen, wie aus dem Verhalten der Diaquotetramminkobaltsalze<sup>1)</sup> abzuleiten ist. Versetzt man aber silbernitrathaltige Lösungen der Salze mit einer verdünnten Lösung von Alkalihydroxyd, so entsteht schon auf Zusatz des ersten Tropfens eine Trübung durch Abscheidung von Silberoxyd, und es muß deshalb der Schluß gezogen werden, daß in den Konstitutionsformeln der betrachteten komplexen Verbindungen keine Aquotetramminreste enthalten sind.

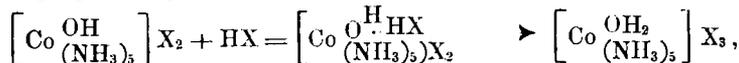
Fassen wir die Forderungen, die nach den bis jetzt gepflogenen Erörterungen an eine sämtliche experimentellen Tatsachen umfassende Konstitutionsformel zu stellen sind, zusammen, so sind es im wesentlichen die folgenden: 1. die empirische Zusammensetzung der Salze muß dem Ausdruck:  $[\text{Co}_4\text{O}_6\text{H}_6\text{A}_{12}]\text{X}_6$  entsprechen; 2. sämtliche Koordinationsstellen des Kobalts müssen besetzt sein, und 3. können in den komplexen Einzelradikalen keine durch Ammoniakmoleküle, Säure- oder Hydroxylgruppen substituierbare Wassermoleküle enthalten sein.

Für diese Forderungen ergibt sich als wahrscheinlichster allgemeiner Ausdruck folgende Formel:  $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{A}_{12}]\text{X}_6$ , die sich in nachstehende Komponenten:  $\text{Co}(\text{OH})_3$  und  $3[\text{HOCoA}_4]\text{X}_2$  auflösen läßt.

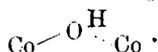
Daß in der Tat Kobaltihydroxyd und basische Tetramminsalze als Bausteine der komplexen Moleküle wirken, konnte denn auch durch Spaltung der Salze der Äthylendiaminreihe mit Alkali nachgewiesen werden. Diese Salze geben nämlich beim Stehen mit etwas Alkali sehr leicht Kobaltihydroxyd und Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltsalze. Es bleibt also nur noch die Frage zu erledigen, in welcher Weise die Spaltstücke in den komplexen Molekülen miteinander verbunden sind. Für die Beantwortung dieser Frage ist die Tatsache von ausschlaggebender Bedeutung, daß in den Salzen der komplexen Reihen weder die Hydroxylgruppen des Kobaltihydroxyds noch diejenigen der basischen Diäthylendiaminsalze durch die ihnen sonst eigenen Reaktionen, von denen die Fähigkeit zur Anlagerung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 272 [1907].

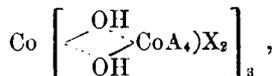
von Säurewasserstoff unter Bildung von Aquisalzen sehr charakteristisch ist, nachzuweisen sind. Sämtliche Hydroxyle müssen somit am Aufbau der komplexen Radikale beteiligt sein. Dies kann aber nur in der Weise geschehen, daß diese Hydroxyle, welche, wie der Übergang der Hydroxometallammoniaksalze in Aquisalze beweist:



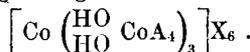
die Fähigkeit haben, elektropositive Atome zu binden, die Kettung der Kobaltatome vermitteln, im Sinne folgenden Schemas:



Da sich nun, wie wir abgeleitet haben, sämtliche Hydroxylgruppen des Kobaltihydroxyds und der drei Hydroxotetramminkobaltreste in dieser Weise am Aufbau des komplexen Moleküls:  $[\text{Co}_4(\text{OH})_6\text{A}_{12}]X_6$  betätigen, so erhalten wir folgendes Konstitutionsbild:

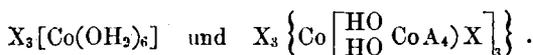


dem wir, unter Vernachlässigung des Unterschiedes zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen folgende einfachere Gestalt geben können:



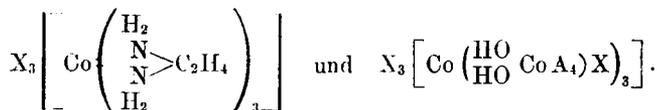
In dieser Form geschrieben, können die komplexen Verbindungen als Kobaltsalze:  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]X_3$  aufgefaßt werden, in denen die sechs

Wassermoleküle durch drei Moleküle:  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \text{CoA}_4 X$ , ersetzt sind:

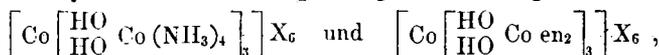


In diesen Verbindungen spielt somit das Molekül  $\begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{CoA}_4 X$ ,

d. h. ein Metalldihydroxyd, dieselbe Rolle wie Äthylendiamin,  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}_2\text{H}_4$ , in den Äthylendiaminmetallsalzen, denn genau wie dieses vermag ein Molekül des Dihydroxotetramminkobaltsalzes zwei Koordinationsstellen am Kobalt zu besetzen:



Das abgeleitete Konstitutionsbild, welches sich für die Ammoniak- und die Äthylendiaminverbindungen folgendermaßen gestaltet:



erklärt sämtliche Eigenschaften der Salze der komplexen Reihen in der besten Weise und darf deshalb als endgültiger Ausdruck der Konstitution dieser merkwürdigen komplexen Verbindungen angesehen werden. Dieses Konstitutionsbild liefert aber auch die theoretische Deutung für folgendes Verhalten der Salze der komplexen Reihen.

Bei der Spaltung dieser Salze durch Halogenwasserstoffsäuren bilden sich nämlich sowohl in der Ammoniak- als auch in der Äthylendiaminreihe *cis*-Diaquotetramminsalze. Bei den Ammoniakverbindungen kann dies darum nicht auffallen, weil die entsprechenden *trans*-Diaquosalze bis jetzt nicht bekannt sind. Dagegen ist dieses Ergebnis in der Äthylendiaminreihe, wo sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Verbindungen sehr beständig sind, bemerkenswert. Im Lichte unserer Konstitutionsformel ist dies jedoch sofort verständlich, weil die beiden Hydroxylgruppen, welche als Wassermoleküle in den Diaquosalzen erscheinen, durch ihre Bindung an das zentrale Kobaltatom zu einem Ringschluß Anlaß geben. Bei der Spaltung sind deshalb *cis*-Verbindungen zu erwarten, in Übereinstimmung mit dem Verhalten organischer, ringförmig konstituierter Verbindungen, die bei der Ringspaltung bekanntlich ebenfalls zu *cis*-Formen führen.

Zum Schluß sei noch auf eine später noch eingehender zu entwickelnde Folgerung aus der für die komplexen Verbindungen abgeleiteten Konstitutionsformel hingewiesen. In diesen Verbindungen sind drei Moleküle,  $[\text{HO}]_2\text{CoA}_4\text{X}$ , mit einem Kobaltatom zu einem noch komplexeren Radikal zusammengetreten. Es liegt aber auf der Hand, daß die Gruppe  $\text{CoA}_4\text{X}$  bei diesem Prozeß der Komplexbildung nur als Träger der beiden Hydroxylgruppen wirkt und ihre spezielle Zusammensetzung deshalb für die Komplexbildung nur von untergeordneter Bedeutung sein wird. Infolgedessen ist zu erwarten, daß sich allgemein Metalldihydroxyde,  $\text{HO}\overset{\text{HO}}{\text{Me}}$ , in gleicher

Weise verhalten werden wie die komplexen Moleküle,  $\text{HO}\overset{\text{HO}}{\text{CoH}_4}\text{X}$ , d. h. durch Anlagerung an Metallatome zur Bildung von komplexen Radikalen von folgender Form Anlaß geben werden,



die in ihrer Wertigkeit derjenigen des Zentralatoms entsprechen werden,



Verbindungen dieser Art sind nun nach ihrer Zusammensetzung als basische Salze aufzufassen, konstitutionell aber vollkommen verschieden von den in meinen letzten Arbeiten behandelten Hydroxo-

salzen. Wir haben somit zwei ganz verschiedene Klassen basischer Salze zu unterscheiden, was auch in der Benennung der Verbindungen ausgedrückt werden muß. Dies kann in folgender Weise geschehen:

f) Nomenklatur. Die Verbindungen mit einfachen (freien) Hydroxylgruppen sind Hydroxo-Verbindungen genannt worden; sie bilden die erste, einfachere Gruppe der basischen Salze. Für die Verbindungen der zweiten Gruppe, in denen sich die Hydroxylgruppen an der Komplexbildung beteiligen, möchte ich vorschlagen, die Bezeichnung Ol-Verbindungen zu benutzen.

Die Namen der Verbindungen werden dann so gebildet, daß man zunächst aus der Anzahl der Metallatome und der Olgruppen, welche an der Komplexbildung beteiligt sind, die Namen der zusammengesetzten Metallradikale bildet, welche in diesen mehrkernigen Metallammoniakten die Rolle der Metallatome in den einfachen Metallammoniakten und Hydraten übernehmen. Dann werden die Namen der mit den komplexen Metallradikalen direkt verbundenen Gruppen vor, diejenigen der ionogen gebundenen Reste hinter den Namen des zusammengesetzten Metallradikals gesetzt. In dieser Weise erhalten wir für die Verbindungen, welche im vorhergehenden erörtert und im folgenden beschrieben werden, nachstehende Bezeichnungen. Das komplexe Metallradikal ist  $\left[ \text{Co} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Co} \right]_3$ , und somit Hexoltetrakobaltiradikal zu nennen. In der Ammoniakreihe sind damit 12 Ammoniakmoleküle, in der Äthylendiaminreihe 6 Äthylendiaminmoleküle verbunden. Es ergeben sich deshalb für die Salze die Bezeichnungen: Dodekammin-hexoltetrakobaltisalze und Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltisalze.

### Experimenteller Teil.

#### I. Über Dodekammin-hexoltetrakobaltisalze.

##### 1. Darstellung des Sulfats aus Dibromo-tetrammin-kobaltbromid.

Wird Dibromotetramminkobaltbromid mit wenig Wasser vorsichtig in einem Becherglas erhitzt, so tritt Bromentwicklung ein. Das dunkelgrüne Salz nimmt dabei eine rotbraune Farbe an und löst sich ziemlich rasch mit der gleichen Farbe auf. In dem Maße, als sich das Salz auflöst, wird die Lösung immer dunkler, und wenn sämtliches Salz gelöst ist, erscheint sie fast schwarz. Aus dieser sofort zu filtrierenden Lösung scheiden sich sehr rasch schwarze, glänzende Krystalle ab, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, zuerst mit verdünntem, dann mit 95-prozentigem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen werden.

Die Krystalle zeigen in der Regel blättrige Struktur und sind in Wasser mit dunkelbrauner Farbe ziemlich schwer löslich. Sie bestehen hauptsächlich aus Dodekammin-hexoltetrakobaltbromid, sind aber nicht rein, denn beim Auflösen bleibt eine graue, sehr schwer lösliche Substanz zurück. Deshalb gaben auch die Analysen verschiedener, nach obiger Methode dargestellten Proben keine übereinstimmenden Resultate. Dagegen gelangt man zu einer analysenreinen Verbindung durch Überführung in das Sulfat, welches durch Auflösen von 1 g des rohen Bromids in Wasser und Versetzen der erhaltenen Lösung mit 5 ccm Ammoniumsulfatlösung (1:5) leicht zu erhalten ist.

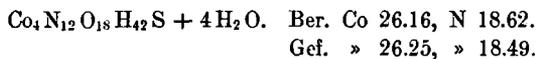
Das Sulfat scheidet sich in dunkelbraunvioletten, in Wasser fast unlöslichen, blättrigen Krystallen ab, die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden. Die Analyse hat die Identität des Salzes mit dem von S. M. Jørgensen als »anhydrobasisches Anhydrotetrammin-kobaltsulfat« beschriebenen dargetan.

0.9712 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 96° bis zum konstanten Gewicht 0.0896 g Wasser.



Bei 98° verliert das Salz somit 5 Mol. Wasser.

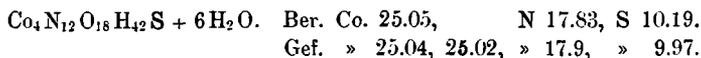
0.0952 g bei 96° getrocknete Sbst.: 0.0654 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1025 g (wasserfreie) Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 718 mm).



## 2. Darstellung des Sulfats aus Diaquotetramminsulfat.

2 g Diaquotetramminsulfat werden in 30 ccm heißem, essigsäurehaltigem Wasser gelöst. Wird diese Lösung mit 1 ccm Pyridin versetzt und zum Sieden erhitzt, so färbt sie sich immer dunkler, bis sie zum Schluß braun und etwas trübe geworden ist. Bei diesem Punkt unterbricht man das Kochen, filtriert rasch und läßt langsam erkalten. Dabei scheiden sich glänzende, dunkelbraunviolette Blättchen ab, die abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden. Beim Kochen mit Wasser wird das Salz unter Abscheidung von Kobaltoxyd zersetzt. Die Analyse des über Chlorcalcium getrockneten Salzes ergab:

0.0521 g Sbst.: 0.0344 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0502 g Sbst.: 0.0331 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1123 g Sbst.: 19 ccm N (25°, 724 mm). — 0.1069 g Sbst.: 0.0776 g  $\text{BaSO}_4$ .



Beim Trocknen über Chlorcalcium hat das Salz somit drei von den ursprünglich vorhandenen neun Wassermolekülen verloren.

### 3. Untersuchung der Spaltung des Sulfates durch Salzsäure.

#### a) Feststellung der Zusammensetzung des Spaltungsproduktes.

Das Sulfat wurde in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure verrieben, bis das Produkt eine blaßrote Farbe angenommen hatte. Abgesaugt, mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, ergab das entstandene Salz folgende Analysenresultate:

0.1172 g Sbst.: 0.0676 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1477 g Sbst.: 27.4 ccm N (18.5°, 729.5 mm). — 0.1726 g Sbst. in mit Salpetersäure angesäuert und auf 0° abgekühlter Lösung gaben mit Silbernitrat 0.2863 g  $\text{AgCl}$ . Das Filtrat blieb beim nachherigen Kochen vollkommen klar.

$\text{CoN}_4\text{O}_2\text{H}_{16}\text{Cl}_3$ . Ber. Co 22.00, N 20.70, Cl 39.5.  
Gef. » 22.04, » 20.46, » 41.0.

Das Reaktionsprodukt, aus wäßriger Lösung mit Salzsäure umgefällt und mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen, ergab:

0.1046 g Sbst.: 0.0600 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0938 g Sbst.: 17.5 ccm N (13°, 715 mm). — 0.1076 g Sbst.: 20.6 ccm N (16°, 705 mm).

$\text{CoN}_4\text{O}_2\text{H}_{16}\text{Cl}_3$ . Ber. Co 22.0, N 20.7.  
Gef. » 21.9, » 20.7, 20.6.

Durch diese Resultate wird nachgewiesen, daß das Spaltungsprodukt aus Diaquo-tetrammin-kobaltchlorid besteht. Es zeigt in der Tat auch die charakteristischen Reaktionen der Diaquotetramminreihe.

#### b) Quantitative Bestimmung des gebildeten Tetramminsalzes.

0.2387 g bei 96° getrocknetes Sulfat wurden mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure in der Kälte verrieben und, nachdem die Spaltung sich vollzogen hatte, mit Alkohol und Äther versetzt. Das entstandene Diaquotetramminchlorid wurde abfiltriert und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 0.1956 g Diaquosalz erhalten, was 81.1% entspricht. Theoretisch berechnen sich, wenn auf 4 Kobaltatome drei als Diaquotetramminsalz auftreten, 89.6%.

#### c) Bestimmung der bei der Spaltung mit Salzsäure gebildeten Chlormenge.

Verreibt man das Sulfat mit Salzsäure, so macht sich sofort Chlorgeruch bemerkbar, wodurch bewiesen wird, daß ein Teil des Kobalts bei der Spaltung mit Salzsäure aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand übergeht. Die Bestimmung der Menge des auftretenden Chlors sollte Aufschluß geben über die Anzahl der Kobaltatome, die den Valenzwechsel erleiden, und wurde in folgender Weise durchgeführt:

Ein 150 ccm fassender, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehener Kolben war einerseits mit einem bis auf den Boden reichenden Glasrohr zum Einleiten von Kohlensäure und andererseits mit einem zweiten Glasrohr versehen, welches in eine mit Jodkaliumlösung beschickte Vorlage eintauchte. Als Vorlage wurde eine weite, geschlossene Röhre verwendet, die in einem mit Wasser gefüllten Zylinder stand.

In den Kolben brachte man die abgewogene Substanzmenge und überschichtete dieselbe mit konzentrierter Salzsäure. Hierauf wurde der Kolben rasch geschlossen und ein langsamer Strom von Kohlensäure durchgeleitet. Die Jodkaliumlösung begann sich sofort zu bräunen, und nach etwa zwei-stündigem Durchleiten von Kohlensäure war alles Chlor übergegangen. Die Menge des ausgeschiedenen Jods wurde mit Thiosulfat titriert. 1 ccm unserer Thiosulfatlösung entsprach 0.003473 g Chlor.

0.1571 g Sbst. gebrauchten	1.8 ccm = 3.98 % Cl
0.1828 » » »	2.1 » = 3.98 » »
0.2381 » » »	2.7 » = 3.94 » »
0.3640 » » »	3.8 » = 4.00 » » (1 ccm = 0.003482 g Cl)

Da der Kobaltgehalt des verwendeten Sulfats = 26.16 % war, so würde 1 Atom frei gewordenen Chlor auf 1 Atom Kobalt ergeben:

$$59 : 35.5 = 26.16 : x \\ x = 15.73.$$

Diese Menge ist, wie das Verhältnis  $\frac{15.73}{4} = 3.93$  % Cl ergibt, viermal so groß als die gefundene, d. h. auf 4 Kobaltatome ist bei der Zersetzung in der Kälte 1 Atom Chlor frei geworden. Bei der Zerlegung des Chlorids durch Salzsäure in der Kälte geht somit von den vier Kobaltatomen eines aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand über.

Im Kolben bleiben nach der Bestimmung des durch Salzsäure in der Kälte entbundenen Chlors Diaquotetramminkobaltchlorid und eine blaue, salzsaure Lösung von Kobaltchlorür zurück. Es wurde nun neue Jodkaliumlösung in die Vorlage gebracht und der Kolben unter Durchleiten von Kohlensäure langsam erhitzt. Hierbei wurde das Diaquotetramminalz zersetzt und ging langsam in Lösung, während sich die Jodkaliumlösung dunkelbraun färbte. Nach zweimaligem Aufkochen der salzsauren Lösung war die Zersetzung vollständig:

0.1828 g Sbst. verbrauchten 5.7 ccm = 10.82 % Chlor, also etwas weniger als drei Chloratomen = 11.79 % entsprechen.

Eine Bestimmung der durch direktes Erhitzen des Sulfats mit Salzsäure freigemachten Menge Chlor ergab: 0.1456 g Sbst. verbrauchten 6.5 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  = 15.5 % Chlor, während sich 15.73 % berechnen.

*d) Bestimmung der durch Kochen des Sulfats mit verdünnter Schwefelsäure freigemachten Sauerstoffmenge.*

Für diese Bestimmungen verwendet man einen weithalsigen, mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossenen Rundkolben. In den Stopfen werden eingesetzt: 1) ein bis zum Boden reichendes Zuleitungsrohr, welches durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann, 2) ein ebenfalls mit einem Quetschhahn versehenes, nur bis unterhalb des Stopfen reichendes Ableitungsrohr, welches mit einem Absorptionsapparat, wie er bei den Stickstoffbestimmungen nach Dumas verwendet wird, in Verbindung gesetzt wird und 3) ein kleiner Tropftrichter. In den Kolben gibt man vor Beginn der

Bestimmung verdünnte Schwefelsäure, und den Absorptionsapparat beschickt man mit Kalilauge (1:3). Durch den Apparat leitet man nun unter gleichzeitigem Erhitzen des Kolbens einen luftfreien Strom von Kohlensäure. Sammeln sich im Absorptionsapparat keine Luftblasen mehr an, d. h. ist der ganze Apparat vollkommen luftfrei geworden, so werden die Quetschhähne der Zu- und Ableitungsrohre geschlossen und das Erhitzen des Kolbens unterbrochen. Hierdurch entsteht im Kolben ein Vakuum, welches, sobald die Abkühlung genügend fortgeschritten ist, dazu verwendet wird, die in den Tropftrichter gebrachte Aufschlämmung des abgewogenen Sulfats durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in den Kolben einzusaugen. Durch öfteres Nachspülen mit Wasser kann sämtliches an den Wandungen haftende Sulfat leicht in den Kolben gebracht werden. Ist dies der Fall, so wird der Hahn wieder geschlossen und der Kolben von neuem erhitzt. Gleichzeitig öffnet man den Quetschhahn des Zuleitungsrohres, damit Kohlendioxyd in den Kolben eintreten kann. Ist der Druck im Kolben genügend groß geworden, was daran zu erkennen ist, daß der Schlauch beim Quetschhahn des Ableitungsrohres sich ausdehnt, so wird letzterer ebenfalls geöffnet und der durch das Kochen mit Schwefelsäure aus dem Sulfat frei gemachte Sauerstoff in den Absorptionsapparat geleitet. Durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom wird sämtlicher Sauerstoff in diesen übergetrieben.

0.1305 g Sbst. entwickelten 0.9 ccm O (15.5°, 724 mm). Daraus ergaben sich 0.85 % Sauerstoff, während sich für  $\frac{1}{2}$  Sauerstoff auf 4 Atome Kobalt 0.888 % berechnen.

*e) Bestimmung der beim Erhitzen mit Oxalsäure und Schwefelsäure oxydierten Oxalsäure.*

0.4006 g Sulfat werden mit 0.2005 g Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Auflösung des Sulfats gekocht. Es entweicht Kohlensäure, und es entsteht eine rote Lösung, aus der durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge das Kobalt als Oxyd niedergeschlagen wird. Dieses wird abfiltriert, gut ausgewaschen und das Filtrat, das farblos ist, auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung werden je 100 ccm herauspipettiert, mit Schwefelsäure stark angesäuert, und heiß mit Kaliumpermanganat (1 ccm = 0.007822 g  $C_2O_4H_2$  = 0.0009931 g O) titriert.

Auf 100 ccm wurden verbraucht: 7.2 ccm und 7.15 ccm  $KMnO_4$ , woraus sich auf 250 ccm berechnen: 17.93 ccm  $KMnO_4$ .

0.2005 g Oxalsäure würden entsprechen: 25.63 ccm  $KMnO_4$ . Es waren somit bei der Spaltung des Hexoltetrakobaltsalzes 7.70 ccm  $KMnO_4$  verbraucht worden, was 0.007646 g O = 1.90 % O entspricht.

Diese Menge stimmt mit derjenigen (1.90 % O) überein, die sich für 1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. des Hexoltetrakobaltsulfats berechnen.

*f) Bestimmung des durch Zersetzung des Sulfats mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelten Sauerstoffs und Stickstoffs.*

Ein ganz kleines Becherglas wurde einerseits mit einem Kippchen Apparat, der zur Entwicklung von Kohlendioxyd mit ausgekochtem Marmor

und Salzsäure beschickt war, und andererseits mit einem Apparate, wie er zu Stickstoffbestimmungen benutzt wird, verbunden. Ferner wurde in den Pfropfen des Bechergläschens ein kleiner Scheidetrichter mit konzentrierter Schwefelsäure eingesetzt. Für die Bestimmung wurde die abgewogene Menge Sulfat in das Becherglas gebracht und dann Kohlendioxyd durchgeleitet, bis sämtliche Luft ausgetrieben war. Durch Öffnen des Scheidetrichters überschichtete man hierauf die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitze nach Schließen des Scheidetrichters das Bechergläschen vorsichtig mit freier Flamme. Die vollkommene Zersetzung der Substanz ist an der Abcheidung von rosafarbigem Kobaltosulfat zu erkennen, während die Schwefelsäure eine blaue Farbe annimmt. Zweimaliges Erhitzen bis zum Kochen ist in der Regel genügend.

Aus dem entstandenen Gasmischung wurde der Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol entfernt.

0.4538 g Sbst.: 2.7 ccm O, 5.3 ccm N (17°, 735 mm). — 0.6434 g Sbst.: 4.0 ccm O, 7.5 ccm N (20° 735 mm). — 0.7466 g Sbst.: 5.2 ccm O, 8.4 ccm N (18°, 734 mm). — 0.4000 g Sbst.: 2.5 ccm O, 4.7 ccm N (18°, 734 mm).

Ber. für  $\frac{1}{2}$  At. Sauerstoff und 1 Atom Stickstoff O 0.80, N 1.41.

Gef. O 0.77, 0.81, 0.90, 0.80, N 1.34, 1.32, 1.28, 1.33.

#### 4) Spaltung des Chlorids durch Salzsäure.

Das Chlorid wurde nach der Methode von S. M. Jörgensen dargestellt; es entspricht der Formel:  $[\text{Co}_4(\text{OH})_6(\text{NH}_3)_{12}]\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Durch Spaltung mit Salzsäure in der Kälte entstand nur Diaquotetramminkobaltchlorid. Die Bestimmung der in der Kälte freigemachten Chlormenge, die in gleicher Weise wie beim Sulfat durchgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

0.3127 g Chlorid ergaben in der Kälte: 3.6 ccm = 4.00 % Cl.

bei nachherigem Kochen: 10.8 » = 12.02 » »

Summe 16.02 % Cl.

Der Kobaltgehalt des Chlorids beträgt 26.3 %. Für 1 Atom Chlor auf 1 Atom Kobalt berechnen sich:

$59:35.5 = 26.3:x$ ;  $x = 15.82$  %. Gefunden 16.02 % Gesamtchlor.

Für 1 Atom Chlor auf 4 Atome Kobalt berechnen sich  $\frac{15.82}{4} = 3.95$  %.

Gefunden: 4.00 % Chlor, in der Kälte entwickelt.

Bei der Zerlegung des Chlorids durch Salzsäure in der Kälte geht somit von den 4 Kobaltatomen eines aus dem dreiwertigen in den vierwertigen Zustand über.

#### 5) Darstellung des Dithionats aus Diaquotetramminkobaltchlorid.

2 g Diaquotetramminkobaltchlorid,  $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ , werden in 30—40 ccm, schwach essigsäurehaltigem Wasser aufgelöst. Diese Lösung versetzt man mit 2 g festem Natriumdithionat und einigen

Tropfen Pyridin und erhitzt sie dann bis zum Sieden. Die rote Farbe derselben verschwindet recht bald und macht einer braunen Platz. Zum Schlusse wird die Lösung schmutziggelblich und scheidet kurz darauf glitzernde, dunkle Krystalle aus. Man läßt dann langsam erkalten, wobei sich die Krystalle als schwerer Niederschlag absetzen, während die Flüssigkeit fast farblos wird. Die glänzenden, grau- bis schwarzvioletten Kryställchen werden abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, in welchen sie vollkommen unlöslich sind. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten.

0.0849 g Sbst.: 0.0483 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.0939 g Sbst.: 0.0537 g  $\text{CoSO}_4$ . —  
0.1170 g Sbst.: 16.8 ccm N (21°, 720 mm). — 0.1096 g Sbst.: 15.9 ccm N  
(23°, 720 mm). — 0.144 g Sbst.: 0.1455 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{Co}_4\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{H}_{42}\text{S}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 21.57, N 15.35, S 17.55.  
Gef. » 21.58, 21.69, » 15.36, 15.43, » 17.48.

Über Schwefelsäure verliert das Salz 2 Mol. Wasser und dann bei 98° noch ein weiteres Molekül<sup>1)</sup>.

## II. Über Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltisalze.

### 1. Über die aus äthylendiaminhaltigen Kobaltnitratlösungen entstehenden Produkte.

Zu einer kalten, filtrierten Lösung von 145 g krystallisiertem Kobaltnitrat in 150 ccm Wasser werden 300 ccm einer 10-prozentigen Äthylendiaminlösung hinzugefügt. Die braunrote Lösung wird gut durchgerührt, wobei sie eine mehr rötlichbraune Farbe annimmt und geringe Mengen von Kobaltoxyd abscheidet, die durch Filtrieren entfernt werden. Das Filtrat stellt man zur Oxydation in einer flachen Schale an einen luftigen Ort.

Schon nach einigen Stunden beginnen sich lange, braune Nadeln abzuscheiden.

Nach zweitägigem Stehen trennt man das ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge, wobei im Mittel etwa 18 g desselben erhalten werden. Die Mutterlauge scheidet beim Eindunsten an der Luft noch weitere Mengen des Salzes aus, die man von Zeit zu Zeit durch Absaugen gewinnt. Wenn das Volumen der Lösung noch etwa  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen beträgt, so beginnt sich ein helleres, fahlbraunes Salz abzuscheiden, und die Mutterlauge nimmt eine mehr rotbraune Farbe an. Beim noch weiteren Eindunsten gewinnt man immer rötlicher gefärbtes Salz; die Farbe der letzten Fraktionen ist rotbraun. Die ersten Krystallisationen bestehen aus fast chemisch reinem Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltnitrat.

<sup>1)</sup> S. M. Jörgensen, Ztschr. für anorg. Chem. **16**, 194 [1898].

Beim Umkrystallisieren der fahlbraunen Fraktion aus Wasser von 60° erhält man zwar auch noch eine geringe Menge dieses komplexen Nitrats, das sich aber nur schwer von beigemischem gelbem Salz (Triäthylendiaminkobaltnitrat) trennen läßt. Aus den letzten, rotbraunen Krystallisationen läßt sich durch fraktionierte Krystallisation ein hellrotes, leicht lösliches Salz isolieren. Dieses Salz ist ebenfalls komplexer Natur und gehört, wie in einer späteren Publikation gezeigt werden soll, zu einer recht eigentümlichen Tetroltrikobaltreihe.

Die Ausbeuten an den einzelnen Salzen bei Verarbeitung von je 145 g Kobaltnitrat waren die folgenden:

	braunes Salz	Gemisch von braunem mit gelbem Salz	hellrotes Salz
1.	39 g	10 g	4.5 g
2.	45 »	8 »	3 »
3.	40 »	8.5 »	4 »
4.	42 »	11 »	5.5 »

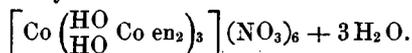
## 2. Über die Produkte der Oxydation äthylendiamin- haltiger Kobaltchloridlösungen durch Luft.

Löst man 118 g krystallisiertes Kobaltchlorid in 150 ccm Wasser auf und fügt 300 g 10-prozentiges Äthylendiamin hinzu, so erhält man eine rotbraune Lösung, die sich beim Durchrühren schnell tiefbraun färbt und dabei geringe Mengen von Kobaltoxyd abscheidet. Dieses entfernt man durch Filtrieren und überläßt das Filtrat während etwa 24 Stunden in einer flachen Schale an einem luftigen Ort der Oxydation. Man löst nun in der Reaktionsflüssigkeit etwa 200 g Kochsalz auf, wodurch ein gelblichrotes Salz ausgeschieden wird, welches nach etwa zwei Stunden abfiltriert wird. Läßt man die Mutterlauge eindunsten, so scheidet sie nach zwei- bis dreitägigem Stehen noch geringe Menge desselben Salzes aus. Dieses rote Salz ist das Chlorid der bei der Beschreibung der Oxydationsprodukte der Kobaltnitratlösungen schon erwähnten Tetroltrikobaltreihe. Beim weiteren Eindunsten der Mutterlauge krystallisiert ein Gemisch von Kochsalz, gelbem Triäthylendiaminkobaltchlorid und braunem Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltchlorid aus, dem immer noch geringe Mengen des roten komplexen Chlorids beigemengt sind. Mit fortschreitender Konzentration der Lauge enthält das ausgeschiedene Krystallgemisch immer mehr vom braunen komplexen Chlorid. Durch kaltes Wasser entfernt man zuerst das Kochsalz und trennt dann das Gemisch von gelbem und braunem Salz durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus lauwarmem Wasser. Das braune Chlorid krystallisiert in langen Nadeln, kann aber infolge seiner Löslichkeit nur sehr schwierig vom Triäthylendiaminkobaltchlorid getrennt werden, so daß man zur Gewinn-

nung von analysenreinem Material das Chlorid in das Bromid oder das Nitrat, die weniger löslich sind, überführen muß. Die Ausbeute an braunem Chlorid beträgt durchschnittlich 6 g auf 118 g Kobaltchlorid.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß beim Eindunsten der Oxydationsflüssigkeit an einem zu warmen Orte neben den beschriebenen Salzen noch eine hellviolette, schwer lösliche Verbindung entsteht, die noch nicht näher untersucht worden ist.

### 3. Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltnitrat,



**Darstellung und Eigenschaften.** 10 g des durch Oxydation von äthylendiaminhaltiger Kobaltnitratlösung erhaltenen Nitrats werden in 35 ccm Wasser von 50° gelöst. Die filtrierte, tiefbraune Lösung scheidet beim langsamen Erkalten lange spitze Nadeln in solcher Menge aus, daß die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die durch Absaugen gewonnenen Krystalle werden nochmals in der gleichen Weise umkrystallisiert. Man erhält hierbei 6 g reines Nitrat in langen, dunkelbraunen Nadeln, die starken Oberflächenglanz zeigen und schwach durchscheinend sind. In kaltem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht mit dunkelbrauner Farbe auf; wird die Lösung gekocht, so zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kobaltoxyd. In wenig konzentrierter Salzsäure löst sich das Nitrat unter Chlorentwicklung mit bläulich- bis bordeauxroter Farbe auf, und nach einiger Zeit krystallisiert *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid in schönen rubinroten Krystallen aus. Ganz analog ist der Verlauf der Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf das Nitrat. Unter Entwicklung von Brom bildet sich eine rote Lösung, aus der nach kurzer Zeit *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid auskrystallisiert. Wird das Nitrat mit einer größeren Menge konzentrierter oder schwach verdünnter Salzsäure überschichtet, so löst es sich langsam mit violetter Farbe und unter Chlorentwicklung auf. Die entstandene Lösung scheidet nach kurzer Zeit violette Krystalle von 1.2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid aus, dem sich aber sehr bald grünes 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid beimischt. Mit etwas konzentrierter Schwefelsäure verrieben, verwandelt sich das Nitrat in ein braunes Salz, das, mit Wasser befeuchtet, grün wird und in Wasser unlöslich ist. Mit Kalilauge überschichtet, löst sich das Nitrat zunächst mit dunkler Farbe auf. Nach kurzer Zeit scheidet sich Kobaltoxyd ab, und dann krystallisiert *cis*-Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltnitrat aus. 10-prozentige wäßrige Lösungen des Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltnitrats zeigen folgende Reaktionen:

Bromkalium gibt eine rotbraune, glänzend krystallinische Fällung des Bromids, und Jodkalium fällt das Jodid als glänzenden, dunkelbraunen Niederschlag aus. Platinchlorid erzeugt einen hellbraunen, voluminösen Niederschlag, Natriumnitrat eine Fällung von Nitrat. Durch Rhodankalium wird das Rhodanid in feinen, glänzenden, braunen Krystallen ausgefällt. Natriumnitrit, Natriumsulfat, Natriumdithionat und auch Ammoniumchlorid erzeugen keine Fällungen.

Zur Analyse wurde das Nitrat einen Tag über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet:

0.1262 g Sbst.: 0.0690 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1844 g Sbst.: 0.1016 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.2657 g Sbst.: 55 ccm N ( $22^\circ$ , 730 mm). — 0.1348 g Sbst.: 27.4 ccm N ( $20^\circ$ , 734 mm). — 0.2543 g Sbst.: 0.1193 g  $\text{CO}_2$ , 0.1132 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1359 g Sbst.: 0.0626 g  $\text{CO}_2$ , 0.615 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Co}_4\text{N}_{18}\text{O}_{36}\text{H}_{42} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 12.81, H 5.34, N 22.48, Co 20.99.

Gef. » 12.79, » 5.45, » 22.50, » 20.80.

» » 12.56, » 5.53, » 22.44, » 20.95.

Durch Trocknen bei  $60^\circ$  verliert das Nitrat die drei Wassermoleküle, ohne sein Aussehen wesentlich zu ändern.

### Spaltung in 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid und Kobaltchlorür.

Eine abgewogene Menge von Nitrat wird mit mäßig verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei sich reichlich Chlor entwickelt. Der strahlige, grüne Rückstand, der aus Äthylendiaminpraseo-chlorid und Kobaltchlorür besteht, wird in wenig Wasser aufgenommen und die grüne Lösung mit feingepulvertem Natriumnitrat versetzt, worauf sich schwer lösliches Praseonitrat als grüner Niederschlag abscheidet, während die überstehende Flüssigkeit die schwach rötliche Farbe der Kobaltosalzlösungen annimmt.

Nach einigem Stehen filtriert man das grüne Nitrat in einen gewogenen Gooch-Tiegel und wäscht es zunächst mit einer auf  $0^\circ$  abgekühlten, konzentrierten Natriumnitratlösung, dann mit stark abgekühlter, halbkonzentrierter Salpetersäure und zum Schluß mit Alkohol. Hierauf trocknet man bei  $100^\circ$ . Im Filtrate bestimmt man das Kobaltchlorür durch Fällern mit Ammoniumsulfat und Überführung in Kobaltsulfat.

0.7379 g Sbst.: 0.5956 g Praseonitrat und 0.1120 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$ . Ber. Praseonitrat 83.32, Co 5.24.

Gef. » 80.71, » 5.77.

### Spaltung des Nitrats

zu *cis*-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid.

3 g Nitrat werden mit 3 ccm bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure verrieben, wobei es sich unter heftiger Chlorentwicklung zunächst mit tief grünlichvioletter, dann mit mehr blauerer Farbe langsam auflöst. Ist alles Nitrat aufgelöst, so gibt man einen Tropfen Wasser zu, worauf die Farbe der Lösung leuch-

tend rubinrot wird. Nach kurzer Zeit beginnt sich das *cis*-Diaquodiäthylen-diaminkobaltchlorid in rubinroten, glänzenden Kryställchen auszuscheiden, die auf einer Tonplatte durch Waschen mit Alkohol von der anhaftenden Säure und dem bei der Reaktion entstandenen Kobaltchlorid befreit werden. Die Ausbeute an lufttrocknem Salz beträgt etwa 2 g.

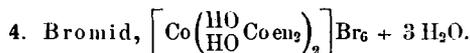
Bestimmung der bei der Zerlegung des Bromids mit Salzsäure in der Kälte entbundenen Halogenmenge.

Der Apparat und die Methode entsprachen den bei den analogen Bestimmungen beim Dodekammin-hexoltetrakobaltsulfat verwendeten.

0.5738 g Sbst. verbrauchten 5.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Ber. für 1 Atom Chlor auf 4 Atome Kobalt: 2.87.

Gef.: 3.21.



Darstellung und Eigenschaften. 10 g Nitrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst. Zur filtrierten Lösung setzt man so lange feingepulvertes Bromkalium zu, bis sich das Bromid auszuscheiden beginnt, und dann noch einen kleinen Überschuß. Es sind etwa 12 g Bromkalium notwendig. Nach cinigem Stehen trennt man das ausgeschiedene Salz von der fast farblosen Mutterlauge, fällt es einmal aus wäßriger Lösung mit Bromkalium um, und krystallisiert dann aus wenig warmem Wasser. Nach diesem Verfahren wird das Bromid in feinen, glänzenden, rotbraunen Nadelchen erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 6.5 g. In Wasser ist das Bromid schwerer löslich als das Nitrat; durch Kochen wird die wäßrige Lösung unter Abscheidung von Kobaltoxyd zersetzt. Mit Bromwasserstoffsäure überschichtet, verwandelt sich das Brom nach ciniger Zeit in grünes 1.6-Dibromodiäthylen-diaminkobaltbromid.

Zur Analyse wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet:

0.1034 g Sbst.: 0.0524 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1240 g Sbst.: 0.0624 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1460 g Sbst.: 0.1342 g  $\text{AgBr}$ . — 0.1504 g Sbst.: 0.1382 g  $\text{AgBr}$ . — 0.1904 g Sbst.: 24.4 ccm N (20°, 719 mm). — 0.2348 g Sbst.: 29.20 ccm N (18°, 721 mm).

$\text{Co}_4\text{N}_{12}\text{O}_6\text{H}_{42}\text{Br}_6 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ .

Ber. N 13.66, Co 19.14, Br 38.93.

Gef. » 13.81, 13.61, » 19.23, 19.15, » 39.06. 39.07.

Im Trockenschrank bei 60° verliert das Bromid die drei Moleküle Wasser.

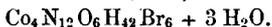
0.5087 g Sbst. verloren 0.0214 g.

$3 \text{ H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  4.37. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  4.21.

Aus Kobaltchlorid dargestelltes Bromid. 3 g des durch Luftoxydation einer äthylen-diaminhaltigen Kobaltchloridlösung gewonnenen, aber nicht analysenreinen braunen Chlorids wurden in 10 ccm Wasser gelöst. Das durch Sättigen der entstandenen tiefbraunen Lösung mit Bromkalium als dunkelrotbrauner, krystallinischer Niederschlag ausgeschiedene Bromid wurde

einmal aus wäßriger Lösung umgefällt und dann zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Bromid etwa 1.2 g.

0.1388 g Sbst.: 0.0696 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1420 g Sbst.: 0.0708 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1446 g Sbst.: 0.1328 g  $\text{AgBr}$ . — 0.2826 g Sbst.: 0.2586 g  $\text{AgBr}$ . — 0.2196 g Sbst.: 34 ccm N (17.5°, 729 mm). — 0.1028 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 726 mm).



Ber. Co 19.14, N 13.66, Br 38.93.

Gef. » 19.08, 18.96, » 14.05, 13.85, » 39.08, 38.94.

### 5. Jodid, $\left[\text{Co}\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2\right)_3\right]\text{J}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Gibt man zu einer Lösung von 10 g Nitrat in 20 ccm Wasser eine gesättigte Lösung von 15 g Jodkalium, so scheidet sich das Jodid sofort als dunkler, gelbbrauner Niederschlag aus. Durch zweimaliges Umfällen mit Jodkalium aus wäßriger Lösung wird es gereinigt. Auf diese Weise erhält man 8 g fein krystallinisches, dunkelolivbraunes Jodid. Zur weiteren Reinigung, hauptsächlich um etwas beigemischtes Perjodid zu entfernen, werden 5 g desselben in möglichst wenig Wasser von 15° gelöst und die filtrierte Lösung mit 5 g Jodkalium versetzt. Das Jodid scheidet sich in fein krystallinischer Form ab, wird nach etwa 12 Stunden abgesaugt und auf dem Filter mit kaltem Wasser und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an reinem Jodid beträgt etwa 3 g.

Es stellt ein glänzendes, dunkelolivbraunes Krystallpulver dar, das in kaltem Wasser schwer löslich ist. Leichter, aber unter teilweiser Zersetzung, löst es sich in warmem Wasser.

Zur Analyse wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

0.1388 g Sbst.: 0.0562 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1142 g Sbst.: 0.0466 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1924 g Sbst.: 0.1780 g  $\text{AgJ}$ . — 0.1032 g Sbst.: 0.0956 g  $\text{AgJ}$ . — 0.2016 g Sbst.: 21 ccm N (18°, 716 mm). — 0.1382 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 718 mm).



Ber. N 11.12, Co 15.58, J 50.29.

Gef. » 11.32, 11.42, » 15.40, 15.55, » 50.00, 49.74.

### 6. Rhodanid, $\left[\text{Co}\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2\right)_3\right](\text{SCN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

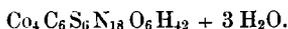
10 g Nitrat werden in möglichst wenig lauwarmem Wasser aufgenommen und die Lösung mit 15 g Rhodankalium versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Rhodanid als graubrauner, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umfällen mit Rhodankalium aus konzentrierter Lösung wird es gereinigt, hierauf auf dem Filter mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen und dann auf der Tonplatte getrocknet. Ausbeute 7.5 g.

Das Rhodanid stellt ein stark glänzendes, fein krystallinisches, graubraunes Pulver dar, welches in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leichter löslich ist. Wird die Lösung erhitzt, so färbt sie sich unter Kobaltoxydabscheidung hellrot, und auf Zusatz von Rhodankalium entsteht ein

hellroter metallisch glänzender Niederschlag, der aus *cis*-Diisorhodanato-diäthylendiaminrhodanid besteht.

Zur Analyse wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

0.0770 g Sbst.: 0.0434 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.2472 g Sbst.: 0.1388 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1826 g Sbst.: 0.2364 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1194 g Sbst.: 0.1566 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1032 g Sbst.: 21.6 ccm N (18°, 723 mm). — 0.1492 g Sbst.: 32.2 ccm N (23°, 726 mm).



Ber. N 22.94, Co 21.43, S 17.46.

Gef. » 22.96, 23.20, » 21.44, 21.36, » 17.77, 17.63.

Beim Trocknen bei 60° verliert das Salz die drei Moleküle Wasser.

0.5087 g Sbst. verloren 0.0240 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  4.13. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  4.04.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1907.

## 292. Wilhelm Prandtl: Über komplexe Verbindungen des fünfwertigen Vanadins mit vierwertigen Elementen<sup>1)</sup>.

[II. Mitteilung: Verbindungen von Natriumstannat mit Natriumorthovanadat, Natriumorthophosphat und Natriumorthoarsenat.]

(Gemeinschaftlich bearbeitet mit O. Rosenthal.)

[Aus dem Laborat. für Angewandte Chemie der kgl. Universität München.]

(Eingegangen am 15. April 1907.)

Versetzt man die farblose Lösung von Natriumorthovanadat mit Stannichlorid, so färbt sie sich gelb, ohne daß ein dauernder Niederschlag entsteht, wenn die Flüssigkeit alkalisch oder sauer reagiert. Neutralisiert man sie aber durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bzw. Natronlauge, so fällt ein flockiger, amorpher, gelber Niederschlag aus. Derselbe entsteht auch, wenn man Mischungen von Natriumstannat und Natriumvanadat durch Zusatz von Säuren neutralisiert. Er ist in Säuren und Alkalien leicht löslich und wird schon durch Wasser zersetzt. Versucht man, ihn nach dem Abfiltrieren auszuwaschen, so wird er schleimig und geht teilweise durchs Filter; die trüben Filtrate werden selbst nach langem Stehen nicht klar und enthalten stets, auch nach tagelangem Auswaschen, Vanadin. Bei

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 1305 [1905] und Ztschr. für anorgan. Chem. **53**, [1907]; ferner W. Prandtl, Verbindungen höherer Ordnung zwischen den Oxyden  $\text{RO}_2$  und  $\text{R}_2\text{O}_5$ . Habilitationsschrift, München 1906.