

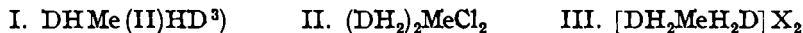
225. E. Thilo und H. Heilborn: Über die Gründe für den Unterschied im Verhalten analoger diacetyldioxim-haltiger Verbindungen der zweiwertigen Metalle Kobalt, Nickel und Kupfer.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. April 1931.)

A. Einleitung.

Verbindungen der Zusammensetzung (I) aus der Reihe der 2-wertigen Metalle Co, Ni und Cu sind mit Sicherheit nur vom Ni¹⁾ und Cu²⁾ bekannt.



Zwar beschreibt G. Ponzio⁴⁾, daß er beim Erwärmen von metallischem Kobalt mit einer wäßrigen Lösung von DH₂ ein kaffeebraunes Pulver, annähernd der richtigen Zusammensetzung, erhält; aber seine Analysen-Zahlen weichen von den berechneten Werten so ab, daß man nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen der entsprechenden Co-Verbindung schließen kann. Versuche von L. Tschugaeff²⁾, sowie von F. Feigl und Rubinstein⁵⁾, eine nach (I) zusammengesetzte Verbindung des Co zu erhalten, schlugen fehl. In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, auf experimentellem Wege eine Erklärung für die schon von F. Paneth und E. Thilo⁶⁾⁷⁾ aufgeworfene Frage zu geben, warum vom Co(II), das dem Ni sonst in fast allen Eigenschaften durchaus ähnlich ist, keine nach (I) zusammengesetzte Verbindung erhalten werden kann.

Für diesen Zweck unternahmen wir Versuche zur Konstitutionsbestimmung der Verbindungen (II), die man formal als Salze der Anhydro-basen (I), (DH)₂Me auffassen kann. Von derartigen nach (II) zusammengesetzten Verbindungen haben Feigl und Rubinstein⁵⁾ das Chlorid, Bromid und Jodid des Kobalts, F. Paneth und E. Thilo⁶⁾⁷⁾ das Chlorid und J. V. Dubský und Fr. Brychta⁸⁾ das Bromid des Nickels beschrieben. Allen diesen Verbindungen wurde die Konstitution (III) mit koordinativ 4-wertigem Me und ionogen gebundenem Halogen zugeschrieben. Eine gegenteilige Meinung vertreten W. Hieber und F. Leutert⁹⁾, indem sie sowohl für die Kobaltverbindungen von Feigl und Rubinstein⁵⁾ als auch für die Ni-Verbindung von Paneth und Thilo⁶⁾⁷⁾ die Konstitution (IV) mit koordinativ 6-wertigem Me und nicht ionogen gebundenem Halogen vorschlagen. Gegen diese Ansicht äußerte sich der eine von uns in Gemeinschaft mit K. Friedrich¹⁰⁾¹¹⁾ insofern, als die Konstitution (III) für die Feiglschen Co-Verbindungen vorläufig, für die Ni-Verbindung aber endgültig beibehalten wurde.

¹⁾ L. Tschugaeff, B. **38**, 2520 [1905].

²⁾ L. Tschugaeff, Ztschr. anorg. allgem. Chem. **46**, 144 [1905].

$$^3) \text{ DH}_2 = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C.C:N.OH} \\ | \\ \text{H}_3\text{C.C:N.OH} \end{array}, \quad \text{DH} = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C.C:N.O—} \\ | \\ \text{H}_3\text{C.C:N.OH} \end{array}$$

⁴⁾ G. Ponzio, Gazz. chim. Ital. **51**, II 213 [1921].

⁵⁾ F. Feigl u. H. Rubinstein, A. **433**, 183 [1923].

⁶⁾ F. Paneth u. E. Thilo, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **147**, 196 [1925].

⁷⁾ E. Thilo, Inaug.-Dissertat. Berlin 1925.

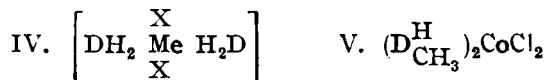
⁸⁾ J. V. Dubský u. Fr. Brychta, Coll. Trav. chim. Tcheoslovaquie **1**, No. 3 [1929]; C. **1929**, II 549. ⁹⁾ W. Hieber u. F. Leutert, B. **60**, 2296, 2310 [1927].

¹⁰⁾ E. Thilo u. K. Friedrich, B. **62**, 2990 [1929].

¹¹⁾ K. Friedrich, Inaug.-Dissertat., Berlin 1930.

B. Die Konstitution der Feiglschen Kobaltverbindungen
(DH₂)₂CoX₂.

Bei den Untersuchungen¹⁰⁾¹¹⁾ über die analog (II) zusammengesetzten Verbindungen des Diacetyldioxim-Monomethyläthers D_{CH₃}^H¹²⁾ ergab sich, daß vom Co zwei isomere Verbindungen der Zusammensetzung (V) existieren.



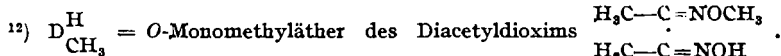
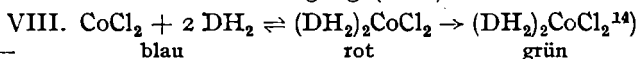
Von diesen ist die eine, rote, instabil und geht sehr leicht in die andere, grüne, über; den beiden Verbindungen wurden die Konstitutionsformeln (VI) und



(VII) zugeschrieben und die Feiglsche grüne C-Verbindung (II) in Parallele zu der roten Monoäther-Verbindung (VII) gesetzt, weil in beiden Substanzen das Halogen mit einer alkohol. Silbernitrat-Lösung sofort ausfällt, die grüne Monoäther-Verbindung (VII) aber mit diesem Agens nur äußerst langsam AgCl bildet. Gegen diese schon von Feigl und Rubinstein⁵⁾ vorgeschlagene Formulierung des grünen (DH₂)₂CoCl₂ sprach ein Versuch von Hieber und Leutert⁹⁾, nach dem eine Aceton-Lösung des Feiglschen Chlorides den elektrischen Strom nicht leitet. Aus diesem Grunde nehmen die genannten Autoren⁹⁾ die Formel (IV) für das grüne Feigl-Salz (II) an.

Zur eindeutigen Entscheidung dieser für unser Problem wichtigen Frage versuchten wir zunächst, eine der roten Monoäther-Verbindung (VI) analoge Verbindung mit Dimethyl-glyoxim zu erhalten. Nach vielen, zunächst vergeblichen Versuchen gelangten wir schließlich leicht zu der erwarteten roten Substanz¹³⁾ mit der gleichen Zusammensetzung wie das Feiglsche Chlorid. Sie unterscheidet sich von letzterer in derselben Art wie die rote Monoäther-Verbindung (VI) von der grünen (VII). So ist sie zunächst mit blauer Farbe in Aceton sehr leicht löslich. In dieser Lösung wandelt sie sich beim Stehen langsam, aber vollkommen in die in Aceton schwerer lösliche grüne Verbindung um. Durch Zugeben kleinster Mengen Wasser wird diese Umwandlung stark beschleunigt. Die Herstellung der roten Verbindung gelingt daher auch nur bei Verwendung vollkommen trockener, wasserfreier Reagenzien.

In der frischen blauen Lösung der roten Substanz ist mit Ni-Salzen freies DH₂ nachzuweisen; hat die Lösung aber solange gestanden, bis die Umwandlung in das grüne Isomere vollständig erfolgt ist, so fällt mit Ni-Salzen kein Ni(DH₂)₂ mehr aus, genau so wenig wie aus der grünen Lösung des Feiglschen Salzes. Fügt man zu der blauen Flüssigkeit überschüssiges DH₂, so nimmt sie die tiefrote Farbe der festen roten Verbindung an. In der Aceton-Lösung spielt sich demnach der Vorgang (VIII) ab:



¹³⁾ Über die Darstellung der roten Verbindung siehe den experimentellen Teil.

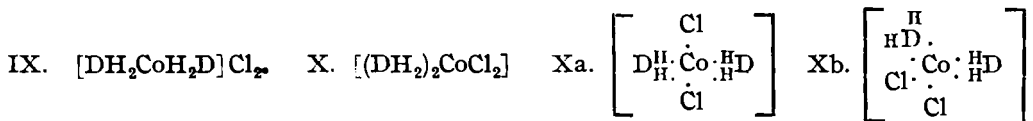
¹⁴⁾ Dieses Schema ist dem von Thilo u. Friedrich¹⁰⁾¹¹⁾ für die Bildung der Monoäther-Verbindungen angegebenen durchaus analog.

Es befinden sich miteinander im Gleichgewicht das blaue CoCl_2 und freies DH_2 einerseits und die rote Substanz andererseits. Aus der roten entsteht dann irreversibel die grüne Verbindung Feigl's. Auf keine Weise gelingt es, das grüne in das rote Isomere zurückzuverwandeln.

Von viel Äther wird die rote Verbindung unter Abgabe von DH_2 langsam zersetzt. Mit Wasser und Alkalien wandelt sie sich zunächst in das grüne Isomere um, mit dem dann sekundär die von Feigl⁵⁾ beschriebenen Umsetzungen erfolgen. Von Ammoniak wird sie aber sofort zu den gleichen Lösungen wie die grüne Verbindung aufgenommen.

Typisch und grundlegend verschieden ist das Verhalten der beiden isomeren Verbindungen gegen konz. Schwefelsäure. Die rote wird damit augenblicklich unter lebhaftem Entweichen von HCl -Gas¹⁵⁾ zu einer tiefroten Lösung aufgenommen, aus der sich nach einiger Zeit, unter Ablassen der Farbe nach rosa, CoSO_4 ausscheidet. Die grüne dagegen löst sich unzersetzt mit olivgrüner Farbe in der Schwefelsäure auf, ohne daß HCl entweicht. Nach langem Stehen verfärbt sich aber auch diese Lösung nach rosa unter Abscheidung von CoSO_4 und HCl .

Da nach A. Hantzsch und H. Carlsohn¹⁶⁾ die HCl -Entwicklung mit konz. Schwefelsäure ein typisches Merkmal für echte Halogen-Salze ist, schreiben wir der roten Substanz die Konstitution (IX) zu mit koordinativ vierwertigem Co und ionogen gebundenem Chlor. Wir nehmen sie als gleich konstituiert wie die rote Monoäther-Verbindung (VI) an, die übrigens mit konz. H_2SO_4 genau so lebhaft HCl abgibt wie die DH_2 -Verbindung (IX). Der Feigl-Verbindung muß dann eine Konstitution (X) mit koordinativ



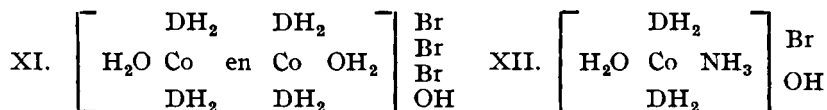
6-wertigem Co und nicht-ionogen gebundenem Chlor zukommen, wie das schon Hieber und Leutert⁹⁾ angenommen haben. Wir stellen also jetzt das Feigl-Chlorid nicht mehr in Parallele zu der roten Monoäther-Verbindung (VI), sondern zur grünen (VII), die sich in konz. H_2SO_4 genau so unzersetzt löst wie das Feigl-Salz.

Von einer nach X zusammengesetzten Verbindung mit komplex gebundenem Halogen mußten aber wiederum zwei verschiedene Isomere Xa und Xb existieren: eine *cis*- und eine *trans*-Verbindung. Den grünen Feigl'schen Halogeniden kommt die *trans*-Konfiguration Xa zu. Dafür spricht zunächst das Verhalten ihrer wäßrigen Lösung gegen Schwefelsäure. Auf Zusatz von Schwefelsäure nehmen nämlich die braunen Lösungen nicht nur grüne Farbe an, wie das schon Feigl und Rubinstein⁶⁾ beschreiben, sondern es fallen sogar die Halogenide unverändert wieder aus; ein Ersatz des Halogens durch den SO_4 -Rest findet nicht statt. Strenger beweist aber das Verhalten des Feigl-Bromids gegen Äthylendiamin die *trans*-Stellung der Halogen-

¹⁵⁾ Die HCl -Entwicklung aus der roten Substanz mit konz. H_2SO_4 ist sehr viel lebhafter als die aus wasser-freiem CoCl_2 .

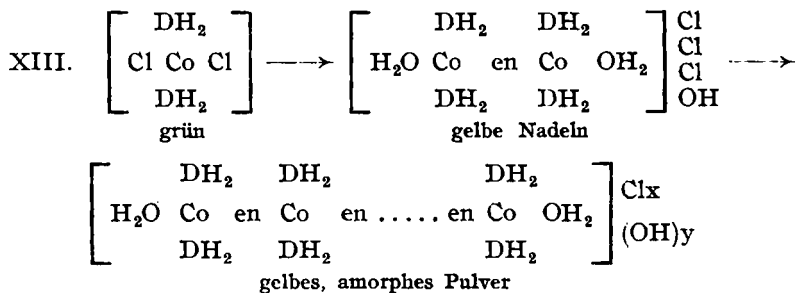
¹⁶⁾ A. Hantzsch u. H. Carlsohn, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **160**, 5 [1927].

atome. Behandelt man nämlich eine Lösung des Feigl'schen Bromids in frisch getrocknetem Alkohol unter Abschluß von Luft und Feuchtigkeit mit einer alkohol. Lösung von 2 Mol. Äthylendiamin, so bilden sich im Verlauf von etwa 1 Stde. eine große Menge hellgelber, feiner Nadeln der Zusammensetzung XI. Bei dieser Reaktion werden also zunächst die Br-Atome in die



äußere Sphäre des Komplexes gedrängt, und an ihre Stelle treten Wasser und Äthylendiamin in den Komplex ein, pro Atom Co aber nur $\frac{1}{2}$ Mol. en, so daß das en nur eine Koordinationsstelle am Co ersetzt. Seiner koordinativen Zweiwertigkeit wegen dient es aber in bekannter Weise als Brücke zwischen zwei Ausgangs-Molekülen. Sekundär wird dann noch ein Brom-Ion durch die OH-Gruppe vertreten. Wäre das Halogen in *cis*-Stellung gebunden, so sollte man die Bildung einer Verbindung erwarten, die pro Atom Co ein Mol. en im Komplex enthält, derartige Verbindungen konnten wir aber auch bei Verwendung eines großen Überschusses von Äthylendiamin nicht auffinden. Die Reaktion des en mit dem Feigl-Bromid ist übrigens in völliger Analogie mit dem von Feigl und Rubinstein⁵⁾ beschriebenen Verhalten des Bromids gegen konz. Ammoniak. Es entsteht bei dieser Reaktion die Verbindung XII.

Versuche, aus dem Feigl'schen Chlorid mit en eine dem Bromid (XI) entsprechende Chlor-Verbindung zu erhalten, verliefen nicht eindeutig. Zwar entstehen beim Zusammengeben der Reagenzien zunächst auch sehr feine Nadeln, die denen des Bromids sehr ähnlich — vielleicht etwas heller gefärbt — sind; diese Nadeln verwandeln sich aber nach ganz kurzer Zeit, ohne erkennbaren äußeren Anlaß, in ein amorphes, hellgelbes Pulver, dessen Elementaranalyse sehr schwankende Werte ergibt. Das Amorph-Werden der zuerst entstandenen Krystalle erklären wir uns mit einer Polymerisation nach dem Schema XIII:



Die wechselnde Zusammensetzung der Substanz wäre dann auf gleichzeitige Bildung verschieden langer Ketten und verschieden weitgehenden Ersatz von Cl-Ionen durch OH-Gruppen zurückzuführen. Ähnlich undefinierte Substanzen haben anscheinend auch Dubský und Brychta⁶⁾ beim Behandeln von CoCl_2 mit DH_2 und en in wäßriger Lösung erhalten.

Schließlich haben wir noch versucht, die den Feigl'schen Salzen entsprechende Base darzustellen. Zu diesem Zweck schüttelten wir eine alkohol. und wäßrige Lösung des Chlorids mit Silberoxyd und erhielten dabei tiefbraune Lösungen, die beim Verdunsten des Lösungsmittels braune bis schwarze, amorphe, in Äther gar nicht, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Substanzen ergaben. Die erhaltenen braunen Substanzen waren ebensowenig konstant und eindeutig zusammengesetzt wie die von Ponzio⁴⁾ aus Co-Metall und DH_2 und die von Feigl und Rubinstein⁵⁾ aus $\text{Co}(\text{OH})_2$ und DH_2 erhaltenen Stoffe. Wahrscheinlich liegt diese Inkonstanz daran, daß das primäre Reaktionsprodukt leicht oxydabel ist — das aus dem Reaktionsgemisch abfiltrierte AgCl enthielt immer etwas metallisches Ag — und daher durch wechselnde Mengen von Verbindungen des 3-wertigen Kobalts verunreinigt wird. Sicher

XIV. $\left[\begin{array}{ccc} \text{OH} & & \\ \text{DH}_2 \text{ Co} & \text{H}_2\text{D} & \\ \text{OH} & & \end{array} \right]$ enthielt aber unsere Substanz einen erheblichen Bruchteil der gesuchten basischen Verbindung XIV; denn erstens wird das trockne Pulver beim Behandeln mit trockenem HCl -Gas feucht, und zweitens bildet es damit, genau wie mit wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren, die entsprechenden Feigl-Halogenide zurück. Beim Behandeln der wäßrigen oder alkohol. Lösungen mit anderen Säuren trat aber keine Reaktion, nicht einmal eine Farbänderung ein. Mit konz. H_2SO_4 und Oxalsäure entstanden aus der alkohol. Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade im Verlauf von Stunden CoSO_4 resp. $\text{Co}(\text{CO.O})_2$.

Alle Beobachtungen sprechen für die *trans*-Konfiguration der Feigl'schen Salze und lassen die *cis*-Konfiguration sehr unwahrscheinlich erscheinen. Man könnte aber eventuell daran denken, daß das rote Isomere IX die dem Feigl'schen Salz Xa entsprechende *cis*-Verbindung Xb ist. Es wäre dann aber nicht zu verstehen, warum das Chlor in einer derartig konstituierten Verbindung, mit dem Halogen im Komplex — so leicht durch konz. Schwefelsäure, leichter als aus dem wasser-freien CoCl_2 , aus der komplexen Bindung verdrängt werden könnte¹⁷⁾. Wir halten daher die Konstitution (IX) für das rote Isomere für wahrscheinlicher.

Unabhängig von dieser speziellen Frage ergibt sich aber, daß das $\text{Co}(\text{II})$ mit DH_2 nur dann stabile Verbindungen gibt, wenn es koordinativ 6-wertig auftreten kann. Eventuelle koordinativ 4-wertige Verbindungen, wie die rote Substanz IX, wandeln sich äußerst leicht und irreversibel in solche mit koordinativ 6-wertigem $\text{Co}(\text{II})$ um. Damit ergibt sich dann als Antwort auf die eingangs gestellte Frage, daß ein DHCoHD nicht stabil sein kann, weil das $\text{Co}(\text{II})$ in einer solchen Verbindung koordinativ 4-wertig sein müßte.

C. Die Konstitution der Nickelverbindungen $(\text{DH}_2)_2\text{NiX}_2$.

Für die Ni-Verbindungen der Zusammensetzung II begründeten Paneth und Thilo⁶⁾⁷⁾ die der Formel (III) entsprechende Konstitution XV durch den Befund, daß eine Aceton-Lösung dieses blauen XV. $[\text{DH}_2\text{Ni H}_2\text{D}] \text{Cl}_2$ Salzes den elektrischen Strom unter kathodischer Abscheidung von Wasserstoff und $\text{Ni}(\text{DH})_2$ leitet,

¹⁷⁾ vergl. a. die Arbeit von A. Hantzsch, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **159**, 273 [1927], in der drei Arten von Solvaten des CoCl_2 unterschieden werden, blaue der Zusammensetzung CoCl_2X_2 , rote CoCl_2X_4 und rosafarbige CoCl_2X_6 ; die rote DH_2 - und Monoäther-Verbindung des Co gehört zur Gruppe der roten CoX_4Cl_2 -Verbindungen, für die Hantzsch keine Konstitution angibt; s. a. bei Thilo u. Friedrich¹⁸⁾ die entsprechende Diskussion über die Konstitution der roten Monoäther-Verbindung.

und daß ferner Ammoniak auf diese Substanz unter Bildung von Ammoniumchlorid und $\text{Ni}(\text{DH})_2$ einwirkt, also nicht in den Komplex aufgenommen wird. Im Gegensatz hierzu hielten Hieber und Leutert⁶⁾ wie für die DH_2 -Co-Verbindungen auch für diese Ni-Verbindung eine Konstitution IV mit komplex gebundenem Halogen für wahrscheinlicher. Schon in der Arbeit über die Monoäther-Verbindungen¹⁰⁾ haben wir uns aber gegen diese Annahme geäußert. Ein neues Interesse erhielt nun die Frage nach der Konstitution der blauen Ni-Verbindung in Anbetracht der im vorigen Abschnitt beschriebenen Beobachtungen an den analog zusammengesetzten Verbindungen des Kobalts.

Da uns kein Anzeichen bekannt war — und im Verlauf unserer hier vorliegenden Arbeit auch nicht bekannt geworden ist — das auf die Existenz einer zweiten, zur blauen Nickelverbindung isomeren Substanz hinwies, versuchten wir, durch ein Studium derjenigen Nickelsalze mit Sauerstoffsäuren zu einem Konstitutions-Beweis zu gelangen, die den von Paneth und Thilo⁶⁾⁷⁾ und von Dubský und Brychta⁸⁾ beschriebenen Halogeniden II entsprechen.

a) $\text{Ni}(\text{DH})_2$ und Schwefelsäure ($\text{DK I} = 3 \cdot 10^{-1}$; $\text{DK II} = 2 \cdot 10^{-2}$)¹⁸⁾:

Das blaue $(\text{DH}_2)_2\text{NiCl}_2$ (XV) wird von konz. H_2SO_4 unter lebhafter Entwicklung von HCl-Gas und Abgabe von DH_2 zu einer grünen Lösung aufgenommen. In bezug auf die HCl-Entwicklung verhält es sich also den beiden roten Co-Verbindungen mit $\text{D} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (VI) und $\text{D} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (IX) gleich. Da aber, wie schon Dubský und Brychta⁸⁾ zeigten, aus schwefelsauren Lösungen ein DH_2 -haltiges NiSO_4 nicht isolierbar ist, versuchten wir in diesem, wie auch in allen späteren Fällen, die entsprechenden Salze durch direkte Einwirkung der Säure auf das $\text{Ni}(\text{DH})_2$ in geeigneten Suspensionsmitteln, wie Aceton oder Äther, zu erhalten, analog zur Darstellung des Chlorides⁶⁾⁷⁾ nach dem Schema XVI:



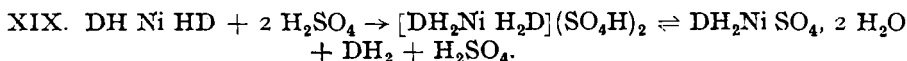
Versetzt man eine Suspension von $\text{Ni}(\text{DH})_2$ in trockenem reinem Aceton mit einem Überschuß von konz. Schwefelsäure in absolut-ätherischer Lösung, so wird das rote $\text{Ni}(\text{DH})_2$ zunächst zu einer blaugrünen Lösung aufgenommen, aus der sich nach einiger Zeit ein Gemisch von hellblauen und hellgrünen Krystallen abscheidet. Setzt man der Suspension aber vor dem Zugeben der Schwefelsäure DH_2 zu, so erhält man, ohne Beimengung von grünen, die blauen Krystalle rein. Diese blauen Krystalle sind das dem blauen Chlorid XV entsprechende saure Sulfat der Zusammensetzung XVII. Behandelt man



das $\text{Ni}(\text{DH})_2$ ohne Zusatz von DH_2 mit nur einem Mol. Schwefelsäure, so entsteht beim Kochen ausschließlich das grüne Salz der Zusammensetzung XVIII. Dieses grüne Salz erhält man auch aus dem blauen (XVII) durch Kochen seiner Aceton-Lösung; und umgekehrt wird das blaue zurückgebildet, wenn man das grüne (XVIII) mit DH_2 und Schwefelsäure in Aceton auf

¹⁸⁾ DK = Dissoziationskonstante; die römischen Ziffern beziehen sich jeweils auf die verschiedenen H-Atome der mehrbasischen Säuren.

dem Wasserbade erwärmt. Es spielt sich also zwischen dem $\text{Ni}(\text{DH})_2$ und der Schwefelsäure die Reaktion XIX ab:

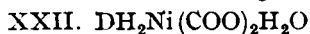


Somit verhält sich das $\text{Ni}(\text{DH})_2$ dem HCl und der H_2SO_4 gegenüber vollkommen gleichartig. Aber nicht nur in dieser Beziehung sind die Chloride und Sulfate analog, sondern auch in ihrem übrigen Verhalten. Durch Wasser, Alkohol, Anilin und andere „basische Stoffe“ werden sie unter Bildung von $\text{Ni}(\text{DH})_2$ zersetzt. Gasförmiges NH_3 wird von dem blauen Sulfat nicht angelagert, sondern spaltet die Verbindung in $\text{Ni}(\text{DH})_2$ und Ammoniumsulfat; die grüne nimmt unter Abgabe von Wasser von diesem Agens 4 Mol. auf, und schließlich gibt das grüne Sulfat sein Wasser auch erst in der Pistole über P_2O_5 oberhalb 100° ab unter Bildung eines fahlgrünen Produktes der

Zusammensetzung XX. Auch dieses fahlgrüne Sulfat nimmt XX. $\text{DH}_2\text{Ni SO}_4$ 4 Mol. NH_3 auf unter Bildung einer carminroten Substanz, wie das von Paneth und Thilo⁶⁾ für das entsprechende Chlorid beschrieben war.

Merkwürdig an dem Verhalten des $\text{Ni}(\text{DH})_2$ gegen Schwefelsäure ist nur, daß es nicht gelingt, ein dem blauen Chlorid XV entsprechendes neutrales Sulfat zu erhalten. Eine Erklärung für diese Tatsache ergibt sich weiter unten.

b) $\text{Ni}(\text{DH})_2$ und Oxalsäure (DK I = $5 \cdot 10^{-2}$; DK II = $5 \cdot 10^{-5}$): Gegen fast entwässerte Oxalsäure verhält sich das $\text{Ni}(\text{DH})_2$ ähnlich wie gegen Schwefelsäure. Es bildet sich primär ein Gemisch von blauen und grünen Krystallen; allerdings gelingt es hier nicht mehr, die blaue Substanz rein zu erhalten; zwar verringert sich bei Zugabe von DH_2 zum Reaktionsgemisch die Menge der grünen Komponenten etwas, aber die Bildung der grünen Substanz vollkommen zu unterdrücken, gelingt nicht. Beim Erwärmen des Gemisches wandeln sich die blauen Krystalle unter Abgabe von DH_2 in die grünen um. Ebenso wenig gelingt eine Rückverwandlung der einmal erhaltenen grünen in die blauen durch Kochen oder Stehenlassen mit DH_2 . Die auf diesem Wege erhaltenen grünen Krystalle haben die Zusammensetzung XXI und sind offenbar nach dem beim Sulfat und Chlorid gefundenen



Schema XIX über das blaue Zwischenprodukt aus den Komponenten entstanden.

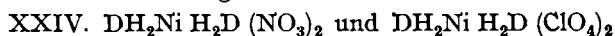
Ein wasser-haltiges grünes Oxalat bildet sich, wenn man die Komponenten, $\text{Ni}(\text{DH})_2$ und fast entwässerte Oxalsäure innig verreibt und dann trocken auf etwa 80° erwärmt. Aus der trocknen grünen Reaktionsmasse lassen sich leicht grobe grüne Krystalle isolieren, deren Zusammensetzung der Formel XXII entspricht. In ihrem Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Ammoniak usw. gleichen diese beiden grünen Oxalate vollkommen den grünen Chloriden und Sulfaten.

c) $\text{Ni}(\text{DH})_2$ und Phosphorsäure (DK I = $1.1 \cdot 10^{-2}$; DK II ca. 10^{-7} ; DK III = $2 \cdot 10^{-12}$): Die Reaktionen des $\text{Ni}(\text{DH})_2$ mit Schwefel- und Oxalsäure verliefen in Aceton-Suspension glatt und leicht. Phosphorsäure gibt in diesem Lösungsmittel eine grünliche Substanz, die aber zum Teil aus Nickelphosphat besteht. Leicht gelingt aber die Herstellung eines einheit-

lichen Phosphates in ätherischer Suspension, bei vorsichtigem Zugeben von wenig Aceton. Aus der primär entstehenden hellgrünen Lösung scheiden sich nach einiger Zeit, etwas schneller beim Erwärmen, hellgrüne Krystalle der Zusammensetzung XXIII aus, deren Eigenschaften XXIII. $\text{DH}_2\text{Ni}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ wiederum genau dieselben sind wie die der anderen grünen Ni-DH₂-Verbindungen. Vor dem Zugeben des Acetons zu der ätherischen Suspension nimmt das Ni(DH)₂ oberflächlich rosa Farbe an. Ein ähnliches, rosa gefärbtes Produkt erhält man auch beim trocknen Erwärmen einer Mischung des grünen Phosphates mit DH₂. Es war nicht zu entscheiden, ob dieses rosa Produkt eine einheitliche Verbindung ist, da sie sich bei allen Isolierungsversuchen sofort in DH₂ und die grüne Substanz spaltet.

d) Ni(DH)₂ und schwache Säuren: Mit allen Säuren, die schwächer als die Phosphorsäure sind, erhält man, wenn überhaupt, nur grüne Reaktionsprodukte, deren Isolierung uns aber in keinem Fall mehr gelungen ist. So entsteht in Aceton-Suspension von Ni(DH)₂ mit Arsensäure (DK I = $5 \cdot 10^{-3}$; DK II = $4 \cdot 10^{-5}$; DK III = $6 \cdot 10^{-10}$) eine schwach grün gefärbte Lösung, während mit Maleinsäure (DK I = $1.5 \cdot 10^{-2}$; DK II ca. 10^{-7}), Malonsäure (DK I = $1.6 \cdot 10^{-2}$), Weinsäure (DK I = $9 \cdot 10^{-4}$; DK II = $5 \cdot 10^{-5}$), Milchsäure (DK = $1.4 \cdot 10^{-4}$) und Essigsäure (DK = $2 \cdot 10^{-5}$) überhaupt keine Reaktion beobachtet wurde. Beim trocknen Erwärmen der reinen trocknen Komponenten auf etwa 80° gaben Maleinsäure und Malonsäure grüne Schmelzen, aus denen kein einheitliches Produkt zu erhalten war.

e) Ni(DH)₂ und Salpetersäure (DK = $9 \cdot 10^{-1}$) resp. Überchlorsäure (DK = $9 \cdot 10^{-1}$): Mit diesen beiden Säuren, die noch stärker als die Schwefelsäure sind, wird eine Äther- oder Aceton-Suspension von Ni(DH)₂ momentan in tief blaue Lösungen verwandelt, die sicher die entsprechenden



Salze XXIV enthalten. Es gelang nicht, diese beiden Verbindungen unzersetzt zu isolieren, offenbar deswegen nicht, weil die beiden Säuren nicht absolut wasserfrei zur Verwendung kamen.

f) Zusammenfassung: Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß die Anlagerungs-Tendenz von Säuren an das Ni(DH)₂ nach dem Schema XVI mit abnehmender Dissoziationskonstante (DK), also abnehmender Stärke der Säuren, fällt, oder daß die Verbindungen (DH₂)₂NiX₂ um so stabiler sind, je stärker die salzbildende Säure ist. Dasselbe fanden auch Dubský und Brychta⁸⁾; denn sie geben an, daß unter gleichen Versuchsbedingungen — aus Nickelsalzen mit DH₂ in stark sauren Lösungen — zwar die Verbindungen (DH₂)₂NiJ₂J₂ und (DH₂)₂NiBr₂, aber nicht das (DH₂)₂NiCl₂, sondern an Stelle des letzteren nur die Verbindung DH₂NiCl₂ entsteht. In diesem Verhalten, das außerdem, wie Hieber und Leutert⁹⁾ zeigten, auch dem Verhalten der verschiedenen Co-, Ni- und Cu-Halogenide Monoximen gegenüber entspricht, sehen wir einen neuen Beweis für die Konstitution III ($[(\text{DH}_2\text{Ni H}_2\text{D})\text{X}_2]$) der blauen Nickelverbindungen. Denn nach W. Biltz¹⁹⁾, F. Ephraim²⁰⁾ und A. Hantzsch und H. Carlsohn²¹⁾

¹⁹⁾ W. Biltz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **130**, 93 [1913].

²⁰⁾ F. Ephraim, B. **51**, 707 [1918].

²¹⁾ A. Hantzsch u. H. Carlsohn, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **160**, 5 [1927].

gilt die Regel, daß Komplexverbindungen mit dem Säurerest in der äußeren, ionogenen Sphäre um so stabiler sind, je stärker die entsprechenden Säuren sind. Das Umgekehrte gilt für den Fall mit den Säureresten im Komplex.

Außerdem ergibt sich (vergl. Tabelle 1), daß eine einfache Anlagerung der Säuren an das Ni(DH)₂ nur dann erfolgt, wenn die DK der Säuren gleich oder größer als 5.10⁻² ist (Oxalsäure I). Damit ist auch verständlich, warum kein neutrales Sulfat des Ni(DH)₂ beständig ist; die zweite DK der Schwefelsäure ist nur 2.10⁻².

Tabelle 1. Die bekannten DH₂-haltigen Nickelverbindungen.

DHNiHD	[DH ₂ NiH ₂ D](ClO ₄) ₂				
rot	tiefblaue Lsg.				
	[DH ₂ NiH ₂ D](NO ₃) ₂				
	tiefblaue Lsg.				
	[DH ₂ NiH ₂ D]J ₂ J ₂ *				
	schwarz				
	[DH ₂ NiH ₂ D]Br ₂ *	—————***)	—————***)		DH ₂ NiBr ₂ *
	dunkelgrün				smaragd-grün
	[DH ₂ NiH ₂ D]Cl ₂	DH ₂ NiCl ₂ ·2H ₂ O*	DH ₂ NiCl ₂ ·H ₂ O		DH ₂ NiCl ₂
	dunkelblau	hellgrün	hellgrün		gelbgrün
	[DH ₂ NiH ₂ D](SO ₄ H) ₂	DH ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·H ₂ O			DH ₂ Ni(SO ₄) ₂
	hellblau	hellgrün			gelbgrün
	[DH ₂ NiH ₂ D]-Oxals.**)		DH ₂ Ni(COO ₂) ₂ ·H ₂ O		DH ₂ Ni(COO) ₂
	hellblau		blaugrün		hellgrün
					DH ₂ Ni(PO ₄ H ₂) ₂
					hellgrün
DNi(NH ₃) ₂					DH ₂ Ni Malon-
carminrot					säure**)
DNi(H ₂ O) ₂					DH ₂ Ni Malein-
carminrot					säure**)
					DH ₂ Ni-Arsen-
					säure**)
					grüne bis blau-
					grüne Substanzen.

*) Die mit einem Stern versehenen Verbindungen stammen von J. V. Dubský u. Fr. Brychta, l. c.⁸⁾

***) Die Substanzen, bei denen die Säuren in Buchstaben geschrieben sind, konnten nicht analysenrein erhalten werden.

****) Diese beiden Substanzen konnten Dubský und Brychta nicht auffinden.

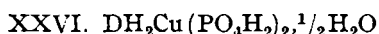
Mit diesen Befunden glauben wir, das Problem des verschiedenen Verhaltens von Kobalt und Nickel dem DH₂ gegenüber einen Schritt weiter gebracht zu haben.

Das Nickel bildet so leicht ein stabiles DH Ni HD, weil es auch in den salzartigen Derivaten dieser Verbindung koordinativ 4-wertig ist. Das Co ist in allen stabilen Verbindungen mit DH₂ im Komplex koordinativ 6-wertig und liefert daher kein stabiles Kobalt-Diacetyldioxim, denn in einer solchen Substanz müßte es koordinativ 4-wertig und die Verbindung instabil sein.

Aus dem Vorigen geht weiter hervor, wie das schon Paneth und Thilo⁶⁾⁷⁾ angaben und auch Hieber und Leutert⁹⁾ für die Monoxime zeigten, daß die Haftfestigkeit des Dioxims in den salzartigen Verbindungen vom Co zum Ni abnimmt. Beim Co sind nur Verbindungen mit zwei Mol. DH₂ im Komplex bekannt, während beim Ni solche mit zwei und einem Mol. DH₂ existieren. Die grünen Ni-Verbindungen mit einem Mol. DH₂ bilden sich sogar mit so schwachen Säuren, mit denen die blauen, zwei Mol. DH₂-haltigen Anlagerungsverbindungen nicht mehr erhalten werden. Leider ist es bisher nicht möglich, sichere Angaben über die Konstitution der grünen Ni-Verbindungen zu machen; im besonderen läßt sich, wie aus Tabelle I hervorgeht, kein systematischer Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und der Stabilität der einzelnen grünen Verbindungen erkennen.

D. Kupferverbindungen.

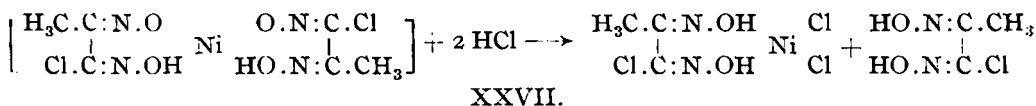
Während beim Nickel sowohl Verbindungen mit zwei als auch mit einem Mol. DH₂ im Komplex beständig sind, wurden als Produkte der Einwirkung der in Tabelle I angeführten Säuren auf Cu(DH)₂ in Aceton-Lösung nur die beiden grünen Salze XXV und XXVI erhalten. Mit allen anderen Säuren



konnten entweder überhaupt keine Reaktion oder nur die Bildung der entsprechenden DH₂-freien Kupfersalze beobachtet werden. Es zeigt sich also auch hier wieder, daß vom Kupfer nur solche salzartigen DH₂-Verbindungen beständig sind, die nur ein Molekül der organischen Komponente enthalten. Es ist also die Haftfestigkeit des DH₂ beim Cu noch geringer als beim Ni. Ein Befund, der schon von Paneth und Thilo⁶⁾⁷⁾ beschrieben, von Dubský und Brychta⁸⁾ bestätigt, und von Hieber und Leutert⁹⁾ auch im Verhalten dieser Metalle Monoximen gegenüber gefunden wurde. Die Abnahme des Anlagerungs-Bestrebens von Dioximen an Nickel- und Kupfersalze zeigt sich nach Hieber und Leutert²²⁾ auch dem α -Benzil-dioxim gegenüber und nach G. Ponzio²³⁾ ebenfalls beim Oxy-methyl-glyoxim.

E. Nickel-Chlor-methyl-glyoxim.

Zum Schluß dieser Untersuchung wurde noch das Verhalten des schon von Hieber und Leutert²²⁾, sowie von G. Ponzio²⁴⁾ beschriebenen Chlor-methyl-glyoxim-Nickels gegen gasförmige HCl untersucht. Es zeigte sich, daß nach dem Schema XXVII bei dieser nicht sehr glatt verlaufenden Reak-



tion unter Abgabe von Chlor-methyl-glyoxim ein grünes Salz mit einem Molekül der organischen Komponente entsteht.

²²⁾ W. Hieber u. F. Leutert, B. **62**, 1839 [1929].

²³⁾ G. Ponzio, Gazz. chim. Ital. **56**, 701 [1926].

²⁴⁾ G. Ponzio, Gazz. chim. Ital. **51**, 213 [1921]; G. Ponzio u. F. Baldracco, Gazz. chim. Ital. **60**, 415 [1930].

Durch Ersatz je einer Methylgruppe in den beiden Dimethyl-glyoxim-Molekülen des Ni(DH)₂ durch Chlor wird also die an sich schon schwache Anhydrobase Ni(DH)₂ derart weiter abgeschwächt, daß sie nicht einmal mehr starke Säuren anzulagern vermag. Das Chlor-methyl-glyoxim-Nickel verhält sich also genau so wie das nicht mehr saure Cu(DH)₂ resp. wie das Ni(DH)₂ gegen schwache Säuren.

Beschreibung der Versuche.

1) Das rote (DH₂)₂CoCl₂ (IX): Für die Darstellung des roten (DH₂)₂CoCl₂ fügt man zu einer Lösung von 1 g frisch geglühtem CoCl₂ in 50 ccm über Permanganat destilliertem und mit wasserfreiem CuSO₄ getrocknetem Aceton eine Lösung von 2 g (etwas mehr als 2 Mol) trockenem DH₂ in 60 ccm desselben Acetons. Dabei entsteht eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit²⁵⁾, die sofort in eine vom Trocknen noch warme, große Krystallisierschale im P₂O₅-Exsiccator eingegossen und durch Evakuieren durch ein CaCl₂-Rohr abgedampft wird. Während dieser Operation scheiden sich am senkrechten Rand der Schale tiefrote, eisblumen-artige Krystalle der roten Verbindung ab, während sich stets gleichzeitig entstehende Krystalle des grünen Isomeren am Boden der Schale absetzen. Diese so gebildete, noch unreine, rote Substanz ist sehr unbeständig und geht leicht in das grüne Salz über. Sie muß zur Reinigung zunächst schnell in trockenem Äther eingetragen und 2-mal mit Äther gewaschen werden. Nach dieser Operation ist sie viel beständiger und gefahrlos in einer Reibschale zu pulvern. Die so vorbereitete Substanz wird zur Entfernung von beigemengtem DH₂ 5-mal mit je 50 ccm kaltem Äther (nicht mehr) gewaschen. Von jetzt nur noch anhaftendem Äther wird die Verbindung durch Absaugen bei Zimmer-Temperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit und darauffolgende Behandlung in der Acetondampf-Fischer-Pistole über P₂O₅ im Vakuum konstant gemacht. Die Substanz ist dann tiefrot und an trockner Luft beständig.

0.0817 g Sbst.: 0.0650 g AgCl. — 0.1768 g Sbst.: 0.0296 g Co. — 0.2203 g Sbst.: 0.2135 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 7.115 mg Sbst.: 0.932 ccm N (23°, 768 mm).

C₈H₁₆N₄CoCl₂. Ber. Cl 19.59, Co 16.28, C 26.52, H 4.45, N 15.48.

Gef. „ 19.68, „ 16.57, „ 26.43, „ 4.34, „ 15.27.

Bei wiederholtem Behandeln mit Äther gibt die Substanz langsam DH₂ an den Äther ab und nimmt, des entstehenden blauen CoCl₂ wegen, immer mehr violette Farbe an. Die stattfindende Zersetzung wurde durch Bestimmung des Chlor-Gehaltes verfolgt.

0.0835 g Sbst. (10-mal mit kaltem Äther ausgewaschen): 0.0710 g AgCl, entspr. 21.03% Cl. — 0.1845 g Sbst. (in der Kälte sehr oft mit viel Äther ausgewaschen): 0.1615 g AgCl, entspr. 21.52% Cl. — 0.0926 g Sbst. (mit Äther mehrmals ausgekocht): 0.0941 g AgCl, entspr. 24.56% Cl.

2) Die gelbe Verbindung XI: Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Mol des Feiglschen Bromids in frisch über CaO destilliertem absol. Alkohol (pro g Bromid ca. 80 ccm) auf dem Wasserbade unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff gelöst. Zu der hell braungelben siedenden

²⁵⁾ Entsprechende tiefrote Lösungen erhält man aus frisch geglühtem CoBr₂ und CoJ₂ mit DH₂ in Aceton. Die entsprechenden festen Substanzen wurden aber bisher nicht isoliert.

Lösung werden schnell ca. 2 Mol wasser-freies Äthylendiamin, in 20 ccm absol. Alkohol, gefügt. Fast augenblicklich beginnt die Ausscheidung von hellgelben, sehr feinen Krystallnadeln, nach etwa 1 Stde. ist die Reaktion beendet. Wenn man nicht unter Stickstoff und mit nicht absol. Alkohol arbeitet, entsteht kein Niederschlag, sondern eine tiefbraune Lösung, aus der sich keine krystallisierten festen Substanzen isolieren lassen. Hat man mit trocknen Reagenzien und ohne Luft-Zutritt gearbeitet, so ist die über den Krystallen stehende Flüssigkeit hell bräunlich gefärbt. Vor dem Abfiltrieren wird das Reaktionsgemisch in Eis gestellt und darauf schnell unter Feuchtigkeits-Ausschluß durch einen Glasfilter-Tiegel filtriert und mit viel absol. Alkohol ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit vollkommen farblos abläuft; dann wird mit absol. Äther nachgespült und die Substanz unter Stickstoff bei 80° getrocknet. Das so erhaltene Krystallpulver ist hellgelb mit einem Stich nach Orange und in allen normalen Lösungsmitteln und verd. Säuren unlöslich. Die Ausbeute beträgt ca. 80% d. Th.

0.0452 g Sbst.: 0.0276 g AgBr. — 0.1330 g Sbst.: 0.0811 g AgBr. — 0.1364 g Sbst.: 0.0173 g Co. — 0.1112 g Sbst.: 0.0957 g CO₂, 0.0523 g H₂O.

C₁₆H₄₆N₁₀O₁₁Co₂Br₂. Ber. Br 25.65, Co 12.61, C 23.10, H 4.85.
Gef. „ 25.98, 25.95, „ 12.68, „ 23.47, „ 5.26.

Mit dem Feigl-Chlorid verläuft die analoge Reaktion zunächst genau wie beim Bromid; nach kurzer Zeit wandeln sich aber die primär gebildeten Krystallnadeln ohne erkennbaren äußeren Anlaß in eine amorphe Substanz um, deren Analyse stark schwankende Werte ergibt.

3) Das blaugraue Sulfat XVII: Fügt man zur Suspension von 1 g Ni(DH)₂ (1 Mol) in einer Lösung von 0.4 g DH₂ (ca. 1 Mol) in 150 ccm trockenem, reinem Aceton eine Lösung von 1 ccm konz. Schwefelsäure (ca. 2 Mol) in 10 ccm absol. Äther, so entsteht fast augenblicklich eine tief blaugrün gefärbte, klare Lösung. Beim Kochen dieser Lösung am Rückflußkühler (mit CaCl₂-Rohr versehen) auf dem Wasserbade scheidet sich unter heftigem Stoßen in kurzer Zeit ein reines, blaugraues Krystallpulver aus, wobei die überstehende Lösung hellgrüne Farbe annimmt. Zur Reinigung der Substanz wird die Flüssigkeit abdekantiert und das schwere, am Boden des Kolbens liegende Krystallpulver wiederholt mit absol. Äther so oft ausgekocht, bis der Äther keine Schwefelsäure- und DH₂-Reaktion mehr zeigt. Diese Operation nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Nach dem Abdekantieren des letzten Waschäthers wird ein trockner Luftstrom durch den Kolben gesaugt, bis sich das Krystallpulver leicht aus dem Kolben klopfen läßt. Schließlich wird die Substanz in der Aceton-Pistole konstant gemacht. Wegen äußerster Empfindlichkeit speziell des feuchten Pulvers gegen Wasser und Feuchtigkeit ist ein Filtrieren dieser, wie auch aller übrigen Ni-DH₂-Salze tunlichst zu vermeiden. Die in der Pistole getrocknete und konstant gemachte Substanz ist an trockner Luft beständig und stellt ein feines, blaugraues Krystallpulver dar.

0.1513 g Sbst.: 0.0921 g Ni(DH)₂. — 0.0833 g Sbst.: 0.0408 g Ni(DH)₂. — 0.2358 g Sbst.: 0.2263 g BaSO₄. — 0.1040 g Sbst.: 0.0766 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 5.137 mg Sbst.: 0.490 ccm N (22°, 769 mm).

C₈H₁₈N₄O₄Ni(SO₄)₂. Ber. Ni 12.10, SO₄ 39.62, C 19.79, H 3.74, N 11.56.
Gef. „ 12.37, 12.15, „ 39.30, „ 20.09, „ 4.09, „ 11.17.

4) Die grünen Sulfate XVIII und XX: Das grüne Sulfat DH_2NiSO_4 , 2 H_2O (XVIII) entsteht 1) neben DH_2 und H_2SO_4 beim Kochen einer Aceton-Lösung des eben beschriebenen blauen Sulfates oder 2) in direkter Darstellung beim Kochen einer Lösung, die sich aus der Aceton-Suspension von einem Mol $\text{Ni}(\text{DH})_2$ und ca. 1 Mol konz. Schwefelsäure in absol. Äther beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildet. Der leuchtend hellgrüne Niederschlag wird, wie oben beim blauen Sulfat beschrieben, gereinigt und konstant gemacht.

0.1315 g Sbst.: 0.1241 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$. — 0.1303 g Sbst.: 0.0984 g BaSO_4 . — 0.1448 g Sbst.: 0.0803 g CO_2 , 0.0508 g H_2O . — 6.010 mg Sbst.: 0.445 ccm N (24°, 765 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ni 19.12, SO_4 31.30, C 15.64, H 3.94, N 9.13.

Gef. „ 19.17, „ 31.66, „ 15.13, „ 3.93, „ 8.57.

Dieses leuchtend hellgrüne Sulfat geht beim Erwärmen in der Pistole (Toluol, 130°) über P_2O_5 unter Abgabe von 2 Mol H_2O in ein gelblich-grünes Produkt der Zusammensetzung DH_2NiSO_4 über.

0.1455 g Sbst.: 0.0170 g H_2O ; entspr. 1.76 Mol., ber. 2.00 Mol.

5) Die beiden grünen Oxalate XXI und XXII: Suspensiert man 1 Mol $\text{Ni}(\text{DH})_2$ mit 2 Mol fast entwässerter Oxalsäure in Aceton, so bildet sich sehr langsam zunächst ein blaugraues Pulver, das neben unverändertem $\text{Ni}(\text{DH})_2$ eine kleine Menge von grünen Teilchen beigemischt enthält. Beim Erwärmen dieser Mischung mit oder ohne Zusatz von DH_2 wandelt sich der Niederschlag aber stets in sehr feine, hellgrüne Krystalle um, die sich nur unter Zersetzung filtrieren und, wie beim Sulfat beschrieben, nur unter relativ großem Substanzverlust dekantieren und mit Äther auswaschen lassen, weil das Pulver so fein und spezifisch so leicht ist, daß es stets zu einem großen Teil in der Flüssigkeit suspendiert schweben bleibt. Nach dem Konstant-Machen in der mit Aceton-Dampf geheizten Pistole über P_2O_5 hat die Substanz hellgrüne Farbe; sie ist gegen feuchte Luft besonders empfindlich.

0.0773 g Sbst.: 0.0845 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$. — 0.3005 g Sbst.: 0.3209 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}(\text{COO})_2$. Ber. Ni 22.33. Gef. Ni 22.21, 22.1.

Bequemer ist ein Oxalat des $\text{Ni}(\text{DH})_2$ auf trockenem Wege aus den Komponenten zu erhalten. Zu diesem Zweck werden 1 Mol $\text{Ni}(\text{DH})_2$ mit 1 Mol fast entwässerter Oxalsäure in einer Reibschale innig verrieben und das Gemisch im geschlossenen Röhrchen in der mit Alkohol-Dampf geheizten Fischer-Pistole erwärmt. Im Verlauf von etwa 2 Stdn. entsteht eine hellgrüne, grob krystalline Substanz, die sich nach der beim blauen Sulfat angegebenen Methode durch Abdekantieren und Waschen mit absol. Äther leicht reinigen läßt. Die in der Aceton-Pistole über P_2O_5 konstant gemachte Substanz hat wie das auf flüssigem Wege erhaltene Oxalat hellgrüne Farbe, enthält aber nach Ausweis der Elementaranalyse 1 Mol Wasser.

0.1748 g Sbst.: 0.1816 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$. — 0.0687 g Sbst.: 0.0226 g H_2O . — 0.0723 g Sbst.: 0.0688 g CO_2 *). — 6.500 mg Sbst.: 0.560 ccm N (23°, 753 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ni 20.90, H 3.59, C 25.65, N 9.98.

Gef. „ 21.11, „ 3.68, „ 25.95, „ 9.84.

*) Nach der üblichen Methode der Verbrennung mit CuO ist der Kohlenstoffgehalt dieser Substanz nicht zu bestimmen, da das Oxalat beim trocknen Erhitzen sehr leicht CO abgibt. Der C-Gehalt wurde daher nach der modifizierten Messinger-Methode ermittelt.

6) Das grüne Phosphat XXIII: In einer Aceton-Suspension von $\text{Ni}(\text{DH})_2$ entsteht mit einer ätherischen Lösung von H_3PO_4 ($d = 1.7$) eine grüne Substanz, die aber schon zum größten Teil zersetzt ist und viel Nickelphosphat enthält. Um zu einer reinen Verbindung zu gelangen, suspendiert man 1 Mol $\text{Ni}(\text{DH})_2$ in absol. Äther und fügt dazu eine Lösung von ca. 2 Mol Phosphorsäure in dem gleichen Äther. Beim Stehen dieser Mischung nimmt das $\text{Ni}(\text{DH})_2$ oberflächlich eine rosa Farbe an. Fügt man zu dieser Suspension im Verlauf einiger Stunden mehrmals einige ccm trocknen Acetons, so entsteht zunächst eine grüne Lösung, aus der sich langsam, etwas schneller beim Kochen, hellgrüne Krystalle abscheiden. Die Reinigung dieser Substanz erfolgt in der üblichen Weise. Nach dem Konstant-Machen in der Aceton-Pistole hat die Verbindung hellgrüne Farbe.

0.1359 g Sbst.: 0.1061 g $\text{Ni}(\text{DH})_2$. — 0.2492 g Sbst.: 2.4603 g P_2O_5 , 24 MoO₃. — 0.0816 g Sbst.: 0.0398 g CO_2 , 0.0289 g H_2O . — 5.492 mg Sbst.: 0.357 ccm N (22°, 769 mm).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$. Ber. Ni 15.90, PO₄ 51.53, C 13.01, H 3.28, N 7.59.
Gef. „ 15.86, „ 52.15, „ 13.30, „ 3.96, „ 7.61.

7) Eigenschaften der Ni-Verbindungen: Alle beschriebenen Ni-Verbindungen sind äußerst empfindlich gegen Wasser, feuchte Luft, Alkohol, Anilin usw. und geben mit diesen Reagenzien rotes $\text{Ni}(\text{DH})_2$ zurück. Mit trockenem NH_3 -Gas reagieren sie alle augenblicklich unter Rotfärbung und Bildung von Ammoniumsalzen und $\text{Ni}(\text{DH})_2$ resp. dem von Paneth und Thilo⁶⁾ beschriebenen $\text{DNi}(\text{NH}_3)_2$. In keinem Fall verlief aber die NH_3 -Anlagerung vollkommen quantitativ. So nimmt das blaue Sulfat nur 3.63 (Mittel aus 4 Versuchen), anstatt nach der Gleichung: $\text{DH}_2\text{NiH}_2\text{D}(\text{SO}_4\text{H})_2 + 4 \text{NH}_3 = \text{DHNiHD} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4 Mol auf.

Das grüne wasserhaltige Sulfat sollte nach der Gleichung: $\text{DH}_2\text{NiSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{NH}_3 = \text{DNi}(\text{NH}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 4 Mol NH_3 aufnehmen und gleichzeitig 2 Mol Wasser abgeben. Die Beobachtung ergab Werte zwischen 3.8 und 4.9 Mol.

Die Ammoniak-Anlagerungen an die anderen grünen Ni-Verbindungen verliefen noch weniger glatt.

8) Die grünen Cu-Verbindungen XXV und XXVI: Das Sulfat entsteht genau wie das entsprechende Sulfat des Ni aus $\text{Cu}(\text{DH})_2$ in Aceton-Lösung auf Zusatz einer ätherischen Lösung von konz. Schwefelsäure. Aus der anfänglich grünen Lösung scheidet sich beim Stehen in der Kälte ein sehr voluminöses hellgrünes Krystallpulver ab, dessen Reinigung sich in der oben beschriebenen Weise leicht bewerkstelligen läßt. Das in der Aceton-Pistole konstant gemachte Pulver ist hellgrün und sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit:

0.1068 g Sbst.: 0.0243 g Cu. — 0.0993 g Sbst.: 0.0868 g BaSO_4 . — 0.1200 g Sbst.: 0.0736 g CO_2 , 0.0296 g H_2O . — 6.878 mg Sbst.: 0.625 ccm N (22°, 761 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{CuSO}_4$. Ber. Cu 23.06, SO₄ 35.85, C 17.41, H 2.93, N 10.16.
Gef. „ 22.75, „ 35.96, „ 16.73, „ 2.76, „ 10.53.

Zur Darstellung des grünen $\text{DH}_2\text{Cu}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ muß man, genau wie bei der entsprechenden Ni-Verbindung, die Komponenten in Äther suspendieren und zur Beschleunigung der sehr trägen Reaktion mehrmals einige ccm Aceton zufügen. Schon beim Stehen in der Kälte scheidet sich aus der zunächst gebildeten grünen Lösung ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Die Reaktion ist beim Erwärmen auf dem Wasserbade in kurzer Zeit beendet.

Die Reinigung der Verbindung erfolgt auf dieselbe Weise wie bei den Ni-Salzen. Die konstant gemachte Substanz ist dunkelgrün und sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Die Analysenzahlen stimmen am besten auf die Zusammensetzung $\text{DH}_2\text{Cu}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

0.0678 g Subst.: 0.0111 g Cu. — 0.1422 g Subst.: 1.3314 g P_2O_5 , 24 MoO_3 . — 0.1284 g Subst.: 0.0616 g CO_2 , 0.0362 g H_2O . — 7.233 mg Subst.: 0.349 ccm N (23°, 753 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 16.62, PO_4 49.50, C 12.59, H 3.42, N 7.32.
Gef. „ 16.37, „ 49.45, „ 13.05, „ 3.16, „ 6.92.

Wegen weiterer Reaktionen und experimenteller Einzelheiten s. die Dissertation von Hanna Heilborn, Berlin 1931.

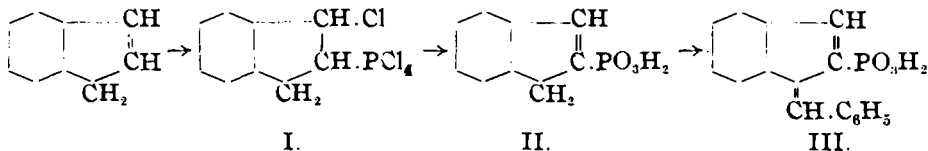
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit bestens gedankt.

226. Ernst Bergmann und Alfred Bondi: Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1931.)

Phosphorpentachlorid addiert sich, wie wir¹⁾ vor einiger Zeit gezeigt haben, an die Äthylen-Doppelbindungen im Inden, Styrol, *asymm.* Diphenyl-äthylen und α -Methyl-styrol und liefert dabei wohlkristallisierte Additionsprodukte, deren Bildung wir angesichts der Tatsache, daß sie beim Behandeln mit Wasser in ungesättigte Phosphinsäuren, z. B. II (im Fall des Indens), übergehen, auf die Anlagerung der Addenden Cl und PCl_4 (I) zurückführten.



C. Harnist²⁾ hat in einer Notiz in den „Berichten“ darauf hingewiesen³⁾, daß in den Jahren 1910 und 1911 solche Additionen bereits von ihm und F. Bulle im Thiele'schen Laboratorium aufgefunden und untersucht worden sind. Die erhaltenen Ergebnisse decken sich, soweit die Versuchsobjekte dieselben waren, durchaus mit den unsrigen⁴⁾; theoretische Folgerungen der Art, wie wir sie in unserer ersten Mitteilung gezogen haben, und wie wir sie im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit nochmals zu diskutieren haben werden, sind in den genannten Arbeiten nicht gezogen.

¹⁾ B. 63, 1158 [1930].

²⁾ B. 63, 2307 [1930].

³⁾ Bereits vorher hat Hr. Prof. Meerwein uns brieflich auf diese Tatsache aufmerksam gemacht. Wir sind Hrn. Prof. Meerwein dafür zu Dank verpflichtet.

⁴⁾ Harnist hat auch die Addition von Phosphorpentachlorid an Phenyl-acetylen und die Hydrolyse des Additionsproduktes beschrieben; er hebt hervor, daß er nicht zur Styryl-phosphinsäure gelangte. Die Entstehung dieser Verbindung ist auf diesem Wege gar nicht denkbar.