

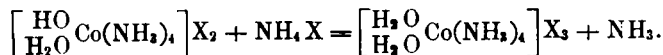
586. A. Werner: Über Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisalze.

(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

Um den Einfluß zu bestimmen, welchen die Nitrogruppe in den Nitro-hydroxo-tetramminsalzen, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$, (siehe nächste Mitteilung) auf das an Kobalt gekettete Hydroxyl ausübt, war es notwendig, die Eigenschaften der Hydroxo-aquo-tetramminsalze, $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}_2$, kennen zu lernen.

Diese Verbindungen wurden deshalb dargestellt und etwas eingehender untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten die Diaquo-tetramminsalze, $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{H}_2$, die sich, wie S. M. Jörgensen ¹⁾ gezeigt hat, aus den Carbonato-tetramminsalzen, $[\text{O}_3\text{C}.\text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{X}$, leicht gewinnen lassen. Wir sind vom Diaquo-tetrammin-kobaltichlorid ausgegangen, welches sich durch Auflösen in konzentriertem Ammoniak und Ausfällen mit Alkohol leicht in das Hydroxosalz überführen läßt. Doch kann das Hydroxochlorid, infolge seiner großen Löslichkeit, nur schwierig vollkommen rein erhalten werden. Durch Fällen seiner konzentrierten wäßrigen Lösung mit geeigneten Metallsalzen (KBr, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) gelingt es dagegen leicht, andere Salze der Reihe darzustellen. Das Bromid und das Nitrat sind in Wasser leicht, das Sulfat und das Dithionat schwer löslich. Das Sulfat hat sich als identisch erwiesen mit einem von S. M. Jörgensen ²⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Diaquo-tetrammin-kobaltsulfat dargestellten Salz, für welches wir noch eine andere, sehr bequeme Darstellungsmethode durch Einwirkung von Pyridin auf Lösungen von Diaquo-tetrammin-kobaltsulfat aufgefunden haben.

Die Hydroxo-aquo-tetramminsalze sind blau- bis purpurrote Salze. In wäßriger Lösung reagieren sie ausgesprochen alkalisch, und zwar entspricht ihre Basizität etwa derjenigen der Hydroxo-pentamminsalze. Aus Silbernitratlösung fällen sie kein Silberoxyd. Aus Ammoniumsalzen setzen sie sofort Ammoniak in Freiheit, und wenn man mit konzentrierteren Lösungen arbeitet, so scheiden sich dabei Diaquo-tetrammin-kobaltisalze aus:

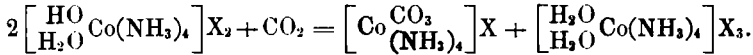


Die gebildeten Diaquo-tetramminsalze reagieren in wäßriger Lösung ausgesprochen sauer, sind also partiell hydrolytisch gespalten.

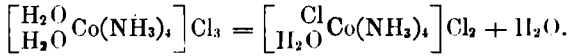
¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 2, 294 [1892].

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 16, 184 [1898].

Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Hydroxosalze bilden sich Carbonatosalze und daneben Diaquo-tetrammin-kobaltisalze:



Beim Chlorid entsteht, weil aus dem Diaquosalz gleichzeitig Wasser austritt, Chloro-aquo-tetrammin-kobaltchlorid, welches sich aus konzentrierter Lösung ausscheidet:

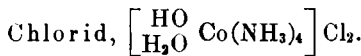


Es ist zu bemerken, daß sich letzteres Salz auch unter anderen Bedingungen sehr leicht bildet. Sucht man z. B. Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltchlorid aus seiner wäßrigen Lösung durch Verreiben mit Chlorkalium auszusalzen, so scheidet sich stets Chloro-aquochlorid aus, wahrscheinlich infolge gleichzeitiger Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft.

Durch Essigsäureanhydrid lassen sich die Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisalze nicht acetylieren.

In wäßriger Lösung zeigen die Salze eine auffallende Unbeständigkeit. Nach kurzer Zeit verschwindet die blaurote Farbe und macht einer braunroten Platz, und zum Schluß wird die Lösung ganz dunkel. Gleichzeitig setzen sich schwarze bis braunschwarze Krystalle ab. Die Untersuchung hat gezeigt, daß die ausgeschiedenen Salze zu der vor einiger Zeit eingehend beschriebenen Dodekammin-hexol-tetrakobaltreihe¹⁾: $\left[\text{Co} \left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}^{\circ} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_3 \right] \text{X}_6$, gehören.

Experimenteller Teil.



Diaquo-tetrammin-kobaltchlorid wird unter Kühlung mit soviel konzentriertem Ammoniak zu einem dicken Brei verrieben, daß noch deutlicher Ammoniakgeruch wahrzunehmen ist. Hierauf mischt man die violettrote Masse mit Alkohol, zieht das Salz ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Das so gewonnene Rohprodukt eignet sich sehr gut zur Darstellung der anderen Salze. Reiner wird das Chlorid nach folgender Methode erhalten. 1 g Diaquo-tetrammin-kobaltchlorid wird mit 4 ccm konzentriertem Ammoniak übergossen, wobei es sich mit tief-violettroter Farbe auflöst. Zur Lösung setzt man nun unter stetigem Reiben mit einem Platinspatel so lange tropfenweise Alkohol hinzu, bis sich ein bleibender krystallinischer Niederschlag

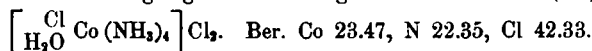
¹⁾ Diese Berichte 40, 2103 [1907].

gebildet hat. Durch Zusatz von etwas mehr Alkohol wird die Krystallisation vollständig.

Bei dieser Methode ist hauptsächlich darauf zu achten, daß der Alkohol so langsam hinzugesetzt wird, daß sich die Verbindung nicht ölförmig ausscheidet, weil sie dann nur sehr langsam (2—3 Stunden) erstarrt und in dieser Zeit meistens eine weitgehende Veränderung erleidet.

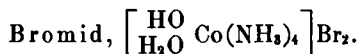
Beim Einleiten von Kohlensäure in die gesättigte wäßrige Lösung von Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltichlorid erhält man sehr bald einen hellvioletten Niederschlag, der frei von Kohlensäure ist. Er besteht aus Chloro-aquo-tetrammin-kobaltichlorid.

0.1099 g Sbst.: 0.0677 g CoSO_4 . — 0.1074 g Sbst.: 0.0657 g CoSO_4 . — 0.1442 g Sbst.: 0.2440 g AgCl . — 0.1072 g Sbst.: 21.8 ccm N (21° , 727 mm).



Gef. » 23.27, » 22.10, » 41.80 ;

Aus 4 g Hydroxo-aquochlorid wurden 0.5 g des Chloro-aquosalzes erhalten. Die von diesem Niederschlag getrennte Mutterlauge ist tief karmoisinrot gefärbt und enthält Carbonato-tetrammin-kobaltchlorid. Durch Versetzen mit Natriumdithionat scheidet sich das schwer lösliche Dithionat dieser Reihe aus.

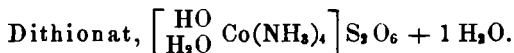


Das rohe Chlorid wird in der gerade ausreichenden Menge Wasser aufgelöst und die rasch filtrierte Lösung bis zur Sättigung mit festem Bromkalium versetzt. Hierbei scheidet sich das Bromid als großkrystallinischer, carminroter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Aus 1 g Diaquochlorid erhält man 1 g Hydroxo-aquobromid.

0.1068 g Sbst.: 0.0519 g CoSO_4 . — 0.2368 g Sbst.: 0.2744 g AgBr . — 0.1164 g Sbst.: 18.7 ccm N (18° , 725 mm).

$\text{CoN}_4\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Co 18.32, N 17.45, Br 49.65.

Gef. » 18.52, » 17.65, » 49.56.



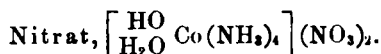
Bromid wird in der gerade ausreichenden Menge Wasser aufgelöst und in die Lösung langsam und solange fein gepulvertes Natriumdithionat eingetragen, bis es sich nicht mehr auflöst. Sehr bald fällt ein in Wasser schwer löslicher, aus violetten, blättrigen Krystallen bestehender Niederschlag aus, der von der Lauge getrennt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird.

0.1044 g Sbst.: 0.0479 g CoSO_4 . — 0.1628 g Sbst.: 24.1 ccm N (17° , 723 mm).

$\text{CoN}_4\text{H}_{15}\text{O}_8\text{S}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 17.35, N 16.51.

Gef. » 17.45, » 16.58.

In Wasser löst sich das Dithionat nur sehr wenig mit alkalischer Reaktion auf.



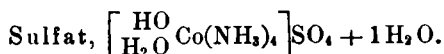
Sättigt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltbromid mit Natriumnitrat, so scheidet sich sehr bald ein rotvioletter, kleinblättriger Krystallbrei aus, den man sofort abfiltriert. Die Mutterlauge ist noch ziemlich stark gefärbt, nimmt aber nach und nach eine immer dunklere Farbe an und scheidet nach längerem Stehen ein neues Salz in braunschwarzen Krystallen aus. Das violette Salz ist Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltnitrat.

0.1032 g Sbst.: 0.0566 g CoSO_4 . — 0.1011 g Sbst.: 27.5 ccm N (22°, 726 mm).

$\text{CoN}_6\text{H}_{15}\text{O}_8$. Ber. Co 20.62, N 29.45.
Gef. » 20.85, » 29.29.

Wird das violette Salz nicht sofort abfiltriert, so geht es sehr bald wieder in Lösung, und man erhält dann nur noch schwarzes Salz. Die Neigung des Hydroxo-aquonitrats, in dieses schwarze Salz überzugehen, ist so groß, daß es sich auch in rein wäßriger Lösung nach kurzer Zeit in dasselbe umwandelt. Dies zeigte sich z. B. bei Versuchen, das Salz aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Zusatz von Natriumnitrat umzufällen. Es wurde dabei nur ganz wenig unverändertes Salz erhalten, und nach kurzer Zeit krystallisierten große Mengen des schwarzen Salzes aus.

Das schwarze Salz ist Dodekammin-hexol-tetrakobaltnitrat. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, und durch Zusatz von Bromkalium zu dieser Lösung fällt das braunschwarze Bromid aus.



a) Darstellung aus Hydroxo-aquobromid.

In eine konzentrierte wäßrige Lösung von Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltbromid trägt man so viel Natriumsulfat in kleinen Portionen ein, bis die Abscheidung eines in violetten Blättchen sich ausscheidenden Niederschlags beginnt. Nach kurzer Zeit ist dann die ganze Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.1082 g Sbst.: 0.0615 g CoSO_4 . — 0.1140 g Sbst.: 0.0978 g BaSO_4 .

$\text{CoN}_4\text{H}_{15}\text{O}_6\text{S} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 21.38, SO_4 35.50.
Gef. » 21.62, » 35.30.

Dieses Salz ist identisch mit dem von S. M. Jörgensen als basisches Diaquo-tetrammin-kobaltsulfat beschrieben¹⁾.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 16, 184 [1898].

Folgende sehr einfache Darstellungsmethode desselben ist schon vor längerer Zeit von E. Zinggeler¹⁾ ausgearbeitet worden.

20 g Diaquo-tetrammin-kobaltisulfat werden unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in 225 ccm warmem Wasser aufgelöst und nach Abkühlen der Lösung unter stetigem Umrühren tropfenweise mit Pyridin versetzt. Jeder Tropfen Pyridin erzeugt einen silberglänzenden Niederschlag, der sich aber so lange wieder auflöst, bis genügend Pyridin zugegeben ist. Bleibt der Niederschlag bestehen, so setzt man noch einen kleinen Überschuß von Pyridin zu. Nach 5—10 Minuten ist die Fällung vollständig. Sie besteht aus prachtvoll glänzenden, hellvioletten, kleinen Blättchen. Das Filtrat ist fast farblos. Ausbeute aus 20 g etwa 15 g.

In Wasser ist das Salz nur sehr wenig mit roter Farbe und schwach alkalischer Reaktion löslich; es stimmt in allen Eigenschaften mit dem von S. M. Jörgensen beschriebenen Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisulfat überein.

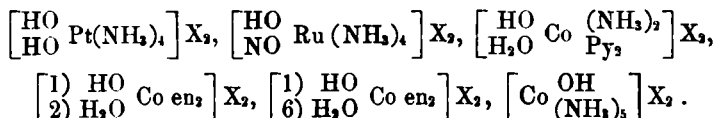
Hrn. Dr. A. Schaarschmidt spreche ich für seine Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.

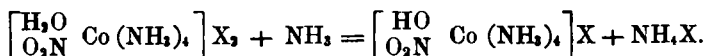
587. A. Werner: Über Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalze.

(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

In früheren Mitteilungen sind folgende Reihen von Hydroxo-metall-ammoniaksalzen beschrieben worden:



Von diesen sind die zuletzt angeführten zwar schon stark basisch, immerhin aber doch noch zu schwach, um aus Silbernitratlösung Silberoxyd auszuschcheiden. Im folgenden soll nun eine Hydroxo-kobaltiakreihe beschrieben werden, der auch diese Eigenschaft zukommt. Die zu besprechenden Verbindungen sind die Nitro-hydroxo-tetrammin-kobaltisalze: $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf wäßrige Lösungen von Aquo-nitro-tetrammin-kobaltisalzen erhalten werden:



Schon Jörgensen hat die Bildung des Chlorids dieser Reihe bei der Einwirkung von verdünntem Ammoniak auf Lösungen von Chloro-

¹⁾ E. Zinggeler, Inauguraldissert., Zürich 1902.