

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Über einige neue Tri-äthylendiamin-kobaltisalze mit gemischtem Anion

Von Karl Hoehne

(Eingegangen am 28. März 1935)

Die Hexammin- und Triäthylendiamin-kobalt-kationen zeichnen sich durch die auffallende Fähigkeit aus, nebeneinander verschiedene Säurereste als Anionen zu binden. So kennen wir das Hexammin-kobaltisulfat-nitrat, das entsprechende -carbonat-chlorid, das Triäthylendiamin-kobaltisulfat-chlorid und noch andere Kobaltisalze dieser Reihen mit gemischtem Anion¹⁾.

Bei einer Untersuchung des schwer-löslichen Rückstandes, der bei der Darstellung des Trinitro-triammin-kobalts zurückbleibt, konnte ich noch einige derartige Salze gewinnen.

50 g dieses gelben Salzgemisches, das nach Erdmann und Jörgensen ein Gemisch aus Tetranitro-diammin-salzen, dem sehr schwer löslichen Croceo-doppelsalz²⁾, sowie aus verschiedenen anderen Nitrosalzen ist, wurden mit 25 g 50-prozent. Äthylendiaminlösung in 150 g Wasser versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbade 30 Minuten erwärmt. Dabei ging ein Teil des Salzes in Lösung. Der gelbe Rückstand wurde abfiltriert und unter Eiskühlung mit 65 ccm konz. Salzsäure versetzt; dann wurde noch 2 Stunden lang in die gekühlte Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Der Rückstand war ein braunrotes Pulver. Er wurde abfiltriert und weiter verarbeitet. Aus dem grünen Filtrat fiel beim Versetzen mit Äther unter Eiskühlung eine kleine Menge eines dunkel-bronze-braunen feinkristallinen Salzes aus, das bei der mikroskopischen Untersuchung geringe Beimengungen eines grünen Pro-

¹⁾ Gmelin, Handb. d. anorg. Chem., Band Kobalt, Teil B, S. 58 bis 72, 78—80.

²⁾ Jörgensen, Ztschr. anorg. Chem. 7, 303 (1894).

duktes aufwies und das deshalb hier nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in der Kälte mit Alkohol gefällt. Wir erhielten ungefähr 3 g schwarz-grüne Krystallblättchen und -nadeln von etwa 0,5 cm Länge, die sich in Wasser unter Zurücklassung eines gelben Rückstandes teilweise lösten. Gegen konz. Salzsäure waren sie recht beständig; mit konz. Ammoniaklösung gaben sie eine braunrote Lösung. Bei nochmaligem Fällen der Lösung mit Äther erhielten wir weitere 6 g dieses Salzes in feineren Krystallen von 1—2 mm Länge, die aber dieselben Eigenschaften wie das erste Produkt, nur wegen der geringeren Korngröße einen mehr grau-grünen Farbton besaßen. Mit Alkohol und Äther gewaschen behielten sie auch im Exsiccator über Calciumchlorid nach längerer Zeit ihren Glanz. An der Luft nehmen sie rasch Wasser auf. Nach diesem Verhalten und auf Grund der folgenden Analysenwerte erweist sich das grüne Salz als ein Doppelsalz des Triäthylendiamin-kobaltichlorids mit Kobaltochlorid: $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Bei den hier untersuchten Proben schwankte der Wassergehalt zwischen 1 und $2\text{H}_2\text{O}$. Diese Beobachtungen an dem grünen Salz decken sich vollkommen mit denen von Kurnakow¹⁾, der es auf anderem Wege bereits 1898 erhalten und beschrieben hat. Für das Monohydrat berechnen sich 35,94% Cl, 23,91% Co und 17,04% N, während wir 35,74% Cl, 23,80% Co und 16,64% N fanden.

An der Luft ging das über Calciumchlorid aufbewahrte Salz unter Wasseraufnahme in das Dihydrat über, wie die Analysen zeigten.

Da dieses Salz sich nach Kurnakow leicht aus seinen Komponenten bildet, so muß man folgern, daß der Rückstand von der Trinitro-triammin-kobalt-Herstellung ursprünglich auch etwas Hexammin-kobaltichlorid enthalten hat, das dann bei der Behandlung mit Äthylendiamin sich in das Trien-kobaltichlorid umwandelt und mit dem nebenbei durch Zersetzung und Reduktion in der stark salzsauren Lösung aus Kobaltkomplexsalzen entstandenen Kobaltochlorid zum Doppelsalz $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zusammenlagert. Daß tatsächlich solche Zersetzungs- und Reduktionsvorgänge stattfinden, zeigten zahl-

¹⁾ Kurnakow, Ztschr. anorg. Chem. 17, 223 (1898).

reiche Versuche, bei denen z. B. bei der Darstellung von Dichloro-aquo-en-ammin-kobaltichlorid durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Aufschlemmung von Trinitro-en-ammin-kobalt aus der stark salzsauren Lösung dunkelblaue Krystalle von $\text{en}_2\text{H}_4[\text{CoCl}_6]$ ausfielen.¹⁾

Bei einem zweiten analogen Versuch wurden 40 g Rückstand der Trinitro-triamminherstellung mit 20 g 50%iger Äthylendiaminlösung in 80 ccm Wasser versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der unlösliche bräunlich-gelbe Rückstand von etwa 22 g Gewicht wurde mit 15 ccm konz. Salzsäure versetzt, worauf 1 Stunde lang gasförmiger Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis eingeleitet wurde, so daß die sich bildenden Stickoxyde nur langsam entweichen konnten. Von dem dunkelbraunroten Niederschlage, der in beträchtlicher Menge ausfiel, wurde abfiltriert und das grüne Filtrat sofort mit Alkohol und etwas Äther gefällt. Wir erhielten so etwa 2 g eines rötlich graubraunen Salzes, das einen Stich ins Grünliche besaß und dichroitisch war; denn bei Lampenlicht zeigte es eine reine, intensiv grüne Farbe. Unter dem Mikroskop erwies es sich als vollkommen einheitlich und zeigte deutliche Spaltbarkeit parallel zu den Umrissen der kleinen Täfelchen, die hier rötlich graubraun erschienen. Besonders charakteristisch ist eine diagonal verlaufende kreuzförmige Felderteilung der Kryställchen. In Wasser ist das Salz mit gelbroter Farbe löslich; in Salzsäure löst es sich wenig und mit grüner Farbe. Bei schwachem Erwärmen gibt es hier NO_2 ab.

Die über Kalziumchlorid getrocknete Substanz ergab 28,51% Cl und 23,41% Co, während ein Salz $[\text{Co en}_3]\text{NO}_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 28,15% Cl und 23,41% Co erfordert. An der Luft nimmt das Salz etwas Feuchtigkeit auf und geht in das Dihydrat über, das 18,79% N, 13,80% C und 5,60% H verlangt, während wir 19,00% N, 13,03% C und 4,59% H erhielten. Es lag also ein neues Salz mit gemischtem Anion vor.

Um das bisher noch unbekannte einfache Triäthylendiamin-kobalti-nitrit-dichlorid herzustellen, wurde folgender Weg eingeschlagen, bei dem auch das Dinitritchlorid gewonnen wurde.

¹⁾ Jul. Meyer u. K. Hoehne, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 222, 163 (1935).

20 g Triäthylendiamin-cobalti-chlorid wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 7,7 g Silbernitrit — also 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Chlorid — versetzt und hierauf 3 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Dann wurde vom gebildeten Silberchlorid abfiltriert. Eine Probe zeigte, daß das Silbernitrit quantitativ in Silberchlorid übergegangen war. Die filtrierte Lösung wurde in einer Schale auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die auftretenden schönen orange-farbenen Krystalle erwiesen sich als reines Trienchlorid. Eine zweite Fraktion, die durch stärkeres Eindampfen erhalten war, erwies sich ebenfalls als reines Chlorid.

Das Filtrat von diesen beiden Krystallfraktionen wurde noch weiter eingedampft und in der Kälte mit Alkohol und Äther gefällt. Das feinkrystallinische rotgelbe Salz lieferte bei der Analyse 9,07% Chlor und 15,49% Co, während das Dinitritchlorid $[\text{Co en}_3](\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 9,37% Cl und 15,58% Co enthält.

Bei noch weiterem Eindampfen des Filtrats schied sich endlich ein rotgelbes Salz ab, daß das gesuchte Nitrit-dichlorid $[\text{Co en}_3]\text{NO}_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ war. Es enthielt 18,92% Cl u. 15,64% Co, während das Nitrit-dichlorid 18,97% Cl und 15,76% Co enthält.

Es zeigt sich also, daß aus einer Lösung des Trienkobalt-salzes mit Chlor- und Nitrit-anionen beim Konzentrieren zuerst das schwerstlösliche Trichlorid ausfällt. Dann folgt das etwas löslichere Dinitritchlorid in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß sich bei Hexamminsalzen mit verschiedenen Anionen, die einerseits aus Halogen, andererseits aus anderen Säureresten bestehen, in den meisten Fällen Salze mit nur einem anionisch gebundenen Halogenatom bilden. Bei einer Zusammenstellung der bisher bekannten Salze fand ich dies in 18 von 22 Fällen bestätigt.

Als letzte Krystallfraktion scheidet sich dann das noch leichter lösliche Nitrit-dichlorid aus. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß aus dem Rest der Lösung schließlich das sehr leicht lösliche Trien-kobalti-trinitrit gewonnen werden kann¹⁾.

Es existiert also jetzt die vollständige Salzreihe:

$[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{NO}_2$, $[\text{Co en}_3]\text{Cl} \cdot (\text{NO}_2)_2$, $[\text{Co en}_3](\text{NO}_2)_3$.
Die Löslichkeit dieser Salze ändert sich jedoch nicht regelmäßig.

¹⁾ Jaeger, Akad. Amsterdam Versl. 23, 1315 (1914/15); Ztschr. Kryst. 55, 245 (1915—20).