

II. Kupferverbindungen.

Äthylverbindung, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$.

4 g krystallinisches Kupferchlorid werden in ca. 20 ccm Wasser aufgelöst, 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) hinzugefügt und die lauwarme Flüssigkeit mit 2 ccm des Diäthylsulfids unter lebhaftem Umschütteln versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer Masse dunkelgrüner, fast schwarz aussehender, prismatischer Krystalle. Sie werden von der Mutterlauge an der Saugpumpe befreit und zur weiteren Reinigung zwischen Fließpapier stark abgepreßt.

0.4246 g Sbst.: 0.1181 g CuO. — 0.4598 g Sbst.: 0.1291 g CuO. — 0.4246 g Sbst.: 0.4306 g AgCl. — 0.4598 g Sbst.: 0.4680 g AgCl. — 0.2290 g Sbst.: 0.3768 g BaSO_4 .

$\text{CuCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Ber. Cu 22.34, Cl 24.90, S 22.52.

Gef. » 22.23, 22.42, » 25.06, 25.16, » 22.59.

Die Verbindung schmilzt bei 113° und wird noch leichter als das entsprechende Nickelderivat beim Zusammenbringen mit Wasser zersetzt. Etwas beständiger scheint sie in Alkohollösung zu sein, doch sind hierüber weitere Versuche vorläufig nicht angestellt worden.

Die Isobutylverbindung, $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$, läßt sich in ähnlicher Weise wie die vorstehenden leicht erhalten.

1.0460 g Sbst.: 0.241 g CuO, 0.8892 g AgCl.

$\text{CuCl}_2, \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. Ber. Cu 18.70, Cl 20.84.

Gef. » 18.41, » 21.02.

Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 115° . In ihren Eigenschaften ist sie der vorstehenden sehr ähnlich.

381. L. Tschugaeff: Über eine neue Komplexsäure. (Studien über Kobaltidioximine III¹⁾).

[XV. Mitteilung über Komplexverbindungen; aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1908; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Juni 1908 vom Verfasser.)

In meinen früheren Abhandlungen über Kobaltidioximine¹⁾ sind zwei typische Verbindungsreihen beschrieben und näher untersucht worden.

Die Vertreter der ersten Reihe stellen Salze starker einsäuriger Basen vor, welche das komplexe Kation $[\text{Co}2\text{aD}_2\text{H}_2]$ enthalten²⁾; die

¹⁾ Vergl. diese Berichte **39**, 2692 [1906]; **40**, 3498 [1907].

²⁾ a = Ammoniak oder Amin.

Vertreter der zweiten sind dagegen Nichtelektrolyte, welche einen nichtionisierten Säurerest X enthalten und der allgemeinen Formel $[\text{Co}_a\text{X D}_2\text{H}_2]$ entsprechen.

Nun läßt sich nach der Koordinationstheorie auch noch die Existenz einer dritten Reihe voraussagen, in welcher das komplexe kobalthaltige Radikal die Rolle des Anions übernehmen soll.

Nimmt man nämlich an, daß die beiden Aminmoleküle des Kations $[\text{Co } 2a. \text{D}_2\text{H}_2]$ ¹⁾ durch zwei Säurereste X ersetzt sind, so bekommt man einen negativ geladenen Atomkomplex $[\text{Co D}_2\text{H}_2. \text{X}_2]$, welcher keine andere Rolle als diejenige des komplexen Anions der Säure $\text{H}[\text{Co D}_2\text{H}_2. \text{X}_2]$ spielen kann.

Vor kurzem ist es mir nun auch tatsächlich gelungen, derartige Verbindungen darzustellen, und zwar ließen sich am leichtesten Salze $\text{Me}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]$ der Kobalti-dinitro-dimethylglyoximsäure erhalten.

Digiert man eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Hexanitrokobaltisäure, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, mit überschüssigem Dimethyl-glyoxim bei Wasserbadwärme, so entweichen nitrose Dämpfe in Strömen, und die resultierende Lösung enthält fast das gesamte Kobalt als Natriumsalz $\text{Na}[\text{Co D}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_2]$. Bei dieser eigentümlichen Reaktion, werden 4 Nitrogruppen aus der inneren Koordinationssphäre des ursprünglichen Salzes durch zwei Moleküle Dimethylglyoxim verdrängt. Der gesamte Vorgang läßt sich folgendermaßen ausdrücken:



Diese Reaktion ist ein Gegenstück zur Bildung des Diamminchlorids $[\text{Co } 2\text{NH}_3 \text{D}_2\text{H}_2]\text{Cl}$ aus dem Luteosalz $[\text{Co } 6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$:



Das Natriumsalz der Kobaltdinitrodimethylglyoximsäure ist leicht löslich in Wasser und zu doppelten Umsätzen mit anderen löslichen Metallsalzen sehr geeignet.

Auf diese letztere Weise lassen sich die verschiedenartigsten Salze der Säure, z. B. das Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Silber-, Äthylammonium-, Diisobutylammonium-, Trimethylsulfoniumsalz usw., leicht darstellen.

Die Zusammensetzung mehrerer von diesen Salzen ist auf analytischem Wege festgestellt und dadurch der Beweis erbracht worden, daß in ihnen tatsächlich das gemeinsame komplexe Ion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]$ enthalten ist.

Auch die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen, welche an den betreffenden Salzen in wäßriger Lösung ausgeführt worden sind,

¹⁾ $\text{D}_2\text{H}_2 = \begin{pmatrix} \text{CH}_3. \text{C} : \text{N} . \text{O} - \\ \text{CH}_3. \text{C} : \text{N} . \text{OH}_2 \end{pmatrix}_2$.

haben bestätigt, (vergl. weiter unten), daß es sich hierbei um binäre Elektrolyte handelt.

Schließlich gelang es uns, und zwar in ganz einfacher Weise, durch Ausfällen mit irgend einer starken Säure (Salzsäure, Salpetersäure) die Komplexsäure selber aus ihren Salzen zu isolieren. Die Säure scheidet sich sofort in krystallinischer Form ab. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{D}_2 \text{H}_2] \text{H} + \text{H}_2 \text{O}$. Merkwürdigerweise erwies sich die Säure als stark ionisiert. Sie rötet Lackmus und vertreibt Kohlensäure aus Carbonaten. Der Dissoziationsgrad ihrer wäßrigen Lösungen läßt sich aus den folgenden Leitfähigkeitswerten berechnen, welche auf meine Veranlassung von Hrn. Stud. E. Siller ermittelt worden sind.

Molekulare Leitfähigkeit der Säure bei 25°.

V	" ₁	" ₂	Mittelwert
250	338.3	337.8	338.1
500	342.7	340.1	341.4
1000	342.0	338.2	340.1
2000	339.6	337.0	338.3.

Molekulare Leitfähigkeit einiger Salze ¹⁾ der Komplexsäure bei 25°.

V	K	Rb	Cs	NH ₄	Na
500	91.8	95.3	—	—	65.8
1000	93.4	96.8	95.5	92.1	66.5
2000	—	97.4	97.5	94.1	68.4.

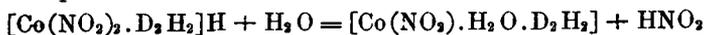
Aus diesen Daten berechnet sich für die Beweglichkeit des Anions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{D}_2 \text{H}_2]'$ der abgerundete mittlere Wert = 18.0.

Die freie Säure wäre demnach schon bei der Verdünnung von 250 l zu etwa 88 % ionisiert.

Die Säure ist in festem Zustande ziemlich beständig und läßt sich an freier Luft längere Zeit fast ohne Veränderung aufbewahren. In gut verschlossenen Gefäßen erleidet sie dagegen verhältnismäßig schnell Zersetzung, indem ein deutlicher Geruch nach salpetriger Säure auftritt. Vielleicht spielt hierbei diese letztere die Rolle eines Katalysators. Recht schnell zersetzt sich die Säure beim Erwärmen auf 100—110°, indem neben Wasser auch salpetrige Säure entweicht. In wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur ist die Säure verhältnismäßig stabil. Allmählich tritt jedoch hydrolytische Spaltung auf, und zwar auch in diesem Fall unter Abscheidung von salpetriger Säure. Die Leitfähigkeit der Lösungen nimmt demzufolge mit der Zeit allmählich

¹⁾ Von diesen Salzen ist im weiteren nur das Ammoniumsalz näher beschrieben worden. Die Beschreibung der übrigen Salze soll in einer demnächst erscheinenden ausführlichen Abhandlung gegeben werden.

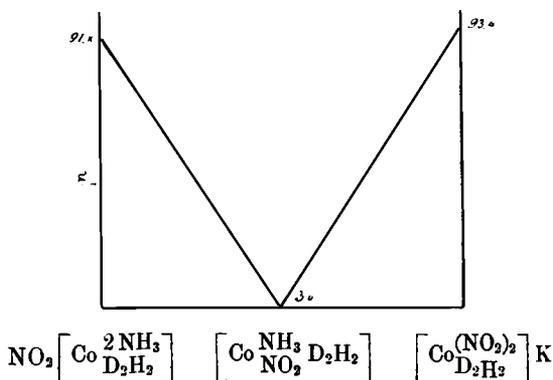
ab. Der betreffende Vorgang, der sich bei Wasserbadwärme in wenigen Minuten abspielt, führt zur Bildung des Kobalti-nitro-aquo-dimethyl-glyoximins $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{D}_2\text{H}_2]$, indem eine Nitrogruppe des komplexen Anions durch 1 Molekül Wasser ersetzt wird:



Diese neue Verbindung stellt einen Nichtelektrolyten vor und enthält die Nitrogruppe in fest gebundenem Zustande, was mit der Koordinationstheorie in vollem Einklang steht.

Was nun die Konstitution der Kobalti-dinitro-dimethylglyoximsäure und ihrer Salze anbetrifft, so läßt sie sich vom Standpunkte der A. Wernerschen Theorie durch die bereits mehrfach erwähnte allgemeine Formel $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{D}_2\text{H}_2]\text{Me}$ in zwangloser Weise ausdrücken. In Bezug auf die Konstitution des Atomkomplexes $\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)_2$ sei hierbei auf meine früheren diesbezüglichen Publikationen verwiesen.

Die im Obigen bereits betonten Beziehungen der Komplexsäure zu den beiden übrigen Reihen der Kobalti-dioximine lassen sich in besonders übersichtlicher Weise durch das folgende Diagramm, in welchem die entsprechenden Leitfähigkeitswerte aufgetragen sind, veranschaulichen.



Zum Schluß sei noch erwähnt, daß sich der in dieser Mitteilung beschriebenen Dinitrosäure eine Reihe anderer Komplexsäuren bzw. deren Salze von ähnlicher Zusammensetzung und Konstitution anschließen. So z. B. kann die Nitrogruppe in obiger Säure durch den Rhodanrest ersetzt werden, indem eine charakteristische Reihe $[\text{Co}(\text{SCN})_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{Me}$ entsteht, deren Vertreter ziemlich beständige Verbindungen vorstellen.

Auch konnten einige, wenn auch viel weniger beständige Derivate der Säuren $[\text{CoCl}_2\cdot\text{D}_2\text{H}_2]\text{H}$ und $[\text{CoJ}_2\cdot\text{D}_2\text{H}_2]\text{H}$ dargestellt werden.

Das Studium dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen und wird von uns weiter fortgesetzt.

Experimentelles.

Das zur weiteren Verarbeitung benutzte Natriumsalz wird auf folgende Weise dargestellt.

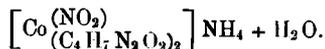
25 g Natrium-kobaltihexanitrit werden in etwa 10-proz. wäßriger Lösung mit 18—20 g Dimethylglyoxim bei Wasserbadwärme unter häufigem Umschütteln digeriert. Nachdem keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, erwärmt man noch 10—15 Minuten, kühlt ab, entfernt das überschüssige Dioxim an der Saugpumpe und wäscht mit kaltem Wasser nach.

Die vereinigten Filtrate werden sodann stark eingedampft und der Krystallisation überlassen. Man gewinnt so ca. 20 g fast reines Natriumsalz, welches zur Reinigung noch aus 90—95-proz. Alkohol krystallisiert werden kann.

Das Ammoniumsalz, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{D}_2\text{H}_2] + \text{H}_2\text{O}$, läßt sich durch Versetzen einer etwa 10-prozentigen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssigem Ammoniumchlorid leicht erhalten. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet es bräunlichgelbe Nadelchen.

Die Analyse eines sorgfältig zwischen Fließpapier abgepreßten Präparats ergab:

0.2114 g Sbst. verloren bei 100° 0.0085 g an Gewicht. — 0.1624 g Sbst.: 0.1394 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1632 g Sbst.: 0.0614 g CoSO_4 .

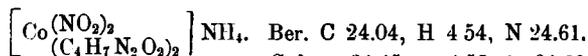


Ber. H_2O 4.32, C 23.00, H 4.83, Co 14.14.

Gef. » 4.02, » 23.41, » 5.01, » 14.31.

Ein anderes, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Präparat wurde mit folgenden Resultaten analysiert:

0.2060 g Sbst.: 0.1847 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.1750 g Sbst.: 38.3 ccm N (20°, 749 mm). — 0.1557 Sbst.: 34.5 ccm N (24°, 749).

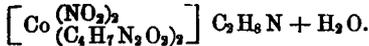


Gef. » 24.45, » 4.55, » 24.69, 24.48.

Das Äthylammoniumsalz, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{D}_2\text{H}_2]\text{H}, \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, wird durch Wechselwirkung des Natriumsalzes mit Äthylaminchlorhydrat in konzentrierter, wäßriger Lösung erhalten und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Die Substanz wurde in lufttrocknem Zustand analysiert.

0.2327 g Sbst.: 0.0810 g CoSO_4 . — 0.1840 g Sbst.: 35 ccm N (14°, 757 mm). — 0.2178 g Sbst.: 41.5 ccm N (17°, 743 mm). — 0.1559 g Sbst.: 30.5 ccm N (21°, 755 mm). — 0.2992 g Sbst. ergaben beim Abdestillieren mit

Kalilauge eine Aminmenge, welche 0.03186 g H_2SO_4 entsprach. — 0.3469 g Sbst.: 0.3429 g CO_2 , 0.1652 g H_2O .



Ber. Co 13.24, N 22.06, N (Amin) 3.15, C 26.94, H 5.43.

Gef. » 13.24, » 22.30, 22.11, 22.27, » » 3.05, » 26.96, » 5.33.

Das Diisobutylammoniumsalz, $[Co(NO_2)_2D_2H_2]H, NH(C_4H_9)_2$, läßt sich ganz wie das Äthylammoniumsalz erhalten und wie dieses durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser reinigen. Es bildet kleine Nadelchen von bräunlicher Farbe, die in Wasser und Alkohol namentlich in der Wärme löslich sind. Bei der Analyse eines lufttrockenen Präparats wurden folgende Resultate erhalten:

0.1854 g Sbst.: 0.0572 g $CoSO_4$. — 0.1758 g Sbst.: 0.2443 g CO_2 , 0.1062 g H_2O . — 0.2641 g Sbst.: 45 ccm N (19° , 754 mm). — 0.1884 g Sbst.: 32 ccm N (20° , 765 mm). — 0.2066 g Sbst. ergaben beim Abdestillieren mit Kalilauge eine 0.0197 g H_2SO_4 entsprechende Menge Amin.



Ber. Co 11.53, C 37.53, H 6.70, N 19.21, N (Amin) 2.75.

Gef. » 11.74, » 37.90, » 6.76, » 19.42, 19.57, » » 2.73.

Die freie Säure, $[Co \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ D_2H_2 \end{matrix}]H + H_2O$, wird am zweckmäßigsten durch Ausfällen einer nicht zu verdünnten (5—10-prozentigen) Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure erhalten und der abgeschiedene Niederschlag mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen. Die Säure scheidet sich hierbei in mikroskopischen, dicken, hexagonalen Täfelchen oder kurzen Prismen ab, welche ziemlich schwer löslich sind in Wasser und in Alkohol und sich aus diesen Lösungsmitteln nicht unzersetzt umkrystallisieren lassen. Aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung läßt sich indessen die Säure durch Chlorwasserstoff unverändert abscheiden. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab:

0.2157 g Sbst.: 0.0830 g $CoSO_4$. — 0.3969 g Sbst.: 0.1536 g $CoSO_4$. — 0.1458 g Sbst.: 27.5 ccm N (20° , 743 mm). — 0.1641 g Sbst.: 29.8 ccm N (13° , 747 mm). — 0.1487 g Sbst.: 27.2 ccm N (19° , 758 mm). — 0.2111 g Sbst.: 37.9 ccm N (15° , 747 mm).



Ber. Co 14.74, N 21.04.

Gef. » 14.64, 14.72, » 21.09, 21.08, 20.98, 20.66.

Nach längerem Verweilen der wäßrigen Lösungen der Komplexsäure im Thermostaten bei 25° nehmen die Leitfähigkeitswerte allmählich ab, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

V	Zeit in Stunden			
	0	18	20	40
250	$\mu = 338.3$	328.8	—	320.0
500	$\mu = 342.7$	—	—	307.8
1000	$\mu = 342.0$	—	319.5	308.8

In recht instruktiver Weise läßt sich die allmähliche, unter Abspaltung von salpetriger Säure verlaufende Hydrolyse auch mit Hilfe des Jodkalium-Stärke-Reagens verfolgen. Versetzt man die kalte Lösung der freien Säure mit einer ebensolchen Lösung des Reagens (unter Hinzufügen von etwas verdünnter Schwefelsäure), so läßt sich im ersten Moment keine Spur einer Blaufärbung wahrnehmen; eine solche tritt nur allmählich auf und nimmt im Laufe der Zeit an Intensität zu, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur ist.

Kobalti-nitro-aquo-dimethylglyoximin, $[\text{CoNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{D}_2\text{H}_2]$

Wird die nach Obigem dargestellte freie Säure mit der genügenden Menge Wasser übergossen und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so geht zunächst alles mit bräunlicher Farbe in Lösung; unmittelbar darauf findet aber reichliche Ausscheidung eines schön krystallinischen Niederschlags von dunkelbrauner Farbe statt, der sich zum Teil an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Nach 15—20 Minuten ist die Reaktion (namentlich wenn sie in einer offenen Schale unter häufigem Umrühren von statten geht) zu Ende. Die Krystalle werden dann von der erkalteten Flüssigkeit durch Filtration getrennt und event. aus essigsäurehaltigem Wasser krystallisiert.

Die Analyse eines lufttrocknen Präparates ergab:

0.1668 g Sbst.: 0.0744 g CoSO_4 . — 0.1548 g Sbst.: 27.8 ccm N (21°, 742 mm).
— 0.1501 g Sbst.: 26.4 ccm N (24°, 757 mm). — 0.0921 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 756 mm).

$[\text{Co}(\text{NO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]$. Ber. Co 16.70, N 19.57.

Gef. » 16.97, » 19.95, 19.65, 19.91.

Die Substanz erleidet keinen merklichen Gewichtsverlust nach mehrstündigem Trocknen bei 100° und gibt kein Ammoniak, bezw. überhaupt keine flüchtige Base beim Destillieren mit Kalilauge ab.

Die Leitfähigkeitsmessung, in Wasserlösung bei 25° ausgeführt, ergab den sehr kleinen Wert $\mu = 3.0$ ($v = 1000$).

Die Substanz leitet also den elektrischen Strom fast gar nicht, und dieses steht mit dem Umstande in offenbarem Zusammenhange, daß die wäßrigen Lösungen derselben keine Blaufärbung der angesäuerten Jodkalium-Stärke-Lösung verursachen und überhaupt keine Reaktionen des NO_2 -Ions zeigen.