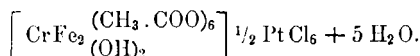


2. Chloroplatinat, $\left[\text{CrFe}_2 \begin{matrix} (\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right]^{1/2} \text{PtCl}_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Man fügt zur konzentrierten, essigsauren Lösung der Base (s. beim Monoacetat) Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Das Salz scheidet sich rasch ab.

Hellbraunrotes, krystallinisches Pulver; unter dem Mikroskop beobachtet man die Krystallform der anderen Chloroplatinate.

0.4124 g Sbst.: 0.0490 g Pt. — 0.4186 g Sbst.: 20.05 ccm $\frac{1}{20}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.
— 0.5950 g Sbst.: 26.63 ccm $\frac{1}{20}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.2150 g Sbst.: 0.0650 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. — 0.5630 g Sbst.: 20.32 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Pt 11.52, Cr 6.16, Fe 13.21, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ 41.86.

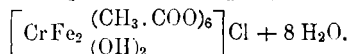
Gef. » 11.88, » 6.00, » 13.40, 13.45, » 42.36.

3. Chlorid.

Man löst das Monoacetat in wenig stark verdünnter Essigsäure und fügt Lithiumchlorid im Überschuß hinzu.

Das Salz bildet schwarze, kurze Prismen von rhombischem Querschnitt. Das Pulver ist rotbraun, durchsichtige Bruchstücke sind unter dem Mikroskop tief rotbraun.

0.1975 g Sbst.: 0.0227 g Cr_2O_3 . — 0.4234 g Sbst.: 22.31 ccm $\frac{1}{20}$ -n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.
— 0.4024 g Sbst.: 0.0763 g AgCl. — 0.3031 g Sbst.: 12.87 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Cr 7.12, Fe 15.28, Cl 4.85, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ 48.40.

Gef. » 7.87, » 14.72, » 4.69, » 50.10.

Tübingen, 5. Oktober 1909.

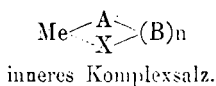
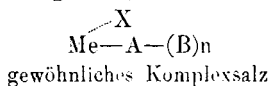
566. H. Ley und H. Winkler:

Über Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitz. von Hrn. R. J. Meyer.)

Innere Komplexsalze sind Metallverbindungen, bei denen das Metallatom durch sekundäre Affinitätskräfte (Nebervalenzen) mit gewissen ungesättigten Gruppen (NH_2 , NHR , NR_2 , OH , OR , SR usw.) in Verbindung steht, die einen Bestandteil des Salzradikals bilden¹⁾:



¹⁾ Siehe besonders diese Berichte **42**, 354 [1909].

Die zwischen gewöhnlichen und inneren Komplexsalzen bestehenden Beziehungen erfahren nun eine wesentliche Erweiterung durch die jetzt mitzuteilende Beobachtung, daß Kobalti-glykokoll, $\text{Co}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3$, ein typischer Vertreter der inneren Komplexsalze, in zwei isomeren Formen auftritt, die nur durch Stereoisomerie gedeutet werden können. Durch die Einfachheit in der Zusammensetzung erhält dieser Isomeriefall bei Salzen eine besondere Bedeutung.

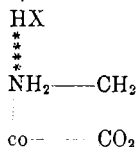
Unter bestimmten, später zu präzisierenden Bedingungen entstehen nämlich durch Einwirkung von Kobaltihydroxyd auf Glykokoll neben einander zwei isomere Salze des dreiwertigen Kobalts, die auch in Lösungen verschieden sind.

1. Eigenschaften der Isomeren.

Beide Verbindungen sind von außerordentlich großer Beständigkeit und offenbaren schon dadurch ihren Charakter als »innere Komplexsalze«; sie lösen sich unverändert in heißer konzentrierter Schwefelsäure und können selbst einige Zeit mit heißer konzentrierter Salpetersäure behandelt werden, ohne daß nennenswerte Zersetzung eintritt.

Beide Isomere sind koordinativ gesättigte Verbindungen im Sinne Werners, die anscheinend unter keinen Umständen andere Moleküle aufzunehmen vermögen; so addieren die wasserfreien Salze auch bei niederen Temperaturen kein Ammoniak; auch die Löslichkeit in basischen Medien, wie Pyridin, Anilin usw., ist gering und weist nicht auf die Bildung von Additionsprodukten hin. Wesentlich leichter als in Wasser lösen sich beide Isomere in verdünnten und konzentrierten Säuren¹⁾. Wie zu erwarten, verhalten sich die Isomeren auch gegenüber den meisten chemischen Reagenzien durchaus gleich. So werden

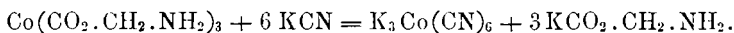
¹⁾ Ob es sich hierbei um eine Löslichkeitsänderung durch Veränderung des Mediums oder um einen rein chemischen Vorgang handelt, ist schwer zu entscheiden; es ist denkbar, daß bei der Bildung des inneren Komplexsalzes die Affinität der Aminogruppe nicht völlig verbraucht ist und daß bei dem Lösungsvorgange z. B. in Schwefelsäure als Lösungsmittel (= HX) sich jenes Affinitätsresiduum betätigt (*****). Hierfür scheint die beobachtete Differenz



bei den Absorptionskurven der violetten Form in wäßriger und schwefelsaurer Lösung zu sprechen (s. experimenteller Teil). Derartige äußerst geringe Affinitätsresiduen, die sich bei Additionsreaktionen betätigen, nimmt bekanntlich auch Thiele (Ann. d. Chem. **306**, 87) beim Benzol an.

beide Verbindungen von konzentrierter Salzsäure bei längerem Erwärmen unter Entwicklung von Chlor und unter Bildung von Kobaltchlorid zersetzt.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanid entsteht aus beiden Formen Kaliumkobaltcyanid:



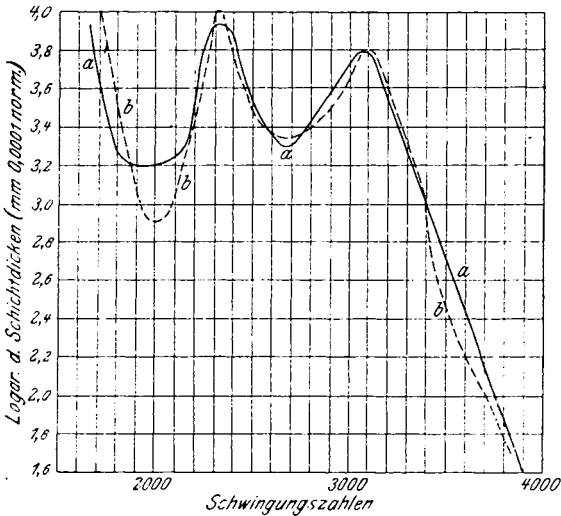
Es scheint, als ob in manchen Fällen die Geschwindigkeit, mit der die beiden Isomeren reagieren, verschieden ist, und daß diese Verschiedenheit nicht durch die Löslichkeitsdifferenzen der beiden Formen erklärt werden kann, sondern mit der verschiedenen Konfiguration der beiden Formen in Zusammenhang steht¹⁾; hierüber sind exakte Versuche im Gange.

Die beiden Salze unterscheiden sich ferner durch verschiedenen Krystallwassergehalt: das violette α -Salz krystallisiert mit zwei Molekülen, das rote β -Salz mit einem Molekül Wasser. Dieser Krystallwassergehalt ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, denn die Verschiedenheit der beiden Salze bleibt bestehen, falls die Salze entwässert werden, wobei sich die Farbnuancen nur wenig ändern. Die Wassermoleküle sind bei beiden Salzen verschieden fest gebunden, denn die Entwässerung erfolgt mit sehr verschiedener Geschwindigkeit: das α -Salz verliert im Vakuum über Phosphorpentoxyd das Wasser schon nach mehreren Stunden, während das isomere Salz sein Wasser erst nach Verlauf mehrerer Tage abgibt. Aus der Tatsache, daß die Entwässerung bei dem β -Salz auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig erfolgt, darf wohl mit Sicherheit geschlossen werden, daß das Wassermolekül nicht an dem Aufbau des Komplexes beteiligt ist, d. h. nicht in direkter Bindung mit dem Metallatom steht, da in diesem Falle die Bindung wesentlich fester sein würde. Wir überzeugten uns z. B., daß Roseokobaltnitrat: $[\text{Co}5 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ unter gleichen Bedingungen über Phosphorpentoxyd kein Wasser abgibt.

Beide Isomeren unterscheiden sich ferner in ihren Dichten und hinsichtlich der Farbe. Zur genauen Charakteristik der letzten Eigenschaft wurden die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen im sichtbaren und ultravioletten Teile des Spektrums ermittelt. Die violette Form wurde in wäßriger Lösung, sowie in 50-prozentiger Schwefelsäure als Lösungsmittel untersucht; beide Spektren zeigten geringe Abweichungen (s. experimenteller Teil), die β -Form konnte wegen

¹⁾ So bildet sich verhältnismäßig leicht aus der β -Form (rotem Salz) durch Kaliumnitrit ein in rubinroten Nadeln krystallisierendes, aber noch nicht näher untersuchtes Komplexsalz, während dieses Salz aus der α -Form nur schwer zu erhalten ist.

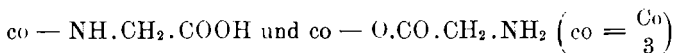
ihrer geringen Wasserlöslichkeit nur in 50-prozentiger Schwefelsäure untersucht werden. Beide Formen weisen im Sichtbaren ein breites Band auf, dessen Boden bei 2000 rez. A. E. liegt; bei der violetten α -Form erstreckt sich das Band weiter ins Rot, zeigt jedoch eine geringere Tiefe als bei der β -Form. Im Ultraviolett sind die beistehend dargestellten Schwingungskurven so gut wie identisch und durch ein Band mit dem Boden bei 2700 rez. A. E. charakterisiert.



- a) Violette Form $\text{Co}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.
 b) Rote Form $\text{Co}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Konstitution der Salze.

Die wohl zunächst diskutabel erscheinende Annahme, die Verschiedenheit der Salze durch verschiedene Bindung des Metalls im Sinne der Formeln:

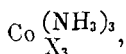


zu erklären, erweist sich als unhaltbar: wäre in dem einen Isomeren das Kobaltatom mit dem Stickstoff durch Hauptvalenzen gebunden, so sollte man eine weit größere Verschiedenheit in den Eigenschaften der Salze erwarten. Nach allem ist die Atomaffinität zwischen Stickstoff und Kobalt sehr gering; wahrscheinlich liegen derartige Metall-Stickstoff-Verbindungen in gewissen Schwermetallsalzen der Säureimide vor, und wie frühere¹⁾ Versuche ergeben haben, wird z. B. Succinimid-

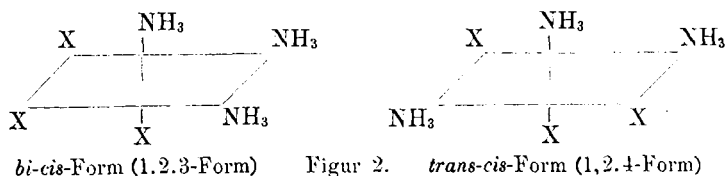
¹⁾ H. Ley und F. Werner, diese Berichte **39**, 2177 [1906].

Kobalt schon durch Wasser leicht in Kobalhydroxyd und Succinimid gespalten.

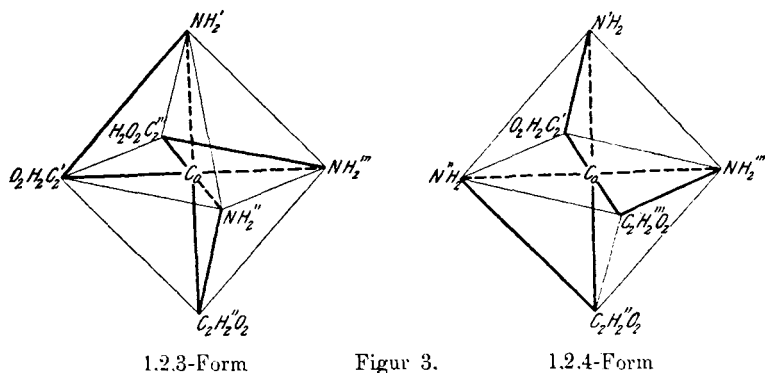
Hiernach dürfte die Isomerie der beiden Salze lediglich auf sterischer Grundlage beruhen¹⁾. Dem Kobaltglycin entsprechen als gewöhnliche Komplexsalze die Triammin-triacido-kobaltisalze:



bei denen, so weit uns bekannt, Stereoisomerie noch nicht aufgefunden wurde. Unter Zugrundelegung des bekannten Wernerschen Oktaederschemas für das komplexe Radikal (CoR_6) sind aber auch für die nicht dissoziierbaren, sogenannten nullwertigen Triammintriacido-metallverbindungen zwei Isomere vor auszusehen, die als *bi-cis*- und



trans-cis- resp. als 1. 2. 3- und 1. 2. 4-Formen anzusprechen sind (s. Figur 2). Im Falle der isomeren Komplexsalze ist der Glycinrest $\overline{\text{CO}_2}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ dreimal um das Kobaltatom gruppiert zu denken, wie es Fig. 3 zum Ausdruck bringen soll, in der die stärkeren Linien Hauptvalenzen, die punktierten Nebenvalenzen bedeuten sollen.



Durch den Umstand, daß die Aminogruppen mit dem Kobaltatom durch die $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ -Reste ringförmig verbunden sind, haben die Komplexe wahrscheinlich eine größere Starrheit erhalten, die den gewöhn-

¹⁾ Da auch Polymerie ganz unwahrscheinlich ist, wie später eingehender begründet werden soll.

lichen Komplexsalzen nicht eigen ist, und wahrscheinlich erklärt sich so auch die geringe Tendenz zur Umlagerung, denn bis jetzt ist es nicht möglich gewesen, die beiden Formen in einander überzuführen; eine Tatsache, die natürlich nicht gegen die Annahme von Stereoisomerie spricht, denn auch bei anderen stereoisomeren gewöhnlichen Komplexsalzen, wie den Croceo- und Flavosalzen, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, den Disulfito-tetramminsalzen, $[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Me}$, ist eine direkte Umwandlung der Isomeren in einander erfolglos geblieben¹⁾.

Welche Konfiguration jedem der beiden isomeren Salze zu erteilen ist, läßt sich bei dem Mangel an Methoden zur Konfigurationsbestimmung vorläufig noch nicht entscheiden.

3. Die Bildung der Kobaltverbindungen des Glycins ist eine vom elektrochemischen Standpunkt interessante Reaktion, die noch genauer verfolgt werden soll. Wird Kobaltsulfat mit Glycin und der äquivalenten Menge Baryt versetzt, so bildet sich zunächst eine hellrotfarbige, an normale Kobaltosalze, z. B. Kobaltacetat, erinnernde Lösung, die sich bei Gegenwart von Sauerstoff allmählich dunkler färbt und schließlich eine kirschrote Farbe annimmt; gleichzeitig scheiden sich violettrote, krystallinische Verbindungen aus, die das Metall in dreiwertigem Zustande enthalten. Es spielt sich demnach in einer neutralen Lösung von Kobaltglycin eine ganz analoge Reaktion ab, wie in einer ammoniakalischen Lösung eines normalen Kobaltosalzes, z. B. Kobaltochlorid. Der Verlauf dieser Oxydationsreaktion scheint jedoch sehr kompliziert zu sein (s. experiment. Teil) und konnte noch nicht genauer festgelegt werden.

4. Experimentelles.

Die gleich zu erwähnende Darstellungsmethode für die isomeren Salze ist das Resultat ziemlich langwieriger Versuche, die hier im einzelnen nicht wiedergegeben werden sollen. Zuerst versuchten wir, wie im vorigen Abschnitt angedeutet wurde, eine Lösung von Kobaltglycin mit Luftsauerstoff zu oxydieren; es war aber nicht möglich, auf diese Weise zu einheitlichen Salzen zu gelangen; auch die Behandlung von Glycinlösung mit Kobaltcarbonat durch längeres Kochen führte nicht glatt zum Ziel; es entstanden so violettrote, krystallinische Massen, die etwa 21.2 % Kobalt, 12.9 % Stickstoff und 26.9 % Kohlenstoff enthielten, und aus denen durch wiederholtes Umkrystallisieren geringe Mengen der α -Verbindung isoliert werden konnten. Wahrscheinlich enthalten die nach den angedeuteten Verfahren gewonnenen Gemische außer dem neutralen Kobaltglycin zum

¹⁾ Vergl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 325 ff.

größten Teile basische Salze, in denen vielleicht mehrkernige, innere Komplexsalze vorliegen, die Analoga der besonders neuerdings von Werner studierten mehrkernigen Komplexsalze des Kobalts darstellen dürften. Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen steht noch aus.

Das für die Versuche verwendete Kobaltihydroxyd wurde aus nickelfreiem Kobaltosulfat und alkalischer Natriumhypochlorit- resp. Natriumhypobromitlösung bei Wasserbadtemperatur dargestellt; das Präparat wurde gut ausgewaschen und kam feucht zur Verwendung. 3 Mole Glykokoll (reines Kahlbaumsches Präparat) wurden in wäßriger Lösung mit einem Überschuß von Kobaltihydroxyd (aus $1\frac{1}{2}$ Mol $\text{CoSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) ca. 5 Stunden lang gekocht; es entsteht eine kirschrote Lösung (1), welche auf einem Büchnerschen Trichter vom Ungelösten (2) getrennt wird. Das Filtrat (1) wird auf dem Wasserbad eingeeengt; nachdem die Lösung über Nacht über Schwefelsäure gestanden hat, krystallisiert das Bihydrat des Kobaltiglycins in größeren schwarzen Krystallen aus neben kleineren Mengen des rosafarbenen Monohydrats. Beide Salze wurden mechanisch durch Auslesen getrennt; auch läßt sich das leichtere Monohydrat in der Mutterlauge durch Schlämmen von den Krystallen des Bihydrats trennen.

Der anfangs erhaltene Rückstand (2), der die größte Menge des Monohydrats neben unverändertem Kobaltihydroxyd enthält, wird in wenig Wasser suspendiert, hierauf mit Schwefeldioxyd gesättigt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Kobaltihydroxyd gelöst ist. In der Kobaltosulfatlösung verbleibt eine reichliche Menge des roten Monohydrats ungelöst, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert wird.

Das violette Bihydrat, $\text{Co}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert und so völlig frei vom Isomeren erhalten.

Analyse der lufttrocknen Substanz:

0.3472 g Sbst.: 0.0648 g Co. -- 0.1904 g Sbst.: 0.1547 g CO_2 , 0.0853 g H_2O . — 0.3048 g Sbst.: 0.0275 g H_2O (über P_2O_5).

$\text{Co}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Co 18.61, C 22.71, H 5.04, H_2O 11.35.

Gef. » 18.66, » 22.16, » 5.01, » 11.15.

Analyse der entwässerten Substanz:

0.2033 g Sbst.: 26.2 ccm N (21°, 752 mm).

Ber. N 14.95. Gef. N 14.81.

Die größeren, rhombischen, gerade auslöschenden, pleochroitischen (blauviolett nach rotviolett) Krystalle sind fast schwarz und liefern ein blaurotes Pulver. 1 l der bei 25° gesättigten Lösung ent-

hält 9.33 g Bihydrat; in verdünnten und konzentrierten Säuren, z. B. Schwefelsäure, ist die Löslichkeit größer; aus den sauren Lösungen wird das Salz durch Alkohol unverändert ausgefällt; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind die Krystalle äußerst schwer löslich. Die Verbindung läßt sich fast quantitativ in Glycinkupfer überführen: die neutrale, wäßrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Kobaltsulfid mit Kupferoxyd gekocht und die blaue Lösung zur Trockne verdampft.

0.600 g Bihydrat: 0.633 g $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, ber. 0.641 g.

Die Untersuchung der Absorption im Sichtbaren und Ultraviolett¹⁾ ergab folgendes Resultat: d = Schichtdicken in Millimetern; Absorptionsgrenzen in rez. A. E.

a) 0.01-n. Lösung (in 50-prozentiger Schwefelsäure).

d						
100	—	2282	2376			
80	1653	2288	2412			
60	1674	2253	2430	3037	3130	
50	1703	2229	2460	3017	3145	
40	1733	2215	2471	2922	3163	
30	1764	2201	2520	2836	3225	
20	1799	2151	2711	—	3315	
17	1799	—	—	—	3326	
10	—	—	—	—	3413	
8	—	—	—	—	3433	

b) 0.001-n.

$d =$	60	50	30	20	10	8	60	40
$\frac{1}{\lambda} =$	3453	3518	3593	3670	3714	3800	3846	3900

c) 0.0001-n.

$d =$	30	25	20
$\frac{1}{\lambda} =$	3970	4047	4067

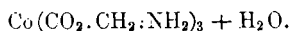
Die Schwingungskurve der wäßrigen Lösung zeigt einige Abweichungen, die aber den Charakter der Kurve nicht wesentlich ändern; so treten die Spitzen der Bänder bei $\left(\frac{1}{\lambda} : 2300 \text{ und } 3100\right)$ in wäßriger Lösung erst bei etwas größeren Konzentrationen auf.

Das rote Monohydrat, $\text{Co}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$, das nach der obigen Darstellungsmethode häufig noch geringe Mengen des Bihydrats enthält, wird gereinigt durch Verreiben und Aufschlämmen mit heißem Wasser.

¹⁾ Betreffs der Ausführung vergl. H. Ley, diese Berichte **41**, 1637 [1908].

Analyse der lufttrocknen Substanz:

0.1761 g Sbst.: 0.1563 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1851 g Sbst.: 23.0 ccm N (20°, 758 mm). — 0.3047 g Sbst.: 0.0176 g H₂O (über P₂O₅). — 0.5007 g Sbst.: 0.0303 g H₂O (über P₂O₅).



Ber. Co 19.73, C 24.08, H 4.68, N 14.05, H₂O 6.02.

Gef. » 19.92, » 24.21, » 4.90, » 14.11, » 5.78, 6.05.

Die blaßroten, nadelförmigen, sehr kleinen Krystalle zeigen gerade Auslöschung. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, in 1 l der bei 25° gesättigten Lösung sind 0.199 g Monohydrat enthalten; wesentlich leichter löst sich das Salz in Säuren, z. B. Schwefelsäure. In organischen Medien ist der Stoff unlöslich.

Die Untersuchung der Absorption lieferte Folgendes:

a) 0.01-n. (Lösung in 50-prozentiger Schwefelsäure).

d					
100	1715	—	2360		
80	1746	—	2390		
60	1761	2273	2390	3037	3130
50	1779	2254	2425	3037	3130
40	1791	2221	2471	3037	3163
30	1822	2180	2500	2907	3225
25	1842	2111	2620	2793	3291
15	1879	2101	—	—	3341
10	1917	2094	—	—	3391
6	—	—	—	—	3413
3	—	—	—	—	3453

Die Überführung in Glycinkupfer lieferte Folgendes:

0.200 g Monohydrat: 0.225 g Cu(CO₂·CH₂·NH₂)₂ + H₂O, ber. 0.236 g.

Ferner haben wir genaue Untersuchungen der Dichten und der (sehr kleinen) Leitfähigkeiten beider Formen ausgeführt, worüber demnächst berichtet werden soll.

Schließlich soll darauf hingewiesen werden, daß auch bei anderen Aminosäuren, z. B. bei α-Alanin, dieselben Isomeriefälle angetroffen wurden.