

loses, ätherlösliches Mercaptid, das nicht krystallisieren wollte und sich bei einem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, unter Abscheidung von Quecksilber und Schwefelquecksilber zersetzte.

Analyse des Mercaptans:

0.2103 g Sbst.: 0.4981 g CO₂, 0.2066 g H₂O.

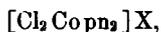
C₇H₁₄S. Ber. C 64.53, H 10.84.

Gef. » 64.60, » 10.99.

305. A. Werner und A. Fröhlich: Über stereoisomere Dichloro-dipropylendiamin-kobaltisalze.

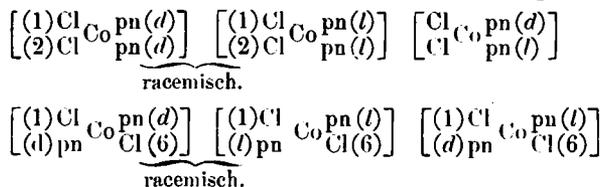
(Eingegangen am 28. April 1907.)

Da die Untersuchung der stereoisomeren Dichlorodiäthylendiamin-kobaltsalze und ihrer Derivate zu Resultaten geführt hat, die für die anorganische Konstitutions- und Konfigurationslehre wertvoll sind, so lag der Versuch nahe, durch Einführung von Homologen des Äthylendiamins zu neuen Verbindungsreihen zu gelangen, an denen die gewonnenen Ergebnisse bestätigt, eventuell erweitert werden konnten. Dies ist zunächst unter Verwendung von Propylendiamin, CH₃.CH(NH₂).CH₂.NH₂, dem Methylhomologen des Äthylendiamins erreicht worden. Im folgenden werden die von diesem Diamin sich ableitenden stereoisomeren *trans*- und *cis*-Dichloro-dipropylendiamin-kobaltsalze,

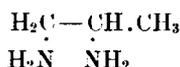


beschrieben, die den in der Äthylendiaminreihe bekannten Isomeren entsprechen. Infolge der unsymmetrischen Konstitution des Propylendiamins und des in seiner Strukturformel enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms sind jedoch bei den Diacidodipropylendiaminkobaltisalzsalzen noch verschiedene andere neuartige Isomerieerscheinungen vor auszusehen, so daß zur vollständigen Erforschung der Isomerieverhältnisse eine größere Reihe von Arbeiten notwendig sein wird. Nur kurz sei hier zunächst auf diese theoretisch vorauszuhenden Isomerieerscheinungen hingewiesen. Da im komplexen Radikal der Dichloro-dipropylendiaminkobaltsalze, $[\text{Cl}_2 \text{Co pn}_2] \text{X}$, zwei Moleküle Propylendiamin enthalten sind, so lassen sich zunächst zwei Isomeriemöglichkeiten voraussehen, je nachdem die beiden Propylendiaminmoleküle gleiche oder entgegengesetzte asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, und berücksichtigt man gleichzeitig, daß sich die beiden Chlor-

atome in *cis*- oder *trans*-Stellung befinden können, so ergeben sich folgende Isomeriemöglichkeiten für das Radikal $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{pn})_2]$:



Als neuer Faktor, der die Zahl der Isomeriemöglichkeiten noch steigert, tritt ferner der unsymmetrische konstitutionelle Bau des Propylendiaminmoleküls hinzu:



Infolge dieser unsymmetrischen Konstitution ergeben sich bei 1.2-Verbindungen drei und bei 1.6-Verbindungen zwei Möglichkeiten für die gegenseitigen Stellungen der an die Kobaltatome geketteten Propylendiaminmoleküle, so daß im ganzen vier inaktive Praseo- und sechs inaktive Violeoreihen zu erwarten sind. Davon enthalten zwei Praseo- und drei Violeoreihen zwei Propylendiaminmoleküle mit gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen und müssen deshalb in optisch-aktive Formen spaltbar sein.

Von diesen möglichen Isomeren haben wir bis jetzt nur eine *trans*-(praseo) und eine *cis*-Reihe (violeo) erhalten. Zur Untersuchung der zu erwartenden aktiven Isomeren wird es jedenfalls notwendig sein, von den aktiven Propylendiaminen auszugehen. Nun findet sich zwar in der Literatur die Angabe vor, daß sich das Propylendiamin mit Hilfe des weinsauren Salzes in die aktiven Komponenten spalten lasse¹⁾. Diese Angabe konnten wir jedoch bei Wiederholung der betreffenden Versuche nicht bestätigen, und es wird deshalb die Frage nach der Spaltbarkeit des Propylendiamins von neuem bearbeitet werden müssen. Die im folgenden beschriebenen Dichlorodipropylendiaminkobaltsalze sind mit inaktivem Dipropylendiamin dargestellt worden, und zwar nach einer Methode, die der für Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze verwendeten nachgebildet war.

Als Reaktionsprodukt wurde genau wie in der Äthylendiaminreihe zunächst ein saures Chlorid der *trans*-Reihe von der Formel:



erhalten, aus dem die anderen Salze dargestellt werden konnten.

Diese Salze zeigen zwar in der Farbe mit den entsprechenden Salzen der Äthylendiaminreihe vollkommene Übereinstimmung — sie

¹⁾ Baumann, diese Berichte 28, 1180 [1895].

sind intensiv grasgrün —. in den übrigen Eigenschaften aber ziemlich große Unterschiede. Auffallen muß zunächst die ganz verschiedene Löslichkeit. Die Salze der Propylendiaminreihe sind nämlich alle durch sehr große Löslichkeit ausgezeichnet. Dies tritt besonders bei den Nitraten recht charakteristisch hervor, denn das Nitrat der 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltreihe ist in Wasser fast unlöslich, während dasjenige der 1.6-Dichlorodipropylendiaminkobaltreihe darin sehr leicht löslich ist.

Chemisch verhalten sich die Dichlorodipropylendiaminkobaltsalze wie diejenigen der Äthylendiaminreihe, d. h. zwei Chloratome sind nichtionogen gebunden, so daß in allen Salzen das einwertige komplexe Radikal $[Cl_2Coen_2]$ die Rolle der basischen Salzkomponente übernimmt. Dagegen ist zu bemerken, daß die innere Stabilität dieses komplexen Radikals viel geringer ist, als diejenige des Komplexes $[Cl_2Coen_2]$ in der Äthylendiaminreihe.

Dies ergibt sich aus folgenden Verhalten. Während das saure Chlorid des Dichlorodiäthylendiaminkobalts,



durch längeres Erhitzen auf 105° glatt in neutrales Chlorid übergeführt werden kann, ist dies beim entsprechenden Propylendiaminkörper nicht der Fall. Dieser verwandelt sich nämlich dabei zum größten Teil in das stereoisomere 1.2-Dichlorosalz, also in Violeochlorid. Die Umwandlung in die stereoisomere Reihe tritt somit in der Propylendiaminreihe viel leichter ein als in der Äthylendiaminreihe. Andererseits hat sich aber gezeigt, daß die Umwandlung nur schwierig vollständig wird, und daß die Beständigkeit der Violeodichlorodipropylendiaminsalze viel geringer ist, als die der entsprechenden Äthylendiaminsalze. Die geringsten Spuren von Säuren genügen, um die rückläufige Umwandlung der *cis*-Dichlorodipropylendiaminkobaltsalze in die stereoisomeren grünen Salze zu veranlassen. Da ferner die meisten Violeodipropylendiaminkobaltsalze in Wasser leicht löslich sind und deshalb durch Metallsalze aus der wäßrigen Lösung des Chlorids erst nach vollständiger Sättigung mit diesen ausgefällt werden, so haben wir außer dem Chlorid nur ein weiteres Salz der Reihe, nämlich das Dithionat, in reinem Zustande zu isolieren vermocht. Die Untersuchung dieser stereoisomeren Reihe ist deshalb unvollständig geblieben, und wir haben uns auch nicht weiter bemüht, die Lücke auszufüllen, denn unter Berücksichtigung der Eigenschaften der Salze erschien die Möglichkeit, an der Hand dieser Verbindungen dem Studium der noch zu erwartenden, einleitend kurz skizzierten Isomerieerscheinungen näher zu treten, ausgeschlossen.

Experimenteller Teil.

I. *trans*-Dichloro-dipropylendiamin-kobaltisalze.

Saures Chlorid, $[\text{Cl}_2 \text{Co pn}_2] \text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Salze dienenden sauren Chlorids werden 150 g $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in ca. 2 l kaltem Wasser gelöst und zu der abfiltrierten roten Lösung 50 g Propylendiaminmonohydrat, in $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst, unter Umschütteln hinzugefügt. Das Gemisch nimmt sofort eine rotviolette Farbe an, und gleichzeitig tritt eine milchige Trübung auf. Zur Oxydation leitet man während 8 Stunden Luft durch. Schon nach 15 Minuten verschwindet die Trübung, und die Flüssigkeit nimmt eine rotbraune Farbe an, an deren Stelle nach beendeter Oxydation eine schöne granatrote tritt.

Zu der klaren Flüssigkeit setzt man etwa 1 l konzentrierte Salzsäure zu. Die Farbe ändert sich in der Kälte nicht; erst beim Erwärmen wird sie zunächst grauviolett und dann smaragdgrün. Man konzentriert die Lösung bis auf etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens und läßt sie dann 24 Stunden stehen. Dabei scheiden sich ziemlich große, dunkelgrüne, rhombische Tafeln ab, die von der Mutterlauge getrennt werden. Letztere liefert bei weiterer Konzentration noch mehr dieses Salzes, dem sich aber zum Schluß Kobaltchlorid beimengt.

Die grünen Krystalle, welche aus saurem Chlorid bestehen, werden mit konzentrierter Salzsäure, in der sie fast unlöslich sind, gewaschen. Die Ausbeute beträgt im Maximum 82 g.

Über Schwefelsäure getrocknet, behalten die Krystalle ihren Glanz, und auch in gutverschlossenen Gefäßen sind sie lange haltbar; beim Liegen an der Luft werden sie matt. Beim Behandeln mit Alkohol und Äther verliert das Salz einen Teil der Salzsäure und bekommt eine mattgrüne Farbe. In Wasser, sowie in 95-proz. Alkohol ist es löslich; aus der alkoholischen Lösung wird durch Äther das neutrale Chlorid ausgefällt. Beim Trocknen bei 105° verliert das Salz Salzsäure und Wasser und verwandelt sich dabei zum großen Teil in das isomere Violeochlorid.

0.2481 g Sbst.: 33.7 ccm N (25° , 728 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.2390 g AgCl. — 0.3214 g, ca. 20 Stdn. auf 105 — 120° erhitzt, verlieren 0.0567 g.

$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4\text{CoCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 14.50, Cl 38.78, $(\text{HCl} + \text{H}_2\text{O})$ 18.78.

Gef. » 14.47, » 38.95, » 17.62.

Chlorid, $[\text{Cl}_2 \text{Co pn}_2] \text{Cl}$.

Das Chlorid durch Erhitzen des Chlorhydrats darzustellen, wie Jörgensen¹⁾ für die Äthylendiaminverbindung beschrieben hat, ge-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 17.

lingt nicht, weil schon nach einständigem Erhitzen auf 105° der größte Teil in Violeosalz übergeht. Dagegen läßt es sich auf folgendem Wege leicht erhalten. Das Chlorhydrat wird in 95-proz. Alkohol gelöst und mit trockenem Äther gefällt. Das Chlorid scheidet sich in Form hellgrüner, krystallinischer Blättchen aus. Ausbeute: 78 g aus 100 g Chlorhydrat. Das vom Alkohol-Äther-Gemisch getrennte Salz wurde über Kalilauge und Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse des bei mäßiger Temperatur getrockneten Salzes ergab:

0.1201 g Sbst.: 0.0590 g CoSO_4 . — 0.1610 g Sbst.: 0.2225 g AgCl .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{CoCl}_3$. Ber. Co 18.81, Cl 33.97.

Gef. » 18.67, » 34.18.

1 g Chlorid löst sich in 2.7 ccm kaltem Wasser mit tiefgrüner Farbe auf; diese verwandelt sich in wenigen Stunden in eine rosarote, wobei das Dichlorosalz wahrscheinlich in die Aquoverbindung übergeht.

In 95-proz. Alkohol löst sich das Chlorid wenig (1 g in 28 ccm), in absolutem Alkohol fast garnicht auf. Aus der alkoholischen Lösung wird es, wie schon erwähnt, durch Äther ausgefällt.

Erhitzt man die wäßrige Lösung, so wird sie zum Schluß carminrot, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterläßt sie einen violetten, gummiartigen Rückstand von Violeosalz.

In halbverdünnter Salzsäure löst sich das Chlorid in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlicher, zunächst mit grüner, dann mit mehr graugrüner Farbe auf. Beim Erkalten krystallisiert Chlorhydrat aus. Konzentrierte Salzsäure löst das Chlorid nicht auf. Eine kalte Lösung von 1 g Chlorid in 5 ccm Wasser zeigt folgende Reaktionen:

Konz. HCl: gibt dunkelgrüne Tafeln des Chlorhydrats. — *Konz. HBr*: erzeugt kleine, feine, grüne Nadeln. — *Konz. HNO₃*: bildet sofort eine intensiv rote Lösung. — *Verd. HNO₃*: wirkt ebenso. — *Konz. H₂SO₄*: gibt sofort einen starken Niederschlag von feinen, verfilzten, hellgrünen Nadeln. — *Verd. H₂SO₄*: bewirkt dasselbe. — *Wasserstoffplatinchlorid*: erzeugt, wenn als heiße salzsaure Lösung hinzugefügt, dunkelgrüne Krystalle des Chloroplateats. — *Kaliumplatinchlorür*: fällt aus der salzsauren Lösung das Chloroplateat als grünen Niederschlag aus. — *Wasserstoffgoldchlorid*: gibt in salzsaurer Lösung ein grasgrünes Pulver. — *Quecksilberchlorid*: fällt ein Gemenge von hellgrünen Nadeln und dunkelgrünen, rhombischen Krystallen. — *Ferrocyankalium*: färbt die Lösung blutrot, fällt aber nicht. — *Ferricyankalium*: erzeugt sofort einen grasgrünen Niederschlag. — *Natriumdithionat*: gibt nach kurzem Stehen kleine, grüne Schüppchen. — *Kaliumbichromat*: fällt sofort flache, gelbgrüne Blättchen. — *Kaliummonochromat*: erzeugt eine gelbbraune Färbung. — *Jodkalium*: fällt einen gelbgrünen Körper, der sich beim Stehen unter Jodausscheidung zerlegt. — *Bromkalium*: gibt eine grüne Fällung. — *Kaliumnitrat*: fällt einen fahlgrünen Niederschlag. — *Sulfocyankalium*: gibt eine blaßgrüne Fällung des

Rhodanids, das sich beim Liegen, wahrscheinlich infolge intramolekularer Umlagerung, in ein rosa gefärbtes Salz verwandelt. — *Kaliumpermanganat*: gibt dunkelbraunviolette Kryställchen, die beim Berühren mit einem heißen Platinspatel lebhaft verpuffen. — *Normal s Natriumphosphat*: fällt in lauwarmer Lösung schöne, rosa gefärbte Blättchen. — *Ammoniumoxalat*: erzeugt einen grünen Niederschlag. — *Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff*: scheiden sofort schwarzes Schwefelkobalt ab. — *Natronlauge*: färbt schön rot — *Ammoniak*: färbt ebenfalls rot.

Bromid, $[\text{Cl}_2\text{Copn}_2]\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$.

Versetzt man eine Lösung von 1 g Chlorid in möglichst wenig Wasser mit $\frac{1}{2}$ g Bromkalium, so scheidet sich das Bromid als mattgrünes Krystallpulver aus, das abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Da es in Wasser außerordentlich leicht löslich ist, so läßt es sich nur schwer frei von Bromkalium erhalten. Durch Umkrystallisieren kann es nicht gereinigt werden, weil es sich in Lösung beim Erwärmen sofort in Aquosalz umwandelt. Beim Trocknen bei 105° verliert das Salz 4.10% seines Gewichtes, was etwa einem Molekül Wasser entspricht.

0.1223 g Sbst.: 0.0506 g CoSO_4 . — 0.1193 g Sbst.: 0.0493 g CoSO_4 . — 0.1724 g Sbst.: 24.3 ccm N (19° , 717 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{CoCl}_2\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 15.66, N 14.89, H_2O 4.78.
Gef. » 15.74, 15.78, » 15.25, » 4.10.

Jodid, $[\text{Cl}_2\text{Copn}_2]\text{J}$.

Das Jodid wird durch Zusatz von Jodkalium zur Lösung des Chlorids als gelbgrünes Pulver erhalten. Es zersetzt sich unter Jodausscheidung schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller noch beim Erwärmen im Trockenschranke. Von einer Analyse desselben wurde deshalb abgesehen.

Nitrat, $[\text{Cl}_2\text{Copn}_2]\text{NO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung wurde 1 g Chlorid in wenig Wasser gelöst und mit 1 g KNO_3 verrieben. Der ausgeschiedene, mattgrüne, krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Beim Trocknen verliert das Salz 4.52% Wasser.

0.0918 g Sbst.: 0.0417 g CoSO_4 . — 0.1119 g Sbst.: 21.1 g N (21° , 712 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_5\text{CoCl}_2\text{O}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 16.46, N 19.55, H_2O 5.02.
Gef. » 17.28, » 20.04, » 4.52.

Die Analysendaten lassen darauf schließen, daß dem Salz noch Spuren von Salpeter anhafteten.

Rhodanat, $[\text{Cl}_2\text{Copn}_2]\text{SCN}$.

Gibt man zu einer Lösung von Chlorid festes Rhodankalium, so entsteht sofort ein matter, hellgrüner Niederschlag des Rhodanids. Es wurde mit Alkohol und Äther gewaschen.

Beim Aufbewahren verwandelt es sich nach längerer Zeit ($\frac{1}{2}$ Jahr) in ein rotes Salz, das sich besonders an den Wänden des Präparatenglases ansetzt, während die Hauptmasse des Salzes eine graue Farbe annimmt. Wahr-

scheinlich entstehen hierbei durch intramolekulare Umlagerung Chlororhodano- oder Dirhodanatosalze.

Beim Trocknen verlor das Rhodanat nur Spuren, nahm dabei aber eine violette Farbe an.

Die Analyse des unveränderten Salzes ergab:

0.1179 g Sbst.: 0.0550 g CoSO_4 . — 0.1118 g Sbst.: 21.8 ccm N (21°, 713 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_5\text{CoCl}_2\text{S}$. Ber. Co 17.56, N 20.83.
Gef. » 17.75, » 20.78.

Dithionat, $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$.

Eine Lösung von 2 g Chlorid wird zu einer gesättigten warmen Lösung von $1\frac{1}{2}$ g Natriumdithionat gegeben. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in kleinen, lebhaft glänzenden, grünen Nadelchen ab, die mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

Das Gewicht des exsiccator-trocknen Salzes bleibt beim Erhitzen unverändert.

0.0951 g Sbst.: 0.0410 g CoSO_4 . — 0.1248 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 723 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Co}_2\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. N 15.64, Co 16.48.
Gef. » 15.56, » 16.39.

Permanganat, $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]\text{MnO}_4$.

Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung von 3 g Praseosalz mit einer heißen Lösung von 3 g Kaliumpermanganat, so fällt sofort ein feinkristallinischer Niederschlag von der Farbe des Kaliumpermanganats aus. Er wurde mit Alkohol und Äther gewaschen. Im Trockenschrank erhitzt, verpufft das Salz, ebenso beim Berühren mit einem heißen Platinspatel, und hinterläßt einen schwarzen Rückstand.

0.1169 g Sbst.: 0.0881 g CoSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{CoCl}_2\text{MnO}_4$. Ber. Co 14.86, Mn 13.85.
Gef. » 14.55, » 13.54.

Bisulfat, $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]\text{SO}_4\text{H}$.

Beim Versetzen einer Lösung von 2 g Chlorid mit etwa 30 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure scheidet sich das Bisulfat als kristallinischer Niederschlag aus, der aus kleinen, grünen Nadelchen besteht. In Wasser ist es sehr leicht mit tiefdunkelgrüner Farbe löslich. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Salz verlor im Trockenschrank bei $105^\circ = 8.66\%$ Wasser, was zwei Molekülen entspricht.

0.0941 g Sbst.: 0.0357 g CoSO_4 . — 0.1021 g Sbst.: 0.0381 g CoSO_4 . — 0.0851 g Sbst.: 0.0596 g AgCl .

$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_4\text{CoCl}_2\text{SO}_4$. Ber. Co 14.35, Cl 17.27, H_2O 8.75.
Gef. » 14.43, 14.21, » 17.32, » 8.66.

Silbersalz des Bisulfats, $\{[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{pn}_2)\text{SO}_4\text{Ag}]_2 + \text{AgNO}_3$.

Als eine kalte konzentrierte Lösung des Sulfats mit einer kalten konzentrierten Lösung von AgNO_3 versetzt wurde, fiel sofort ein Silbersalz als schwerer Niederschlag aus.

Es bildet malachitgrüne, glänzende Schuppen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Exsiccator trocken erleidet das Salz bei 105° keinen Gewichtsverlust.

Die Analyse zeigte, daß das Salz die oben angeführte, eigentümliche Zusammensetzung hat.

0.1017 g Sbst.: 0.0297 g CoSO_4 . — 0.1305 g Sbst.: 13.7 ccm N (18° , 707 mm). — 0.1371 g Sbst.: 14.4 ccm N (18° , 723 mm). — 0.1030 g Sbst.: 0.0406 g AgCl . — 0.1213 g Sbst.: 0.0481 g AgCl . — 0.1198 g Sbst.: 0.0457 g AgCl .



Ber. Co 11.40, N 11.30, Ag 28.57.

Gef. » 11.11, » 11.24, 11.36, » 29.76, 29.84, 28.70 (nach Carius).

Bei der gewöhnlichen Silberbestimmung war das Chlorsilber rosa gefärbt, also wahrscheinlich kobalthaltig, woraus sich die zu hohen Werte erklären.

Chloroplateat, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{pn}_2)]_2\text{PtCl}_6$.

Zur Darstellung wurden 3 g säurefreies Praseosalz in wenig Wasser gelöst und mit der mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von 2 g Platinchlorid in heißem Wasser versetzt. Beim Stehen fiel das Chloroplateat in tiefdunkelgrünen Krystallen aus; die darüber stehende Flüssigkeit war rosa gefärbt. Ausbeute 3.7 g.

Das Chloroplateat bildet hexagonale Prismen, die sich beim Waschen mit Alkohol und Äther und beim Trocknen im Exsiccator nicht verändern. Bei 100° verliert es nicht an Gewicht.

0.1710 g Sbst.: 18.3 ccm N (19° , 713 mm). — 0.1709 g Sbst.: 0.0560 g CoSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Co}_2\text{Cl}_{10}\text{Pt}$. Ber. N 11.59, Co 12.21, Pt 20.39.

Gef. » 11.48, » 12.47, » 20.42.

Chloroplateat, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{pn}_2)]_2\text{PtCl}_6$.

Eine Lösung von 2 g Chlorid in wenig Wasser wird auf Zusatz einer salzsäurehaltigen Lösung von 2 g Kaliumplatinchlorür in wenig Wasser vollständig gefällt. Der Niederschlag ist ein mattgrünes, feinkrystallinisches Pulver, das mit Wasser, in dem es unlöslich ist, und hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Exsiccator trocken verliert das Salz bei 105° nur Spuren von Wasser. Ausbeute 3.2 g.

0.1354 g Sbst.: 15.5 ccm N (18° , 722 mm). — 0.1275 g Sbst.: 0.0440 g CoSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Co}_2\text{Cl}_8\text{Pt}$. Ber. N 12.51, Co 13.19, Pt 22.01.

Gef. » 12.52, » 13.13, » 21.72.

Chloroauriat, $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]\text{AuCl}_4$.

1 g Chlorid wird in wenig Wasser gelöst und mit einer heißen, schwach salzsauren Lösung von 1 g Goldchlorid versetzt. Beim Stehen scheidet sich das Chloroauriat in nadelförmigen, grasgrünen Krystallen ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbente 1.2 g.

Im Trockenschrank verliert das Salz kein Wasser, erleidet aber eine Veränderung, da es teilweise braun wird.

0.2550 g Sbst.: 21 ccm N (18° , 729 mm). — 0.1233 g Sbst.: 0.0312 g CoSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{CoCl}_6\text{Au}$. Ber. N 9.08, Co 9.56, Au 31.89.

Gef. » 9.12, » 9.63, » 32.44.

Chloromercuroat, $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]_3\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_2$.

Beim Versetzen einer Lösung von 2 g Chlorid mit einer heißen, salzsauren Lösung von 4 g Quecksilberchlorid scheiden sich beim Erkalten Gemenge von verschiedenen Chlorosalzen aus. In größter Menge wurden die folgenden beobachtet:

1. dunkelgrüne, kleine, rhombische Krystalle;
2. hellgrüne, spitze Nadeln, die sich bisweilen drusenartig anordnen;
3. grasgrüne, kleine Schüppchen, immer mit den Nadeln vermischt auftretend.

Eine Analyse der unter 1. erwähnten Krystalle ergab:

0.1287 g Sbst.: 0.0396 g CoSO_4 . — 0.1786 g Sbst.: 0.0549 g CoSO_4 . — 0.1567 g Sbst.: 16.00 ccm N (18° , 730 mm). — 0.2974 g Sbst.: 31.1 ccm N (18° , 730 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{Co}_3\text{Cl}_{13}\text{Hg}$. Ber. Co 11.94, N 11.33.

Gef. » 11.70, 11.70, » 11.30, 11.32.

Ferricyanid, $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]_3\text{FeCy}_6$.

Eine Lösung von 2 g Praseosalz wurde mit einer warmen Lösung von 3 g Kaliumferricyanid versetzt. Das Ferricyanidsalz fällt sofort als sattgrünes Pulver aus und wird mit Alkohol und Äther gewaschen.

0.1615 g Sbst.: 35.5 ccm N (18° , 721 mm). — 0.1367 g Sbst.: 0.1140 g AgCl .

$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_{18}\text{Co}_3\text{Cl}_6\text{Fe}$. Ber. N 24.09, Cl 20.36.

Gef. » 23.96, » 20.62.

II. *cis*-Dichloro-dipropylendiamin-kobaltisalze.Chlorid, $[\text{Cl}_2\text{Copp}_2]\text{Cl}$.

Wie schon früher erwähnt wurde, verwandeln sich sowohl das saure als auch das neutrale Praseochlorid unter gewissen Bedingungen in das violette 1.2-Dichlorodipropylendiaminkobaltchlorid.

Zur Darstellung wurden 5 g Chlorid in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, dann wieder mit

wenig Wasser überschichtet und eingedampft, und diese Operation mehrere Male wiederholt. Zum Schluß wurde der Rückstand im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erhitzt man höher, so schmilzt das Violeosalz unter teilweiser Zersetzung. Die Umwandlung in Vioeochlorid ist fast quantitativ. Um dasselbe zu reinigen, haben wir das Rohprodukt mit wenig Wasser verrieben, wobei das Vioeochlorid als krystallinisches, violettes Pulver zurückblieb, das mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und dann mit Äther gewaschen wurde.

Beim Versuch, das Vioeochlorid aus seiner ganz konzentrierten wäßrigen Lösung durch einige Tropfen Salzsäure auszufällen, entstand stets zunächst ein Gemisch von Vioeo- und Praseochlorid und nach wenigen Minuten überhaupt nur noch Praseochlorid.

Erhitzt man das saure Praseochlorid im Trockenschranke, so verliert dasselbe 17.62 % und geht zum größten Teil in Vioeochlorid über, so daß man dieses Salz auch in dieser Weise darstellen kann¹⁾. In Wasser ist das Vioeochlorid schwerer löslich als das Praseochlorid, in Alkohol löst es sich nur wenig, und in Äther ist es unlöslich. Aus der gesättigten alkoholischen Lösung wird es durch Äther nicht ausgefällt. Alle Krystallisationsversuche mißlingen. Nur einmal wurde beobachtet, daß sich in einem zur Darstellung von Praseochlorid verwendeten Gemenge von Alkohol und Äther, das drei Monate lang gestanden hatte, nadelförmige Krystalle von Vioeochlorid abgesetzt hatten.

Die wäßrige, dunkelviolette Lösung des 1.2-Dichlorochlorids nimmt beim Stehen violettrote Farbe an, wahrscheinlich infolge der Bildung von Aquosalz. Dampft man das Vioeochlorid auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure ein und trocknet den Rückstand vollständig im Vakuumexsiccator, so erhält man das äquivalente Gewicht an Praseochlorhydrat.

Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0.1642 g Sbst.: 0.0800 g CoSO_4 . — 0.2391 g Sbst.: 35.8 cem (18°, 724 mm).
0.1058 g Sbst.: 0.1417 g AgCl .

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{CoCl}_3$. Ber. Co 18.81, N 17.86, Cl 33.97.

Gef. » 18.54, » 16.42, » 33.12.

¹⁾ Steigert man die Temperatur auf 140°, so tritt kein weiterer Gewichtsverlust ein. Löst man dann das entstandene Produkt in Wasser und dampft zur Trockne ein, so entsteht kein Violeosalz, sondern ein grüner Rückstand, der sich in Wasser mit rotbrauner Farbe auflöst. Es ist somit jedenfalls eine tiefgehende Zersetzung eingetreten.

Aus den Analysen geht hervor, daß das Salz hartnäckig geringe Mengen Wasser zurückhält.

Eine frisch bereitete, kalt gesättigte Lösung von Violeochlorid zeigt folgende Reaktionen:

Konz. H₂SO₄ fällt nichts aus, verwandelt aber die Farbe in rotbraun. — *Konz. und verd. HNO₃*: fallen nicht, verwandeln aber die Farbe in rot. — *Konz. und verd. HCl*: bilden nach einigem Stehen schöne grüne Tafeln des Praseochlorhydrats. — *Festes JK*: scheidet einen grauen Niederschlag ab, der ein Gemenge von Praseo- und Violeojodid darstellt. — *Bronkalium*: scheidet ebenfalls ein Gemenge der beiden Bromide ab. — *Ammoniumnitrat*: fällt rein violette Violeonitrat aus, unter der Lupe als feinkrystallisierter Körper erkennbar. — *Natriumdithionat*: gibt eine violette krystallinische Fällung des Dichlorodithionats, die aber Praseokrystalle enthält. — *Wasserstoffplatinchlorid*: gibt ein Gemenge von Violeo- und vorwiegend Praseochloroplateat. — Dasselbe ist der Fall bei *Kaliumplatinchlorür* und *Kaliumgoldchlorid*. — *Kaliumbichromat*: erzeugt einen braunen Niederschlag. — *Ferrocyankalium*: fällt nicht, färbt aber die Lösung blutrot. — *Ferricyanalkalium*, *Ammoniumsulfat*, *Ammoniumoxalat*, *Rhodanalkalium*: fallen nicht. — *Schwefelammonium*: erzeugt schwarzes Kobaltsulfid.

Dithionat, $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$.

4 g Violeochlorid wurden in wenig warmem Wasser gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit einer Lösung von 4 g Natriumdithionat vermischt. Über Nacht fiel ein Gemenge von roten und grünen Krystallen aus, die abgesaugt wurden. Die ersteren bestanden aus dem Dithionat einer Aquoreihe, die letzteren aus 1.6-Dichlorodithionat.

Die Mutterlauge wurde nun konzentriert und wieder zur Krystallisation gebracht. Es schieden sich grüne und violette Krystalle aus, welche letzteren durch kurzes Digerieren mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und darauffolgendes Behandeln mit wenig Wasser und Waschen mit Alkohol und Äther rein erhalten wurden.

Das Salz erleidet im Trockenschrank keinen Gewichtsverlust.

0.0823 g Sbst.: 0.0358 g CoSO₄. — 0.1148 g Sbst.: 0.0937 g AgCl. — 0.1020 g Sbst.: 0.0638 g BaSO₄.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{Co}_2\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. Co 16.48, Cl 19.83, S 8.94.

Gef. » 16.55, » 20.08, » 8.53.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1907.