

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 543—634 — 9. Juni.

## 83. Livio Cambi: Kobalt-glyoxime\*).

[Aus d. Institut für Techn. Chemie d. Kgl. Universität Mailand.]  
(Eingegangen am 7. Dezember 1942.)

In der vorliegenden Mitteilung sind meine und meiner Mitarbeiter Untersuchungen über Kobalt-glyoxime von 1936 bis heute zusammengefaßt<sup>1)</sup> und die Ergebnisse auf den Stand unserer jüngsten Erfahrungen gebracht.

Die vor Beginn unserer Arbeiten bekannten Glyoximsalze des Kobalts lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

a) die KobaltIII-Komplexe von L. Tschugajew<sup>2)</sup>, die durch Einwirkung von Dimethylglyoxim auf Kobaltamine oder Natriumkobaltnitrit entstehen;

b) die von Feigl, Thilo und Mitarbeitern<sup>3)</sup> als KobaltII-halogenide und KobaltII-amine beschriebenen Salze;

c) die zahlreichen Salze, die dem einfachen Typus der von Ponzio und Mitarbeiter<sup>4)</sup> beschriebenen KobaltII-glyoxime zugerechnet werden.

Unsere Untersuchungen haben vor allem zu der Erkenntnis geführt daß die von uns untersuchten Salze im allgemeinen dazu neigen, in Tschugajew-Komplexe überzugehen. Wir haben festgestellt, daß außer den „roten Halogeniden“ von Feigl, Thilo und Mitarbeitern<sup>3)</sup> die von diesen Autoren beschriebenen Salze KobaltIII-Komplexe sind, die denen von

\*) Diese Abhandlung war für das der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmete Heft (B. 75, Heft 12 [1942]) bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen in dieses Heft nicht mehr aufgenommen werden.

Die Redaktion.

<sup>1)</sup> L. Cambi u. C. Coriselli, Gazz. chim. Ital. **66**, 81, 91 [1936]; L. Cambi, R. Ist. lombardo Sci. Lettere Rend., Cl. Sci. mat. natur. [3] **71**, 86 [1938]; L. Cambi u. L. Malatesta, ebenda, 327 (C. **1939** II, 3959); L. Cambi u. L. Malatesta, Gazz. chim. Ital. **69**, 547 [1939]; s. auch L. Malatesta, Gazz. chim. Ital. **72**, 484 [1942]; L. Malatesta u. F. Turner, ebenda, 489.

<sup>2)</sup> B. **39**, 2697 [1906]; **40**, 3499 [1907]; **41**, 2229 [1908]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **46**, 144 [1905].

<sup>3)</sup> Feigl u. Rubinstein, A. **433**, 186 [1923]; Thilo u. Heilborn, B. **64**, 1441 [1931]; s. a. E. Thilo, Die Valenz der Metalle Fe, Co, Ni, Cu, und ihre Verbindungen mit Dioximen, Ahrens Sammlung N. F. 13 [1932].

<sup>4)</sup> G. Ponzio, Gazz. chim. Ital. **52** II, 145 [1922]; G. Ponzio u. L. Avogadro, Gazz. chim. Ital. **53**, 25 [1923]; L. Avogadro, ebenda, 698.

Tschugajew entsprechen oder mit ihnen identisch sind und somit als KobaltII-Salze aus der Literatur zu streichen sind<sup>5)</sup>.

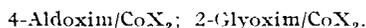
Was die von G. Ponzio und Mitarbeiter<sup>4)</sup> beschriebenen KobaltII-glyoxime angeht, so hat sich ergeben, daß nur bei einigen Glyoximen diese Salze stabil sind oder sich wirklich isolieren lassen. Meist handelt es sich um KobaltIII-Salze oder KobaltII-Salze mit einem Verhältnis Glyoxim/Kobalt  $< 2$ , während die genannten Autoren im allgemeinen 2 annehmen. Das gilt besonders für die durch direkte Einwirkung einiger Glyoxime auf metallisches Kobalt erhältlichen Verbindungen.

Unsere Arbeiten hatten anfangs das Studium des magnetischen Verhaltens der fraglichen Salze zum Ziel, die Ergebnisse führten uns jedoch zur Untersuchung des ganzen Gebiets der Kobalt-glyoxime.

#### Verbindungen von KobaltII-halogeniden mit Glyoximen.

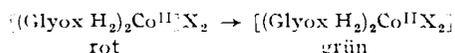
Zu dieser Gruppe gehören die „roten“ Salze von Feigl und Rubinstein<sup>3)</sup>, die man bei Luft- und Wasserausschluß durch direkte Zugabe der Glyoxime zu den Kobalthalogeniden erhält, oder auch, wie wir feststellen konnten, in Fällen, wo die KobaltII-glyoxime beständig sind, durch Zugabe von HCl oder HBr zu diesen Salzen in wasserfreiem Medium und inerter Atmosphäre.

Aus unseren Feststellungen ergab sich, daß die Glieder dieser Reihe den von Hieber und Leutert<sup>6)</sup> beschriebenen Aldoximsalzen entsprechen. In beiden Fällen sind 4 Oximfunktionen koordiniert:



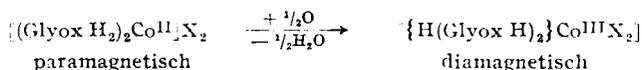
Diese Glyoximsalze sind im allgemeinen nicht stabil: Einerseits hydrolysieren sie sich leicht unter Bildung von halogenfreien Komplexen, andererseits werden sie durch Luftsauerstoff zu Diglyoxim-KobaltIII-Salzen oxydiert.

Die angebliche Isomerisierung<sup>7)</sup>:



kommt nicht vor.

Der Farbumschlag tritt in Abwesenheit von Luft nicht ein: Das Halogen geht allerdings aus dem ionisierten in den koordinierten Bindungszustand über, aber dies geschieht nur auf Grund der Oxydation des Kobalts, während das Oxim die Funktion eines Halogenradikals übernimmt:



Instruktiv ist der Übergang in den diamagnetischen Zustand, der aus unseren Messungen hervorgeht. Er beweist die Oxydation des Kobalts.

Die folgende Tafel gibt unsere Suszeptibilitäts-Bestimmungen an Salzen dieser Reihe („rote“ Salze<sup>3) 4) 5)</sup> wieder und zum Vergleich die der Mono-oximsalze<sup>1) 2)</sup>.

<sup>5)</sup> Vergl. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chemie, Verlag Hirzel, Leipzig 1935, Bd. IV, 3. Abt., 3. Tl. S. 433; Gmelin, Handbuch d. anorgan. Chemie, Verlag Chemie, Berlin 1930, Bd. 58, S. 28.

<sup>6)</sup> B. 60, 2310 [1927].

<sup>7)</sup> Mit  $(\text{Glyox H}_2)$  bezeichne ich allgemein ein Glyoxim, mit  $(\text{Glyox H})$  und  $(\text{Glyox})$  die entsprechenden ein- bzw. zweiwertigen Radikale.

Tafel 1.

	Kobalt II-Salze	Atomsuszeptibilität $\chi_{\text{at}} \times 10^6$ bei 18°	$\mu_{\text{eff}}$ in Bohr-Magnetonen
1	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{ON})_4]\text{Cl}_2$ , Acetaldoxim . . . . .	11 430	5.20
2	$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{ON})_4]\text{Cl}_2$ , $\alpha$ -Benzaldoxim . . . . .	10 870	5.14
3	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Cl}_2$ , O-Methyl-dimethylglyoxim . . . . .	7 998	4.35
4	$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2]\text{Cl}_2$ , Dimethylglyoxim . . . . .	7 428	4.20
5	$[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$ , $\alpha$ -Methyl-benzoyl-glyoxim . . . . .	9 300	4.60

Wie aus der Tafel hervorgeht, besitzen die Glyoximsalze dieser Reihe magnetische Suszeptibilitäten, die der des  $\text{Co}^{++}$  nahekommen<sup>8)</sup>; sie gehören also zum sogenannten „Polarkomplex“-Typus und unterscheiden sich dadurch eindeutig von den „grünen“ Salzen, die wie alle Kobalt III-Komplexe zum Diamagnetismus neigen

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, daß auch die Kobalt II-halogenid-Salze mit *o,o'*-Phenanthrolin oder  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl den Paramagnetismus des  $\text{Co}^{++}$  zeigen; so besitzt z. B. das Tri-*o,o'*-phenanthrolin-Kobalt II-dibromid eine Atomsuszeptibilität  $\chi_{\text{at}} \times 10^6 = 11\,309$ , entsprechend 5.2 Bohr-Magnetonen<sup>9)</sup>.

#### Kobalt II-glyoxime.

Die Reihe der Salze vom Typus  $\{(\text{Glyox H})_2\text{Co}^{\text{II}}\}$  weist nur bei wenigen Glyoximen stabile und definierte Glieder auf. Diese Salze neigen alle dazu, sich zu oxydieren und so in Komplexe überzugehen, in denen das Verhältnis Metall:Glyoxim nicht mehr 1:2 ist.

Das stabilste von uns untersuchte Glied ist die Verbindung mit  $\alpha$ -Methylbenzoyl-glyoxim; es folgen mit fallender Stabilität die Verbindungen mit  $\alpha$ -Diphenyl-glyoxim und  $\alpha$ -Monophenyl-glyoxim, die schon von G. Ponzio und Mitarbeitern<sup>10)</sup> beschrieben worden sind. Man erhält sie im allgemeinen aus Kobaltacetat und Glyoxim in alkoholischer oder Aceton-Lösung unter Luftausschluß. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in zahlreichen Lösungsmitteln.

Die Analogie dieser Salze zu den Nickel II-glyoximen geht auch aus der von uns gefundenen Reaktion des  $\alpha$ -Methylbenzoyl-glyoxim-Salzes hervor: Das Chlorid bildet sich durch Einwirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff auf das Kobalt II-glyoxim in absolut-ätherischer Suspension. Interessant ist, daß der Übergang von einer Verbindung zur anderen mit einer bemerkenswerten Abnahme der magnetischen Suszeptibilität einhergeht. Das Chlorid

<sup>8)</sup> Daß die von uns gemessenen Werte merklich niedriger sind, beruht z. Tl. vielleicht auf einer teilweisen Oxydation dieser Salze zu diamagnetischen Kobalt III-Salzen, sicherlich jedoch auch auf der Bildung des Komplexes, der eine Unterdrückung des Restmomentes des  $\text{CO}^{++}$  hervorruft

<sup>9)</sup> L. Cambi u. E. Cagnasso, *Atti R. Accad. Lincei (Roma)*, Rend. **19** [VI] 458 [1934].

<sup>10)</sup> G. Ponzio, *Gazz. chim. Ital.* **52** II, 146 [1922]; G. Ponzio u. L. Avogadro, ebenda **53**, 20 [1923].

gehört, wie schon oben erwähnt, zu den Polarkomplexen, das KobaltII-glyoxim zu den sogenannten Durchdringungskomplexen.

Das KobaltII-glyoxim kann man einem Typus zurechnen, der eine formale Elektronenverteilung des Kobaltatoms entsprechend  $3d4sp^2$  mit einem Spin-Elektron (1.73 Bohr-Magneton) besitzt; diesen Typus hat L. Pauling für die KobaltII-Komplexe vorausgesehen<sup>11)</sup> und ich habe ihn in den Oxamid-KobaltII-Salzen, in den Isonitroso-maloxamid-KobaltII-Salzen<sup>12)</sup> und in den KobaltII-hexanitriten<sup>13)</sup> zuerst aufgefunden.

So zeigt sich ein vollständiger Parallelismus zwischen den Glyoximkomplexen des zweiwertigen Nickels und Kobalts. Wo der Oxim-Stickstoff eine Halogenfunktion ausübt, liegen Durchdringungskomplexe vor; bei ein-facher Addition der Oxime entstehen Polarkomplexe.

Die folgende Übersicht zeigt die Veränderung der magnetischen Suszeptibilität bei den Verbindungen mit  $\alpha$ -Methyl-benzoyl-glyoxim:

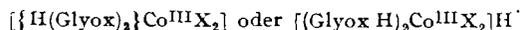
	Atomsuszeptibilität $\chi_{at} \times 10^6$ bei 18°	$\mu_{eff.}$ in Bohr- Magnetonen
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2$ .....	2092	2.21
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{Cl}_2$ .....	9300	4.60

Die obigen Messungen zeigen den Valenzzustand des Kobalts, den die gewöhnlichen analytischen Daten nicht hätten erkennen lassen. Es gibt nämlich in der Tat KobaltIII-glyoxime, die wir untersucht haben, und die sogar das Verhältnis 1Co/2Glyox aufweisen, aber die Unterscheidung ist auf Grund der magnetischen Suszeptibilität eindeutig möglich, da die KobaltIII-Komplexe diamagnetisch sind. So zeigt sich z. B. im Falle des  $\alpha$ -Diphenylglyoxims:

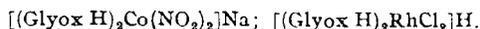
	Molekulare Suszeptibilität $\chi_{mol} \times 10^6$ bei 18°
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2$ .....	+ 1512
$[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}\}]$ .....	-- 251

### Diglyoxim-dihalogeno-kobaltIII-Salze.

Diese Salze



waren, wie erwähnt, bereits als KobaltII-Salze beschrieben worden, entsprechen aber in Wirklichkeit den Dinitroglyoxim-kobaltIII-Salzen und den Dichlor-diglyoxim-rhodium III-Salzen von Tschugajew:



Wir haben sie aus allen von uns untersuchten Glyoximen herstellen können. Am bequemsten ist die Darstellung der Bromide, da diese im all-

<sup>11)</sup> L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1367, 3225 [1931].

<sup>12)</sup> L. Cambi u. E. Tremolada, Gazz. chim. Ital. **65**, 322 [1935].

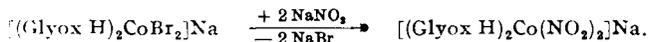
<sup>13)</sup> A. **433**, 189 [1923].

gemeinen im trocknen Zustand stabil sind und sich unzersetzt aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln krystallisieren lassen. Sie sind grün oder braungrün. Ihre Bildung aus KobaltII-Salzen erfolgt unter Absorption von Luft-Sauerstoff. Sie sind Pseudosäuren und liefern Salze, von denen wir die mit einigen sekundärem Aminen, z. B. mit Dibenzylamin



leicht isolieren konnten.

Läßt man in schwach alkalischer Lösung Natriumnitrit einwirken, so gehen sie leicht in Dinitrosalze über:



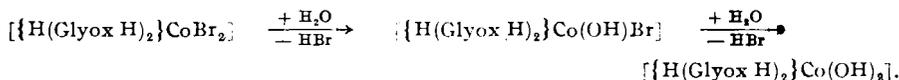
Die Angaben der folgenden Tafel zeigen das deutlich diamagnetische Verhalten der Salze dieser Reihe.

Tafel 2.

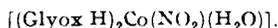
	Kobalt III-Salze	Atomsuszeptibilität $\chi_{\text{at}} \times 10^6$ und molekulare Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}} \times 10^6$ bei 18°
1	$[\text{Co}\{(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ , Dimethylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = - 98 \\ \chi_{\text{at}} = + 98 \end{array} \right.$
2	$[\text{Co}\{(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$ , Dimethylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = - 122 \\ \chi_{\text{at}} = + 166 \end{array} \right.$
3	$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Br}_2]\text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ , Dimethylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = - 228 \\ \chi_{\text{at}} = + 38 \end{array} \right.$
4	$[\text{Co}\{(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$ $\alpha$ -Diphenylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = - 294 \\ \chi_{\text{at}} = + 17 \end{array} \right.$
5	$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Dimethylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = - 86 \\ \chi_{\text{at}} = + 83 \end{array} \right.$

Diglyoxim-hydroxo-(oder aquo)-kobaltIII-Salze.

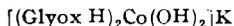
Die erwähnten Halogenide hydrolysieren sich leicht, und zwar stufenweise, wie wir besonders beim  $\alpha$ -Methyl-benzoyl-glyoxim festgestellt haben. Das Bromid geht zunächst in das Monohalogen-hydroxo(oder -aquo)-Salz und schließlich in das Dihydroxo(diaquo)-Salz über.



Das Mittelglied entspricht dem Mononitro-aquo-Salz des Dimethylglyoxims von Tschugajew,



Den Pseudosäure-Charakter dieser Verbindungen haben wir durch Darstellung ihrer Dibenzylaminsalze nachgewiesen. Im Falle des Dimethylglyoxims haben wir das Kaliumsalz der Dihydroxosäure



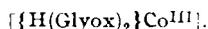
dargestellt.

Alle diese Salze zeigen das für Kobalt III-Komplexe typische diamagnetische Verhalten.

### Kobalt III-glyoxime.

Diese Salze sind vor uns allen Autoren entgangen. Sie wurden von uns aus konventionellen Gründen Anhydrosalze genannt, da sie durch Dehydratisierung der Hydroxo- bzw. Aquo-Salze entstanden gedacht werden können.

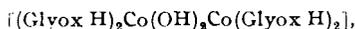
In Wirklichkeit beobachtet man eine vollständige Entwässerung nur in wenigen Fällen, und man kann bei ein und demselben Glyoxim je nach den Reaktionen, durch die das Hydrat entstanden ist, ein verschiedenartiges Verhalten beobachten. Typisch in dieser Hinsicht ist das Verhalten des  $\alpha$ -Diphenylglyoxims. Es reagiert in Aceton an der Luft mit Kobaltacetat unter Bildung des schon erwähnten unlöslichen Kobalt II-glyoxims; in Lösung bleibt der Kobalt III-Komplex, der auf Wasserzusatz fällt. Dieses Salz verliert bei 120° im Vak. 1 Mol. Wasser und wird wasserfrei,



Der Valenzzustand des Kobalts läßt die Anwesenheit von mindestens einem 2-wertigen Glyoximradikal erkennen. Bei der vollständigen Hydrolyse des Dibromids desselben Diphenylglyoxims erhielten wir dagegen ein Hydrat, dem man etwa die folgende Formel zuerteilen könnte:

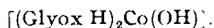


Es verliert bei 120° 2 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt es sich jedoch. Es scheint also, daß die Hydrate der Kobalt III-glyoxime wahrscheinlich je nach ihrer Bildungsweise verschiedene Strukturen besitzen, und wir können bis jetzt nicht genau angeben, ob diese Unterschiede auf dem Aufbau des Komplexes, auf den möglichen Isomerien der Glyoximradikale oder auf beiden Möglichkeiten beruhen. Außerdem ist es nicht ausgeschlossen, daß polynucleare Komplexe, wie

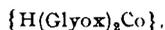


auftreten können.

Besonders eingehend haben wir die Salze des Dimethylglyoxims untersucht. Auch hier erhält man aus dem Dibromid ein Hydrat, das bei 80° Wasser abgibt bis zur Zusammensetzung

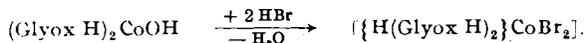


Bei höherer Temperatur verliert auch diese Verbindung Wasser und die Reaktionsprodukte nähern sich der Zusammensetzung



aber zugleich beobachtet man eine merkliche Zersetzung.

Alle diese Anhydrosalze reagieren mit HBr unter Rückbildung der Bromide:



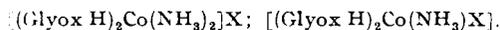
Sie sind diamagnetisch, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

Tafel 3.

	Kobalt-III-Hydrate und Anhydro-Salze	Atomsuszeptibilität $\chi_{at} \times 10^6$ und molekulare Suszeptibilität $\chi_{mol} \times 10^6$ bei 18°
1	$\{Co(C_8H_7O_2N_2)_2(OH)\}H_2O$ , $\alpha$ -Monophenylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -202 \\ \chi_{at} = +14 \end{array} \right.$
2	$\{Co(C_{10}H_9O_2N_2)_2OH\}$ , $\alpha$ -Methylbenzoylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -165 \\ \chi_{at} = +92 \end{array} \right.$
3	$\{Co(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2(OH)\}2H_2O$ , $\alpha$ -Diphenylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -208 \\ \chi_{at} = +104 \end{array} \right.$
4	$\{Co(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2(OH)\}$ $\alpha$ -Diphenylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -251 \\ \chi_{at} = +30 \end{array} \right.$
5	$[Co\{(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2H\}]$ , $\alpha$ -Diphenylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -251 \\ \chi_{at} = +30 \end{array} \right.$

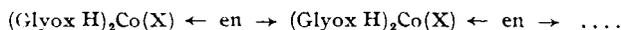
Diglyoxim-ammin-kobalt-III-Salze.

Wie schon erwähnt, sind die von Feigl und Rubinstein<sup>13)</sup> als Kobalt-II-Salze beschriebenen Ammoniakate Kobalt-III-Salze und identisch mit den Amminen von Tschugajew; sie entsprechen daher den Reihen:



Wir stellten sie dar durch Einwirkung von Ammoniak auf die Dihalogenide (grüne Salze). Eine Reihe neuer charakteristischer Salze erhielten wir aus  $\alpha$ -Monophenylglyoxim im Verlauf von Untersuchungen, über die ich noch berichten werde.

Unter diesen Komplexen verdienen die aus Äthylendiamin erhaltenen besondere Beachtung, deren Zusammensetzung je nach den Darstellungsbedingungen wechseln kann. Es handelt sich wahrscheinlich um polynucleare Komplexe, um Polykationen mit Äthylendiamin-Brücken vom Typus:



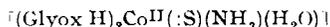
Die unten aufgeführten Daten bestätigen die Zugehörigkeit der Glieder der beiden Reihen zu den Kobalt-III-amminen.

Tafel 4.

	Kobalt-III-Ammine	Atomsuszeptibilität $\chi_{at} \times 10^6$ und molekulare Suszeptibilität $\chi_{mol} \times 10^6$ bei 18°
1	$[Co(C_4H_7O_2N_2)_2(NH_3)_2]Br$ , Dimethylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -127 \\ \chi_{at} = +72 \end{array} \right.$
2	$[Co(C_4H_7O_2N_2)_2\{NH_2[CH_2]_2NH_2\}]Br$ , Dimethylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -151 \\ \chi_{at} = +30 \end{array} \right.$
3	$[Co(C_8H_7O_2N_2)_2(NH_3)_2]ClO_4$ , $\alpha$ -Monophenylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -174 \\ \chi_{at} = +45 \end{array} \right.$
4	$[Co(C_4H_7O_2N_2)_2(NH_3)Br]$ , Dimethylglyoxim .....	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{mol} = -88 \\ \chi_{at} = +73 \end{array} \right.$

## Diglyoxim-kobaltIII-polysulfide.

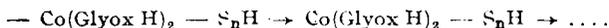
Bekannt ist die Farbreaktion, mit der man die Alkalipolysulfide noch in großer Verdünnung nachweist<sup>14)</sup>. Sie wird ausgeführt, indem man das Polysulfid zur wäbr.-alkohol. alkalischen Lösung von Dimethylglyoxim und einem Kobaltsalz zufügt. Beim Ansäuern mit verdünnten Säuren fällt aus den je nach den Bedingungen tiefroten oder violetten Lösungen ein in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher, in alkalischen Mitteln löslicher Niederschlag. Diesem Komplex schreiben Feigl und Tustanowska<sup>15)</sup> die Struktur eines Dimeren des Sulfids:



zu. Aus Untersuchungen von L. Malatesta<sup>16)</sup> in unserem Institut geht eine völlig andere Zusammensetzung hervor: Die Verhältniszahlen sind 2 Glyox:1 Co:4.5 S. Ammoniak ist nur in unbedeutenden Mengen vorhanden.

In besseren Ausbeuten erhält man den Komplex, wenn man von Dibrombis-[dimethyl-glyoxim]-kobalt III ausgeht, erst Ammoniak und dann Polysulfid zusetzt. Die Reaktion tritt auch mit Aninen ein. Ammoniak und Amine stabilisieren den Komplex in Lösung.

Die wahrscheinlichste Struktur des farbigen Komplexes ist die eines polynuclearen Komplexes mit Polysulfid-Brücken von folgendem Typus:



Er verhält sich in der Tat wie eine Pseudosäure und bildet mit Alkalien Salze. Isoliert wurde das Dibenzylaminsalz.

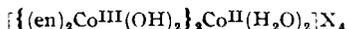
Die geringen Mengen Ammoniak bzw. Amin, die man in der Pseudosäure findet, sind wahrscheinlich endständig gebunden.

Auch der entsprechende Rhodiumkomplex wurde dargestellt; er besitzt ganz analoge Zusammensetzung und Eigenschaften<sup>17)</sup>.

Diese Verbindungen gehören ganz unzweifelhaft zu den KobaltIII-Komplexen, wie ihr Diamagnetismus beweist.

## Halogeno-glyoximo-kobaltII-dikobaltIII-Salze.

Die Oxydation der Kobaltsalze in Gegenwart von Glyoximen zeigt starke Analogie zur Bildung der KobaltIII-ammine. Aus den alten Untersuchungen von Werner über Äthylendiamin-kobaltIII-Salze geht hervor, daß Oxydation die intermediäre Bildung von polynuclearen Salzen vom Typus



hervorrufen kann.

Mit Monophenylglyoxim erhielten wir ein Bromid, das wahrscheinlich folgendem Schema entspricht:



Dieses Salz verliert in Alkohol leicht 1 Mol. HBr und geht in ein stabileres Monohydroxotribromid über, das mit 6 Mol. Äthylalkohol krystallisiert. In

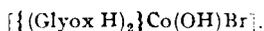
<sup>14)</sup> I. Cambi u. A. Ferrari, Gazz. chim. Ital. **65**, 1162 [1935]. Bekanntlich entspricht die Verteilung  $3d^2 4sp^3$  für  $\text{Co}^{\text{II}}$  (Koordination 6) nur dem magnetischen Moment eines Spin-Elektrons.

<sup>15)</sup> B. **57**, 726 [1924].

<sup>16)</sup> Gazz. chim. Ital. **72**, 484 [1942].

<sup>17)</sup> L. Malatesta u. F. Turner, Gazz. chim. Ital. **72**, 489 [1942].

schwach saurer Lösung wird es gespalten und liefert in den erwarteten Mengenverhältnissen Kobaltosalz und das schon beschriebene Monobromid



Ammoniakate: Die oben erwähnten trinuclearen Salze geben mit Ammoniak das Dibromid eines Ammins, dem man folgende Formel zuerkennen kann:



Dieses Ammin dehydratisiert sich zu einem Dibromid, das zweiwertige Radikale (Glyox) enthalten muß. Darüber hinaus spaltet es sich mit Säuren zu Kobaltosalzen und Diglyoxim-diamin-kobalt III-Salzen. Die Spaltung erfolgt in dem Verhältnis  $1\text{Co}^{++}/2\text{Co}^{\text{III}}$ .

Hydrate: Die vollständige Hydrolyse der trinuclearen Halogensalze durch Alkaliacetat führt zu Hydraten mit der Bruttoformel



Diese (wahrscheinlich immer noch trinuclearen) Salze entsprechen dem von mir durch Einwirkung von Monomethylglyoxim auf Kobaltacetat oder auf Kobaltmetall an der Luft erhaltenen Salz.

Das rötlichschwarze, unlösliche Produkt aus Monomethylglyoxim entspricht der Formel



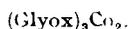
Alle diese Kobalt II-dikobalt III-Salze sind paramagnetisch, und ihre von uns gemessene Suszeptibilität entspricht einem Verhältnis  $1\text{Co}^{\text{II}}/2\text{Co}^{\text{III}}$ , wenn man für  $\text{Co}^{\text{III}}$  den diamagnetischen Zustand und für  $\text{Co}^{\text{II}}$  den Paramagnetismus des  $\text{Co}^{++}$  annimmt.

Tafel 5.

	Kobalt II-dikobalt III-Salze	Atomsuszeptibilität $\chi_{\text{at}} \times 10^6$ und molekulare Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}} \times 10^6$ bei $18^\circ$	$\mu_{\text{eff}}$ in Bohr- Magnetonen für 3Co
1	$[\text{Co}_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , (Hydrat), Monomethylglyoxim . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = 13\ 620 \\ \chi_{\text{at}} = 13\ 823 \end{array} \right.$	5.7
2	$[\text{Co}_3(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Hydrat), $\alpha$ -Monophenylglyoxim . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = 9\ 110 \\ \chi_{\text{at}} = 9\ 523 \end{array} \right.$	4.7
3	$[\text{Co}_3(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_4\text{Br}_4] 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Tetrabromid), $\alpha$ -Monophenylglyoxim	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = 8\ 944 \\ \chi_{\text{at}} = 9\ 475 \end{array} \right.$	4.7
4	$[\text{Co}_3(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_4(\text{NH}_2)_4(\text{OH})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tetrammine), $\alpha$ -Monophenylglyoxim	$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{mol}} = 8\ 980 \\ \chi_{\text{at}} = 9.487 \end{array} \right.$	4.7

#### Sesqui-glyoxim-kobalt III-Salze.

Auch diese Salze sind den früheren Autoren entgangen. Das erste von mir beobachtete Glied enthält Dimethylglyoxim und entspricht in wasserfreiem Zustand der Formel



Wahrscheinlich handelt es sich um ein Polymeres.

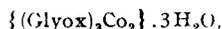
Man erhält es

- a) durch Einwirkung des Glyoxims in Alkohol auf metallisches Kobalt in Gegenwart von Luft;
- b) durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die alkohol. Lösung von Kobaltacetat + Glyoxim;
- c) bei der Luftyoxidation der wäßr.-alkohol. Lösungen von Kobaltacetat + Glyoxim, neben den oben beschriebenen Diglyoxim-Salzen.

Das auf diesen drei Wegen erhaltene Salz zeigt konstante Zusammensetzung, auch seine Krystallstruktur ist nach der röntgenographischen Analyse konstant. Es ist diamagnetisch, die Anwesenheit zweiwertigen Kobalts ist daher ausgeschlossen.

Aus anderen Glyoximen erhielten wir analoge Salze, doch waren sie nur schwer völlig rein zu erhalten.

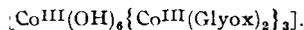
Diese Salze bilden sich auch bei der hydrolytischen Zersetzung der Bromide. Interessant in dieser Hinsicht ist das Verhalten des Monobrom-aquobis- $[\alpha$ -methyl-benzoyl-glyoxim]-kobalts III, das beim Kochen mit Wasser das hydratisierte Sesquisalz, entsprechend



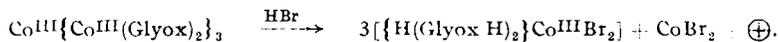
liefert.

Dieses Hydrat läßt sich nicht ohne Zersetzung entwässern und verändert sich schon bei 80° im Vakuum. Es unterscheidet sich außerdem von den „schwarzen“, wasserfreien Sesquisalzen vom Typ des Dimethylglyoxim-salzes durch seine gelbe Farbe und seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Wahrscheinlich kommen auch hier, wie bei den Diglyoximsalzen, verschiedene Komplextypen vor, deren Struktur jetzt noch nicht festgelegt werden kann. Das Hexahydrat erinnert an die aus alten Arbeiten von Jörgensen<sup>18)</sup> bekannten Dodekamin-hexol-tetra-kobalt III-Salze. In der dimeren Form könnte das hydratisierte Sesquisalz etwa dem folgenden Schema entsprechen:



Die Spaltungsreaktionen dieses Hydrats entsprechen den von Werner<sup>19)</sup> an Tetrakobaltosalzen beobachteten. Mit Bromwasserstoffsäure z. B. haben wir das Dibromid erhalten unter teilweiser Reduktion des Kobalts zu  $\text{Co}^{++}$ :



Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigen den Valenz-zustand des Metalls. Das Salz des Dimethylglyoxims



zeigt in der Tat einen restlichen Paramagnetismus, der einer molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}} = 133 \times 10^{-6}$  entspricht, und das Salz des  $\alpha$ -Methyl-benzoyl-glyoxims



ist diamagnetisch.

<sup>18)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **16**, 184 [1898].

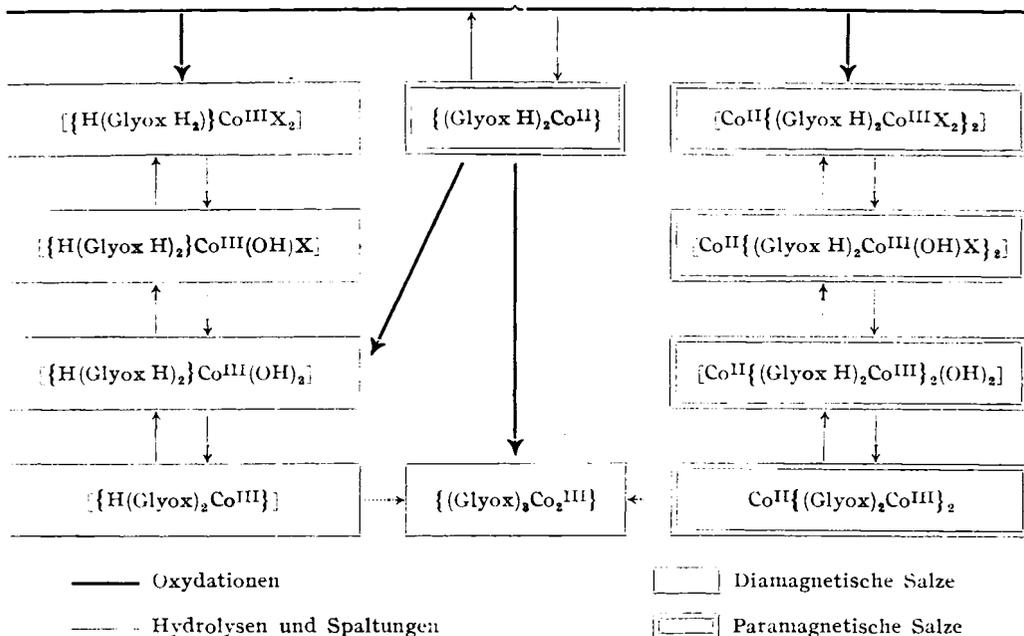
<sup>19)</sup> B. **40**, 2118 [1907].

In diesen Salzen liegt im wasserfreien Zustand offenbar das zweiwertige Glyoximradikal vor.

Unsere Untersuchungen werden an dieser neuen Salzreihe fortgesetzt.

Die Tafel 6 faßt die Gesamtheit der Beziehungen zwischen den Haupttypen der besprochenen Komplexe zusammen.

Tafel 6.  
(Glyox H<sub>2</sub>)Co<sup>II</sup> X<sub>2</sub>



Bei den beschriebenen Untersuchungen war mein wertvollster Mitarbeiter Prof. Dr. Malatesta, dem ich meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

**84. G. B. Bonino und R. Manzoni Ansidei: Magnetochemische Untersuchungen an Pyrrol, Thiophen, Furan, Thiazol und deren Derivaten\*).**

[Aus d. Chem. Institut „Giacomo Ciamician“ d. Kgl. Universität Bologna.]  
(Eingegangen am 12. November 1942.)

In den letzten zehn Jahren wurden in unserem Institut zahlreiche Untersuchungen und Besprechungen über die Konstitution der heterocyclischen Fünfringe, besonders des Pyrrols und seiner Derivate, durchgeführt. Unter-

\* ) Diese Abhandlung war, wie die in dem der Erinnerung an das 75-jährige Bestehen der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewidmeten Heft (B. 75. Heft 12 [1942]) veröffentlichte Arbeit von Bonino und Scaramelli, ebenfalls für dieses Heft bestimmt, konnte aber aus technischen Gründen dort nicht mehr aufgenommen werden.