Coordinationsisomerie und Polymerie bei Chromsalzen;

von *P. Pfeiffer*.

(In Gemeinschaft mit *S. Basci*, *Th. Gassmann*, *M. Haimann*
und *A. Trieschmann*.)

(Eingelaufen am 29. November 1905.)

In zwei vor Kurzem veröffentlichten Arbeiten über Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen¹⁾ habe ich gezeigt, dass gut charakterisirte, stereoisomere Chromverbindungen existiren, deren Stabilität so gross ist, dass ihre Configurationen eindeutig festgelegt werden können. In der vorliegenden Abhandlung soll nun über die Darstellung und Constitutionsbestimmung einer grösseren Zahl von coordinationsisomeren und polymeren Chromsalzen berichtet werden. Als Gesamtergebniss der bisherigen Untersuchungen ist hervorzuheben, dass bei den complexen Chromsalzen die einzelnen Atome und Atomgruppen derartig stabil um die Chromatome gelagert sind, dass in diesem Gebiete, ähnlich wie in der organischen Chemie, Constitutions- und Configurationsprobleme mit grosser Sicherheit gelöst werden können. Die complexen Chromsalze schliessen sich also völlig den analog gebauten Platin- und Kobaltsalzen an, übertreffen aber letztere in der Beständigkeit der stereoisomeren Formen.

Die im Folgenden zu besprechenden Untersuchungen erstrecken sich auf Oxalato-, Cyano- und Rhodanatosalze. In dieser Reihenfolge soll über die erhaltenen Resultate berichtet werden. Im Anschluss daran wird kurz auf die Triäthylen-diamin- und Tripropyldiaminkobaltsalze eingegangen werden, indem einige Repräsentanten dieser Salzreihen als Ausgangsmaterialien zur Gewinnung isomerer Salze gedient haben.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4255 (1904); diese Annalen **342**, 283 (1905).

I. Allgemeines über Coordinationsisomerie.

Unter Coordinationsisomeren versteht man solche bei Vereinigungen mehrerer complexer Ionen auftretende Isomere, die sich nur durch die verschiedene Vertheilung der mit den Centralatomen verbundenen Gruppen unterscheiden²⁾. Hiernach bildet also die Coordinationsisomerie einen Specialfall der Structurisomerie. Abgesehen von mehreren interessanten von Sabanejeff³⁾ studirten Fällen ist diese Art der Isomerie bisher nur bei Metallammoniaksalzen beobachtet worden; sie kann nach unseren heutigen Kenntnissen entweder so zu Stande kommen, dass bestimmte negative Reste das eine Mal mit dem einen, das andere Mal mit dem anderen Centralatom verbunden sind, bei gleichzeitigem Wechsel der Valenz der Centralatome, oder aber dadurch, dass bestimmte, unter einander verschiedene Gruppen in Bezug auf ihre Lagerung zu den Centralatomen einfach ausgetauscht erscheinen.

Für die erstere Art der Coordinationsisomerie findet sich unter den Metalliaken bisher nur ein Beispiel:

Mehrfach dagegen sind schon Coordinationsisomere der zweiten Art beobachtet worden und zwar kennen wir sowohl Fälle, bei denen die Centralatome gleich, als auch solche, bei denen sie verschieden sind. Als Beispiel sei zunächst folgendes erwähnt:

²⁾ Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 106 (1899); A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 166.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 480 (1898).

⁴⁾ Cossa, Gazz. chim. ital. **17**, 1; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 462 Ref.

⁵⁾ Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 175.

In diesem Falle lassen sich die Isomeren durch einfachen Austausch zweier NO_2 -Reste gegen zwei NH_3 -Mol. von einander ableiten. Ferner sei auf folgenden Isomeriefall mit verschiedenen Centralatomen aufmerksam gemacht:

Hier müssen wir sämtliche vier NH_3 -Gruppen gegen die vier Chloratome austauschen, um von einer Verbindung zur anderen zu kommen.

Es fragt sich nun: wie gelingt es für ein beliebiges complexes Salz sämtliche Coordinationsisomere der zweiten Art abzuleiten? Hierbei stützt man sich zweckmässig auf folgendes Princip: In einer complexen Verbindung, gebildet aus der Vereinigung complexer positiver und negativer Ionen, kann man im Allgemeinen coordinativ gleichwerthige Gruppen, unabhängig davon, ob sie in ihrer Valenz null- oder vielwerthig sind, beliebig mit einander vertauschen, ohne dass man zu Verbindungen gelangt, die im Widerspruche mit der Valenz- und Coordinationslehre stehen. Nur in einigen Specialfällen werden einzelne oder alle complexe Ionen nullwerthig, so dass dann Zerfall des Moleküls in einfachere stattfinden muss.

Unter coordinativ gleichwerthigen Gruppen verstehe ich solche, die sich so vertreten können, dass die Coordinationszahl des betreffenden Centralatoms erhalten bleibt. Z. B. ist das Molekül en ⁷⁾ coordinativ gleichwerthig mit *zwei* (NH_3) , *zwei* (OH_2) , *zwei* (CN) -Gruppen, jedoch mit *einem* pn-Molekül ⁷⁾ und *einem* C_2O_4 -Radical ⁸⁾, wie die Nebeneinanderstellung folgender Verbindungen zeigt:

⁶⁾ Siehe z. B. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Gesch. **2**, 668 (1869).

⁷⁾ Abkürzungen für Aethylendiamin, pn für Propylendiamin.

⁸⁾ Hierbei bleibt zu berücksichtigen, dass gewisse Gruppen wie (CO_3) , (SO_4) nach Werner je nach der vorliegenden Verbindung ein oder zwei Coordinationsstellen besetzen können, also wechselnde coordinative Werthigkeit zeigen.

Coordinativ gleichwertige Gruppen sind also scharf zu unterscheiden von in Bezug auf die Valenzzahl gleichwerthigen Gruppen.

Ohne Weiteres verständlich ist die Austauschbarkeit von Molekülen, wie NH_3 , OH_2 , en, pn u. s. w. gegen einander, ebenso wie die der negativen Reste Cl, Br (SCN), (CN) u. s. w. unter sich. Zu erörtern bleibt nur die Frage, ob auch allgemein Moleküle, wie NH_3 , OH_2 , en, pn, des einen complexen Ions gegen negative Reste, wie Cl, SCN, C_2O_4 eines anderen complexen Ions derselben Verbindung vertauscht werden können, ohne dass man mit der Valenzlehre in Conflict geräth. Die Erörterung eines einfachen Beispiels der Vereinigung zweier complexer Ionen möge die Frage entscheiden. Beide complexe Ionen mögen die Werthigkeit n besitzen. Nehmen wir nun z. B. aus dem complexen negativen Ion einen einwerthigen negativen Rest heraus, so vermindern wir die Werthigkeit des complexen Ions um eine Einheit, sie wird also gleich $(n-1)$ und bleibt natürlich auch so, wenn wir dann an Stelle dieses negativen Restes ein aus dem complexen positiven Ion stammendes Ammoniakmolekül oder dergleichen setzen. Durch die Herausnahme eines coordinirten Ammoniakmoleküls aus dem positiven Ion hat sich die Werthigkeit n desselben nicht geändert; nun soll aber der aus dem negativen complexen Ion entfernte einwerthige negative Rest die Stelle des NH_3 -Mol. einnehmen; dadurch wird dann auch die Werthigkeit des positiven Ions um eine Einheit vermindert, so dass also jetzt auch das positive complexe Ion $(n-1)$ -werthig ist. Positives und negatives Ion haben also nach dem Austausch wieder die gleiche Werthigkeit, die nur in beiden Fällen um eine Einheit geringer ist als die ursprüngliche.

Genau auf dieselbe Weise, wie für diesen Specialfall lässt sich ganz allgemein die Austauschbarkeit coordinativ gleich-

werthiger Gruppen ableiten, speciell auch für denjenigen Fall, dass sich in einem complexen Molekül der Austausch zwischen zwei positiven oder zwei negativen complexen Ionen vollzieht. Da weiterhin, gemäss der gegebenen Beweisführung, die Werthigkeit der complexen Ionen beim Austausch eine Aenderung erfahren kann, so kann offenbar der Fall eintreten, dass complexe Ionen nullwerthig werden, womit dann natürlich ein Zerfall des Moleküls in einzelne Theile verbunden ist.

Zur näheren Erläuterung des Gesagten mögen auf Grund des Austauschprincipes die möglichen coordinationsisomeren Formen der Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ abgeleitet werden:

Ein anderes Beispiel wäre folgendes:

In diesen beiden Verbindungsreihen ist der Fall realisirt, dass beim Austausch der Gruppen schliesslich nullwerthige Ionen entstehen; das Molekulargewicht der entsprechenden Verbindungen wird also nur halb so gross sein können, wie das der übrigen Körper derselben Reihe; wir erhalten demnach bei der Ableitung der coordinationsisomeren Formen auch Polymeriefälle bestimmter Art. Berücksichtigt man nun die Thatsache, dass sämmtliche bisher bei Metalliaken beobachteten Polymerieerscheinungen in dieselbe Klasse gehören, wie die hier abgeleiteten, so ersieht man, dass zwischen den Coordinationsisomerie- und Polymerieerscheinungen bei Metalliaken enge, verwandtschaftliche Beziehungen bestehen.

II. Coordinationsisomerie bei Oxalatosalzen.

Bei Gelegenheit der Configurationsbestimmung stereoisomerer Chromsalze⁹⁾ ist schon gezeigt worden, dass der Körper $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{en}$ in zwei coordinationsisomeren Formen auftritt, einer graugrünen¹⁰⁾, der Formel $[\text{Cr en}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und einer rothen der Formel $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Die erstere Verbindung lässt sich aus Triäthylendiaminchrombromid und blauem Kaliumchromoxalat darstellen; die letztere entsteht aus Oxalatodiäthylendiaminchrombromid und Kaliumdioxalatoäthylendiaminchromiat, ferner durch Einwirkung von Kaliumoxalat auf Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorid:

Bei beiden isomeren Salzen ergeben sich die angegebenen Constitutionsformeln in übereinstimmender Weise durch Synthese und Abbau; das graugrüne Salz ist daher, gemäss dem Nomenclaturvorschlag von A. Werner, als Triäthylendiaminchromtrioxalatochromiat, das rothe Salz als Oxalatodiäthylendiaminchrom-dioxalatoäthylendiaminchromiat zu bezeichnen.

Denken wir uns nun in dem Körper $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{en}$ die en-Moleküle durch je zwei Ammoniakmoleküle ersetzt, so entsteht das Salz $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{NH}_3$, welches, in Analogie mit dem obigen Beispiele, in den beiden coordinationsisomeren Formen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ex-

⁹⁾ Diese Annalen **312**, 288 (1905).

¹⁰⁾ In meiner vorigen Arbeit (diese Annalen **312**, 288) ist das Salz als braungrün bezeichnet worden; die Farbe des Salzes wechselt ausserordentlich stark mit der Beleuchtung; im gewöhnlichen Tageslichte hat dasselbe eine schwer zu definirende, glänzend graugrüne Farbe; im elektrischen Lichte erscheint der Körper fast braun (chocoladefarben) u. s. w. Zur Charakterisirung des Körpers gegenüber ähnlich constituirten wählt man wohl zweckmässig die Farbe im Tageslichte.

istiren sollte, falls nicht durch die NH_3 -Moleküle die Bindungsverhältnisse so labil geworden sind, dass nur eine Form isolirbar ist.

Lässt man zur Synthese des Salzes $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ Hexamminchromnitrat und blaues oxalsaures Chromkali in wässriger Lösung mit einander reagiren, so fällt ein grüner, krystallinischer Niederschlag aus, der die empirische Zusammensetzung $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ hat, bei 100° aber die drei Wassermoleküle verliert. Dass diesem *grünen* Salze in der That die erwartete Constitution eines Hexamminchromtrioxalatochromiats zukommt, gemäss der Umsatzgleichung

lässt sich leicht durch den Abbau mit Bromwasserstoffsäure zeigen; es entsteht so in normaler Reaction Hexamminchrombromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$.

Ein *rothes* Salz derselben empirischen Formel

ist schon vor längerer Zeit von Cleve¹¹⁾ dargestellt, aber in seiner Constitution nicht näher aufgeklärt worden. Es bildet sich nach seinen Angaben, die wir bestätigen können, durch Einwirkung von Oxalsäure auf Chloroäquatetramminchromchlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Ueber eine etwas bequemere Darstellungsweise mit Hülfe von Ammonoxalat, die erheblich bessere Ausbeuten giebt, befinden sich nähere Angaben im experimentellen Theile. In diesem Cleve'schen Salze liegt nun, wie die nähere Untersuchung ergeben hat, das gesuchte Isomere des grünen Oxalatosalzes vor, von der Constitution:

Mit dieser Ansicht harmonirt zunächst die Farbe des Doppelsalzes, welche durchaus der des rothen äthylendiaminhaltigen Oxalatosalzes $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{Cr en}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ entspricht; ferner

¹¹⁾ P. T. Cleve, Bidrag till Kännedomen om Ammoniakaliska Kromföreningar (1865).

ist seine Bildungsweise völlig analog der des letzteren Salzes, welches ja unter anderem durch Einwirkung von Kaliumoxalat auf das Bromoaquobromid $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2$ entsteht. Der eigentliche Beweis aber für die angegebene Constitutionsformel liegt in der Thatsache, dass es durch Einwirkung von Salpetersäure gelingt, den angenommenen positiven Bestandtheil des roten Salzes: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]$ in Form des Nitrates

zu isoliren. Das Abbauprodukt hat sich als identisch erwiesen mit dem vor Kurzem von uns beschriebenen Nitrat gleicher Zusammensetzung¹²⁾. Auf Grund dieses Ergebnisses könnte nur noch die bimolekulare Formel

für das Cleve'sche Salz in Betracht gezogen werden, jedoch müsste dasselbe dann, wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser, beim doppelten Umsatz von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$ und $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_2$ als unlöslicher Niederschlag ausfallen. Das ist aber nicht der Fall. Alle bisher unternommenen Versuche, auch den negativen Bestandtheil des Doppelsalzes in Form einfacher Verbindungen zu isoliren, sind negativ verlaufen. Bekanntlich konnte die entsprechende Aufgabe in der Aethylendiaminreihe gelöst werden.

Das Ergebniss dieser Untersuchungen ist also, dass auch der Körper $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{OH}_2$ in zwei charakteristisch von einander verschiedenen isomeren Formen auftritt, einer grünen und einer rothen. Der grünen Modification kommt die Formel:

der rothen die Formel:

zu II.

Nahe verwandt mit den bisher besprochenen Oxalatochromsalzen der empirischen, allgemeinen Formel: $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6a$

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3592 (1905).

(a ein coordinativ einwerthiges Molekül) sind die Chrom- und kobalthaltigen Salze $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{a}$. Derartige Verbindungen müssen nach der Coordinationslehre in folgenden vier Formen existiren, die sich dadurch von einander ableiten lassen, dass man systematisch je zwei Mol. a durch je einen C_2O_4 -Rest austauscht:

Experimentell untersucht wurden diejenigen hierher gehörigen Cr-, Co-Salze, in denen Ammoniak, Aethylendiamin und Propylendiamin coordinirt sind, und zwar am eingehendsten die äthylendiaminhaltigen Körper, über die daher auch zuerst berichtet werden soll.

Aus den obigen allgemeinen Formeln ergeben sich die folgenden Constitutionsmöglichkeiten für einen Körper $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{en}$:

Diese isomeren Formen sollten sich auf Grund nachstehender Umsatzgleichungen darstellen lassen:

Da nun von den acht zu diesen Synthesen nothwendigen Salzen nur das Kalium-dioxalatoäthylendiaminkobaltiat noch unbekannt ist, so konnten die Reactionen I, III und IV auf ihren Verlauf hin geprüft werden. Die in allen drei Fällen

erhaltenen Körper besaßen die gleiche empirische Zusammensetzung $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{en}$ (bei 100° getrocknet). Aber schon in der Farbe unterschieden sie sich ganz charakteristisch von einander, indem das nach Gleichung I dargestellte Doppelsalz *grasgrün*, das nach Gleichung III erhaltene *rot*, und das nach IV gewonnene *braun* gefärbt war. Ferner zeigte es sich, dass beim Abbau mit concentrirten Säuren jedes Doppelsalz als Spaltungsproduct ein charakteristisches Derivat desjenigen positiven Ions gab, von dem bei der Synthese ausgegangen worden war. So entstand aus dem grünen Salz mit Bromwasserstoffsäure Triäthylendiaminchrombromid, $[\text{Cren}_3]\text{Br}_3$, aus dem roten Salz mit demselben Reagens Oxalatodiäthylendiaminkobaltbromid, $[\text{Coen}_3\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$, und schliesslich aus dem braunen Salz Triäthylendiaminkobaltbromid, $[\text{Coen}_3]\text{Br}_3$.

Es ergeben sich also in allen drei Fällen durch Synthese und Abbau durchaus eindeutige Beziehungen, die in vollem Einklang mit den angegebenen Constitutionsformeln stehen. Zu bemerken ist noch, dass hier zum ersten Male der Fall realisirt worden ist, dass eine Molekülverbindung in drei charakteristisch von einander verschiedenen coordinationsisomeren Formen auftritt. Eine gegenseitige Umwandlung der Isomeren konnte bisher nicht erreicht werden, sie sind durchaus stabil.

Ganz entsprechende Isomerieerscheinungen sind zu erwarten, wenn wir uns in den äthylendiaminhaltigen Salzen die Äthylendiaminmoleküle durch Ammoniak- oder Propylendiaminmoleküle substituirt denken. In der That konnten die folgenden Isomeren dargestellt und gut charakterisirt werden:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
Hexamminchrom-trioxalatokobaltiat
grün

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$
Hexamminkobalt-trioxalatochromiat
braun

$[\text{Cr}(\text{pn})_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
Tripropylendiaminchrom-trioxalatokobaltiat
grün

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Co}(\text{pn})_3]$
Tripropylendiaminkobalt-trioxalatochromiat
braun

Die Eigenschaften dieser Salze gleichen durchaus denen der analog constituirten en-haltigen Salze. Die angegebenen Constitutionsformeln ergeben sich wiederum durch Synthese und Abbau; gegenseitige Umlagerungen konnten auch in diesen Fällen bisher nicht beobachtet werden.

Zum Vergleich mit diesen chrom- und kobalthaltigen Oxalatosalzen wurden auch noch die reinen Kobaltsalze:

untersucht. Beide Verbindungen sind grün gefärbt und zeigen die gemäss den Constitutionsformeln zu erwartenden Eigenschaften.

Im Folgenden sollen die complexen Oxalatosalze, übersichtlich geordnet, tabellarisch zusammengestellt werden; berücksichtigt sind nur die ammoniak- und äthylendiaminhaltigen Verbindungen. Ausser den von uns dargestellten Salzen sind auch die Formeln derjenigen Körper aufgenommen worden, die mit ersteren in innigem constitutionellem Zusammenhange stehen, deren Synthese aber noch nicht ausgeführt ist. (Siehe die tabellarische Formelzusammenstellung auf nächster Seite.)

Die Anordnung ist so getroffen, dass immer links die reinen Chromsalze, rechts die reinen Kobaltsalze stehen, in der Mitte befinden sich als Uebergangsglieder zwischen den beiden ersteren Körpern die chrom- und kobalthaltigen Salze. Senkrecht unter einander sind die isomeren Formen aufgezeichnet worden. Die durch Pfeile unter einander verbundenen Salze gehören jedesmal einem und demselben Verbindungstypus an, von denen zwei bisher bekannt sind:

Den Haupteinfluss auf die Farbe der Salze besitzt der negative Bestandtheil derselben. So sind sämmtliche Verbindungen mit dem $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Radical rein grün gefärbt, die mit den Radicalen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ und $[\text{Cren}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ roth gefärbt. Nur unter den Trioxalatochromiaten haben wir braune und

grüne Verbindungen, je nachdem der positive Bestandtheil ein Kobalt- oder ein Chromatom enthält; jedoch ist zu bemerken, dass bei den hierhergehörigen Chromsalzen, also den Verbindungen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und $[\text{Cren}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, die Farbe ausserordentlich stark mit der Belichtung variirt; im elek-

trischen Lichte erscheinen auch sie braun gefärbt, allerdings in einer schwer zu definirenden Nüance.

Ueber den Wassergehalt der beschriebenen Salze sei Folgendes bemerkt: Die in der Tabelle angegebenen Constitutionsformeln beziehen sich auf die wasserfreien Verbindungen; im allgemeinen enthalten aber die Doppeloxalate eine grössere

oder geringere Zahl von Wassermolekülen. Die lufttrocknen ammoniakalischen Oxalatosalze zeigen eine sehr gleichmässige Zusammensetzung, indem in allen bisher untersuchten Fällen drei Mol. Wasser vorhanden sind. Sehr unregelmässig aber liegen die Verhältnisse bei den äthylendiaminhaltigen Körpern, bei denen der Wassergehalt, je nach der vorliegenden Verbindung, zwischen 0 und 9 Mol. H_2O schwankt. Auch konnte hier mehrfach beobachtet werden, dass bei verschiedenen Proben derselben Substanz der Wassergehalt variierte.

Im Folgenden sind die Formeln der lufttrocknen äthylendiamin-haltigen Oxalatosalze, geordnet nach dem negativen Radical, tabellarisch zusammengestellt worden. Bei jeder Gruppe von Salzen ist die Formel desjenigen Kaliumsalzes angeführt worden, aus dem die beistehenden Doppeloxalate durch einfachen doppelten Umsatz dargestellt werden können:

Aus dieser Tabelle erkennen wir, dass der Wassergehalt eines bestimmten Kaliumsalzes bei der Umwandlung desselben in ein Doppeloxalat (durch einfachen doppelten Umsatz) bisweilen verloren geht, wie die wasserfreien Salze:

zeigen. Diesen Punkt betone ich deshalb, weil die Ansicht ausgesprochen worden ist, dass in den Oxalatosalzen der Wassergehalt, wenigstens zum Theil, zum complexen Radical gehöre. Die Möglichkeit einer derartigen Constitution soll nicht be-

¹²⁾ Das frisch dargestellte Salz besitzt einen geringen H_2O -Gehalt, der aber bald an der Luft abgegeben wird.

stritten werden; jedoch müssen zur Entscheidung dieser Frage jedenfalls noch eine Reihe systematischer Untersuchungen angestellt werden. Es ist deshalb wohl am richtigsten, bei den complexen Oxalatosalzen die Bindungsweise der Wassermoleküle vorläufig unentschieden zu lassen und sie dementsprechend den Constitutionsformeln der wasserfreien Salze einfach additiv hinzuzusetzen. So ist auch bei den in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen verfahren worden.

III. Coordinationsisomerie bei Cyanosalzen.

Denken wir uns in den oben besprochenen Oxalatosalzen: $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6a$ die C_2O_4 -Reste durch je zwei CN-Reste ersetzt, so erhalten wir die Doppelcyanide des Typus $\text{CrCo}(\text{CN})_6 + 6a$. Auch bei ihnen werden wir das Auftreten von Isomerieerscheinungen erwarten dürfen. In der That konnten Repräsentanten der beiden isomeren Formen:

dargestellt und eingehend charakterisirt werden. Die hierher gehörigen Hexamminsalze sind schon vor längerer Zeit von Jörgensen¹⁴⁾ und Braun¹⁵⁾ erhalten worden, und zwar auf Grund folgender Umsatzgleichungen¹⁶⁾:

Beide Doppelsalze sind gelb gefärbt und in Wasser unlöslich, überhaupt einander ausserordentlich ähnlich; über Versuche zur Constitutionsbestimmung derselben liegen bisher keine Mittheilungen vor. Um daher völlig sicher zu sein, dass wir es hier wiederum mit isomeren Substanzen zu thun haben, wurde zunächst die Darstellung der Doppelsalze wiederholt und

¹⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **30**, 31.

¹⁵⁾ Diese Annalen **125**, 183.

¹⁶⁾ Ueber einen ähnlichen Isomeriefall siehe Christensen, Journ. f. pract. Chem. [2] **23**, 52.

dann durch Abbaureactionen ihre Constitution eindeutig festgestellt. Die Angaben von Jürgensen und Braun fanden sich bestätigt und gaben die Analysen auf die empirische Formel: $\text{CrCo}(\text{CN})_6 + 6\text{NH}_3$ stimmende Zahlen. Der Abbau der Salze wurde mit Silbernitrat durchgeführt; die beiden Substanzen wurden in wässriger Aufschlämmung mit der berechneten Menge Silbernitrat geschüttelt und dann die gebildeten pulverigen Niederschläge abfiltrirt. In beiden Fällen waren die Filtrate intensiv gelb gefärbt und liessen sich aus ihnen mit Salpetersäure krystallinische, gelbe Niederschläge ausfällen. Bei dem nach Gleichung I dargestellten Salze entstand so Hexamminchromnitrat, im zweiten Falle hingegen Hexamminkobaltnitrat, so dass also der Verlauf des Abbaues der Doppelcyanide in völliger Uebereinstimmung steht mit den gemäss der Synthese anzunehmenden Constitutionsformeln derselben. Hiermit ist also die Isomerie der beiden Salze endgültig bewiesen. Der erzielte Abbau lässt sich folgendermassen formulieren:

Auf ganz analoge Weise wie die ammoniakhaltigen Doppelcyanide liessen sich noch die folgenden äthylendiamin- und propylendiaminhaltigen isomeren Salze darstellen:

Auch in diesen Fällen wurden die gemäss der Synthese anzunehmenden Constitutionsformeln durch Abbau der Salze mit Silbernitrat controllirt und so völlig sichergestellt.

In der Farbe sind die isomeren Cyanosalze nicht so charakteristisch von einander verschieden, wie die weiter oben beschriebenen analog constituirten Oxalatosalze. Beide Formen sind hier gelb gefärbt und differiren nur etwas in der Nüance

IV. Polymerie bei Rhodanatosalzen.

Bei den Rhodanatochromsalzen ergab sich der interessante Fall, dass zwei Verbindungen stereoisomer zu einander sind und beide polymer zu einer dritten Verbindung gleicher Zusammensetzung.

Der monomolekulare Körper wurde durch doppelten Umsatz von Triäthylendiaminchromchlorid und Kaliumchromrhodanid erhalten:

Um nun zwei zu dieser Substanz bimolekulare Formen zu erhalten, liessen wir Kaliumchromrhodanid auf cis- und trans-Dirhodanodiäthylendiaminchromchlorid einwirken und gewannen so, nach der Gleichung:

zwei Körper der Formel

Alle drei Körper stellen in Wasser unlösliche, fleischfarbene Pulver dar, die einander zum Verwechseln ähnlich sehen. Ganz scharf lassen sie sich aber durch den Abbau mit Chlor unterscheiden, durch dessen Verlauf gleichzeitig die angegebenen, aus der Synthese abgeleiteten Constitutionsformeln streng bewiesen werden.

Leitet man in die wässrige Aufschlammung der Doppelsalze so lange Chlor ein, bis alles Salz in Lösung gegangen ist, verdampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne (um überschüssiges Chlor zu entfernen), nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und setzt dann Jodkalium zur Lösung, so entsteht bei dem aus Luteosalz erhaltenen Körper ein *gelber*, krystallinischer Niederschlag, bei dem aus cis-Dirhodanatosalz dargestellten Körper eine *violette* und bei dem Reactionsproducte des trans-Dirhodanatosalzes eine *grüne* krystallinische Fällung. Diese Reactionen kommen folgendermassen zu Stande. Durch die Einwirkung des Chlors werden die Rhodanatoreste sämtlich

zerstört, so dass in allen drei Fällen das $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ -Ion in gewöhnliches Hexaquochromion $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$ übergeht. Bei dem Salze $[\text{Cren}_3][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ bleibt dann das positive Ion $[\text{Cren}_3]$ unverändert zurück, welches auf Zusatz von Jodkalium in Form des gelben Jodids $[\text{Cren}_3]\text{J}_3$ ausgefällt wird. Im zweiten Falle verwandelt sich durch die Chloreinwirkung das positive cis-Dirhodanatoion $[\text{Cren}_2(\text{SCN})_2]$ in das violette cis-Dichloroion $[\text{Cren}_2\text{Cl}_2]$, während beim dritten Isomeren das dem trans-Dirhodanatoion entsprechende grüne trans-Dichloroion entsteht¹⁷⁾; beide Dichlorodiäthylendiaminchromoionen werden dann durch Jodkalium in Form der Jodide abgeschieden.

Wir haben also die Umwandlungen:

Hiermit ist also gezeigt, dass die angegebenen Constitutions- und Configurationsformeln den Thatsachen entsprechen.

V. Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminkobaltsalze.

Von Jörgensen sind bisher folgende Triäthylendiaminkobaltsalze beschrieben worden: das Chlorid, das Nitrat und ein Platinchlorür- und Platinchloriddoppelsalz. Zur Ergänzung dieses Thatsachenmaterials und zum Vergleich mit analogen Tripropylendiaminkobaltsalzen wurden von einfachen Derivaten dieser Salzreihe noch das Bromid, Jodid und Rhodanid untersucht, denen die Formeln

¹⁷⁾ Ueber diese Reactionen siehe die Abhandlung Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4255 (1904).

zukommen¹⁸⁾. Das Bromid bildet bräunlichgelbe Nadeln, das Jodid und Rhodanid compacte, glänzende, braungelbe Krystalle.

Die Darstellung der Tripropylendiaminkobaltsalze gelang durch Einwirkung von Propylendiaminmonohydrat auf Chloropentaminkobaltchlorid. Beim Erwärmen dieser beiden Körper mit einander entsteht unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung eine gelbe Masse, aus deren Lösung sich die einzelnen Salze der Reihe durch doppelten Umsatz und Umkrystallisiren der erhaltenen Niederschläge leicht gewinnen lassen. Analysirt wurden das Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrat, Ferri-cyanid, Kobaltcyanid und ausserdem noch die folgenden in den Abschnitten II und III besprochenen Salze: das Chromicyanid und Chromioxalat. Mit Ausnahme des letzten Körpers sind sämmtliche Salze gelb gefärbt; von den entsprechenden Triäthylendiaminkobaltsalzen unterscheiden sie sich durch ihr geringeres Krystallisationsvermögen. Die Hydroxylverbindung $[\text{Co pn}_3](\text{OH})_3$, die aber aus ihrer wässrigen Lösung nicht isolirt wurde, ist eine starke Base, gleicht also in dieser Beziehung vollständig den schon längst bekannten Luteobasen: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ und $[\text{Co en}_3](\text{OH})_3$. Weitere Angaben über die neuen Salze findet man im experimentellen Theile. An dieser Stelle sollen nur noch die Löslichkeiten der Bromide, Jodide und Rhodanide der Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminreihe mitgetheilt und mit einander verglichen werden. Die Zahlen bedeuten die Mengen wasserfreien Salzes in 100 ccm gesättigter wässriger Lösung bei 16°.

$[\text{Co en}_3]\text{Br}_3$	$[\text{Co en}_3]\text{J}_3$	$[\text{Co en}_3](\text{SCN})_3$
4,3 pC.	2,55 pC.	2,6 pC.
$[\text{Co pn}_3]\text{Br}_3$	$[\text{Co pn}_3]\text{J}_3$	$[\text{Co pn}_3](\text{SCN})_3$
8,9 pC.	4,3 pC.	0,81 pC.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass sowohl in der Aethylendiamin- wie in der Propylendiaminreihe die Löslichkeit vom

¹⁸⁾ Ueber die Derivate mit complexen Säuren siehe die vorigen Abschnitte.

Bromid über das Jodid zum Rhodanid abnimmt. Bemerkenswerth ist, dass bei den Bromiden und Jodiden das Propylen-diaminsalz löslicher ist als das Aethylendiaminsalz, bei den Rhodaniden dagegen umgekehrt das Aethylendiaminsalz die grössere Löslichkeit zeigt.

Experimenteller Theil.

A. Ammoniakhaltige Oxalatosalze;

experimentell bearbeitet von *S. Basci*.

1. *Hexamminchrom-trioxalatochromiat*,

0,9 g Hexamminchromnitrat werden in 80 cem Wasser gelöst und dazu eine aus 0,7 g blauem oxalsaurem Chromkali mit 50 cem Wasser hergestellte Lösung gegeben. Es entsteht sofort eine graue Fällung; lässt man die Lösung nun ruhig sechs bis zehn Stunden stehen, so haben sich schöne, dunkelgrüne Blättchen abgesetzt, die den gesuchten Körper darstellen. Mit kaltem Wasser, in welchem sie unlöslich sind, lassen sie sich gut auswaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 0,72 g. Nimmt man zur Darstellung concentrirtere oder verdünntere Lösungen, so sind die Ausbeuten schlechter. Man kann das Doppelsalz, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, bei 100° trocknen; es verliert dann seinen Wassergehalt. Neben P_2O_5 giebt es nur ausserordentlich langsam Wasser ab; z. B. verloren 0,1186 g Substanz in vier Tagen etwa 0,005 g.

a. *Analyse des lufttrocknen Salzes:* $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_6(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

0,1458 g gaben 0,0424 Cr_2O_3 .

0,1606 g „ 0,0467 Cr_2O_3 .

0,1186 g „ 0,0346 Cr_2O_3 .

0,1388 g „ 20,4 cem Stickgas bei 18° und 730 mm Druck.

0,1634 g „ 24,2 cem Stickgas „ 19° „ 728 mm Druck.

0,1521 g „ 0,0757 CO_2 und 0,0637 H_2O .

0,2212 g verloren bei 100° 0,0230 H₂O.

0,1874 g „ „ 100° 0,0192 H₂O.

0,5000 g „ „ 100° 0,0528 H₂O.

	Berechnet	Gefunden		
Cr	19,88	19,95	19,91	19,96
N	16,05	16,29	16,29	
C	13,72	13,57		
H	4,61	4,69		
H ₂ O	10,30	10,39	10,24	10,56

b. Analyse des getrockneten Salzes:

0,1101 g gaben 0,0356 Cr₂O₃.

0,1765 g „ 0,0568 Cr₂O₃.

0,0874 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 20° und 732 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
Cr	22,14	22,14	22,03
N	17,89	17,63	

Abbau des Doppeloxyals.

Zum Abbau des Doppeloxyals verreibt man dasselbe mit etwas concentrirter Bromwasserstoffsäure und giebt dann ein wenig Wasser hinzu. Hierdurch findet Abscheidung von gelbem Hexamminchrombromid statt, welches man auf einer Thonplatte abpresst. Die Ausbeute beträgt aus 0,23 g Doppelsalz etwa 0,24 g lufttrocknes Bromid. Zur Analyse reinigt man es durch Auflösen in wenig Wasser und Umfällen mit Bromwasserstoffsäure. Das bei 90—100° getrocknete gelbe Salz gab folgende Analysenzahlen:

0,1081 g gaben 0,0212 Cr₂O₃.

0,1064 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 20° und 731 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr	13,21	13,42
N	21,35	21,48

2. *Oxalatotetramminchromdioxalatodiamminchromiat*,

Dieser Körper wurde zunächst nach der etwas modificirten Vorschrift Cleve's¹⁹⁾ hergestellt und zwar folgendermassen: 1 g Chloroaquatetramminchromchlorid wurden in 20 ccm Wasser aufgelöst und zur Lösung 15 ccm einer kalt gesättigten wässrigen Oxalsäurelösung gegeben. Nach etwa 14 Tagen hatte sich aus der in einem verschlossenen Kölbchen aufbewahrten Flüssigkeit das gesuchte Salz in Form orangerother Schüppchen unregelmässiger Gestalt abgeschieden. Dieselben wurden mit Wasser gut ausgewaschen, um sie von beigemengten farblosen Krystallen zu befreien. Die maximale Ausbeute betrug nur etwa 0,19 g. Eine Chrom- und eine Stickstoffbestimmung bestätigten die Cleve'sche Formel.

0,0722 g gaben 0,0210 Cr_2O_3 .

0.1316 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 20,5° und 722 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr	19,88	19,92
N	16,05	15,87

In bedeutend besserer Ausbeute und viel schneller erhält man das orangerothe Triamminsalz folgendermassen: Man versetzt 0,2 g Chloroaquatetramminchromchlorid mit 0,5 g Ammonoxalat und 7 ccm Wasser und erhitzt dann das Ganze vorsichtig so lange, bis sich der primär gebildete violette Niederschlag mit orangerother Farbe aufgelöst hat. Nach dem Erkalten der Lösung fügt man einige Tropfen concentrirter Bromwasserstoffsäure hinzu, worauf dann bald die Ausscheidung des gesuchten Salzes beginnt; nach zwei Tagen etwa ist sie vollständig. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren 0,15 bis 0,2 g, ist also annähernd fünfmal so gross wie bei der ersten Methode. Die Analyse gab wiederum stimmende Zahlen.

¹⁹⁾ P. T. Cleve, *Bidrag till Kännedom om Ammoniakaliska Kromföreningar* (1865).

0,1208 g gaben 0,0350 Cr_2O_3 .

0,1472 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 24° und 726 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr	19,88	19,84
N	16,05	15,84

Ueber Phosphorpentoxyd verlor die Substanz nur einen Theil des Wassergehaltes.

Abbau des rothen Doppeloxalats.

Um das positive Ion des complexen Salzes herauszuschälen, löst man das pulverisirte Salz in concentrirter Salpetersäure und versetzt die Lösung vorsichtig so lange mit Wasser, bis sich ein Niederschlag auszuscheiden beginnt. Man lässt denselben absitzen, presst ihn auf einer Thonplatte ab und löst ihn dann in möglichst wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf. Durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure zu dieser wässrigen Lösung krystallisiren bald orangefarbene, kleine Blättchen aus, die gemäss ihren Eigenschaften und den Analysenresultaten identisch sind mit dem früher von uns beschriebenen Oxalatotetramminchromnitrat,

0,1012 g gaben 0,0269 Cr_2O_3 .

0,1345 g „ 31,0 ccm Stickgas bei 26° und 728 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr	18,06	18,20
N	24,33	24,45

Es wurden auch Versuche angestellt, um aus dem complexen Salz das negative Radical $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ in Form einfacher Salze zu isoliren, jedoch konnte bisher kein positives Resultat erzielt werden.

3. *Hexamminchromtrioxalatokobaltiat,*

0,9 Hexamminchromnitrat werden in 140 ccm Wasser und 0,7 g grünes Kobaltkaliumoxalat in 70 ccm Wasser gelöst und

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3592 (1905).

Annalen der Chemie **346**. Bd.

beide Lösungen zusammengegeben. Es entsteht sofort eine feine Fällung, aus der sich beim Stehen schöne reingrüne, blättrige Kryställchen absetzen, die mit einer feinpulvrigen Substanz vermennt bleiben. Durch Decantiren lassen sich die grünen Blättchen leicht von dem Pulver befreien. Die Ausbeute an den grünen Krystallen, die in Wasser unlöslich sind, beträgt etwa 0,60 g. Vermindert man bei gleichbleibender Menge des Kobaltkaliumoxalats die Luteosalzmenge auf 0,8 g, so erhält man 0,57 g Ausbeute, bei 0,7 g Luteonitrat 0,33 g Doppelsalz. — Erhitzt man das grüne Doppelsalz auf etwa 60°, so erfolgt allmählich Zersetzung unter Aenderung der Farbe ins Violette.

Analyse des lufttrocknen Salzes.

0,1161 g	gaben	0,0342	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1050 g	"	0,0308	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1236 g	"	18,0 ccm	Stickgas bei 21° und 730 mm Druck.
0,1110 g	"	16,0 ccm	Stickgas „ 20° „ 736 mm Druck.
0,1184 g	"	bei der Verbrennung	0,0570 CO_2 und 0,0457 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	20,90	20,92 20,83
N	15,84	15,90 15,95
C	13,54	13,13
H	4,55	4,29

Abbau des Doppeloxalats.

Der Abbau geschieht wie bei 1. und 4. durch Behandeln des Doppelsalzes mit Bromwasserstoffsäure und Umfällen des Rohproductes mit demselben Reagens. Es bildet sich in diesem Falle, wie das Aussehen des Salzes und die Analysen zeigen, Hexamminchrombromid.

0,1056 g	des Abbauproductes (bei 100° getrocknet)	gaben	0,0203
		Cr_2O_3 .	
0,1036 g	des Abbauproductes (bei 100° getrocknet)	gaben	20,2 ccm
		Stickgas bei 20° und 726 mm Druck.	

	Berechnet	Gefunden
Cr	13,21	13,16
N	21,35	21,29

4. *Hexamminkobalttrioxalatochromiat*,

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung dieses Körpers entstand immer ein Gemenge von braunen Krystallen und einer pulvrigen Substanz. Die Bildung der letzteren vermeidet man, wenn man in folgenden Mengenverhältnissen und Concentrationen arbeitet: Man löst 0,9 g Hexamminkobaltnitrat in 80 ccm Wasser und setzt eine Lösung zu, die aus 0,7 g blauem oxalsaurem Chromkali und 50 ccm Wasser hergestellt ist. Es entsteht sofort eine graue Fällung, aus der sich nach einigen Stunden das Doppelsalz in schönen, kleinen, braunen Blättchen abscheidet. Das Salz lässt sich mit kaltem Wasser, in dem es unlöslich ist, auswaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 0,78 g. Auf 100° erhitzt verliert die Substanz ihr Krystallwasser, ohne dass Zersetzung eintritt.

a. *Analyse des lufttrocknen Salzes.*

0,1792 g	gaben	0,0523	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_2\text{O}_3$.
0,1666 g	"	0,0488	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_2\text{O}_3$.
0,1577 g	"	23,2 ccm	Stickgas bei 19° und 725 mm Druck.
0,1423 g	"	20,6 ccm	Stickgas " 17° " 728 mm Druck.
0,1588 g	"	0,0780	CO_2 und 0,0664 H_2O .
0,2028 g	verloren	bei 100°	0,0194 g.
0,2341 g	"	" 100°	0,0235 g.

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	20,90	20,72 20,80
N	15,84	16,11 16,08
O	13,54	13,40
H	4,55	4,68
H_2O	10,16	9,56 10,04

b. *Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.*

0,1632 g	gaben	0,0536	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_2\text{O}_3$.
----------	-------	--------	--

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	23,26	23,32

Abbau des Doppeloxalats.

Verreibt man das Co,Cr-Oxalat mit etwas concentrirter Bromwasserstoffsäure und giebt dann ein wenig Wasser hinzu,

so erhält man einen dicken Brei von gelbem Hexamminkobaltbromid, den man auf einer Thonplatte abpresst. Das Gewicht des rohen Luteobromids ist fast gleich dem des angewandten Doppeloxyalats. Um ein analysenreines Material zu gewinnen, wird das gelbe Pulver in Wasser aufgelöst und mit Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Analysirt wurde das bei 90—100° getrocknete Product. Beim Abrauchen desselben mit concentrirter Schwefelsäure blieb reines rothes Kobaltsulfat zurück, ein Zeichen, dass dem Co-Luteosalz kein Cr-Luteosalz beigemengt war.

0,1130 g gaben 0,0436 CoSO₄.

0,1660 g „ 31,0 ccm Stickgas bei 17° und 735 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	14,70	14,68
N	20,99	20,93

5. *Hexamminkobalt-trioxalatokobaltiat*,

Man löst 0,9 g Hexamminkobaltnitrat in 400 ccm Wasser und giebt eine aus 0,7 g grünem Kobaltkaliumoxalat und 200 ccm Wasser bereitete Lösung hinzu. Es bildet sich sofort ein feiner Niederschlag, der sich im Verlaufe von sechs bis zehn Stunden in ein krystallinisches, grünes Pulver umwandelt, das abgesaugt und mit Wasser, in dem es unlöslich ist, ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 0,63 g. Beim Erhitzen auf 50—60° tritt Zersetzung ein, so dass keine directe Wasserbestimmung ausgeführt werden kann. Die beiden Trioxalatokobaltiate sind also bedeutend unbeständiger als die beiden Trioxalatochromiate.

Analyse des lufttrocknen Salzes.

0,1264 g gaben 0,0736 CoSO₄.

0,1210 g „ 0,0702 CoSO₄.

0,1070 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 22° und 734 mm Druck.

0,1112 g „ 15,6 ccm Stickgas „ 19,5° „ 736 mm Druck.

0,1142 g „ 0,0560 CO₂ und 0,0449 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Co	21,91	22,15 22,07
N	15,64	15,52 15,57
C	13,37	13,36
H	4,50	4,40

Abbau des Doppeloxalats.

Der mit Bromwasserstoffsäure wie in den obigen Beispielen durchgeführte Abbau gab in sehr guter Ausbeute (aus 0,54 g Doppelsalz 0,45 g Rohproduct) Hexamminkobaltbromid, von dem nach dem Umfällen mit Bromwasserstoffsäure und Trocknen bei 100° der Kobalt- und der Stickstoffgehalt bestimmt wurden.

0,1770 g des Abbauproductes gaben 0,0682 CoSO₄.

0,1080 g „ „ „ 20,7 ccm Stickgas bei 21°
und 724 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	14,70	14,66
N	20,99	20,76

B. Aethylendiaminhaltige Oxalatosalze;
experimentell bearbeitet von A. Trieschmann.

1. *Triäthylendiaminchromtrioxalatokobaltiat,*
 $[\text{Cr en}_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Giebt man eine verdünnte wässrige Lösung von 1 g Triäthylendiaminchromchlorid zu einer solchen von 0,8 g grünem oxalsaurem Kobaltikalium, so fällt ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher grasgrüner, glänzender, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 0,5—0,7 g. Das so gewonnene Doppelsalz besitzt primär einen Gehalt an Krystallwasser; lässt man es aber einige Tage an freier Luft liegen, so wird es wasserfrei. Eine Substanzprobe, die eine Stunde an der Luft lag, zeigte einen Wassergehalt von 6,59 pC.

(0,3974 g Substanz gaben bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0,0262 g), eine solche, die einen halben Tag an der Luft lag, nur noch 2,44 pC. Wassergehalt (0,3106 g Substanz gaben bei 100° 0,075 g Gewichtsabnahme).

Analyse des Doppelsalzes (bei 100° getrocknet)

0,1156 g	gaben	0,0327 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_2\text{O}_3$
0,1854 g	"	0,0522 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_2\text{O}_3$
0,0904 g	"	12,8 ccm Stickgas bei 20° und 718 mm Druck.
0,1293 g	"	18,0 ccm Stickgas " 20° " 720 mm Druck.
0,0844 g	"	0,0793 CO_2 und 0,0333 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	20,00	20,09 19,99
N	15,16	15,58 15,36
C	25,94	25,62
H	4,36	4,41

Abbau des Doppelsalzes.

Verreibt man das grüne Salz mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und lässt dann die Masse einige Zeit stehen, so bildet sich ein gelber, krystallinischer Körper, der aus seiner wässrigen Lösung mit Bromwasserstoffsäure ausgefällt werden kann und dann, gemäss seinen Eigenschaften und den Analysenresultaten, reines Triäthylendiaminkobaltbromid darstellt. Aus 0,5 g Doppelsalz erhält man 0,2 g reines Analysenmaterial. Die Analyse des Abbauproductes ergab:

0,1059 g, bei 100° getrocknet,	gaben	0,0169 g Cr_2O_3 .
0,0841 g, bei 100° getrocknet,	"	13,4 ccm Stickgas bei 19° und 717 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr	11,03	10,92
N	17,79	17,57

2. Triäthylendiaminkobalttrioxalatochromiat,

Dieser Körper wird durch doppelten Umsatz von Triäthylendiaminkobaltbromid und blauem oxalsäurem Chromkalium

erhalten. Die Darstellung des Triäthylendiaminkobaltbromids ist weiter unten (Seite 59) angegeben. Durch Zusammengeben der verdünnten wässrigen Lösungen beider Salze entsteht sofort ein brauner, krystallinischer, glänzender Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wird. Geht man von 2 g Triäthylendiaminkobaltbromid und 1 g oxalsaurem Chromkalium aus, so beträgt die Ausbeute etwa 1—1,2 g. Das Doppelsalz. ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung entsteht kein Niederschlag, ein Zeichen, dass die Substanz halogenfrei ist.

1) Wasserbestimmungen.

0,3526 g verloren bei 100° 0,0530 g.

0,1325 g „ „ 100° 0,0205 g.

0,1186 g „ „ 100° 0,0192 g.

	Berechnet für		Gefunden		
	$5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$6\text{H}_2\text{O}$			
H ₂ O	15,14	16,3	15,03	15,47	16,18

Der Wassergehalt schwankt also etwas.

2) Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,1547 g gaben 0,0435 Cr₂O₃ + $\frac{2}{3}$ Co₃O₄.

0,1108 g „ 0,0311 Cr₂O₃ + $\frac{2}{3}$ Co₃O₄.

0,1313 g „ 0,0374 Cr₂O₃ + $\frac{2}{3}$ Co₃O₄.

0,1683 g „ 0,0476 Cr₂O₃ + $\frac{2}{3}$ Co₃O₄.

0,0984 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 24° und 722 mm Druck.

0,1519 g „ 0,1431 CO₂ und 0,0625 H₂O.

	Berechnet	Gefunden			
Cr + Co	20,00,	19,96	19,92	22,22	20,08
N	15,16		15,09		
C	25,94		25,69		
H..	4,36		4,60		

Abbau des Doppeloalats.

0,5—0,6 g dieses Doppeloalats wurden mit concentrirter Bromwasserstoffsäure verrieben und das entstandene gelbe Product auf einer Thonplatte abgepresst. Der Rückstand ergab, aus wenig Wasser umkrystallisirt, 0,3 g eines in bräun-

lichgelben Nadeln krystallisirten Salzes, welches gemäss Farbe, Verhalten und Analysenresultaten Triäthylendiaminkobaltbromid war. Die Analyse ergab Folgendes:

0,0848 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0270 CoSO₄.

0,0844 g, bei 100° getrocknet, „ 13,1 ccm Stickgas bei 19°
und 734 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	12,32	12,11
N	17,54	17,52

3. *Oxalatodiäthylendiaminkobaltdioxalatoäthylendiaminchromiat*,
 $[en_2CoC_2O_4][enCr(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$.

Zur Gewinnung dieses Körpers werden als Ausgangsproducte Oxalatodiäthylendiaminkobaltchlorid und dioxalatoäthylendiaminchromisaures Kalium benutzt, letzteres Salz in Form seines bequem zugänglichen Jodkaliumadditionsproductes. Ihre Darstellung gelingt leicht nach den von Werner und Vilmos²¹⁾, resp. von Werner und Schwarz²²⁾ angegebenen Vorschriften.

Durch Zusammenfügen der verdünnten wässrigen Lösungen dieser beiden Salze (molekulares Verhältniss 1:1) entsteht sofort ein rother, feinkrystallinischer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet wird. In seiner Farbe, seiner Unlöslichkeit in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in dem Verlauf seines Abbaues gleicht das neue Salz völlig dem früher beschriebenen Cr₂-Körper $[en_2CrC_2O_4][enCr(C_2O_4)_2]$.

a. *Wasserbestimmung.*

0,2883 g verloren bei 100° 0,0176 g.

0,3350 g „ „ 100° 0,0204 g.

	Berechnet	Gefunden
2H ₂ O	6,09	6,10 6,08

²¹⁾ Werner und Vilmos, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 145 (1899).

²²⁾ Schwarz, Dissertation Zürich (1903).

Beim Liegen an der Luft nahm die entwässerte Substanz im Verlaufe mehrerer Wochen wieder ihren ursprünglichen Wassergehalt auf.

b. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,0876 g	gaben	0,0246 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,0923 g	"	0,0259 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1230 g	"	16,8 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.
0,1341 g	"	17,8 ccm Stickgas " 19° " 734 mm Druck.
0,1008 g	"	0,0954 CO_2 und 0,0399 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
Cr + Co	20,00	19,94 19,93
N	15,16	15,20 14,99
C	25,94	25,81
H	4,36	4,43

Abbau des Doppeloxalats.

Wird das Doppeloxalat mit concentrirter Bromwasserstoffsäure verrieben, das entstandene Product auf einer Thonplatte abgepresst und dann aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man orangefarbene, glänzende Blättchen, die in ihrer Krystallgestalt und ihrer Farbe völlige Uebereinstimmung mit dem Oxalatodiäthylendiaminkobaltbromid aufweisen, aber durchaus verschieden sind von dem analogen Chromkörper. Die Analysenzahlen stimmen ebenfalls auf die erwartete Formel $[\text{en}_2\text{CoC}_2\text{O}_4]\text{Br}$. Die Ausbeute beträgt aus 1 g Doppelsalz 0,7 g Oxalatobromid.

0,1220 g	gaben	0,0653 AgBr.
0,0952 g	"	0,0428 CoSO_4 .
0,1255 g	"	18,2 ccm Stickgas bei 20° und 734 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	17,00	17,10
Br	23,05	22,78
N	16,14	16,31

4. *Triäthylendiaminkobalttrioxalatokobaltiat,*

Man löst etwa 1 g Triäthylendiaminkobaltbromid in Wasser und giebt dazu eine Lösung von 1 g grünem oxalsaurem Kobaltkalium; es fällt dann sofort ein grasgrüner, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 0,6 bis 0,7 g. Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton unlöslich. Sein Wassergehalt schwankt in ziemlich weiten Grenzen. So gaben 0,2497 g einer Substanzprobe bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0,0543 g; 0,1589 g einer anderen Probe eine solche von 0,0270 g. Im ersteren Falle beträgt der Wassergehalt also 21,74 pC., im zweiten Falle hingegen 16,96 pC. Für neun Mol. H_2O würden sich 22,6 pC., für sechs Mol. H_2O 16,3 pC. Wasser berechnen. Lässt man die bei 100° getrocknete Substanz an der Luft liegen, so nimmt sie nur unbedeutend wieder an Gewicht zu. 0,1319 g entwässerte Substanz zeigten nach etwa acht Tagen ein Gewicht von 0,1333 g, nach einigen weiteren Tagen ein solches von 0,1334 g; dann blieb das Gewicht völlig constant. Die Zunahme betrug also nur 1,1 pC., eine Zahl, die noch nicht einmal $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser gleichkommt.

*Analyse der wasserfreien Substanz.*0,1000 g gaben 0,0550 CoSO_4 .0,1224 g „ 0,0667 CoSO_4 .

0,1087 g „ 14,3 ccm Stickgas bei 20° und 735 mm Druck.

0,1070 g „ 14,4 ccm Stickgas „ 20° „ 731 mm Druck.

0,0961 g „ 0,0897 CO_2 und 0,0341 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Co	21,00	20,93 20,73
N	14,95	14,82 15,08
C	25,62	25,46
H	4,25	4,00

Abbau des Doppeloalats.

Verreibt man den Körper mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, presst das entstandene Product auf einer Thonplatte ab und krystallisirt es dann aus wenig Wasser um, so erhält man gelbe Nadeln, die identisch sind mit Triäthylendiaminkobaltbromid, $[\text{Coen}_3]\text{Br}_3$. Die Analyse gab stimmende Zahlen.

0,1002 g gaben 0,0322 CoSO_4 .

0,0917 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
12,32	12,22
17,54	17,65

C. Triäthylendiaminkobaltsalze, Tripropylendiaminkobaltsalze und propylendiaminhaltige Oxalatosalze;

experimentell bearbeitet von Th. Gassmann.

1. Triäthylendiaminkobaltbromid, $[\text{Coen}_3]\text{Br}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Wird Chloropentamminkobaltchlorid, $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{CoCl}]\text{Cl}$, im molekularen Verhältniss 1 : 3 mit Äthylendiaminmonohydrat im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, so färbt sich die Masse allmählich gelb; löst man nunmehr in Wasser auf, filtrirt von etwas Ungelöstem ab und setzt concentrirte Bromwasserstoffsäure hinzu, so bildet sich ein dicker, gelber Brei, den man, nach dem Abpressen auf einer Thonplatte, wiederum in kaltem Wasser auflöst und mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ausfällt. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man kleine, gelbe Nadelchen, die gute Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser zeigen. Beim Erhitzen auf 100° ändert sich ihre Farbe, indem sich die Krystalle dunkler gelb färben, jedoch stellt sich beim Erkalten (auch im Exsiccator) die ursprüngliche Farbe wieder her.

a. Wasserbestimmung.

0,6965 g verloren bei 100° 0,0734 g.

	Berechnet für Trihydrat	Gefunden
H ₂ O	10,14	10,53

*b. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.*0,2162 g gaben 0,0704 CoSO₄.

0,1522 g „ 0,1792 AgBr.

0,2200 g „ 35,7 ccm Stickgas bei 17° und 722 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	12,32	12,39
Br	50,10	50,10
N	17,54	17,87

Löslichkeitsbestimmung.

Zur näheren Charakterisirung der neu dargestellten Körper wurden in vielen Fällen Löslichkeitsbestimmungen, wie folgt ausgeführt: Eine Lösung des zu untersuchenden Körpers wurde mit überschüssigem Salz in gut verschlossenem Glase in einem Wasserbade von bestimmter Temperatur zwei Stunden lang geschüttelt. Nachdem sich dann bei ruhigem Stehen (bei derselben Temperatur) die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde mit einer Pipette die gewünschte Zahl von Cubikcentimetern entnommen und darauf die Flüssigkeit in gewogenem Porzellantiegel auf dem Wasserbade eingedampft. Die Menge des bei 100° getrockneten Rückstandes ergab, auf 100 ccm Flüssigkeit umgerechnet, direct den Procentgehalt der gesättigten Lösung an aufgelöstem Salz.

Beim Triäthylendiaminkobaltbromid wurde so folgendes Resultat erhalten: 2 ccm bei 16° gesättigter Lösung hinterliessen 0,0866 g; hiernach ist die gesättigte Bromidlösung bei 16° 4,33procentig.

2. Triäthylendiaminkobaltjodid, [Co en₃]J₃ + H₂O.

5 g Chloropentamminkobaltchlorid und 5,4 g Aethylen-diaminmonohydrat werden im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis sich die ganze Masse gelb gefärbt hat; sie wird dann in Wasser gelöst und die Lösung mit Jodkaliumlösung versetzt,

worauf sich das gewünschte Jodid in reichlicher Menge in Form kleiner, gelber Nadelchen ausscheidet. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man diamantglänzende, gelbe, compacte Krystalle, mit einem Stich ins Bräunliche. Aus der Mutterlauge derselben scheidet sich ein Gemenge compacter Krystalle und kleiner, gelber Nadelchen aus, welche letzteren aber allmählich wieder unter Umwandlung in die ersteren verschwinden. Die Ausbeute an Jodid ist fast quantitativ. Erhitzt man die Krystalle auf 100—110°, so nehmen sie eine röthlichbraune Farbe an, die indess beim Erkalten des Salzes wieder in die ursprüngliche umschlägt.

a. *Wasserbestimmung.*

0,8299 g verloren bei 100° 0,0262 g.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2,82	3,15

b. *Analyse des bei 100° getrockneten Salzes.*

0,1528 g gaben 0,0392 CoSO₄.

0,1868 g „ 0,2116 AgJ.

0,1665 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 20° und 730 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	9,52	9,76
J	61,42	61,23
N	13,55	13,83

Löslichkeitsbestimmung.

2 ccm bei 16° gesättigter Jodidlösung hinterliessen 0,0516 g [Co en₃]J₃, ein anderes Mal 0,0507 g Jodid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit zu 2,58 pC., bzw. zu 2,53 pC.

3. *Triäthylendiaminkobaltrhodanid*, [Co en₃](SCN₃).

5 g Chloropentamminkobaltchlorid und 5,3 g Aethylendiaminmonohydrat werden im Kölbchen mit Steigrohr 8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; die gelbgefärbte Masse wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die gelbe, filtrirte Lösung mit concentrirter Rhodankaliumlösung versetzt. Saugt man

den entstandenen hellgelben, krystallinischen Niederschlag ab und krystallisiert ihn dann aus heissem Wasser um, so erhält man diamantglänzende, compacte, dunkelgelbe Krystalle, die beim Erhitzen auf 100—110° röthlich werden, welche Farbenänderung aber beim Erkalten im Exsiccator wieder zurückgeht. Die Ausbeute an Rhodanid ist sehr gut. In Wasser ist das Salz in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme erheblich leichter löslich. Bei 100° erleidet das Rhodanid keine Gewichtsabnahme, so dass es ohne Wasser krystallisiert.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,2094 g gaben 0,0787 CoSO₄.

0,2724 g „ 0,3305 AgSCN.

0,1921 g „ 53 ccm Stickgas bei 20° und 733 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	14,27	14,30
SCN	42,14	42,45
N	30,51	30,4

Löslichkeitsbestimmung.

2 ccm bei 16° gesättigter Rhodanidlösung hinterliessen 0,0406 g [Co en₃](SCN)₃, ein anderes Mal 0,0401 g Rhodanid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit des Rhodanids zu 2,03 pC., bezw. zu 2,0 pC.

4. *Tripropylendiaminkobaltchlorid*, [Co pn₃]Cl₃ + H₂O.

Eine wässrige Lösung des Chlorids, aus der dann durch doppelten Umsatz die übrigen Salze der Tripropylendiaminkobaltreihe leicht dargestellt werden können, erhält man auf folgende Weise: Chloropentamminkobaltchlorid wird im molekularen Verhältniss 1 : 3 mit Propylendiaminmonohydrat auf dem Wasserbade im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis sich die Masse unter Auftreten eines starken Geruchs nach Ammoniak gelb gefärbt hat. Dann wird die ganze Masse mit Wasser aufgenommen und von etwas Verunreinigungen abfiltrirt. Die gebildete gelbe Lösung enthält das gewünschte Tripropylen

diaminkobaltchlorid und dient zur Darstellung der einzelnen Salze dieser Reihe. Das feste Chlorid lässt sich aus ihr nicht gut in reiner Form abscheiden. Zu seiner Gewinnung muss man zunächst reines Jodid herstellen und letzteres dann folgendermassen behandeln:

Eine wässrige Auflösung des Jodids wird mit frisch bereitetem Silberoxyd längere Zeit geschüttelt, der Silberjodidniederschlag abfiltrirt und das gelbe, stark alkalisch reagirende Filtrat mit concentrirter Salzsäure übersättigt. Beim vollständigen Eindampfen der Lösung hinterbleibt als Rückstand eine durchsichtige, gelbe, wie Honig aussehende Masse, die im Exsiccator auf einer Thonplatte getrocknet und dann pulverisirt wird. Es entsteht so ein feines, gelbes Pulver, das man einige Zeit an der Luft liegen lässt, um es lufttrocken für die Wasserbestimmung zu haben. In kaltem, wie warmem Wasser ist das Chlorid gut löslich; es gelingt, aber nicht, dasselbe umzukrystallisiren, so dass direct das gelbe Pulver analysirt werden musste.

a. *Wasserbestimmung.*

0,1378 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,006 g.

	Berechnet für	Gefunden
1 H ₂ O	4,4	4,35

b. *Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.*

0,1588 g	gaben	0,0649 g	CoSO ₄ .
0,1438 g	"	0,0595 g	CoSO ₄ .
0,2138 g	"	0,2397 g	AgCl.
0,2459 g	"	0,2766 g	AgCl.
0,1210 g	"	23,5 ccm	Stickgas bei 19° und 718,5 mm Druck.
0,1583 g	"	29,9 ccm	Stickgas " 17° " 729 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
Cr	15,23	15,55	15,74
Cl	27,45	27,72	27,81
	21,68	21,09	21,02

5. *Tripropylendiaminkobaltbromid*, $[\text{Co pn}_3]\text{Br}_3 + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$.

Bromwasserstoffsäure erzeugt in einer wässrigen concentrirten Lösung des rohen Chlorids eine sofortige Ausfällung kleiner, gelber Nadelchen. Diese sind in kaltem, wie warmem Wasser gut löslich und gut umkrystallisirbar. Hinsichtlich der Farbennuance gleicht das Bromid dem Jodid der Reihe. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Bromids auf dem Wasserbade erfolgt keine Farbenänderung.

a. *Wasserbestimmung.*

0,2756 g verloren bei 100° 0,0083 g.

	Berechnet für	Gefunden
1 H ₂ O	3,34	3,01

b. *Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.*

0,1327 g gaben 0,0391 CoSO₄.

0,1092 g „ 0,0323 CoSO₄.

0,1748 g „ 0,1875 AgBr.

0,1447 g „ 0,1563 AgBr.

0,1596 g „ 23,3 ccm Stickgas bei 19° und 719 mm Druck.

0,1405 g „ 20,5 ccm Stickgas „ 17° „ 715 mm Druck.

0,1271 g „ 0,0992 CO₂ und 0,0660 H₂O.

0,1037 g „ 0,0802 CO₂ „ 0,0591 H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
Co	11,32	11,21	11,25
Br	46,05	45,65	45,97
N	16,12	15,84	15,91
C	20,73	21,28	21,09
H	5,75	5,81	6,38

Löslichkeitsbestimmung.

2 ccm einer bei 16° gesättigten Tripropylendiaminkobaltbromidlösung hinterliessen beim Abdampfen 0,1780 g $[\text{Co pn}_3]\text{Br}_3$. Hiernach ist die gesättigte Bromidlösung bei 16°, auf wasserfreies Bromid berechnet, 8,9 procentig.

6. *Tripropylendiaminkobaltjodid*, $[\text{Co pn}_3]\text{J}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Die gelbe Lösung des rohen Chlorids giebt mit einer concentrirten Jodkaliumlösung einen gelben Niederschlag, der, aus

Wasser umkrystallisirt, in feinen, goldglänzenden, gelben Nadeln erscheint. Von 5 g Chloropentamminkobaltchlorid ausgehend, erhält man annähernd 2,5 g rohes Jodid. Das Jodid ist leicht löslich in Wasser und lässt sich aus der wässrigen Lösung durch Jodkalium wieder ausfällen. Concentrirte Rhodankaliumlösung gibt mit der Jodidlösung eine Fällung des zugehörigen Rhodanids. Auf 100—110° erhitzt nimmt das Jodid dunkelgelbe Farbe an, die beim Erkalten im Exsiccator wieder verschwindet. Im Vergleich mit dem analogen Chromsalz $[\text{Cr pn}_3]\text{J}_3$ ist das Kobaltsalz viel dunkler gefärbt, auch ist seine Beständigkeit in wässriger Lösung grösser; so kann die wässrige Lösung des Kobaltsalzes auf dem Wasserbade eingedampft werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

a. Wasserbestimmung.

0,1754 g verloren bei 100° 0,0038 g.

	Berechnet	Gefunden
1 H ₂ O	2,65	2,17

b. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1913 g gaben 0,0466 CoSO₄.

0,1103 g „ 0,0263 CoSO₄.

0,1709 g „ 0,1840 AgJ.

0,0860 g „ 0,0922 AgJ.

0,1548 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 16° und 717 mm Druck.

0,1035 g „ 12,2 ccm Stickgas „ 17° „ 732 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
Co	8,91	9,27	9,07
J	57,55	58,20	57,95
N	12,69	12,91	13,16

Löslichkeitsbestimmung.

2 ccm einer bei 16° gesättigten Jodidlösung hinterliessen 0,0868 g Jodid. Ein anderes Mal gaben 2 ccm Flüssigkeit 0,0849 g Rückstand.

Hiernach ist die gesättigte Jodidlösung 4,34-, resp. 4,24-procentig; mithin ist das Jodid nur etwa halb so löslich in Wasser wie das entsprechende Bromid.

7. *Tripropylendiaminkobaltrhodanid*, $[\text{Co pn}_3](\text{SCN})_3$.

2 g reines Tripropylendiaminkobaltjodid werden in concentrirter wässriger Lösung mit einer concentrirten Rhodankaliumlösung versetzt. In wenigen Minuten bildet sich in reichlicher Menge ein feinkrystallinischer, hellgelber Niederschlag, der abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so kleine, gelbe Nadelchen, deren Farbe sich beim Erhitzen auf 100° nicht wesentlich verändert.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Rhodanids mit Jodkaliumkrystallen, so bildet sich das Jodid der Reihe wieder zurück. Wie spätere Versuche gezeigt haben, lässt sich das Rhodanid auch zweckmässig direct aus der rohen Chloridlösung durch Zufügen von Rhodankalium gewinnen. Das Rhodanid enthält kein Krystallwasser.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1108 g	gaben	0,0387	CoSO_4 .
0,1185 g	„	0,0406	CoSO_4 .
0,1139 g	„	0,0391	CoSO_4 .
0,0920 g	„	0,0984	AgSCN .
0,1341 g	„	0,1443	AgSCN .
0,1026 g	„	0,1117	AgSCN .
0,1369 g	„	33,2 ccm	Stickgas bei 12° und 726 mm Druck.
0,1057 g	„	27,0 ccm	Stickgas „ 16° „ 704 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	12,96	13,29 13,03 13,06
SCN	38,26	37,42 37,65 38,10
N	27,68	27,47 27,55

Löslichkeitsbestimmung.

2 ccm einer bei 16° gesättigten Rhodanidlösung hinterliessen beim Verdunsten auf dem Wasserbade 0,0160 g bzw. 0,0165 g, entsprechend einer Löslichkeit von 0,80 resp. 0,82 pC.

Das Rhodanid ist also bedeutend schwerer löslich als das Jodid der Reihe und letzteres wieder schwerer löslich als das analoge Bromid. Die einzelnen Löslichkeitsdaten sind:

Bromid 8,9 Jodid 4,29 Rhodanid 0,81 pC.

8. *Tripropylen diaminkobaltnitrat*, $[\text{Co pn}_3](\text{NO}_3)_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird eine wässrige Lösung des Jodids mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. der Silberjodidniederschlag abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingengt. Beim Erkalten der Lösung bilden sich dann kleine, nadelförmige, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, gelbe Krystalle. Sie erweisen sich als völlig halogenfrei, bestehen also aus reinem Nitrat. In Wasser ist das Nitrat leicht löslich. Beim Erhitzen auf 100° tritt kein Gewichtsverlust ein, so dass das Nitrat wasserfrei ist.

0,0812 g gaben 0,0272 CoSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Co	12,63	12,74

9. *Tripropylen diaminkobalthexacyanokobaltiat*,

Eine concentrirte wässrige Lösung des Jodids wird mit einer Lösung von Kaliumkobalticyanid versetzt und dann der in Form goldgelber, glänzender Nadeln auskrystallisirte Niederschlag abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser gereinigt. Das Doppelcyanid ist in Wasser, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme so gut wie unlöslich.

a. *Wasserbestimmung.*

0,0630 g verloren bei $100-110^\circ$ 0,0042 g.

0,0632 g „ „ $100-110^\circ$ 0,0044 g.

	Berechnet für	Gefunden
	$2 \text{H}_2\text{O}$	
	6,76	6,66

b. *Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.*

0,1017 g gaben 0,0645 CoSO_4 .

0,1037 g „ 0,0654 CoSO_4 .

0,1221 g „ 37,2 ccm Stickgas bei $15,5^\circ$ und 721 mm Druck.

0,1286 g „ 38,2 ccm Stickgas „ 15° „ 734 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	23,79	24,12 23,99
N	33,87	33,75 33,59

10. *Tripropylendiaminkobalthexacyanoferrat*,

Durch Vermischen der wässrigen Lösung eines Jodids der Reihe mit einer Ferricyankaliumlösung entsteht nach und nach ein Niederschlag von rothgelben, glänzenden, kleinen, in Wasser unlöslichen Nadelchen, sie werden abfiltrirt und dann gehörig ausgewaschen; gemäss den Ergebnissen der Analyse haben sie die angegebene Zusammensetzung.

a. *Wasserbestimmung.*

0,0667 g verloren bei 100–110° 0,0066 g.

0,1126 g „ „ 100–110° 0,0108 g.

Berechnet für	Gefunden	
3H ₂ O		
9,87	9,89	9,59

b. *Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.*

0,0955 g gaben 0,0306 Co₂O₄ + $\frac{3}{2}$ Fe₂O₃.

0,1235 g „ 0,0402 Co₂O₄ + $\frac{3}{2}$ Fe₂O₃.

0,1354 g „ 41,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 732 mm Druck.

0,1195 g „ 36,3 ccm Stickgas „ 18° „ 728 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
Co + Fe	23,32	22,98	33,34
N	34,07	33,75	33,57

11. *Tripropylendiaminkobalttrioralutochromiat*,

Tripropylendiaminkobaltijodid und blaues Chromkaliumoxalat werden in wässriger Lösung im molekularen Verhältnis 1:1 mit einander vermengt, worauf ein cacaofarbener, feinkrystallinischer Niederschlag entsteht. Durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft wird das Doppelsalz rein erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pC. des angewandten Luteosalzes. Beim Erhitzen auf 100° tritt keine Aenderung der Farbe ein.

a. Analyse des lufttrocknen Salzes.

0,1122 g	gaben	0,0260 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,0682 g	"	0,0160 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,0810 g	"	9,6 ccm Stickgas bei 17° und 713 mm Druck.
0,1040 g	"	12,2 ccm Stickgas " 18° " 712 mm Druck.
0,2807 g	verloren bei 100°	0,0299 H_2O .
0,2555 g	"	100° 0,0270 H_2O .

	Berechnet für Tetrahydrat	Gefunden
Cr + Co	16,61	16,45 16,66
N	12,55	12,88 12,67
H_2O	10,76	10,65 10,56

Eine andere Substanzprobe differierte etwas im Wassergehalte, wie folgende Analysen zeigen.

0,1945 g	verloren bei 100°	0,0255 g.	entsprechend	13,1 pC.
0,1684 g	"	100° 0,0214 g.	"	12,7 pC.
0,3290 g	"	100° 0,0422 g,	"	12,76 pC.

Für 5 Mol. H_2O berechnen sich 13,1 pC.

Als 0,1690 g wasserfreie Substanz über Nacht an freier Luft lagen, nahm sie wieder zu um 0,0236 g = 14,0 pC.; für 4 H_2O Aufnahme berechnet sich 12,1 pC., für 5 H_2O 15,1 pC.

b. Analyse des bei 100° getrockneten Salzes.

0,0919 g	gaben	0,0245 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1072 g	"	0,0281 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1794 g	"	0,0464 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1686 g	"	0,0437 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3} \text{Co}_3\text{O}_4$.
0,0993 g	"	13,2 ccm Stickgas bei 18° und 718 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	18,61	19,05 18,37 18,41
N	14,07	14,48

Abbau des Doppelsalzes.

1,5 g Doppelsalz werden auf einem Uhrglase mit concentrirter Bromwasserstoffsäure überschichtet. Sobald die breiartige Masse gelb geworden ist, wird sie auf einer Thonplatte abgepresst und der Rückstand dann in Wasser gelöst. Versetzt man nunmehr die entstandene gelbe Lösung mit Bromwasserstoffsäure, so fällt

ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser gemäss den Ergebnissen der Analyse und seinen physikalischen Eigenschaften reines Tripropylendiaminkobaltbromid ist. Die Substanz wurde bei 100° bis 110° getrocknet und analysirt.

0,0824 g gaben 0,0239 CoSO₄.

0,0893 g „ 0,0968 AgBr.

0,1045 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Co	11,32	11,03
Br	46,05	46,13
N	16,12	15,87

12. Tripropylendiaminchromtrioxalatokobaltiat,

Das zur Darstellung dieses Salzes nothwendige Tripropylendiaminchromrhodanid wurde nach der Vorschrift von Pfeiffer und Haimann²³⁾ hergestellt, das grüne Kobaltkaliumoxalat nach der nur wenig modificirten Vorschrift von Sörensen (siehe die Dissertation von Th. Gassmann, Zürich 1905).

Das gewünschte Doppelsalz entsteht leicht, wenn man eine wässrige Lösung des erwähnten Rhodanids mit einer solchen des Kobaltkaliumoxalats vermengt (die Stoffe im molekularen Verhältniss 1 : 1). Der gebildete, in Wasser unlösliche, krystallinische, grasgrüne Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen und auf einer Thonplatte an der Luft getrocknet. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt sich das Doppelsalz, wobei ein in Wasser zum grossen Theil lösliches, bräunliches Product entsteht; die Zersetzung wurde aber nicht weiter verfolgt. Bei einer Temperatur von 60—70° kann indes der grüne Körper tagelang erhitzt werden, ohne dass sich seine Farbe ändert; es wird dann nur das Krystallwasser abgegeben.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1063 (1903).

Wie die Analysen zeigen, differiren die einzelnen Salzproben in ihrem Wassergehalte, der zwischen drei bis vier Mol. schwankt.

a. Salzprobe I.

0,0996 g	gaben	0,0243	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1241 g	„	0,0302	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1238 g	„	15,0 ccm	Stickgas bei 18° und 722 mm Druck.
0,1010 g	„	12,3 ccm	Stickgas „ 19° „ 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	Trihydrat		
Cr + Co	17,06	17,32	17,28
N	12,9	13,28	13,43

b. Salzprobe II.

0,1256 g	gaben	0,0299	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1780 g	verloren bei 60—70°	0,0174	H_2O .

	Berechnet für	Gefunden.	
	3,5 H_2O		
Cr + Co	16,83	16,90	
H_2O	9,54	9,77	

c. Salzprobe III.

0,1622 g	verloren bei 60—70°	0,0174	H_2O .
----------	---------------------	--------	------------------------

	Berechnet für	Gefunden	
	Tetrahydrat		
H_2O	10,76	10,73	

d. Analysen der wasserfreien Substanz.

0,1127 g	gaben	0,0300	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1440 g	„	0,0372	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,0922 g	„	11,6 ccm	Stickgas bei 17° und 733 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
Cr + Co	18,61	18,90	18,35
N	14,07	14,07	

Abbau des Doppelsalzes.

Annähernd 2 g des grünen Doppelsalzes wurden auf einem Uhrglase mit concentrirter Bromwasserstoffsäure überschichtet und dann gut verrieben. Sobald die Masse vollständig gelb

geworden war, wurde sie auf einer Thonplatte abgepresst und mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser entstanden kleine, hellgelbe Nadelchen, in denen Tripropylendiaminchrombromid vorlag. Beim Abrauchen des Salzes mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes blieb nämlich rein grünes Chromoxyd zurück, dem kein Kobaltoxyd beigemischt war. Auch zeigte es sich, dass das Luteosalz sich beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf dem Wasserbade zersetzte, eine Eigenschaft, die charakteristisch für Chromluteosalze ist, während Kobaltluteosalze viel beständiger sind.

D. Isomerie bei complexen Cyanosalzen und Rhodanatosalzen;

experimentell bearbeitet von *M. Haimann*.

1. Hexamminchromhexacyanokobaltiat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CoCy}_6]$.

Dieser schon von Jörgensen beschriebene Körper entsteht durch doppelten Umsatz von Hexamminchromnitrat und Kobalticyankalium in Form gelber Nadeln. Aus 2 g Luteosalz und 4 g Kobalticyankalium wurden 2,1 g des Doppelsalzes erhalten. In Wasser ist das Salz unlöslich; beim Erhitzen färbt es sich dunkler, nimmt aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder die ursprüngliche Farbe an.

Das lufttrockne Salz hat nur einen geringen Wassergehalt: 2,1 g Substanz verloren bei 110° 0,018 g oder 0,86 pC.

Analyse des getrockneten Salzes.

0,1465 g gaben 0,0619 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.

0,1445 g „ 0,0608 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.

0,1297 g „ 53,4 ccm Stickgas bei 23° und 721 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	30,10	30,00 29,87
N	45,58	45,04

Abbau des Doppelsalzes.

1,1196 g des Körpers wurden in Wasser aufgeschlämmt und 7,56 g Silbernitrat hinzugegeben. Beim Umrühren fiel ein reichlicher Niederschlag aus; das Filtrat desselben gab mit concentrirter Salpetersäure in einer Ausbeute von 0,43 g eine gelbe, krystallinische Fällung, welche aus Hexamminchromnitrat bestand.

0,1479 g gaben 0,0330 Cr_2O_3 .

	Berechnet	Gefunden
Cr	15,30	15,28

Eine concentrirte Lösung des Nitrats zeigte gegen die verschiedensten Reagentien die charakteristischen Hexamminchromreactionen.

2. *Hexamminkobalt hexacyanochromiat*. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CrCy}_6]$.

Dieser Körper ist schon von Braun gewonnen worden. Seine Darstellung wurde wiederholt.

2,1 g Hexamminkobaltchlorid wurden in Wasser gelöst und zur Lösung 4 g Chromicyankalium gegeben. Es entstand sofort ein aus lachsfarbenen Nadelchen bestehender krystallinischer Niederschlag, dessen Ausbeute etwa 2,5 betrug. In Wasser ist das Doppelcyanid unlöslich; man kann es auf 120° erwärmen, ohne dass Zersetzung erfolgt. Der Wassergehalt ist minimal.

Analyse der getrockneten Substanz.

0,1969 g gaben 0,0834 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.

0,1808 g „ 0,0762 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.

0,1632 g „ 69,1 ccm Stickgas bei 21° und 721 mm Druck.

0,1044 g „ 44,2 ccm Stickgas „ $22,5^\circ$ und 729 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	30,10	30,08 29,93
N	45,58	45,57 45,67

Abbau des Doppelsalzes.

1,24 g Doppelsalz wurden in Wasser aufgeschlämmt und dann 1,73 g Silbernitrat hinzugegeben. Beim Umrühren fiel

ein reichlicher Niederschlag aus; das Filtrat desselben gab mit concentrirter Salpetersäure eine gelbe, krystallinische Fällung, die aus Wasser umkrystallisirt wurde. Das auskrystallisirte Product bestand gemäss seinen Eigenschaften aus reinem Hexaminkobaltnitrat. Beim Abrauchen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure hinterblieb reines, rothes Kobaltsulfat.

3. *Triäthylendiaminchromhexacyanokobaltiat*,

Dieser Körper wurde durch doppelten Umsatz von Triäthylendiaminchromchlorid und Kobalticyankalium dargestellt, und zwar wurden 0,8 g Luteosalz und 2 g Cyanid angewandt. Die Ausbeute betrug dann etwa 1,1 g. Das Doppelsalz stellt bräunlich gelbe, glänzende, in Wasser unlösliche Blättchen dar, die man bis auf 140° erwärmen kann, ohne Zersetzung befürchten zu müssen.

a. *Wasserbestimmung.*

1,0773 g, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0822 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
2H ₂ O	7,45	7,6

b. *Analyse der wasserfreien Substanz.*

0,1561 g	gaben	0,0545	Cr ₂ O ₃ + $\frac{2}{3}$ Co ₃ O ₄ .
0,2300 g	„	0,0802	Cr ₂ O ₃ + $\frac{2}{3}$ Co ₃ O ₄ .
0,1568 g	„	53,6 ccm	Stickgas bei 16° und 720 mm Druck.
0,1566 g	„	53,7 ccm	Stickgas „ 17° „ 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
Cr + Co	24,85	24,79 24,76
N	37,64	37,67 37,32

Abbau des Doppelsalzes.

Zur Constitutionsbestimmung des Doppelsalzes wurden 0,41 g desselben in wenig Wasser aufgeschlämmt und 0,47 g Silbernitrat zugegeben. Von dem entstandenen Niederschlage von Kobalticyansilber wurde abfiltrirt und mit dem gelben Filtrat eine Reihe von Reactionen ausgeführt, welche zeigten

dass in demselben Triäthylendiaminchromnitrat und nicht etwa das entsprechende Kobaltsalz vorhanden war.

So z. B. gab die Lösung mit feuchtem Silberoxyd bei Gegenwart von Chlornatrium einen schwarzen Niederschlag; gleichzeitig überzog sich das Reagensglas mit einem Silber-
spiegel. Diese Reaction zeigen die Luteochrom-, nicht aber die Luteokobaltsalze. Ferner bildete sich beim Kochen der Lösung mit Kalilauge ein grüner Niederschlag von Chromhydroxyd, wobei die Lösung farblos wurde. Rhodankalium gab sofort einen krytallinischen Niederschlag, der bei 120—140° orange-
farben wurde; krytallisirte man die orangefarbene Masse aus Wasser um, so entstanden die charakteristischen, glänzenden, flachen Nadeln von Transdirhodanatorhodanid $[\text{en}_3\text{Cr}(\text{SCN})_2]\text{SCN}$.

Schliesslich wurde dann noch von dem mit Rhodankalium ausgefällten Rhodanid, nachdem es aus Wasser umkrytallisirt worden war, eine Chrombestimmung ausgeführt.

0,0985 g, getrocknet, gaben 0,0184 Cr_2O_3 .

	Berechnet	Gefunden
Cr	12,81	12,79

4. Triäthylendiaminkobalthexacyanochromiat,

Das als Ausgangsmaterial verwendete Triäthylendiamin-
kobaltchlorid wurde genau nach der Vorschrift von Jörgensen hergestellt. 1,25 g dieses Salzes wurden in wässriger Lösung mit 4 g Chromicyankalium versetzt. Es entstand allmählich ein aus dunkelgelben, glänzenden Nadeln bestehender krytalli-
nischer Niederschlag. Die Ausbeute betrug 1,2 g. In Wasser ist das Doppelsalz unlöslich; beim Erhitzen auf 140° färbt es sich rothstichig, doch kehrt beim Erkalten, auch im Exsiccator, die ursprüngliche gelbe Farbe wieder zurück.

a. Wasserbestimmung.

0,1592 g verloren bei 100° 0,0116 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
$2 \text{H}_2\text{O}$	7,45	7,3

b. *Analyse der wasserfreien Substanz.*

0,1490 g	gaben	0,0520	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1708 g	"	0,0593	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1122 g	"	0,0391	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4$.
0,1734 g	"	59,6 ccm	Stickgas bei 18° und 718 mm Druck.
0,1331 g	"	46 ccm	Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	24,85	24,78 24,65 24,75
N	37,64	37,74 37,43

Abbau des Doppelsalzes.

0,35 g dieses Körpers wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt und 0,41 g Silbernitrat zugegeben. Beim Schütteln entstand ein amorpher Niederschlag, der abfiltrirt wurde; das gelbe Filtrat gab folgende Reactionen, welche zeigen, dass in ihm Triäthylendiaminkobaltnitrat vorhanden war.

Mit Kaliumbichromat entstand ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöste und beim Erkalten in Form langer, rothbrauner, glänzender Nadeln erschien, die unter dem Mikroskop auf der einen Seite zugespitzte Prismen darstellten. Durch langes Kochen mit concentrirter Kalilauge färbte sich die Lösung dunkelblau (charakteristischer Unterschied gegenüber dem Verhalten der beim Abbau des isomeren Salzes erhaltenen Lösung). Wurde die gelbe Lösung unter Zusatz von Salpetersäure theilweise eingedampft und dann Alkohol zugegeben, so krystallisirte das gelbe Nitrat $[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$ aus.

0,0728 g gaben 0,0265 CoSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Co	13,88	13,85

5. *Tripropylendiaminchromhexacyanokobaltiat,*

Die Darstellung dieses Salzes ist von uns schon Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 1068 angegeben worden. Nachgetragen sei hier, dass der Wassergehalt des lufttrocknen Salzes ein wechselnder ist. Bei der damals untersuchten Substanz-

probe wurden etwa 8,6 pC. Wasser gefunden; eine neuerdings analysirte Probe zeigte hingegen einen Wassergehalt von 11,5 pC. 0,1836 g Substanz verloren bei 100° 0,0212 H₂O. Die erstere Analyse würde auf etwa 2,5, die letztere auf 3,5 Mol. Wasser stimmen.

Abbau des Doppelsalzes.

Zu 0,82 g des Salzes wurden 1,24 g Silbernitrat und etwas Wasser gegeben, worauf beim Schütteln ein amorpher Niederschlag entstand, der abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte nach Jodkaliumzusatz ein gelbes Salz aus (in einer Ausbeute von 0,35 g), welches sich als Tripropylendiaminchromjodid erwies. Die Lösung desselben gab nämlich beim Kochen mit Kalilauge einen grünen Niederschlag von Chromhydroxyd und ein farbloses Filtrat. Das Resultat einer Chromanalyse stimmte auf die Formel $[\text{Cr pn}_3]\text{J}_3$.

0,0880 g gaben 0,0104 Cr₂O₃.

	Berechnet	Gefunden
Cr	7,95	8,09

6. *Tripropylendiaminkobalthexacyanochromiat,*

Dieser Körper wurde durch doppelten Umsatz von Tripropylendiaminkobaltjodid und Chromicyankalium hergestellt. Er bildet kleine, goldgelbe Blättchen, die in Wasser unlöslich sind und bei 140° noch nicht zersetzt werden.

a. *Wasserbestimmung.*

1,4382 g verloren bei 110° 0,1438 H₂O.

0,1546 g „ „ 110° 0,0168 H₂O (andere Substanzprobe).

	Berechnet	Gefunden
3 H ₂ O	9,94	10,0 10,87

b. *Analyse der bei 110° getrockneten Substanz.*

0,1778 g gaben 0,0567 Cr₂O₃ + $\frac{2}{3}$ Co₃O₄.

0,1566 g „ 0,0495 Cr₂O₃ + $\frac{2}{3}$ Co₃O₄.

0,1430 g „ 45,3 ccm Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.

0,1322 g „ 42,0 ccm Stickgas „ 21° „ 726 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cr + Co	22,70	22,64 22,45
N	34,41	34,41 34,58

Abbau des Salzes.

Der Abbau dieses Körpers wurde genau wie bei dem isomeren Salze durchgeführt. In diesem Falle entstand aber mit Jodkalium eine gelbe, krystallinische Fällung, die sich als Tripropyldiaminkobaltjodid erwies. Die Ausbeute betrug, ausgehend von 1,26 g des complexen Salzes, 0,83 g Jodid. Die Kobaltbestimmung des Jodids stimmte auf die Formel: $[\text{Co pn}_3]\text{J}_3$.

0,1398 g gaben 0,0332 g CoSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Co	8,91	9,03

7. *Triäthylendiaminchromhexarhodanatochromiat*,
 $[\text{en}_3\text{Cr}][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$.

0,74 g Triäthylendiaminchromchlorid wurden in wässriger Lösung mit einer Lösung von Kaliumchromrhodanid versetzt. Es entstand sofort ein feiner, fleischfarbener Niederschlag (1,17 g), der über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Auch in ganz trockenem Zustande haftet das Doppelrhodanid ausserordentlich stark am Glase. Beim Erhitzen auf 140° färbt es sich allmählich dauernd roth, wobei wahrscheinlich eine Umlagerung eintritt. In wasserfreiem Aceton ist es nur sehr wenig löslich, dagegen löst es sich gut in wasserhaltigem Aceton.

Analyse der über P_2O_5 getrockneten Substanz (eine über Schwefelsäure getrocknete Substanzprobe nahm beim Liegen an der Luft nur minimale Mengen Wasser auf):

0,1329 g gaben 0,0322 Cr_2O_3 .
 0,1264 g „ 0,0308 Cr_2O_3 .
 0,1553 g „ 0,2434 AgSCN .
 0,1911 g „ 0,2978 AgSCN .

	Berechnet	Gefunden
Cr	16,46	16,59 16,68
SCN	55,05	54,84 54,53

Abbau des Doppelsalzes.

1,34 g Substanz wurden in Wasser aufgeschlämmt und dann 1,1 g Silbernitrat hinzugefügt. Beim Schütteln bildete sich eine tiefgelbe Lösung und ein rosafarbener Niederschlag. Von letzterem wurde abgesaugt und das Filtrat mit Jodkalium versetzt, worauf gelbe Kryställchen ausfielen, die aus warmem Wasser umkrystallisirt, sich nach der Farbe und den sonstigen Eigenschaften als Triäthylendiaminchromjodid erwiesen.

Zu demselben Luteojodid gelangt man auch folgendermassen: Man leitet in die wässrige Aufschlämmung des Doppelt-rhodanids so lange Chlor ein, bis fast die ganze Substanz in Lösung gegangen ist, filtrirt ab und dampft, um überschüssiges Chlor zu entfernen, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf und setzt zur Lösung Jodkalium hinzu, worauf sich ein krystallinischer, gelber Niederschlag des Salzes $[\text{Cren}_3]\text{J}_3$ bildet.

8. *cis-Dirhodanatodiäthylendiaminchromhexarhodanatochromiat*,

3,5 g des *cis-Dirhodanatodiäthylendiaminchromchlorids* wurden in Wasser gelöst und dann etwa 3 g Kaliumchromrhodanid in wässriger Lösung hinzugegeben; es bildete sich in einer Menge von circa 2,6 g ein fleischfarbener Niederschlag, der dem oben beschriebenen Salze $[\text{Cren}_3][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ zum Verwechseln ähnlich sieht und auch dieselbe empirische Zusammensetzung hat; das neue Doppelsalz ist in Aceton mit rother Farbe löslich; beim Schütteln mit einer wässrigen Silbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure giebt es kein farbiges Filtrat. Ueber den charakteristischen Verlauf des Abbaus mit Chlor siehe weiter unten. Das lufttrockne Salz hat nur einen geringfügigen Wassergehalt.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes.

0,1139 g	gaben	0,0270	Cr ₂ O ₃ .
0,1042 g	„	0,0254	Cr ₂ O ₃ .
0,0834 g	„	0,1320	AgSCN.
0,1405 g	„	0,2223	AgSCN.

	Berechnet	Gefunden
Cr	16,46	16,23 16,69
SCN	55,05	55,38 55,36

Abbau des Doppelnitrids.

0,2 g des Doppelsalzes wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt und dann durch einen kräftigen Chlorstrom in etwa 10 Minuten in Lösung gebracht. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde zur Vertreibung des überschüssigen Chlors auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann festes Jodkalium zur Lösung gegeben. Es entstand bald ein violetter, krystallinischer Niederschlag, der aus dem cis-Dichlorodiäthylendiaminchromjodid,

bestand.

9. trans-Dirhodanatodiäthylendiaminchromherarnitratochromiat,

2,3 g des Transdirhodanatodiäthylendiaminchromchlorids wurden mit 2 g Kaliumchromrhodanid in wässriger Lösung umgesetzt. Auch in diesem Falle entstand, analog wie bei den beiden zuletzt erwähnten Reactionen, ein fleischfarbener Niederschlag (2,17 g), der wiederum dieselbe empirische Zusammensetzung, wie die Salze 7 und 8 hatte. Im Gegensatz zum cis-Dirhodanatosalz ist das trans-Dirhodanatosalz in Aceton unlöslich. Mit Silbernitrat lässt es sich, entsprechend dem Verhalten des cis-Salzes, nicht abbauen; leicht dagegen gelingt der Abbau mit Chlor. Die lufttrockne Substanz hat nur einen

geringfügigen Wassergehalt; dieselbe betrug bei einer Salzprobe 1,1 pC.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1074 g	gaben	0,0258	Cr ₂ O ₃ .
0,1149 g	„	0,0281	Cr ₂ O ₃ .
0,0730 g	„	0,1156	AgSCN.
0,1041 g	„	0,1648	AgSCN.

	Berechnet	Gefunden
Cr	16,46	16,45 16,84
SCN	55,05	55,41 55,39

Abbau des Doppelsalzes.

Der Körper wurde in einer Menge von 0,15 g in wenig Wasser aufgeschlämmt und etwa 10 Minuten lang ein heftiger Chlorstrom ohne Kühlung durch die Flüssigkeit geleitet. Es bildete sich eine dunkelbraune bis dunkelrothe Flüssigkeit, welche behufs Entfernung des überschüssigen Chlors zur Syrupdicke eingedampft wurde. Mit Wasser versetzt, gab der Rückstand eine klare Lösung, aus der auf Zusatz von festem Jodkalium ein krystallinischer, grüner Niederschlag ausfiel. Dieser grüne Niederschlag löste sich leicht mit grüner Farbe in Wasser; aus der wässrigen Lösung krystallisirten auf Zusatz von Jodkalium schöne, grüne, glänzende Blättchen aus, die in Farbe und Aussehen völlig mit dem trans-Dichlorodiäthylendiaminchromjodid,

übereinstimmten. Violette oder gelbe Kryställchen konnten in diesem Falle nicht beobachtet werden, ebenso wie beim Abbau des cis-Dirhodanatodoppelsalzes, ausser den violetten, keine gelben und grünen, und beim Abbau des Triäthylendiaminchromsalzes nur gelbe Krystalle entstanden, ein Zeichen, dass die drei complexen isomeren Rhodanatosalze durchaus einheitlicher und stabiler Natur sind.