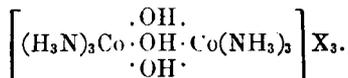


697. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniate.

VII. Mitteilung:

Über Hexammin-triol-dikobaltisalze,

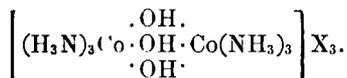


[Experimentell zum Teil bearbeitet von E. Bindschedler und A. Grün.]

(Eingegangen am 27. November 1907.)

Vor längerer Zeit hatte ich beobachtet, daß sich Triamminkobaltisalze unter verschiedenen Bedingungen in Salze einer neuen roten Verbindungsreihe überführen lassen. Die von Dr. E. Bindschedler¹⁾ und Dr. A. Grün²⁾ durchgeführte Untersuchung dieser Salze hatte ergeben, daß dieselben auf zwei Kohlenstoffatome sechs Ammoniakmoleküle, aber nur drei einwertige Säurereste enthalten. Trotz dieser einfachen Zusammensetzung wollte es lange Zeit nicht gelingen, für diese Verbindungen ein befriedigendes Konstitutionsbild aufzufinden, bis endlich die aus den Untersuchungen der Olmetallammoniakalsalze gewonnenen Gesichtspunkte auch den Schlüssel zur Konstitutionserschließung dieser Verbindungsreihe lieferten.

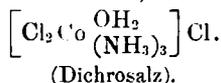
Die neue Verbindungsreihe hat sich als Hexammin-triol-dikobaltreihe herausgestellt, der, wie im folgenden gezeigt werden soll, bestehende Konstitutionsformel zukommt:



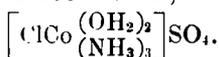
1. Bildungsweisen der Hexammin-triol-dikobaltisalze.

Die Entstehung von Hexammin-triol-dikobaltisalzen aus einfachen Triamminalsalzen ist unter folgenden Bedingungen beobachtet worden.

1. Das Chlorid entsteht bei der Einwirkung von Natronlauge auf Dichloro-aquo-triammin-kobaltichlorid,



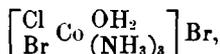
2. Das Sulfat bildet sich bei der Einwirkung von Natronlauge auf Chloro-diaquo-triammin-kobaltisulfat,



¹⁾ E. Bindschedler, Inaug.-Diss., Zürich 1901.

²⁾ A. Grün, Inaug.-Diss., Zürich 1901.

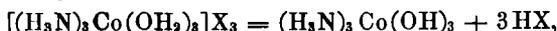
3. Das Bromid entsteht beim Erwärmen von Chloro-bromo-aquo-triammin-kobaltibromid,



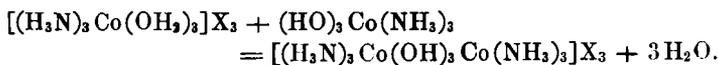
mit wenig Wasser auf 60°.

4. Ferner entsteht das Sulfat, wenn man Chloro-diaquo-triammin-kobaltisulfat mit etwas Wasser und Bromkalium einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Diese zahlreichen Bildungsweisen lassen erkennen, daß die einfachen Triamminsalze großes Bestreben haben, in die Hexammin-trioldikobaltisalze überzugehen. Die Umwandlung der einfachen in die mehrkernigen Triamminsalze ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß sich unter den eingehaltenen Bedingungen aus den in der wäßrigen Lösung enthaltenen Triaquo-triammin-kobaltisalzen unter Abspaltung von Säure Trihydroxo-triammin-kobalt bildet:

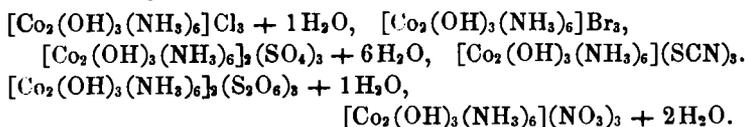


welches sich durch Vermittlung der Hydroxylgruppen und unter Verdrängung von drei Wassermolekülen mit einem Molekül Triaquo-triammin-kobaltisalz vereinigt:



2. Dargestellte Salze.

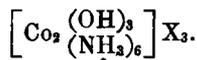
Von der Hexammin-trioldikobaltreihe sind das Chlorid, Bromid, Sulfat, Rhodanat, Dithionat und Nitrat dargestellt worden. Diese Salze haben folgende Zusammensetzung:



Das Bromid und das Rhodanat sind wasserfrei; Sulfat und Nitrat verlieren das Wasser beim Trocknen über Schwefelsäure.

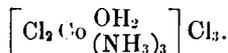
3. Konstitutionsbestimmung.

Die Salze entsprechen, wie obige Zusammenstellung zeigt, folgenden allgemeinen Formel:

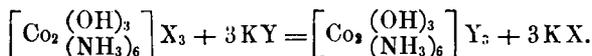


Über die Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die beiden Kobaltatome hat die Spaltung durch Halogenwasserstoffsäuren Aufschluß gegeben. Es bilden sich hierbei quantitativ Triammin-kobaltisalze,

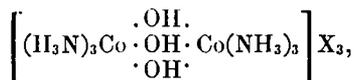
z. B. beim Spalten mit gewöhnlicher Salzsäure Dichloro-aquo-triammin-kobaltichlorid:



Sämtliche Säurereste der neuen Salze sind ionisierbar, denn durch doppelten Umsatz kann man die Salze gegenseitig in einander umwandeln:

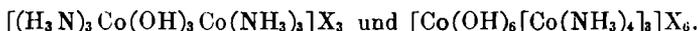


In wässriger Lösung reagieren die Salze gegen Lackmus vollständig neutral. Sie können deshalb keine Aquosalze sein, denn als solche müßten sie, infolge der Hydrolyse, sauer reagieren. Sie können aber auch keine Hydroxosalze sein, denn dann müßten sie alkalische Reaktion zeigen. Die drei Sauerstoffatome des mehrkernigen Radikals müssen infolgedessen in Form von drei komplex gebundenen Hydroxylgruppen vorhanden sein, und da jedes Kobaltatom drei Ammoniakmoleküle kettet, so ergibt sich als einzige mögliche Konstitutionsformel die folgende:

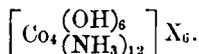
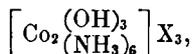


in der sämtliche Koordinationsstellen der beiden Kobaltatome besetzt sind, und wonach die Verbindungen als Hexammin-triol-dikobaltisalze zu bezeichnen sind.

Die Hexammin-triol-dikobaltisalze sind isomer mit den früher beschriebenen schwarzen Dodekammin-hexol-tetrakobaltisalzen:



Das Isomerieverhältnis, in dem die beiden Reihen zu einander stehen, ist insofern recht interessant, als sämtliche am Aufbau der isomeren Salze beteiligten Komponenten genau gleiche Funktionen haben. Dagegen stehen die komplexen mehrkernigen Radikale der isomeren Salze im Verhältnis der Polymerie zu einander:



Hexammin-triol-dikobaltreihe

Dodekammin-hexol-tetrakobaltreihe

Wir haben es somit mit einer neuen, bis jetzt bei anorganischen Verbindungen noch nicht beobachteten Art von Polymerie zu tun.

Der Nachweis der Existenz von Trioldimetalliaksalzen wird für die Chemie der basischen Salze dreiwertiger Metalle wichtige Konsequenzen haben, denn dadurch ist ein Formelschema gewonnen, auf das sich die Konstitution zahlreicher Verbindungen dieser Gruppe zu-

rückführen läßt. Darauf wird nach Abschluß der Untersuchungen über die Triolsalze näher eingegangen werden.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1. Darstellung des Chlorids aus Dichloro-aquo-triammin-kobaltchlorid (Dichrochlorid).

5 g Dichrochlorid, $\left[\text{Cl}_2 \text{Co} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}$, werden in einem kleinen Becherglas mit 5 ccm Wasser angefeuchtet, wobei durch Schütteln und kurzes Erwärmen über freier Flamme eine vollständige Durchfeuchtung des Salzes erreicht wird. Aus einer Bürette läßt man dann langsam und unter stetigem Umschütteln 2.9 ccm Natronlauge (40 g Natronlauge auf 100 ccm Wasser) zufließen. Zuerst tritt schwacher Ammoniakgeruch auf, der jedoch bald wieder verschwindet, und in dem Maße als Natronlauge zugegeben wird, löst sich das Dichrosalz unter starker Wärmeentwicklung zu einer roten bis braunroten, dicken Lösung auf, die von einem abgeschiedenen graubraunen Nebenprodukt abfiltriert und durch Einstellen in ein Kältegemisch zur Krystallisation gebracht wird. Hierbei scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, welche, wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, von der Mutterlauge getrennt werden. Die Ausbeute ist klein: im Maximum erhält man aus 5 g Dichrosalz 0.6—0.7 g des roten Salzes. Dabei müssen die Versuchsbedingungen bei der Darstellung sehr sorgfältig eingehalten werden, denn wird die Natronlauge zu schnell zugegeben, so entwickelt sich nicht nur am Beginn, sondern auch im weiteren Verlauf der Operation Ammoniak, und es tritt Zersetzung ein. Die Erwärmung infolge des Zusatzes von Natronlauge soll bis auf etwa 40° steigen, weil sonst ein unreineres, blaßrotes bis hellbraunes Salz entsteht. Die soeben beschriebene Bildungsweise des Hexamin-triol-dikobaltchlorids hat hauptsächlich darum Interesse, weil durch dieselbe die neue Salzreihe aufgefunden wurde; zur praktischen Darstellung ist sie infolge der Versuchsbedingungen nicht recht geeignet.

2. Darstellung des Sulfats aus Chloro-diaquo-triammin-kobaltisulfat.

Zu 5 g Chloro-diaquo-triammin-kobaltisulfat, $\left[(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \right] \text{SO}_4$, welche in einem kleinen Becherglas innig mit 5 ccm Wasser vermischt werden, läßt man aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren 10 ccm Natronlauge (1:10) so langsam zufließen, daß sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar macht. Das violette Sulfat

löst sich dabei zu einer intensiv roten Lösung auf. Zweckmäßig läßt man aber, um sicher zu sein, daß kein Überschuß von Alkali zugesetzt wurde, einen geringen Teil des Sulfats ungelöst, weil überschüssiges Alkali Zersetzung und dementsprechend wesentliche Verminderung der Ausbeute zur Folge hat. Die rote Lösung wird abgossen und scheidet bald, im besonderen beim Reiben mit einem Glasstabe, einen krystallinischen, ziegelroten Niederschlag des Triolsulfats aus. Man läßt 12 Stunden stehen und saugt dann von der dicken, beim längeren Stehen immer dunkler werdenden Mutterlauge ab. Das Salz ist in Wasser fast unlöslich und wird deshalb so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Über Schwefelsäure verwittert es und nimmt dabei eine blaßrote Farbe an. Es ist nicht rein, denn verschiedene Proben zeigten im Schwefelsäuregehalt große Unterschiede. Um reine Salze zu gewinnen, wird das Sulfat mit Bariumchlorid oder durch Verreiben mit Chlorammonium in das Chlorid übergeführt.

3. Darstellung des Bromids aus Chloro-bromo-aquo-triammin-kobaltibromid.

10g Chloro-bromo-aquo-triammin-kobaltibromid, dessen Darstellung früher¹⁾ beschrieben worden ist, werden mit der zur vollkommenen Auflösung nicht genügenden Menge von 50 ccm Wasser einige Minuten auf 40° erwärmt. Es tritt dann plötzlich eine Gasentwicklung ein, während ein Teil des Salzes mit roter Farbe in Lösung geht. Gleichzeitig tritt Bromgeruch auf. Bevor noch alles gelöst ist, beginnt schon die Abscheidung von roten Krystallen. Ist das braune Ausgangsmaterial vollständig gelöst, so läßt man erkalten, worauf eine reichliche Krystallisation des roten Salzes erfolgt. Man erhält etwa 5 g desselben, in drüsenförmig vereinigten, kirschroten Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Aufbewahren im Vakuum noch etwa 2 g des Salzes ab.

4. Darstellung des Sulfats aus Chloro-diaquo-triammin-kobaltisulfat.

10 g Chloro-diaquo-triammin-kobaltisulfat werden mit 10 g Bromkalium und 35 ccm Wasser in einem kleinen Becherglas bedeckt stehen gelassen und von Zeit zu Zeit umgerührt. Die Lösung färbt sich allmählich unter langsamer Gasentwicklung, wobei schwacher Bromgeruch auftritt, dunkelbordeauxrot. Nach einigen Tagen scheiden sich an den Wandungen und in der Flüssigkeit rote Kryställchen ab, und

¹⁾ Diese Berichte 37, 4704 [1904].

nach 10 Tagen ist fast alles blauviolette Salz in rotes umgewandelt. Die Mutterlauge wird abgossen, das Reaktionsprodukt zweimal mit Wasser ausgezogen, dann auf der Nutsche mit Wasser, bis sich nichts mehr auflöst, und zum Schluß mit Alkohol und Äther gewaschen. In dieser Weise werden 3 g eines roten Krystallpulvers erhalten, dem noch einige Körner des blauvioletten Ausgangsmaterials beigemischt sind. Die ursprüngliche Mutterlauge ist dunkel braunrot, die Waschwässer sind dunkelrot gefärbt: sie geben auf Zusatz von Alkohol und Äther einen blaßroten Niederschlag, der beim Behandeln mit wenig Wasser noch 1½ g rohes Sulfat liefert, welches durch das Bromkalium in Lösung gehalten wurde.



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

5 g des nach der zweiten Darstellungsmethode gewonnenen Sulfats wurden in einem Kölbchen mit einer heißgesättigten, 60° warmen Bariumchloridlösung (5 g $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ in 15 ccm Wasser) übergossen, einige Zeit damit geschüttelt und die rote Lösung hierauf vom abgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert. Das dickflüssige, intensiv rote Filtrat schied nach kurzer Zeit nadelige Krystalle aus; durch Zusatz von etwa 20 ccm Alkohol konnte das Salz fast vollständig ausgefällt werden. Nach zweistündigem Stehen wurde es von der schwach braunrot gefärbten Mutterlauge abgesaugt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Ausbeute 3.5 g. Da die Hexamin-triol-dikobaltisalze beim Erwärmen in wäßriger Lösung unbeständig sind und sich leicht unter Bildung von Kobaltoxyd zersetzen, haben wir später für die Darstellung des Chlorids die vor einiger Zeit mitgeteilte Methode¹⁾ der Einwirkung von Chlorammonium auf das Sulfat verwendet.

10 g rohes Sulfat wurden mit 15 g Chlorammonium und 20 ccm Wasser verrieben und etwa ½ Stunde stehen gelassen, dann scharf abgesaugt. Die Mutterlauge ist dunkelbraun und enthält Nebenprodukte, die man mit viel Alkohol ausfällen kann. Das feste Reaktionsprodukt wird abermals mit 10 g NH_4Cl und 20 ccm Wasser verrieben und nach einiger Zeit, wenn die Umsetzung vollständig ist, abgesaugt. Die Masse wird dann wiederholt mit kleinen Mengen Wasser behandelt, bis fast aller Salmiak herausgelöst ist, hierauf in möglichst wenig Wasser aufgelöst und vom Kobaltoxyd abfiltriert. Die so gewonnene Lösung scheidet beim Schütteln mit einem Körnchen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ kleine Mengen eines schwer löslichen braunen Dithionats ab, die man schnell absaugt, und gibt dann auf Zusatz von festem Chlorammonium einen Brei von feinen roten Nadelchen, die nach einiger Zeit von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Aus der roten Mutterlauge kann durch Zusatz von mehr Chlorammonium noch etwas salmiakhaltiges Chlorid in roten Nadeln und Prismen erhalten werden. Die

¹⁾ Diese Berichte 40, 4436 [1907].

Restlauge wird, um das Material möglichst zurückzugewinnen, durch Sättigen mit Natriumsulfat auf schwer lösliches Sulfat verarbeitet. Ausbeute an Chlorid 5 g.

Das Chlorid ist in Wasser, im besonderen in heißem, sehr leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung nur zum geringsten Teil wieder aus. Es wird deshalb am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Zu diesem Zwecke wird folgendermaßen verfahren: 3.5 g werden in 12 ccm Wasser unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade aufgelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt und hierauf wieder bis zur klaren Auflösung erwärmt. Die filtrierte Lösung beginnt sofort zu krystallisieren, und nach kurzer Zeit erstarrt dieselbe zu einem roten, aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallbrei, der abgesaugt wird. Ausbeute 2 g. Aus der noch stark rot gefärbten Mutterlauge wird das nicht auskrystallisierte Chlorid durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden.

Will man beim Umkrystallisieren das Erwärmen vermeiden, so löst man das Chlorid bei Zimmertemperatur in der gerade nötigen Menge Wasser auf (1 Teil Chlorid löst sich bei Zimmertemperatur [ca. 20°] in ca. 6 Teilen Wasser) und stellt die filtrierte Lösung in einen kleinen Exsiccator über absoluten Alkohol. Nach einigen Stunden krystallisiert das Chlorid in langen, dunkelroten Nadeln aus.

Das Chlorid besteht aus glänzenden, bräunlichroten Nadeln. Beim Erwärmen bis 80° tritt nur spurenweise Gewichtsverlust ein, bei 100° färbt sich das Salz unter Zersetzung schwarz.

1. Analyse des mit Chlorbarium dargestellten Salzes.

0.1046 g Sbst.: 0.0820 g CoSO_4 . — 0.1070 g Sbst.: 0.0844 g CoSO_4 . — 0.0834 g Sbst.: 0.0656 g CoSO_4 . — 0.0906 g Sbst.: 17.5 ccm N (15°, 723 mm). — 0.1120 g Sbst.: 0.1206 g AgCl . — 0.0834 g Sbst.: 0.0906 g AgCl .

2. Analyse des mit Chlorammonium erhaltenen Salzes:

0.1352 g Sbst.: 0.1062 g CoSO_4 . — 0.1094 g Sbst.: 0.1200 g AgCl . — 0.1115 g Sbst.: 0.0876 g CoSO_4 . — 0.1061 g Sbst.: 0.1149 g AgCl .

$\text{Co}_2\text{N}_6\text{Cl}_3\text{O}_3\text{H}_{21} + 1\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Co 29.83, N 21.24, Cl 26.87.

I. Gef. » 29.84, 30.01, 29.94, » 21.46, » 26.63, 26.87.

II. » » 29.90, 29.89, » — » 26.78, 27.11.

Trotzdem das Wasser im Chlorid sehr fest gebunden ist und sogar gegen 100° noch nicht abgegeben wird, so ist es doch als Esohydratwasser aufzufassen, denn durch zweimaliges Umfällen des Chlorids mit Bromammonium entsteht das wasserfreie Bromid.

0.1107 g Sbst.: 0.1220 g AgBr . — 0.1099 g Sbst.: 0.0670 g CoSO_4 .

$\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{Br}_3\text{H}_{21}$. Ber. Co 23.09, Br 47.06.

Gef. » 23.19, » 46.92.

Bromid, $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$.

Dem nach Methode 3 dargestellten Bromid ist ein graugrünes Nebenprodukt beigemischt. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in möglichst

wenig Wasser und schüttelt die gesättigte Lösung mit etwas festem Natriumdithionat, wodurch sofort ein schwer lösliches, braunes Dithionat ausgefällt wird. Die davon abfiltrierte, leuchtend rote Lösung scheidet auf Zusatz von festem Bromammonium, bis fast zur Sättigung, reines Bromid als rotes Krystallpulver aus. Die Mutterlauge davon ist rotbraun gefärbt und enthält noch ein leichter lösliches Nebenprodukt, das man mit Alkohol ausfällen kann.

0.1446 g Sbst.: 0.1600 g AgBr. — 0.1349 g Sbst.: 0.0815 g CoSO₄. — 0.1757 g Sbst.: 25.8 ccm N (21°, 723 mm).

Co₂N₆O₃Br₃H₂₁. Ber. Co 23.09, Br 47.06, N 16.44.
Gef. » 23.00, » 47.09, » 16.30.

Darstellung aus dem Chlorid. 3.2 g Chlorid wurden vorsichtig in 15 ccm warmem Wasser gelöst und die filtrierte und abgekühlte Lösung mit 10 g Kaliumbromid versetzt. Das Bromid schied sich dabei in reichlicher Menge (Ausbeute 3.2 g) aus. Es wurde in 35 ccm warmem Wasser aufgenommen und die Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbromid versetzt, wobei es in Form roter prismatischer Krystalle auskrystallisierte.

0.1000 g Sbst.: 0.0610 g CoSO₄. — 0.1000 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 714 mm). — 0.1012 g Sbst.: 0.1118 g AgBr.

Co₂N₆O₃Br₃H₂₁. Ber. Co 23.09, N 16.44, Br 47.06.
Gef. » 23.21, » 16.44, » 47.00.

1 Teil Bromid löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 13 Teilen Wasser. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung leicht unter Braunfärbung und Abscheidung von Kobaltoxyd.

Nitrat, [(H₃N)₃Co(OH)₃Co(NH₃)₃](NO₃)₃ + 2 H₂O.

1. Wird 1 g Bromid bei Zimmertemperatur in 15 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit festem Salpeter versetzt, so fällt ein rotes Krystallpulver aus, dessen Abscheidung man, nachdem aller Salpeter gelöst ist, durch Einstellen in Eis vervollständigt. Das abgeschiedene Produkt wird in 10 ccm Wasser aufgelöst und durch Zusatz von festem Natriumnitrat umgefällt. Die Mutterlauge geben auf Zusatz von Alkohol noch etwas Produkt, das durch Umfällen gereinigt werden kann. Ausbeute 0.65—0.75 g Nitrat, welches aus roten Krystallschüppchen besteht.

2. In gleicher Weise stellt man das Nitrat aus dem Chlorid dar. Infolge der leichten Löslichkeit des Chlorids ist die Ausbeute besser (100% des Gewichts vom angewandten Chlorid).

Das so dargestellte Nitrat ist wasserhaltig, und zwar enthält es etwas mehr als 2 Mol. Wasser. Über konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorpenoxyd oder bei 60° wird das Wasser abgegeben, und es entsteht wasserfreies Salz, welches an der Luft das Wasser nicht mehr aufnimmt. Auch im Vakuumexsiccator (ohne wasserentziehende Mittel) verliert das wasserhaltige Produkt langsam an Gewicht.

Nach 1. dargestelltes Nitrat:

0.1111 g Sbst.: 0.0694 g CoSO_4 . — 0.1072 g Sbst.: 24.4 ccm N (20° , 729.5 mm). — 0.1352 g Sbst. verloren über P_2O_5 0.0117 g, dann bei 77° nur noch eine Spur. — 0.1094 g Sbst. bei 60° 0.0092 g Verlust.

Nach 2. dargestelltes Nitrat:

0.1104 g Sbst.: 0.0686 g CoSO_4 . — 0.1110 g Sbst. über P_2O_5 0.0095 g Verlust. — 0.1125 g Sbst. verloren über konzentrierter H_2SO_4 0.0090 g.

$\text{Co}_2\text{N}_9\text{O}_{12}\text{H}_2$ + 2 H_2O .

Ber. Co 23.92, N 25.57, H_2 ($^\circ$) 7.31.

Gef. » 23.78, 23.64, » 25.50, » 8.65, 8.41, 8.45, 8.00.

Beim Absaugen im Exsiccator verloren 0.1061 g Sbst. in 3 Tagen allmählich 0.0062 g = 5.8% an Gewicht, ohne daß Konstanz erreicht war.

Die Analyse des wasserfreien Nitrats gab:

0.1026 g Sbst.: 0.0698 g CoSO_4 . — 0.1002 g Sbst.: 0.0680 g CoSO_4 . — 0.1017 g Sbst.: 25.2 ccm N (22° , 728 mm).

$\text{Co}_2\text{N}_9\text{O}_{12}\text{H}_2$. Ber. Co 25.80, N 27.57.

Gef. » 25.89, 25.83, » 27.55

1 Teil Nitrat löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 12 Teilen Wasser.

Sulfat, $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_2)_2]_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

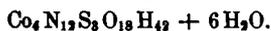
Eine wäßrige Lösung des Chlorids scheidet auf Zusatz von Natriumsulfat krystallinisches, rotes Sulfat ab. Zur Darstellung des Salzes wurde folgendermaßen verfahren:

3.8 g reines Chlorid wurden in 30 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung unter Abkühlen in einem Kältegemisch mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumsulfat (6 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ in 15 ccm Wasser) langsam und ohne Umrühren der Flüssigkeit versetzt. Das Sulfat schied sich unter diesen Bedingungen nicht momentan, sondern erst nach einigen Minuten ab. Es stellte ein glänzendes, rotes Krystallpulver dar. Die Fällung war fast quantitativ, denn die Mutterlauge erwies sich als nahezu farblos. Ausbeute 4.4 g. Das Salz wurde zuerst mit Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, und dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

In ähnlicher Weise kann man das Salz aus dem Bromid darstellen. 1 g Bromid wurde in 25 ccm Eiswasser gelöst, mit einer eiskalten Lösung von 2 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{aq}$ in 15 ccm Wasser versetzt und in Eis stehen gelassen. Das Sulfat schied sich langsam ab, was durch Rühren mit einem Glasstab befördert werden konnte. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Std. wurde abgesaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.85 g.

Das in dieser Weise erhaltene Sulfat besteht aus hellroten Schüppchen, die in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Über Phosphor-pentoxyd verliert es leicht 5 Moleküle Wasser, dann langsam noch etwas weniger als 1 Molekül; die letzten Spuren von Wasser gehen bei 77° weg. Bei 100° tritt unter Braunfärbung und langsamer Gewichtsabnahme Zersetzung ein.

0.1458 g Sbst.: 0.0957 g CoSO_4 . — 0.1065 g Sbst.: 0.0699 g CoSO_4 . —
 0.1206 g Sbst.: 0.0790 g CoSO_4 . — 0.1626 g Sbst.: 0.1068 g CoSO_4 . —
 0.1448 g Sbst.: 23.5 ccm N (22° , 724 mm). — 0.1706 g Sbst.: 0.1279 g
 BaSO_4 . — 0.2108 g Sbst. verloren über P_2O_5 0.0205 g (= 9.72 %; 5 H_2O ber.
 9.60), dann noch langsam 0.0027 g; bei 77° schließlich noch 0.0016 g. Total-
 abnahme: 0.0248 g.



Ber. Co 25.14,

N 17.91, SO_4 30.70, H_2O 11.52.

Gef. > 24.98, 24.98, 24.93, 25.0, > 17.95, > 30.85, > 11.76.

Dithionat, $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes setzt man zu einer Lösung von 1 g Bromid in 25 ccm eiskaltem Wasser das gleiche Volumen einer fast gesättigten, kalten Natriumdithionatlösung hinzu und läßt das Gemisch in Eis stehen. Es scheiden sich langsam dunkelrote, zu Aggregaten verwachsene Nadeln und Prismen aus, die nach achtstündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden (Ausbeute 0.9 g). Die Mutterlauge ist nur noch schwach gefärbt.

Das Dithionat ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem auch nur wenig löslich, bei längerem oder stärkerem Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Über Phosphorperoxyd oder bei 60° verliert das Salz nicht an Gewicht; bei 100 — 110° nur wenig, indem es sich dunkel färbt und zersetzt.

0.2105 g Sbst.: 0.1257 g CoSO_4 . — 0.1764 g Sbst.: 0.1057 g CoSO_4 . —
 0.1362 g Sbst.: 0.0817 g CoSO_4 . — 0.2142 g Sbst.: 31.4 ccm N (20° , 727 mm). —
 0.1120 g Sbst.: 16.1 ccm N (16° , 724.5 mm). — 0.1061 g Sbst.: 0.1418 g BaSO_4 .



Ber. Co 22.68,

N 16.14, S 18.48.

Gef. > 22.73, 22.80, 22.83, > 16.23, 16.2, > 18.35.

Rhodaanat, $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$.

Das Rhodaanat läßt sich aus dem Bromid darstellen; die Ausbeute ist aber infolge der Leichtlöslichkeit des Rhodaanats nicht befriedigend. Man geht daher besser vom Chlorid aus.

1 g Chlorid wird in 6 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und die Lösung mit 4 g festem Rhodankalium versetzt. Hierbei kühlt sich dieselbe stark ab und erstarrt bald zu einem Brei von roten Schüppchen, die nach einigem Stehen in Eis abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden (0.8 g). Die Mutterlauge gibt auf Zusatz von Alkohol und festem Rhodanid noch etwas rotes Produkt, bleibt aber ziemlich stark gefärbt.

Um das Rhodaanat rein zu erhalten, muß es noch dreimal mit Rhodankalium umgefällt werden. Dies geschieht in der Weise, daß es in wenig Wasser aufgelöst und die Lösung mit festem Rhodankalium versetzt wird. Nachdem sich letzteres gelöst hat, stellt man in Eis, worauf das Rhodaanat

in hellroten Schüppchen oder, wenn das Rhodankalium ohne Umrühren langsam aufgelöst wurde, in dunkelroten Nadeln auskrystallisiert. Ausbeute 0.3 g.

0.1011 g Sbst.: 0.0706 g CoSO_4 . — 0.1271 g Sbst.: 31.7 ccm N (18°, 731 mm). — 0.1057 g Sbst.: 0.0740 g CoSO_4 .

$\text{Co}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_{21}$. Ber. Co 26.50, N 28.31.
Gef. » 26.58, 26.64, » 28.20.

1 Teil Rhodanat löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 3 Teilen Wasser.

Meinem Assistenten, Hrn. O. de Vries, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1907.

698. F. W. Semmler und K. Bartelt:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Derivate des Santens C_9H_{14} und Darstellung eines neuen bicyclischen, gesättigten Systems, des Bicyclo-[6.2.2]-octans.)

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. November 1907.)

In der letzten Mitteilung zeigte der eine von uns¹⁾, daß sich das im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles findende Santen, C_9H_{14} , in nahe Beziehung zu dem tricyclischen System der sich ebenfalls im genannten Vorlauf findenden Teresantalsäure bringen läßt. Dem Santen selbst jedoch kommt eine doppelte Bindung zu, so daß es bicyclisch einfach ungesättigt erscheint. Schon neulich wurde betont, daß das ganze physikalische Verhalten des Santens darauf hindeutet, daß es in nahe Beziehung zum Campher zu bringen ist, also zu dem System des Bicyclo-[1.2.2]-heptans. Dieses System zeichnet sich im allgemeinen dem Pinen- und Tanacetonringsystem gegenüber durch größere Stabilität sowie durch größeres Krystallisationsvermögen der Derivate aus. Es war ferner gelungen, aus dem Santen durch Oxydation mit Ozon ein Diketon zu gewinnen, das sich zweifellos als ein Methylketon erwies, dessen zweite Ketogruppe in einem Ringe steht. Zur weiteren Stütze der in erwähnter Abhandlung angenommenen Konstitution des Santens mußten dann noch einige Untersuchungen vorgenommen werden, über deren Resultate im folgenden berichtet wird.

¹⁾ Semmler, diese Berichte **40**, 4594 [1907].