

689. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniate.

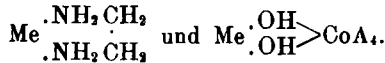
IV. Mitteilung:

Über Tetraäthylendiamin-diaquo-tetrakobaltodikobaltisalze, $\left[\text{Co}^{\text{II}} \begin{pmatrix} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{HO})_2 \end{pmatrix} \text{Co}^{\text{III}} \text{en}_2 \right]_2 \text{X}_4$.

[Experimentell bearbeitet von G. Jantsch.

(Bingeg. am 8. Oktober 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

In der dritten Mitteilung über mehrkernige Metallammoniate¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich Dihydroxometallmoleküle, z. B. $\left[\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{X}$ und $\left[\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{Coen}_2 \right] \text{X}$, in derselben Weise wie Äthylendiamin am Aufbau komplexer Verbindungen beteiligen können. Diese Übereinstimmung im Verhalten, die dadurch zustande kommt, daß sich Äthylendiamin und Metallhydroxyde unter Besetzung von zwei Koordinationsstellen an Metallatome anlagern, kann durch Strukturformeln in folgender Weise ausgedrückt werden:



Die in den früheren Mitteilungen beschriebenen Verbindungen enthalten komplexe Radikale, die durch Addition von drei Dihydroxometalliakmolekülen, $\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{CoA}_4 \text{X}$, an ein dreiwertiges Kobaltatom entstanden sind, so daß ihre Konstitution folgendem Formelbild entspricht:



Eine neue, ebenfalls zu den Olmetallammoniaten gehörige, mehrkernige Äthylendiaminkobaltiakreihe soll im folgenden beschrieben werden:

a) Bildung und Eigenschaften.

Die Salze der neuen Verbindungsreihe entstehen immer, wenn äthylendiaminhaltige Lösungen von Kobaltosalzen der Luftoxydation unterworfen werden. Handelt es sich jedoch um Darstellung der Salze in größeren Mengen, so muß man vom Kobaltsulfat oder Kobaltchlorid ausgehen, da nur in diesen Fällen zufriedenstellende Ausbeuten erhalten werden. Am raschesten gelangt man zum Ziel durch Luftoxydation einer äthylendiaminhaltigen Kobaltsulfatlösung, weil das Sulfat der neuen Verbindungsreihe in Wasser unlöslich ist und sich deshalb aus der Reaktionsflüssigkeit sofort in fast reinem Zustand

¹⁾ Diese Berichte 40, 2103 [1907].

ausscheidet. Die Salze der neuen Verbindungsreihe haben bläulich-rote Farbe; mit Ausnahme des Sulfats, welches unlöslich ist, sind sie in Wasser leicht löslich. In wäßriger Lösung verändern sie sich bei längerem Stehen.

b) Konstitution.

1. Chemische Zusammensetzung. Die Untersuchung hat gelehrt, daß in den Salzen auf drei Kobaltatome vier Moleküle Äthylendiamin enthalten sind, so daß sie sich von einem Komplex, $[\text{Co}_3\text{en}_4]$, ableiten müssen. Unter Vernachlässigung des Wassers und des Sauerstoffgehalts entsprechen die Salze folgenden Formeln:



Das komplexe Radikal $[\text{Co}_3\text{en}_4]$ ist somit vierwertig. Über die Verteilung der vier Äthylendiaminmoleküle auf die drei Kobaltatome konnte durch Spaltungsversuche Aufschluß erhalten werden.

Zunächst wurde festgestellt, daß bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien, so z. B. von Rhodankalium, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, immer Diäthylendiaminkobaltsalze entstehen. Die quantitative Bestimmung des bei der Spaltung mit Salzsäure gebildeten Dichloro-diäthylendiamin-kobaltsalzes ergab, daß sich auf drei Atome Kobalt zwei Moleküle Diäthylendiaminkobaltsalz und ein Molekül Kobaltosalz bilden.



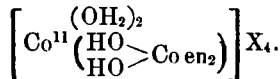
Hieraus folgt, daß von den drei Kobaltatomen des komplexen Radikals zwei je zwei Äthylendiaminmoleküle kettten, während das dritte kein Äthylendiamin bindet. Das komplexe Radikal ist somit folgendermaßen aufzulösen: $[\text{Co}(\text{Coen}_2)_2]$.

2. Valenz der Kobaltatome. Bei der Spaltung der Salze mit Halogenwasserstoffsäuren wird kein Halogen entwickelt, was der Fall sein müßte, wenn das Kobaltatom, welches kein Äthylendiamin kettet, im komplexen Radikal in dreiwertigem Zustand enthalten wäre, denn nach der Spaltung findet es sich als Kobaltosalz vor. Diese Tatsache führt zum Resultat, daß sich dieses Kobaltatom in der komplexen Verbindung in zweiwertigem Zustand befinden muß, und für die Formel des komplexen Radikals ergibt sich deshalb folgender Ausdruck: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Co}^{\text{III}}\text{en}_2)_2]$.

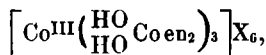
3. Verkettung der Kobaltatome. Die Summe der Valenzen der drei Kobaltatome des komplexen Radikals $\text{Co}^{\text{II}} + 2\text{Co}^{\text{III}}$ ist gleich acht, und da der ganze Komplex als vierwertiges Basenradikal wirkt, so müssen für den inneren Zusammenhalt desselben vier Kobaltvalenzen verbraucht werden.

Maßgebend für die Beurteilung, in welcher Weise dies geschieht, ist das Resultat der Spaltungsversuche mit konzentrierter Salzsäure und

Bromwasserstoffsäure in der Kälte. Hierbei entstehen nämlich, analog wie aus den früher beschriebenen Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltisalzenglatt *cis*-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltisalze: $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_3$, und zwar zwei Moleküle. Daneben bildet sich Kobaltosalz. Die Wassermoleküle dieser Diaquosalze sind in den ursprünglichen Verbindungen nicht enthalten, denn diese verhalten sich in keiner Weise wie Aquosalze. Da aber die ursprünglichen Salze ebenso viel Sauerstoffatome enthalten, als diesen Wassermolekülen entsprechen, so müssen sich dieselben in Form von vier Hydroxylgruppen, was auch der Ab-sättigung der vier zum inneren Zusammenhalt verwendeten Kobaltvalenzen entspricht, betätigen. Und da die Verbindungen nach ihrem ganzen Verhalten keine Hydroxosalze sind, so müssen diese Hydroxylgruppen komplex gebunden sein, d. h. die Kettung der Kobaltatome vermitteln. Dies führt zum Schluß, daß am Aufbau unserer neuen Verbindungsreihe zwei Reste: $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$, beteiligt sind, und da bei der Spaltung auf zwei Moleküle *cis*-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltisalz ein Molekül Kobaltosalz entsteht, so sind unsere Salze als Additionsprodukte von zwei Molekülen Dihydroxo-diäthylendiamin-kobaltisalz an ein Molekül Kobaltosalz aufzufassen: $\text{CoX}_2 + 2 \left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$. Dieser Ableitung entspricht folgendes Konstitutionsbild: $\text{X}_2 \text{Co}^{\text{II}} \left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Co en}_2 \text{X} \right]_2$, das auch folgendermaßen geschrieben werden kann: $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{HO})_2 \text{Co en})_2] \text{X}_4$. Da in den Salzen die Säurereste direkt ionisierbar sind, und sämtliche Salze der Reihe mindestens zwei Moleküle Wasser enthalten, so ist anzunehmen, daß die beiden am zweiwertigen zentralen Kobaltatom noch zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen durch Wassermoleküle besetzt sind¹⁾. Als endgültiges Konstitutionsbild für die beschriebene Verbindungsreihe erhalten wir somit das folgende:



Nach der von mir für Verbindungen mit komplex gebundenen Hydroxylgruppen vorgeschlagenen Nomenklatur wird man die Salze als Tetraäthylendiamin-diaquo-tetrolkobaltodikobaltisalze bezeichnen. Vergleichen wir die Konstitutionsformel dieser Salzreihe mit derjenigen der früher beschriebenen Hexoltetrakobaltisalze:



¹⁾ Die bis jetzt durchgeführten Versuche haben keinen Aufschluß über die Funktion und das Verhalten dieser Wassermoleküle ergeben.

so ist ersichtlich, daß die neuen Verbindungen wahrscheinlich als Zwischenprodukte bei der Bildung der Hexolsalze entstehen. Sie unterscheiden sich von diesen nämlich nur dadurch, daß an das zentrale Kobaltatom nicht drei, sondern zwei Moleküle: $\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Coen}_2\right)_X$, angelagert sind, und dadurch, daß dieses zentrale Kobaltatom noch nicht in den dreiwertigen Zustand übergegangen ist. Damit stimmt überein, daß sich bei der Darstellung stets nebenbei auch Hexoltetra-kobaltsalze bilden. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß das unserer Verbindungsreihe zugrundeliegende Kobaltokobaltihydroxyd: $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{Co}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3(\text{OH})_8 + 3\text{H}_2\text{O}$, ebenfalls bekannt ist und unter ähnlichen Bedingungen entsteht, wie die von ihm sich ableitenden komplexen Äthylendiaminkobaltiaxsalze, nämlich bei der Einwirkung von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf feuchtes, durch Kalilauge frisch gefälltes Kobaltohydroxyd. Es erscheint daher nicht unwahrscheinlich, daß dieses Kobaltokobaltihydroxyd konstitutionell in gleicher Weise aufgebaut ist wie unsere komplexe Äthylendiaminreihe.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Chlorids aus Kobaltchlorid.

Wird eine Lösung von 118 g kristallisiertem Kobaltchlorid in 150 ccm Wasser mit 300 g 10-prozentigem Äthylendiamin (molekulare Verhältnisse) versetzt, so erhält man eine rotbraune Lösung, die beim Durchrühren nach und nach eine tiefbraune Farbe annimmt und geringe Mengen von Kobaltoxyd abscheidet, die man durch Filtrieren entfernt. Diese Lösung überläßt man in einer flachen Schale, während etwa 24 Stunden, der langsamen Oxydation. Hierauf löst man in ihr 200 g Kochsalz auf, wodurch sich ein gelblichroter Niederschlag ausscheidet, der nach zwei Stunden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wird. Dieser Niederschlag besteht aus zwei Salzen. Das eine, von gelber Farbe, ist in Wasser leicht löslich, das andere, ein rotes Salz, ist darin viel schwerer löslich. Um die beiden zu trennen, wäscht man das Gemisch auf dem Filter solange mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser rein rot gefärbt erscheint. Das rote Salz bleibt zum größten Teil auf dem Filter zurück und wird auf einer Tonplatte getrocknet. In trockenem Zustande ist es ein hellrotes, schwach bläulich gefärbtes Salz, welches aus feinen, nur in Aufschlammung oder unter der Lupe sichtbaren Nadelchen besteht. Im Mittel von mehreren Versuchen wurden 8 g desselben erhalten.

Dampft man die beim Waschen erhaltene gelbe Lösung ein, wobei sich ein geringer schwarzer Niederschlag von Kobaltoxyd abscheidet,

so krystallisieren bei genügender Konzentration schöne, orangegelbe Krystalle von Triäthylendiamin-kobaltchlorid aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren leicht rein erhalten werden.

Bei langsamer Konzentration der beim Abfiltrieren des primären Salzgemisches zurückbleibenden Mutterlauge scheidet sich noch etwas rotes Salz aus, hauptsächlich aber ein braunes Salz, über dessen Isolierung früher¹⁾ die notwendigen Angaben gemacht worden sind.

2. Darstellung des Sulfats aus Kobaltsulfat.

145 g krystallisiertes Kobaltsulfat, in 180 ccm Wasser gelöst, werden mit 300 g 10-prozentigem Äthylendiamin versetzt. Aus der braunroten Lösung, deren Farbe beim Umrühren sehr bald mehr rotbraun wird, scheiden sich, wenn sie der Oxydation überlassen wird, schon nach wenigen Stunden rote, nadelige Krystalle in drusenförmigen Aggregaten aus. Nach etwa zwei Tagen saugt man die tief rotbraune Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Salze ab. Da das Salz in Wasser fast unlöslich ist, so wäscht man es solange, bis das Waschwasser fast farblos abläuft, und trocknet es dann auf der Tonplatte. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 18—23 g.

Beim Eindunsten der tief rotbraunen Mutterlauge erhält man zum Schluß einen dicken, rotbraunen Brei, der durch fraktioniertes Auflösen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren in Kobaltsulfat, Triäthylendiaminkobaltsulfat und Hexaäthylendiamin-hexoltetrakobaltsalz zerlegt werden kann.

Da das Tetraäthylendiamin-tetrolkobaltdikobaltsulfat infolge seiner Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisiert werden kann, so wurde es zur Reinigung durch Umsetzen mit Bariumchlorid in Chlorid übergeführt und aus der Lösung des letzteren durch Natriumsulfat wieder ausgefällt.



(aus direkt gewonnenem Chlorid dargestellt)

5 g des durch Luftoxydation äthylendiaminhaltiger Kobaltchloridlösung gewonnenen Chlorids werden in 200 ccm Wasser gelöst und die filtrierte, blutrote Lösung mit einer konzentrierten Lösung von 10 g Natriumsulfat versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Sulfat als hellroter, voluminöser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der durch Absaugen von der fast farblosen Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet wird.

¹⁾ Diese Berichte 40, 2120 [1907].

Das Salz stellt ein bläulich hellrosafarbiges Pulver dar, das aus watteartig glänzenden, kleinen, nur unter dem Mikroskope sichtbaren Nadeln besteht. Die Ausbeute beträgt 4.5 g.

Zur Analyse wurde das Salz im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

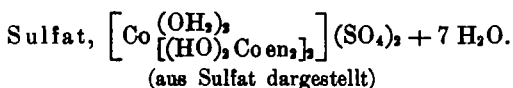
0.2538 g Sbst.: 0.1472 g CoSO_4 . — 0.1800 g Sbst.: 0.1090 g CoSO_4 . — 0.1290 g Sbst.: 0.0760 g BaSO_4 . — 0.0796 g Sbst.: 0.0480 g BaSO_4 . — 0.2058 g Sbst.: 0.0890 g CO_2 , 0.1158 g H_2O . — 0.1706 g Sbst.: 21.6 ccm N (18°, 723 mm). — 0.1826 g Sbst.: 23.4 ccm N (18°, 723 mm).



Ber. C 11.94, H 6.22, N 13.96, S 7.97, Co 22.02.

Gef. » 11.78, » 6.28, » 13.89, 14.01, » 8.09, 8.28, » 22.04, 22.06.

Beim Aufbewahren über Phosphorsäureanhydrid verliert das Salz Wasser.



Das durch Oxydation von äthylendiaminhaltiger Kobaltsulfatlösung erhaltene Sulfat gibt beim Verreiben mit Chlorbarium und Wasser eine dunkelrote Chloridlösung, aus der auf Zusatz von Natriumsulfat das vorliegende Sulfat erhalten wurde. Dieses Salz hat die gleichen Eigenschaften wie das schon beschriebene Sulfat und fällt aus der Lösung in hellroten, leicht sich zusammenballenden, watteartigen Nadeln aus. Die Analyse lieferte jedoch Werte, die auf ein um zwei Moleküle Wasser höheres Hydrat schließen lassen. Aus 10 g rohem Sulfat wurden 7.5 g umgefälltes erhalten.

0.1258 g Sbst.: 0.0698 g CoSO_4 . — 0.1426 g Sbst.: 0.0796 g CoSO_4 . — 0.2182 g Sbst.: 0.1240 g BaSO_4 . — 0.2162 g Sbst.: 0.1226 g BaSO_4 . — 0.1212 g Sbst.: 15.6 ccm N (28°, 729 mm). — 0.1490 g Sbst.: 19.2 ccm N (25°, 725 mm). — 0.1960 g Sbst.: 24.2 ccm N (19°, 713 mm). — 0.2180 g Sbst.: 0.0923 g CO_2 , 0.1286 g H_2O .



Ber. C 11.43, H 6.48, N 13.37, S 7.63, Co 21.07.

Gef. » 11.54, » 6.58, » 13.53, 13.69, 13.40, » 7.80, 7.74, » 21.12, 21.24.

Quantitative Bestimmung des durch Spaltung entstehenden Diäthylendiaminsalzes.

Eine abgewogene Menge Sulfat wurde mit mäßig verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der grüne Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und die grüne Lösung mit feingepulvertem Natriumnitrat versetzt, worauf sich schwer lösliches Praseonitrat abschied, während die überstehende Flüssigkeit die schwach rötliche Farbe der Kobaltsalzlösungen zeigte.

0.6864 g Sbst.: 0.4872 g Praseonitrat. — 0.6320 g Sbst.: 0.4604 g Praseonitrat. — 0.7180 g Sbst.: 0.0519 g Praseonitrat.

Für 2 Mol. $\left[\text{Co} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{en}_2 \end{matrix} \right] \text{NO}_3$ aus 1 Mol. Sulfat + 7 H₂O.

Ber. 74.35. Gef. 70.98, 72.84, 71.08.

0.1826 g dieses Praseonitrats: 0.0906 g CoSO₄.

CoC₄N₅H₁₆O₃Cl₂. Ber. Co 18.57. Gef. Co 18.87.

Spaltung des Sulfats mit Salzsäure in der Kälte.

3 g Sulfat werden mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure (bei 0° gesättigt) verrieben, wobei es sich ohne Gasentwicklung zunächst mit blauvletter, oder auch olivengrüner Farbe auflöst. Bald nimmt die Lösung jedoch eine tief Rubinrote Farbe an, worauf sich, schneller beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab, tief Rubinrote, glänzende Krystalle des 1,2-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltchlorids ausscheiden. Nach kurzer Zeit ist die Ausscheidung so vollständig, daß sich ein dicker Krystallbrei gebildet hat. Das abgeschiedene Salz besteht aus *cis*-Diaquo-diäthylendiamin-kobaltchlorid. Die Mutterlauge gibt bei längerem Stehen grünes 1,6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid.

Dithionat, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}[(\text{HO})_2\text{Coen}_2]_2](\text{S}_2\text{O}_6)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

5 g Sulfat werden durch Verreiben mit Bariumchlorid und Wasser als Chlorid in Lösung gebracht, durch Zusatz von Wasser auf 200 ccm gebracht und mit einer konzentrierten Lösung von 10 g Natriumdithionat versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dithionat als hellroter, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ab, den man von der fast farblosen Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser tüchtig wäscht und dann auf einer Tonplatte trocknet. Die Ausbeute beträgt 3 1/2 g.

Das Dithionat ist ein bläulich hellrotes Pulver, welches sowohl in kaltem als in warmem Wasser fast unlöslich ist. Zur Analyse wurde es über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0.1590 g Sbst.: 0.0830 g CoSO₄. — 0.1128 g Sbst.: 0.0592 g CoSO₄. — 0.1712 g Sbst.: 0.1800 g BaSO₄. — 0.2136 g Sbst.: 0.2252 g BaSO₄. — 0.1684 g Sbst.: 19.4 ccm N (17°, 728 mm). — 0.1468 g Sbst.: 16.8 ccm N (17.5°, 731 mm). — 0.2132 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 712 mm).

Co₃C₉H₉O₁₈H₃₆S₄ + 2 H₂O.

Ber. Co 20.17, N 12.79, Cl 14.57.

Gef. » 19.86, 19.27, » 12.79, 12.72, 12.93, » 14.43, 14.47.

Chloroplatat, $\left[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Coen}_2 \right]_2 (\text{PtCl}_6)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Eine aus 5 g Sulfat durch Verreiben mit Bariumchlorid und Wasser dargestellte Lösung des Chlorids wird auf 150 ccm verdünnt und hierauf mit einer Lösung von 4 g Kaliumchloroplatat in 120 ccm Wasser versetzt. Das Chloroplatat fällt als krystallinischer, hellbräunlichroter Niederschlag aus,

der abfiltriert und mit Wasser, in dem er unlöslich ist, ausgewaschen wird. Die Mutterlauge ist nur noch ganz schwach rosa gefärbt. Die Ausbeute beträgt 4 g.

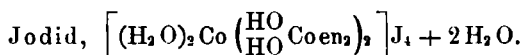
Die Analyse des über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0.1118 g Sbst.: 0.0354 g Pt, 0.0426 g CoSO_4 . — 0.1216 g Sbst.: 0.0384 g Pt, 0.0456 g CoSO_4 . — 0.1264 g Sbst.: 0.1178 g AgCl. — 0.2008 g Sbst.: 18 ccm N (17° , 731 mm). — 0.2052 g Sbst.: 18.6 ccm N (20° , 732 mm). — 0.1780 g Sbst.: 15.8 ccm N (20° , 725 mm).



Ber. Pt 31.65, Co 14.38, N 9.20, Cl 23.04.

Gef. » 31.56, 31.57, » 14.59, 14.24, » 9.99, 9.98, 9.67, » 23.04.



Wird die aus 5 g Sulfat dargestellte Chloridlösung mit 20 g Jodkalium verrieben, so scheidet sich das Jodid als bräunlichroter Niederschlag aus, dem sich jedoch leicht etwas Perjodid beimischt. Die Mutterlauge bleibt nach der Fällung noch stark gefärbt. Zur Reinigung wird das Jodid in Wasser von 30° gelöst und die tief bordeauxrote Lösung mit Jodkalium versetzt, bis die Ausscheidung des Jodids gerade beginnt. Nach zweistündigem Stehen filtriert man das Jodid ab, wiederholt das Umfällen aus Wasser noch einmal, wäscht das gewonnene Salz mit eiskaltem Wasser und dann öfters mit Alkohol und trocknet es auf einer Tonplatte. Ausbeute 2 g.

Das Jodid ist ein bräunlichrotes, mikrokristallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter, jedoch unter teilweiser Zersetzung auflöst. Beim Aufbewahren über konzentrierter Schwefelsäure trat kein Gewichtsverlust ein.

0.1692 g Sbst.: 0.0728 g CoSO_4 — 0.1066 g Sbst.: 0.0464 g CoSO_4 . — 0.1056 g Sbst.: 0.0926 g AgJ. — 0.2310 g Sbst.: 0.2026 g AgJ. — 0.2240 g Sbst.: 21.8 ccm N (23.5° , 723 mm). — 0.2289 g Sbst.: 22 ccm N (17° , 728 mm).



Ber. Co 16.61, N 10.54, J 47.66.

Gef. » 16.37, 16.56, » 10.53, 10.67, • 47.37, 47.38.

Zur weiteren Charakteristik unserer Verbindungsreihe mögen noch die folgenden, mit dem Chlorid ausgeführten Reaktionen dienen.

a) Verhalten des festen Chlorids.

Das Chlorid löst sich in wenig stark konzentrierter Salzsäure ohne jede Gasentwicklung mit tieferer Farbe auf. Aus dieser Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit leuchtend rubinrote Krystalle von 1.2-Diaquo-diäthyleudi-amin-kobaltichlorid: $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Coen}_2]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ab. Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht das entsprechende Bromid. Wird das Chlorid jedoch in viel konzentrierter Salzsäure aufgenommen, so entsteht eine violette Lösung,

aus der sich nach kurzer Zeit 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid (Violeochlorid) und später auch Praseochloridkrystalle ausscheiden.

In kaltem Wasser löst sich das feste Chlorid ziemlich schwer, in warmem leichter mit leuchtend roter Farbe auf. Beim Kochen zersetzt sich diese wäßrige Lösung unter Abscheidung von geringen Mengen Kobaltoxyd.

b) Reaktionen einer 5-prozentigen Chloridlösung.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine grüne Lösung, die beim Erkalten grünes 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid abscheidet. Beim Zusatz von konzentrierter Salpetersäure oder von Schwefelsäure schlägt die Farbe der Chloridlösung nach violett um.

Natriumdithionat fällt das unlösliche Dithionat als hellroten, voluminösen Niederschlag, Natriumsulfat das unlösliche Sulfat.

Mit Rubidiumchlorid werden kleine Mengen von Chlorid ausgesalzen; Kaliumchromat und Kaliumdichromat erzeugen geringe gelbe, bezw. orangegefärbte Niederschläge.

Kaliumbromid gibt nach längerer Zeit einen spärlichen roten, Natriumnitrit einen gelben Niederschlag.

Durch Jodkalium fällt sofort das bräunlichrote Jodid aus.

Platinchlorid und Kaliumchloroplatat erzeugen voluminöse fleischfarbene Niederschläge.

Mit Natriumammoniumphosphat entsteht ein violetter, mit Kaliumoxalat sofort ein voluminöser, sattroter Niederschlag.

Kaliumrhodanid bildet in ganz konzentrierter Lösung einen dunkelgrünen Niederschlag, der wahrscheinlich ein Doppelrhodanid ist. In Wasser löst sich dieser mit roter Farbe auf, und aus dieser wäßrigen Lösung fällt durch Rhodankalium Diisorhodanato-diäthylendiaminrhodanid aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1907.

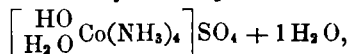
640. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniate.

V. Mitteilung:

Über Octammin-dioldikobaltisalze.

(Eingeg. am 10. Oktober 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Erhitzt man das in der Mitteilung über Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisalze¹⁾ beschriebene Hydroxo-aquo-tetrammin-kobaltisulfat,



längere Zeit auf 100°, so verliert es, wie S. M. Jörgensen zuerst festgestellt hat, 1½ Mol. Wasser. Jörgensen fügt hinzu, daß dies der Bildung des Anhydrosalzes: $\text{O}_4\text{S} \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ (\text{H}_3\text{N})_4 \end{array} \text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{Co} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{SO}_4$, entspreche. Das so entwässerte Salz nimmt neben Wasser oder in ge-

¹⁾ Diese Berichte 40, 4113 [1907].