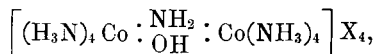


611. A. Werner: Über mehrkernige Metallammoniate.
IX. Mitteilung: Über Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze.

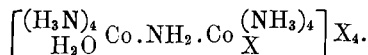
(Eingegangen am 29. Oktober 1908.)

In der VI. Mitteilung habe ich eine mehrkernige Kobaltiakreihe beschrieben, für die folgende Konstitutionsformel abgeleitet wurde:

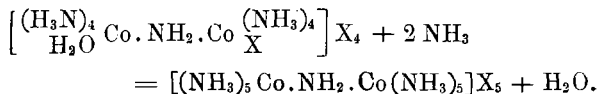


und die deshalb als Octammin- μ -amino-ol-dikobaltreihe bezeichnet wurde.

Da nun Ol-Brücken, wie ich an den Octammin-diol-dikobaltisalz- und den Hexammin-triol-dikobaltisalzen gezeigt habe, durch Säuren leicht aufgespalten werden, während μ -Amino-Brücken viel stabiler sind, so durfte man erwarten, durch Einwirkung von Säuren auf die μ -Amino-ol-dikobaltisalze zu den Acido-aquo- μ -aminodikobaltisalzen zu gelangen:

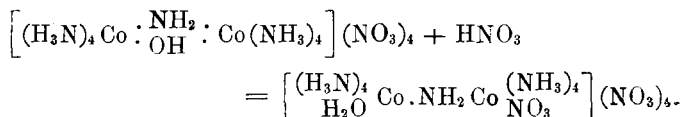


Von diesen Verbindungen ausgehend, erschien es möglich, durch Einführung von Ammoniak die als Grenzreihe der zweikernigen Kobaltiakreihe theoretisch wichtigen Dekammin- μ -amino-dikobaltisalz- zu erhalten:

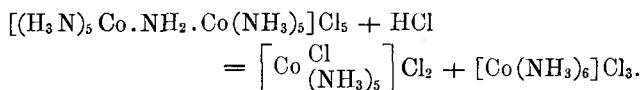


Diese auf Grund der Octammin- μ -amino-ol-dikobaltisalz-Formel vorausgesehenen Umwandlungen haben sich in der Tat durchführen lassen und stellen eine vollkommene Bestätigung der für die mehrkernigen Kobaltiakreihe entwickelten Konstitutionsvorstellungen dar.

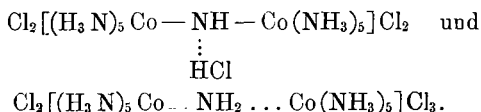
Im Folgenden wollen wir uns hauptsächlich mit der Darstellung und den Eigenschaften der Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze beschäftigen, denn die Kenntnis dieser Verbindungen wird zur Lösung verschiedener theoretischer Fragen wesentlich beitragen. Zur Darstellung der neuen Verbindungsreihe wird Octammin- μ -amino-ol-dikobaltinitrat mit konzentrierter Salpetersäure verrieben, wobei es in Nitrate-aquo-octammin- μ -amino-dikobaltinitrat übergeführt wird:



Letzteres Salz, in flüssiges Ammoniak eingetragen, verwandelt sich größtenteils in Dekammin- μ -aminodikobaltinitrat, während aus einem kleinen Teil Octammin- μ -amino-ol-dikobaltinitrat regeneriert wird. Aus dem Dekammin- μ -amino-dikobaltinitrat lassen sich andere Salze der Reihe ohne Schwierigkeiten darstellen. Sie haben alle eine zarte bläulichrote Farbe und zeichnen sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus. Was zunächst die Konstitution der Verbindungen betrifft, so konnte sie, ganz unabhängig von den aus der Darstellung sich ergebenden Beziehungen zu den Octammin- μ -amino-ol-salzen, dadurch in unzweideutiger Weise ermittelt werden, daß die Salze durch längere Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salzsäure in Chloro-pentammin-kobaltchlorid und Hexammin-kobaltchlorid gespalten werden konnten:



Für die allgemeine Konstitutionsformel der Dekammin- μ -amino-salze: $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_5$, lassen sich aber immer noch zwei verschiedene strukturelle Auflösungen aufstellen, nämlich die folgenden:



Wäre die erste richtig, so müßten die Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze beim Behandeln mit Alkalien in Imidosalze übergehen:



Dies ist jedoch nicht der Fall und deshalb muß ihnen die zweite Konstitutionsformel zugewiesen werden. Dabei ist hervorzuheben, daß die Unveränderlichkeit der μ -Amino-Brücke gegen Alkali auch für die Frage nach der Konstitution der Ammoniumsalze von Wichtigkeit ist, indem sie zeigt, daß die Säurereste nicht in Beziehung zur μ -Amidogruppe stehen, deren Stickstoffatom somit unbedingt als koordinativ vierwertig gedeutet werden muß, entsprechend der von mir für die Ammoniumsalze vorgeschlagenen Formulierung.

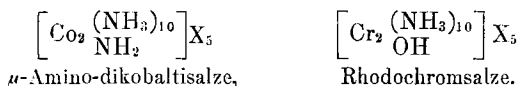
Die Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze dürfen noch in anderer Beziehung unser Interesse beanspruchen. Zunächst natürlich dadurch, daß sie als Grenzreihe der Dikobaltiake gleichsam den Hexamminsalzen in der Gruppe der einfachen Metallammoniake entsprechen. Man hätte deshalb vielleicht erwarten können, daß sie gelb gefärbt wären, und in der Tat glaubte ich früher¹⁾, eine solche gelbe, aller-

¹⁾ Diese Berichte 38, 923 [1905].

dings pyridinhaltige Verbindungsreihe aufgefunden zu haben. Die genauere Erforschung derselben hat jedoch gezeigt, daß sie ganz andere Konstitution hat, worauf ich später zurückkommen werde.

Die Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze haben somit rote Farbe, was sich dadurch erklärt, daß diejenige Hälfte des Moleküls, in welcher der Stickstoff der Amidogruppe durch eine Hauptvalenz an Kobalt gebunden ist, den Acido-pentammin-kobaltsalzen, also den sogenannten Purpurekobaltsalzen, an die Seite zu stellen ist.

Eine ganz auffallende Ähnlichkeit, besonders in der Farbe, der Art und Weise wie die Verbindungen beim Ausfällen aus ihren Lösungen erscheinen, und der äußeren Erscheinung der Krystalle, weisen die Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze mit den Rhodochromsalzen auf. Die korrespondierenden Salze der beiden Verbindungsreihen sind oft zum Verwecheln ähnlich. Vergleicht man nun die Zusammensetzung der beiden so auffallend ähnlichen Verbindungsreihen, so ergibt sich Folgendes:



Man wird deshalb zur Annahme geführt, daß in den Rhodochromsalzen eine Hydroxylgruppe dieselbe Rolle spielt, wie die Amino-Gruppe in den Dekammin- μ -amino-dikobaltisalzen. In der Tat lassen sich, wie später im Zusammenhang dargelegt werden soll, alle Eigenschaften der Rhodochromsalze mit Hilfe dieser Konstitutionsformel in einfacher Weise erklären, und es darf deshalb als weiteres wichtiges Resultat der Untersuchung über die Dekammin- μ -amino-dikobaltisalze bezeichnet werden, daß sie für die Beurteilung der Konstitution der lange so rätselhaften Rhodochromsalze wichtige Anhaltspunkte geliefert hat.

Experimenteller Teil!

Darstellung von Nitrat-o-aquo-octammin- μ -amino-dikobaltinitrat.

5 g Octammin- μ -amino-ol-dikobaltinitrat werden mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure verrieben. Das Ganze erstarrt sehr bald zu einem Krystallkuchen, den man zerdrückt und dann unter zeitweiligem Verreiben 12 Stunden stehen läßt. Hierauf gibt man die Reaktionsmasse auf eine Tonplatte, wäscht sie, wenn die Salpetersäure möglichst vollständig entfernt ist, zu wiederholten Malen mit absolutem Alkohol (nicht früher, weil sonst Aldehyd entsteht und Schmierbildung eintritt) und trocknet sie schließlich an der Luft. Es werden 5.1—5.4 g eines violetten Pulvers erhalten (Theorie 5.6); die Aus-

beute ist somit nahezu quantitativ. Beim Versuch, die Einwirkung der Salpetersäure auf das Amino-ol-nitrat durch schwaches Erwärmen zu beschleunigen, bildeten sich Nebenprodukte, und die Salpetersäure färbte sich je nach der Dauer und dem Grad des Erhitzens mehr oder weniger dunkler violett, so daß die Ausbeute wesentlich verschlechtert wurde. Ferner hatte das entstandene Produkt eine mehr bräunliche Farbe und war unrein.

Gef. Co 19.83, N 31.4, Co:N = 1:6.7.

Das in der Kälte gewonnene, violette Salz lieferte folgende Analysenwerte:

0.1226 g Sbst.: 0.0632 g CoSO₄. — 0.1134 g Sbst.: 33.3 ccm N (22°, 733 mm).

[Co₂(NH₃)₃(NH₂)(OH₂)NO₃](NO₃)₄. Ber. Co 19.72, N 32.78.

Gef. » 19.60, » 32.85.

Darstellung von Dekammin- μ -amino-dikobaltsalz.

5 g Nitrato-aquo-nitrat werden portionenweise in flüssiges Ammoniak eingetragen, wobei für den günstigen Reaktionsverlauf wichtig ist, das Salz in kleinen Portionen und unter gutem Umrühren zuzugeben. Es löst sich mit dunkelpurpurner Farbe auf. Die Lösung läßt man im Kältegemisch stehen, wobei das Ammoniak allmählich verdunstet und schließlich eine hellviolette Masse zurückbleibt. Diese wird mit etwas Wasser verrieben, auf der Nutsche abgesaugt und dies so oft wiederholt, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern rotviolett gefärbt erscheint. Die gewonnenen Laugen werden zunächst mit wenig Bromammonium versetzt, wobei in Lösung gegangenes Dekaminsalz ausgefällt, und dann mit viel Bromammonium, wodurch zurückgebildetes Octammin- μ -amino-ol-bromid in roten Kryställchen ausgeschieden wird. Bei richtig durchgeführter Operation entsteht nur wenig μ -Amino-ol-salz (0.1 g), verflüssigt man aber z. B. das Ammoniak über dem festen Nitrato-aquo-nitrat, so wird sehr viel von demselben zurückgebildet (bis 2.5 g).

Die Analyse des Octaminsalzes ergab folgende Daten:

0.1008 g Sbst.: 0.0459 g CoSO₄. — 0.1043 g Sbst.: 0.1160 g AgBr. — 0.1145 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 733.5 mm).

$$\left[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_3 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{Br}_4 + 4\text{H}_2\text{O}. \text{ Ber. Co 17.38, Br 47.10, N 18.56.}$$

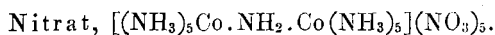
Gef. » 17.34, » 47.35, » 18.80.

Die Mutterlauge von μ -Amino-ol-bromid ist noch braun gefärbt und scheidet auf Zusatz von Alkohol kleine Mengen eines violettstichig braunen Produktes ab, das nicht näher untersucht wurde.

Die Hauptmenge des Dekammin- μ -aminosalzes bleibt beim Behandeln mit Wasser als dunkelrosa gefärbtes Produkt zurück, welches

zur Darstellung von reinem Nitrat und Chlorid verwendet werden kann. Zur Darstellung der anderen Salze der Reihe ist es vorteilhafter, das Rohprodukt in Bromid überzuführen, wobei es von beigemischtem μ -Amino-ol-salz vollständig befreit wird. Zu diesem Zweck löst man es in Wasser auf, filtriert die Lösung und versetzt sie mit der gerade genügenden Menge festem Bromammonium. Das Dekammin- μ -aminobromid scheidet sich in feinen, filzigen, rosaroten Nadelchen aus, welche die ganze Flüssigkeit anfüllen. Man saugt die rote Mutterlauge ab, wäscht das Salz mit Alkohol und Äther und reinigt es durch Lösen in warmer, sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure und Ausfällen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure oder Bromammonium. Ausbeute 3.6 g. Das so gewonnene Bromid ist zwar noch etwas nitrathaltig, zur Darstellung anderer Salze aber genügend rein.

Die rote Mutterlauge vom Dekammin- μ -aminobromid enthält Octammin- μ -amino-ol-salz, das man durch Zusatz von viel Bromammonium oder Natriumnitrat zum größten Teil ausfällen kann.



Rohes Dekammin- μ -aminonitrat wird in Wasser gelöst (1 Teil in ca. 150 Teilen Wasser), filtriert und mit Salpetersäure oder Natriumnitrat ausgefällt, und das gewonnene rosarote, nadelige Salz zur weiteren Reinigung unter schwachem Erwärmen in Wasser gelöst, filtriert und in der Kälte krystallisieren gelassen, wobei es in intensiv rotvioioletten Nadeln und Kryställchen auskrystallisiert. Will man das Erwärmen der wäßrigen Lösungen vermeiden (zu starkes Erhitzen veranlaßt Zersetzung), so muß man das Salz über das Bromid reinigen, denn mit Salpetersäure oder Natriumnitrat erfolgt keine scharfe Trennung von beigemischtem μ -Amino-ol-salz. Aus umgefälltem Bromid erhält man das Nitrat durch zweimaliges Umfällen mit Salpetersäure bromfrei. In sehr schöner Form wird das Salz gewonnen, wenn man es unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure in warmem Wasser löst und die Lösung über konzentrierter Salpetersäure stehen läßt. Allmählich krystallisiert das Nitrat fast quantitativ in zentimeterlangen, eckigen Nadeln von dunkelblauroter Farbe wieder aus.

1 Teil Nitrat löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 200 Teilen Wasser. Die Lösung reagiert neutral.

0.1023 g Sbst.: 0.0509 g $CoSO_4$. — 0.1110 g Sbst.: 35.3 ccm N (17°, 734 mm). — 0.0998 g Sbst.: 0.0500 g $CoSO_4$. — 0.1251 g Sbst.: 40.4 ccm N (21°, 736 mm).

$[Co_2(NH_3)_{10}NH_2](NO_3)_5$. Ber. Co 19.21, N 36.48.

Gef. » 18.93, 19.06, » 36.25, 36.4.

Aus der wäßrigen Lösung wird das Nitrat durch Salpetersäure nahezu quantitativ wieder ausgefällt. Beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt sich das Nitrat nicht.

Chlorid, $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes kann man vom rohen Nitrat ausgehen. Man löst dieses in Wasser, filtriert die Lösung und versetzt sie mit viel festem Chlorammonium. Das ausgeschiedene rosarote Produkt ist in Wasser leicht mit schön roter Farbe löslich; auf Zusatz von festem Chlorammonium erstarrt die Lösung zu einem Brei von feinen, rosaroten Nadelchen. Diese werden zur weiteren Reinigung vorsichtig aus warmem Wasser umkristallisiert, wobei sie in dünnen, rosaroten Nadelchen erhalten werden. Die Mutterlauge gibt auf Zusatz von mehr NH_4Cl zunächst noch etwas Dekamminchlorid und schließlich dicke, dunkelrote Nadelchen von Octammin- μ -amino-ol-chlorid.

Schön kristallisiert erhält man das Salz, wenn man es in warmem Wasser auflöst und diese Lösung, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, über konzentrierte Salzsäure stellt. Im Verlauf einiger Tage kristallisiert das Chlorid in glänzenden, dünnen, rotvioletten Nadeln aus, deren Farbe bedeutend dunkler als diejenige des mit Salmiak oder Salzsäure rasch ausgefallenen Produkts ist.

1 Teil Chlorid löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 90 Teilen Wasser. Die Lösung reagiert neutral und hat eine prachtvoll rote Farbe.

0.1052 g Sbst.: 0.1494 g AgCl . — 0.1008 g Sbst.: 27.5 ccm N (17°, 733 mm). — 0.1098 g Sbst.: 0.0677 g CoSO_4 . — 0.1049 g Sbst.: bei 85° 0.0038 g Gewichtsverlust ohne wesentliche Farbänderung.

$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{NH}_2]\text{Cl}_5 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 23.62, Cl 35.48, N 30.84, H_2O 3.60.
Gef. » 23.46, » 35.12, » 31.10, » 3.60.

Das Chlorid wird aus seiner wäßrigen Lösung durch konzentrierte Salzsäure nicht vollständig ausgefällt. Gegen Salzsäure ist das Chlorid sehr beständig, weder durch Kochen mit konzentrierter, noch mit halbverdünnter oder sehr verdünnter Salzsäure tritt Zersetzung ein. In den beiden letzteren löst sich das Chlorid beim Erwärmen auf und kristallisiert, namentlich aus halbverdünnter Salzsäure, beim Erkalten wieder in schönen Nadeln aus.

Spaltung des Chlorids. Das Chlorid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung mit prachtvoll leuchtend rosaroter Farbe auf. Beim Erhitzen tritt Farbumschlag unter Bildung von CoSO_4 ein. Versetzt man die Schwefelsäurelösung mit 1 Volumen konzentrierter Salzsäure, so fällt das Chlorid wieder aus, beim Erwärmen geht jedoch alles wieder in Lösung, und bei fortgesetztem Kochen scheidet sich ein Gemisch von Hexammin-kobaltisalz und Chloro-pentammin-kobaltisalz ab.

Bromid, $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_5 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Aus rohem Nitrat gewinnt man, wie schon beschrieben wurde, leicht ein nitrathaltiges Bromid. Dieses Salz durch Umfällen mit Bromwasserstoffsäure oder Bromammonium, oder durch Umkristallisieren aus schwach erwärmter Lösung frei von Salpetersäure zu erhalten, gelingt nicht, denn mit Nitron-Reagens lassen sich stets noch Nitratgruppen nachweisen und die Analysen

bestätigten diesen Befund. Man muß deshalb zur Gewinnung von reinem Bromid entweder vom Sulfat oder Dithionat ausgehen. Man verreibt diese Salze dreimal mit Bromammonium und etwas Wasser, wobei man das Gemisch jedesmal unter häufigem Umrühren ca. $\frac{1}{2}$ Stunde stehen läßt und dann auf Ton abpreßt. Das Reaktionsprodukt wird dann mit wenig Wasser ausgelaugt, welches zunächst farblos bleibt, bis alles überschüssige Bromammonium herausgelöst ist. Ist dies der Fall, so löst sich das Produkt mit dunkelrosaroter Farbe auf, und durch Zusatz von etwas Bromammonium zur filtrierten Lösung erhält man reines Bromid in Form von nadeligen, hellrosafarbigem Flocken. Besonders schönes Salz gewinnt man, wenn es unter Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoff in warmem Wasser aufgelöst und die Lösung über konzentrierter Bromwasserstoffsäure zur Krystallisation gestellt wird. Es bildet dann glänzende, rotviolette, dünne Nadeln.

1 Teil Bromid löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 200 Teilen Wasser.

1. (Aus Sulfat dargestellt.) 0.1112 g Sbst.: 20.9 ccm N (16° , 736 mm). — 0.1117 g Sbst.: 0.0478 g CoSO_4 . — 0.1150 g Sbst.: bei $80-85^\circ$ 0.0026 g Gewichtsverlust ohne Farbenänderung. — 2. (Aus Dithionat.) 0.1050 g Sbst.: 0.1360 g AgBr.

$[(\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6)\text{NH}_2]\text{Br}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 16.34, Br 55.38, N 21.34, H_2O 2.48.
Gef. » 16.29, » 55.10, » 21.60, » 2.26.

Besonders charakteristisch für das Bromid ist seine Eigenschaft, aus wäßriger Lösung schon durch sehr kleine Mengen von Bromammonium sofort in rosaroten, filzigen Nadelchen nahezu quantitativ wieder ausgefällt zu werden. Diese Eigenschaft ergibt eine hervorragende Trennungsmethode von beigemischtem μ -Amino-ol-salz, das zwar durch Bromammonium ebenfalls ausgefällt wird, aber erst nach Zusatz von ziemlich viel des Fällungsmittels.

Spaltung des Bromids. 0.8 g Bromid wurden in einem Becherglas mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei es unter starker Bromwasserstoff- und geringer Bromentwicklung mit leuchtend dunkelrosaroter Farbe in Lösung ging und sich nachher etwas Sulfat als rotes Pulver abschied. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung beendet war, wurden 15 ccm konzentrierte Salzsäure portionenweise zugesetzt. Zuerst trat lebhafte Salzsäureentwicklung ein; das ausgeschiedene Sulfat löste sich wieder auf und die Lösung nahm eine tiefviolette Farbe an. Die letzten Portionen Salzsäure gaben keine Gasentwicklung mehr, schieden aber festes Chlorid aus. Nun wurde das Reaktionsgemisch während 16 Stunden in einem mit Luftkühler versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich der flockige Niederschlag allmählich in eine schwere, krystallinische Masse verwandelte. Nach dem Abkühlen war die Flüssigkeit gelbrot gefärbt und hatte ein Gemisch von blauröttem Purpureosalz und schönen, gelben Nadeln von Hexaminsalz abgeschieden. Die Lauge wurde möglichst scharf dekantiert und gab, mit absolutem Alkohol gemischt, einen flockigen, gelbroten Niederschlag, der mit dem

festen Rückstand vereinigt wurde. Im ganzen wurden 0.75 g festes Produkt erhalten. Zur Trennung des Hexamminsalzes vom Pentamminsalz wurde das feste Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure (ca. 1 : 20) ausgezogen. Das Hexamminsalz und ein wenig Pentamminsalz gingen in Lösung, während der größte Teil des Pentamminsalzes ungelöst blieb (0.21 g, entsprechend 0.29 g Purpureobromid). Aus den erhaltenen Lösungen wurde durch Fällen mit Bromammonium 0.37 g Luteobromid gewonnen. Die Lösungen blieben dabei noch schwach violett gefärbt von etwas Pentamminsalz.

Das Hexamminbromid konnte durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Fällen mit festem Bromammonium gereinigt werden.

0.1092 g Sbst.: 0.0426 g CoSO_4 . — 0.1131 g Sbst.: 21.8 ccm N (13°, 728 mm).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$. Ber. Co 14.71, N 20.96.

Gef. » 14.85, » 21.10.

Das Chloro-pentammin-chlorid wurde zur Reinigung in warmem Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt.

0.0909 g Sbst.: 0.0556 g CoSO_4 . — 0.0877 g Sbst.: 21.8 ccm N (16°, 727 mm).

$\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] \text{Cl}_2$. Ber. Co 23.56, N 27.97.

Gef. » 23.60, » 28.15.

Dithionat, $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{NH}_2]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung des Dithionats wird eine wäßrige Lösung des Bromids mit gesättigter Natriumdithionatlösung versetzt. Das Dithionat fällt fast quantitativ als dunkelrosa gefärbter, pulverförmiger Niederschlag aus; die Mutterlauge ist nur noch schwach rosa gefärbt. Abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen, stellt das Dithionat ein leuchtend rosarotes Krystallpulver dar. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

0.1120 g Sbst.: 20.4 ccm N (14°, 728.5 mm). — 0.1060 g Sbst.: 0.0437 g CoSO_4 . — 0.1519 g Sbst.: 0.0624 g CoSO_4 . — 0.1142 g Sbst.: 0.1769 g BaSO_4 . — 0.1037 g Sbst.: 19.0 ccm N (20°, 736 mm).

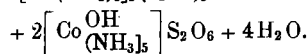
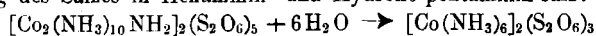
$[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{NH}_2]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 15.56, N 20.32, S 21.10.

Gef. » 15.69, 15.63, » 20.80, 20.70, » 21.25.

Der Wassergehalt des Salzes konnte nicht direkt bestimmt werden, denn über Phosphorpentoxyd verliert das Salz nur vier Moleküle Wasser. Eine Farbenänderung tritt dabei nicht ein.

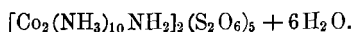
0.1148 g Sbst. verloren im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid über Nacht 0.0057 g, 4.9 %, ohne Farbänderung und blieben dann konstant.

Bei 60° oder 80° verliert das Salz ebenfalls leicht $4\text{H}_2\text{O}$, nimmt dabei aber eine gelbbraune Farbe an. Diese Farbenänderung beruht auf einer Spaltung des Salzes in Hexammin- und Hydroxo-pentammin-salz:



0.5904 g Sbst. verloren bei 60—65° in 4 Stdn. 0.0270 g an Gewicht. Dabei war der untere Teil des Salzes gelbbraun geworden, während der obere noch leuchtend rosa gefärbt war. Nach weiteren 3 Stunden hatte sämtliches Salz ohne weiteren Gewichtsverlust gelbbraune Farbe angenommen. Abnahme 4.6 %. Auf 85° erhitzt, verlor die Substanz noch 0.0064 g und blieb dann konstant (5.7 %). Diese weitere Gewichtsabnahme, die bei wiederholten Bestimmungen konstatiert wurde, beruht jedenfalls auf einer teilweisen Zersetzung.

0.1094 g Sbst. verloren bei 80° 0.0050 g (4.6 %) und blieben dann konstant. Bei 95—100° trat eine weitere Abnahme von 0.0022 g ein (total 6.6 %). — 0.1519 g Sbst. verloren bei 85° in einigen Stunden 0.0071 g (4.7 %), dann langsam in zwei Tagen noch 0.0026 g. Totale Abnahme 6.5 %.



Ber. 4H₂O 4.75. Gef. 4H₂O 4.9, 4.6, 4.6, 4.7.

Das bei 80—85° entwässerte Produkt wurde mit etwas Wasser behandelt. Dabei ging ein Teil mit stark alkalischer Reaktion und rotgelber Farbe in Lösung, während ein schwerer lösliches, gelbes Pulver als Rückstand blieb. Durch zweimaliges Verreiben mit Bromammonium und etwas Wasser konnte dieser Rückstand in ein leicht lösliches, gelbes Bromid übergeführt werden, das durch Umfällen aus wäßriger Lösung mit Bromammonium gereinigt wurde. Eigenschaften und Analyse zeigten, daß Hexamminbromid vorlag.

0.1036 g Sbst.: 19.1 ccm N (18°, 740 mm). — 0.1014 g Sbst.: 0.0395 g CoSO₄.

[Co(NH₃)₆]Br₃. Ber. C 14.71, N 20.96.

Gef. » 14.80, » 21.10.

Die rotgelbe Lösung gab auf Zusatz von Bromammonium noch etwas Luteobromid, das durch Umfällen gereinigt wurde. Im ganzen wurden aus 0.7 g Dekamindithionat 0.3 g umgefälltes Hexamminbromid erhalten. Aus der vom Hexamminsalz befreiten Lösung schied Alkohol ein blaßrotes Produkt ab, welches sich nach zweimaligem Verreiben mit Bromammonium und etwas Wasser als vollständig schwefelfrei erwies. Beim Kochen des Produktes mit Salzsäure wurde Chloro-pentammin-kobaltchlorid erhalten; beim Stehen mit Schwefelsäure-Salzsäure konnte kein Praseosalz nachgewiesen werden. Beim Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entstand Aquo-pentammin-bromid, das durch Umfällen gereinigt wurde. Die mitgeteilten Reaktionen im Verein mit der alkalischen Reaktion des Produktes zeigen, daß das zweite Spaltprodukt aus einem Hydroxo-pentammin-salz bestand. Neben dem Aquo-pentammin-bromid erhält man beim Verreiben mit Bromwasserstoffsäure ganz kleine Mengen eines leichter löslichen Produktes von hellroter Farbe, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte.

Sulfat, $[(\text{NH}_3)_5 \text{Co} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Co} (\text{NH}_3)_5]_2 (\text{SO}_4)_5 + 3 \text{H}_2 \text{O}$.

Wird eine wäßrige Lösung des Bromids mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfat versetzt, so füllt sich die Flüssigkeit momentan mit feinen, rosaroten Nadelchen, die sich aber bald wieder vollständig auflösen, worauf sich das Sulfat aus der roten Lösung langsam in kleinen, leuchtend roten Nadeln und dünnen Prismen ausscheidet. Dieselbe eigentümliche Erscheinung beobachtet man auch bei der Darstellung des Sulfats aus Chlorid oder Nitrat.

Nach einigen Stunden ist die Mutterlauge nur noch schwach rosarot gefärbt und das Sulfat fast quantitativ abgeschieden. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Sulfat ist in Wasser mit schwach rosaroter Farbe sehr schwer löslich.

0.1085 g Sbst.: 0.0589 g CoSO_4 .—0.1096 g Sbst.: 25.9 ccm N (17°, 736.5 mm).
— 0.1111 g Sbst. bei 85°: 0.0054 g Verlust und 0.1134 g BaSO_4 .

$[\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_{10} \text{NH}_2]_2 (\text{SO}_4)_5 + 3 \text{H}_2 \text{O}$.

Ber. Co 20.65, N 26.98, SO_4 42.00, H_2O 4.73.

Gef. » 20.62, » 27.00, » 42.00, » 4.85.

Beim Trocknen bei 85° verhält sich das Sulfat wie das Chlorid und Bromid und verschieden vom Dithionat; es wird nicht zersetzt. Beim Trocknen auf 100° tritt sehr langsam teilweise Zersetzung ein, ein geringer Teil des Salzes löst sich dann in Wasser mit alkalischer Reaktion auf, und aus dieser Lösung fällt Bromammonium etwas gelbes Luteobromid aus.

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

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1908.

612. Arnold Reissert: Am Stickstoff hydroxylierte Indolderivate aus *o*-Nitrophenyl-essigsäure.

(Eingegangen am 30. Oktober 1908.)

Während im allgemeinen saure Reduktionsmittel eine vollständige Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminen herbeiführen, hat man in einzelnen Fällen beobachtet, daß die Reduktionswirkung auch bei Gegenwart von Säuren schon bei einer Zwischenstufe Halt macht. Die auffallendste Beobachtung nach dieser Richtung hin ist von Heller¹⁾ gemacht worden, welchem es gelang, das *o*-Nitromandelsäurenitril durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu zwei Verbindungen zu reduzieren, von denen die eine das Hydroxylamidonitril darstellt, während die zweite ohne Sauerstoff-

¹⁾ Heller, diese Berichte **39**, 2339 [1906].