Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure;

von *A. Werner*.

[Erste Mitteilung: Über Monooxaloverbindungen.]

Mitarbeiter: *E. Bindschedler*, *E. Blatter*, *Ch. Sackur*,
H. Schwarz und *H. Surber*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 7. Mai 1913.)

Das Oxalsäureion ist ein ausgeprägt komplexbildendes Radikal und deshalb ist die Zahl der komplexen, als Oxalosalze zu bezeichnenden Oxalsäureverbindungen sehr groß. Trotzdem liegen nur wenige Arbeiten vor, die sich mit der Konstitution dieser Verbindungen befassen.

Ich bin deshalb schon seit längerer Zeit mit Untersuchungen beschäftigt, welche einwandfreie Grundlagen für den Ausbau der Konstitutionslehre der Oxalosalze liefern sollen. In der Zwischenzeit haben auch andere Forscher wertvolle Beiträge zu dieser Frage veröffentlicht, so daß sich heute, im Rahmen der Koordinationslehre, ein anschauliches Bild von den Konstitutionsverhältnissen der großen Mehrzahl dieser Verbindungen entwickeln läßt.

Wir haben uns hauptsächlich mit Monooxalo-, Di-oxalo- und Trioxaloverbindungen dreiwertiger Metalle beschäftigt, d. h. mit Verbindungen, welche auf ein Atom eines dreiwertigen komplexbildenden Metallatoms einen, zwei oder drei Oxalsäurereste enthalten.

In dieser Mitteilung werden wir uns mit den Monooxaloverbindungen befassen, die recht einfach konstituiert sind und deshalb Genaueres über die Bindungsmöglichkeiten des Oxalsäurerestes festzustellen erlauben. Monooxalometallammoniakverbindungen sind zuerst von S. M. Jörgensen genauer untersucht worden, der die

Oxalopentamminkobaltisalze und die Oxalotetramminkobaltisalze:

beschrieben hat.

Gemeinschaftlich mit A. F. Vilmos habe ich die Oxalodiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Co en}_2]\text{X}$, untersucht, und P. Pfeiffer und S. Basci haben die Oxalotetramminchromisalze, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, dargestellt.

Gemeinschaftlich mit Mc. Cutcheon habe ich vor einiger Zeit gezeigt, daß die Oxalodiäthylendiaminkobaltisalze in optisch-aktiven, spiegelbildisomeren Formen auftreten. Ferner werden im folgenden noch die Oxalodiäthylendiaminchromisalze und die Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalze, welche nachstehenden Konstitutionsformeln entsprechen, beschrieben.

Die Verbindungen vom Typus der Oxalopentammin- und der Oxalotetramminsalze ähneln sich äußerlich, zeigen aber im Verhalten gegenüber Mineralsäuren einen tiefgreifenden Unterschied. Die Oxalopentamminkobaltisalze zeichnen sich nämlich durch die Fähigkeit aus, saure Salze zu bilden, während die Verbindungen der Oxalotetramminkobaltreihe solche Verbindungen nicht geben.

Hierin drückt sich der Unterschied in der Bindungsweise der Oxalatreste aus. In den Pentamminsalzen besetzt der Oxalsäurerest nur eine Koordinationsstelle und steht infolgedessen nur durch ein Sauerstoffatom in direkter Bindung mit dem Zentralatom, während die zweite Valenz des Oxalsäurerestes im Sinne folgender Konstitutionsformel in der zweiten Sphäre abgesättigt wird.

Infolge davon addieren die Oxalopentamminsalze

leicht Säuren unter Bildung von sauren Salzen, denen folgende Konstitution zuzuschreiben ist:

Dieses Verhalten entspricht vollkommen demjenigen der Sulfitopentamminkobaltisalze (I), welche ebenfalls saure Salze geben (II):

In den Oxalatetramminalsalzen besetzt der Oxalsäurerest zwei Koordinationsstellen, so daß beide Valenzen des Oxalsäurerestes in der ersten Sphäre des Zentralatoms abgesättigt werden.

Die Konstitutionsformel dieser Verbindungen ergibt somit folgendes Bild:

welches deutlich zeigt, daß der Oxalsäurerest vollkommen symmetrisch gekettet ist. Durch diese Formel erklärt sich der Unterschied im Verhalten der Tetramminalsalze in bester Weise.

Der nur durch eine Valenz an das Zentralatom gekettete Oxalsäurerest kann unter Umständen auch noch andere anomale Erscheinungen veranlassen. So haben wir z. B. vergeblich versucht, aus Aquopentamminchromsalzen durch Einwirkung von Oxalsäure die Oxalopentamminchromreihe nach folgendem Reaktionsschema darzustellen:

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen entstehen stets Oxalatetramminalsalze, d. h. der Oxalsäurerest verdrängt beim Eintritt ein Ammoniakmolekül, um mit zwei Valenzen in direkte Bindung zum Chrom zu treten.

Es stellt sich nun noch die Frage, ob der Oxal-

säurerest am Zentralatom zwei beliebige Koordinationsstellen oder aber nur zwei in cis-Stellung befindliche besetzen kann. Aus den bis jetzt festgestellten Beobachtungen folgt, daß das letztere der Fall sein muß. Es ergibt sich dies aus der Tatsache, daß nur eine Reihe von Verbindungen $[(C_2O_4)MeA_4]X$, besteht, d. h. es tritt keine Stereoisomerie wie bei den Verbindungen auf, in denen die beiden intraradikalen X unabhängig voneinander sind. Daß in dieser Reihe der Oxalrest in cis-Stellung eingreift, ergibt sich aus der Möglichkeit, die Oxalodiäthylendiaminmetallverbindungen, z. B. die Reihe $[C_2O_4Co en_2]X$, in optisch-aktiven Isomeren darzustellen, was bei Besetzung von zwei trans-Stellen durch die C_2O_4 -Gruppe nicht möglich wäre.

Noch sei hervorgehoben, daß der Oxalsäurerest an Kobalt stabiler gebunden ist als an Chrom. Während nämlich die Chromverbindungen schon beim kurzen Aufkochen mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure den Oxalsäurerest abgeben, ist dies bei den Kobaltverbindungen nicht der Fall.

Diese bleiben dabei vollkommen unverändert.

Auch Monooxalotriaminverbindungen sind dargestellt worden, nämlich die Oxaloaquotriamminkobaltsalze. Ein erstes Salz dieser Reihe, das Nitrat, habe ich schon früher¹⁾ als Oxalodiaquotriamminkobaltnitrat beschrieben; es hat sich aber gezeigt, daß 1 Mol. Wasser extraradikal gekettet ist, so daß dem Salz die Formel:

der Reihe von S. P. L. Sörensen²⁾ erhalten worden. Wir haben diese Verbindungsreihe, die der allgemeinen

Dabei ist festgestellt worden, daß die Salze durch Ammoniak glatt in die Hydroxoverbindung übergehen:

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 162 (1897).

²⁾ Studier over Kobaltdoxalater, Kopenhagen 1899, 110.

Diese Hydroxoverbindung ist in Wasser nahezu unlöslich. Sie addiert sehr leicht wieder Säuren und bildet die Aquosalze zurück. Bei der Einwirkung von konz. Säure oder bestimmter Salze verwandeln sich die Aquosalze unter Austritt des intraradikalen Wassermoleküls in Acidosalze im Sinne der folgenden Reaktionsgleichung:

Von diesen Oxaloacidotriamminsalzen sind die folgenden dargestellt worden:

Bei diesen Verbindungen war es nun möglich, die von der Theorie vorausgesehene und lange gesuchte geometrische Isomerie der Verbindungen $\text{Me} \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{X}_3 \end{array}$ in überzeugender Weise nachzuweisen. Für Verbindungen dieser Zusammensetzung leiten sich nämlich aus der Oktaederformel folgende beiden Konfigurationsformeln ab:

Die erste kann als cis-Form, die zweite als trans-Form bezeichnet werden. Bis jetzt finden sich in der Literatur zwei Verbindungen beschrieben, welche Isomerieerscheinungen aufweisen, die im Sinne dieser Konfigurationsformeln gedeutet werden können, nämlich die Trinitrotrihydroxokobaltiate von A. Rosenheim und A. Garfunkel¹⁾ und das Kobaltglykokoll von K. Ley

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1865 (1911).

und K. Winkler.¹⁾ Da bei diesen Verbindungen keine Anhaltspunkte für die Konfigurationsbestimmung gefunden worden sind, so konnten sie nur bedingt als Stütze der Koordinationsformeln herangezogen werden. In dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse bei den neu aufgefundenen Isomeriefällen viel günstiger, wie sich aus dem folgenden ergeben wird.

S. M. Jörgensen hat ein aus Dichloro-aquotriammin-kobaltichlorid und Oxalsäure dargestelltes indigoblaues Chlorooxalotriamminkobalt beschrieben, das $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält. Wir haben nun festgestellt, daß das Wasser nicht zur Konstitution gehört, sondern bei 80° abgegeben wird. Verwandelt man dieses indigoblaue Chlorid in Aquonitrat (mit Silbernitrat oder mit Salpetersäure) und stellt daraus wieder Chlorosalz dar, so entsteht nicht mehr das indigoblaue Salz, sondern ein rotviolett, welches 1 Mol. Wasser enthält, das beim Trocknen ohne Änderung der Farbe des Salzes abgegeben wird. Es bestehen somit zwei isomere, durch die verschiedene Farbe charakterisierte Chlorooxalotriamminkobaltverbindungen: $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O}_4\text{C}_2 \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \right]$. Es liegen in diesen beiden Verbindungen die von der Theorie vorausgesehenen Stereoisomeren vor; sie entsprechen folgenden Konfigurationsformeln:

Die erste Formel kommt der indigoblaunen, die zweite der rotviolettten Verbindung zu. Diese Konfigurationszuweisung ergibt sich auf Grund der Entstehung der indigoblaunen Form aus 1,6-Dichloro-aquotriammin-kobaltichlorid (Dichrosalz) und Oxalsäure.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4255 (1904).

Auch die Farben der Verbindungen stimmen mit diesen Konfigurationsformeln überein, denn das Verhält-

nis ist dasselbe wie zwischen trans- und cis-Bromoisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalzen, wo die trans-Verbindungen blau, die cis-Verbindungen rot- bis rotlila-farbig sind.

Beim Übergang der Oxalochlorotriamminreihe in die Oxaloaquotriamminreihe tritt somit Stellungswechsel eines Ammoniakmoleküls ein. Dieses Ergebnis stimmt damit überein, daß auch bei der Einwirkung von Wasser auf Dichloroaquotriamminkobaltbisulfat zunächst ein graublaues Chlorodiaquotriamminsulfat entsteht, welches sich beim Stehen in wäßriger Lösung in eine isomere violette Verbindung umwandelt:

wobei der ganz gleiche Stellungswechsel eines Ammoniakmoleküls erfolgen muß.

Eine ganz ähnliche Isomerieerscheinung wie beim Chlorooxalotriamminkobalt ist beim Nitrooxalotriamminkobalt aufgefunden worden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxaloaquotriamminkobaltisalze entsteht, wie früher schon gezeigt worden ist, ein Nitrooxalotriamminkobalt von hellziegelroter Farbe. Nach ihrer Bildung muß diese Verbindung dem violetten Chlorooxalotriamminkobalt entsprechen und somit die cis-Form sein. Durch Einwirkung von Oxalsäure auf

Trinitrotriamminkobalt konnten wir nun eine damit isomere Verbindung darstellen, welche sich im Sinne folgender Reaktionsgleichung bildet:

Die neue Verbindung, welche die trans-Form darstellt, hat intensiv braunrote Farbe und ist in Wasser etwa 20 mal löslicher als die cis-Form.

Eine weitere, recht interessante Verbindungsreihe die wir untersucht haben, sind die Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalze: $\left[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ \text{en} \end{array} \right] \text{X}$. Sie reagieren sauer, wie die Oxaloaquotriamminkobaltisalze, und geben bei der Einwirkung von Ammoniak das schwer lösliche Oxalohydroxoäthylendiaminchrom;

Im Überschuß von Ammoniak löst sich diese Verbindung auf. Mit Säuren bildet sie die Diaquosalze zurück.

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung von Oxalopentamminchromsalzen. (H. Surber.)

Auf Grund der Entstehung von Oxalopentamminkobaltisalzen aus Aquopentamminkobaltisalzen und Oxalsäure konnte man erwarten, aus Aquopentamminchromsalzen durch Einwirkung von Oxalsäure zur Oxalopentamminchromreihe zu gelangen. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt, indem gefunden wurde, daß dabei stets ein Ammoniakmolekül ausgeschieden und Oxalotetramminsalz gebildet wird. Da wir für unsere Versuche größere Mengen Aquopentamminchromnitrat benötigten, haben wir für die Darstellung dieser Verbindung folgende recht einfache Methode ausgearbeitet.

Darstellung von Aquopentamminchrominitrat, $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_3$.

Man löst 50 g Chloropentamminchromchlorid in 800 ccm siedendem Wasser, dem man 6 ccm Salpetersäure (1,41) zugesetzt hat, auf und läßt die Lösung 2 Stunden auf Eis stehen. Hierauf filtriert man von ausgeschiedenem Purpureosalz ab (3 g) und versetzt die Lösung mit 300 ccm Salpetersäure. Beim mehrstündigen Stehen auf Eis scheidet sich das Aquopentamminchromnitrat in Form eines feinen orangegelben Krystallmehls ab. Man saugt dasselbe ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Ausbeute = 27 g. Beim Versetzen des Filtrats mit 750 ccm Alkohol kann man noch weitere 6 g abscheiden. Gesamtausbeute = 33 g.

Die Bildung des Aquopentamminchromnitrats erfolgt im Sinne folgender Reaktionsgleichung:

Einwirkung von Oxalsäure auf Aquopentamminchrominitrat.

Erwärmt man 10 g Aquopentamminchromnitrat (1 Mol.) $[\text{H}_2\text{O}.\text{Cr}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ mit 6 g Oxalsäure (1 Mol.) und 20 ccm Wasser unter stetem Umrühren auf dem Wasserbad, so hat sich nach etwa 5 Minuten alles gelöst und die gelbrote Farbe ist in rot übergegangen. Nach etwa 10 Minuten beginnt eine Krystallausscheidung, die beim Erkalten vollständig wird. Die von der Lösung abfiltrierten Krystalle werden mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus dem Filtrat krystallisiert Ammonoxalat aus. Ausbeute = etwa 6 g rotes Salz. Bei längerem Erwärmen tritt Zersetzung unter Ammoniakentwicklung ein.

Zur Darstellung eines analysenreinen Produktes wird das Rohprodukt zweimal aus heißem, essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Salz besteht aus kleinen roten Krystallen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich sind. Beim Umkrystallisieren sind vorsichtshalber einige Tropfen

Säure, am besten Essigsäure zuzusetzen, um Zersetzung zu vermeiden.

Beim trocknen Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Ammoniakentwicklung, wobei reines Chromoxyd zurückbleibt. Bei vorsichtigem Erwärmen verliert es das Krystallwasser.

Bei längerem Erhitzen in wäßriger Lösung erfolgt ebenfalls Zersetzung unter Ammoniakentwicklung; durch Zusatz von Alkali kann sie beschleunigt, durch Zusatz von Säuren verzögert werden.

Das neue Salz gibt mit Calciumchlorid keine Fällung, aber beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Kaliumpermanganat oder Chromtrioxyd tritt Entwicklung von Kohlensäure ein, woraus zu schließen ist, daß ein maskierter Oxalsäurerest vorhanden ist.

Mit Nitronreagens erhält man einen krystallinen Niederschlag und bei der Einwirkung von konz. Salzsäure in der Kälte entsteht cis-Dichlorotetramminchromisalz.

Auf Grund dieser Reaktionen ist zu schließen, daß das Salz *Oxalotetramminchrominitrat*, $[(C_2O_4)Cr(NH_3)_4]NO_3^1$, ist, was durch die Analyse bestätigt wurde.

Die Bildung desselben kann durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden.

Zur Chrombestimmung wurden 0,1—0,2 g Substanz im Platintiegel über sehr kleiner Flamme etwa 2 Stunden erhitzt, bis sich alles zersetzt hatte, und dann während einer Stunde geglüht.

0,1647 g gaben 0,0434 Cr_2O_3 .

0,1353 g „ 0,0357 Cr_2O_3 .

0,1767 g „ 37,7 ccm Stickgas bei 16° und 727 mm Druck.

0,1012 g „ 21,8 ccm „ „ 17° „ 730 mm „

Ammoniakbestimmung durch Destillation mit Kalilauge:

1,0322 g verbrauchten 14,2 ccm n- H_2SO_4 .

0,6099 g „ 8,4 ccm n- H_2SO_4 .

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3599 (1905).

	Ber. für	Get.	
	$[(C_2O_4)Cr(NH_3)_4]NO_3 + 1 H_2O$		
Cr	18,05	18,03	18,05
N	24,3	23,66	23,90
NH ₃	23,50	23,39	23,41

Werden 2 g Nitrat in 10 ccm heißem Wasser (mit fünf Tropfen Essigsäure) gelöst und die heiße Lösung mit 10 g Kaliumjodid, in 10 ccm Wasser gelöst, versetzt, so krystallisieren schöne rote Prismen des *Jodids* aus.

II. Oxalodiäthylendiaminchromisalze, $\left[Cr \begin{smallmatrix} C_2O_4 \\ en_2 \end{smallmatrix} \right]_X$.

(H. Schwarz.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser schon vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit H. Schwarz untersuchten Salze diente ein bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf trioxalochromisaures Kalium entstehendes, in Wasser unlösliches, rotes Salz, welches sich als dioxaloäthylendiaminchromisaures Oxalodiäthylendiaminchrom: $\left[Cr \begin{smallmatrix} (C_2O_4)_2 \\ en \end{smallmatrix} \right] \left[Cr \begin{smallmatrix} C_2O_4 \\ en_2 \end{smallmatrix} \right]$, erwiesen hat.

Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich der im folgenden beschriebenen Methode.

Dioxaloäthylendiaminchromiat, $\left[Cr \begin{smallmatrix} C_2O_4 \\ en_2 \end{smallmatrix} \right] \left[Cr \begin{smallmatrix} (C_2O_4)_2 \\ en \end{smallmatrix} \right]$.

100 g blaues oxalsaures Chromkali werden pulverisiert, mit 320 ccm 10 prozentiger Äthylendiaminlösung überschichtet und das Gemenge auf freier Flamme in einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die grünblaue Farbe der Lösung geht dabei in violett über und beim Erkalten scheidet sich ein purpurrotes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Salz aus, das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute = 40—45 g.

Wird das nach dieser Methode gewonnene Salz auf dem Wasserbade mit Wasser etwa eine Stunde erhitzt,

so löst sich ein Teil auf. Beim Stehen scheiden sich in den ersten 2 Tagen karmoisinrote Krystalle des unveränderten Salzes aus, die man von der Mutterlauge trennt.

0,1274 g getrocknetes Salz gaben 0,0362 Cr_2O_3 .

0,2228 g „ „ „ 30,5 ccm Stickgas bei 24° und 726 mm Druck.

0,1444 g getrocknetes Salz gaben 0,1357 CO_2 und 0,0587 H_2O .

Ber. für	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_4\text{O}_2 \\ \text{Cr} \\ \text{en}_2 \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \\ \text{Cr} \\ \text{en} \end{array} \right]$	Gef.
Cr	19,00		19,46
N	15,35		15,01
C	26,24		25,63
H	4,40		4,55

Beim längeren Stehen der Mutterlauge scheidet sich ein hellvioletttes Salz ab, welches wahrscheinlich ein Diolsalz ist.

Jodid, $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cr en}_2]\text{J}$.

Wird das soeben beschriebene Salz mit reiner, konz. Chlorwasserstoffsäure im Porzellanmörser zu einem dünnen Brei verrieben, dann mit wenig Wasser verdünnt und mit festem Jodkalium versetzt, so verdickt sich nach einigem Stehen, gewöhnlich nach 2—4 Stunden, der Brei unter Bildung eines hell gelbroten Niederschlages, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und deshalb durch Auswaschen von Beimengungen leicht befreit werden kann. Das so gewonnene Salz ist unreines Oxalodiäthylendiaminchromijodid und hat bei der Darstellung der folgenden Salze als Ausgangsmaterial gedient.

Um analysenreines Jodid zu erhalten, wird das trockne Rohprodukt in einem Kölbchen mit Wasser aufgeschlemmt und unter öfterem Umschütteln vorsichtig auf dem Drahtnetz erhitzt. Die gebildete Lösung ist orangerot. Erhitzt man zu hoch, so tritt ein Farbumschlag nach violett ein, der, wenn er begonnen hat, sehr rasch erfolgt. Weil dieser Farbumschlag eine tiefgehende Zersetzung anzeigt, so muß das Erhitzen, sobald sich die leiseste Nuancierung der orangeroten Lösung nach violettrot bemerkbar macht, unterbrochen werden.

Man filtriert rasch ab und läßt das Filtrat im Vakuumexsiccator erkalten.

Das Oxalodiäthylendiaminchromjodid krystallisiert in kleinen, stark glänzenden Nadelchen von leuchtend gelbroter Farbe. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem schwer löslich.

Aus der überhitzten violettroten Lösung scheidet sich beim Stehen ein dunkel violettrotes Salz ab, das in Wasser sehr schwer löslich ist, wahrscheinlich Oxalodiäthylendiaminchrom-dioxalodiäthylendiaminchromiat.

0,1264 g lieferten beim Abbrauchen mit NH_3 0,0250 Cr_2O_3 .

0,1550 g gaben 0,0304 Cr_2O_3 .

0,1074 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 735 mm Druck.

0,1710 g „ 22,6 ccm „ „ 22° „ 735 mm „ .

0,1390 g „ 0,0936 CO_2 „ 0,0560 H_2O .

0,1061 g gaben 0,0639 AgJ.

	Ber. für $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{J}$	Gef.	
Cr	13,45	13,58	13,47
N	14,50	14,65	14,43
C	18,59	18,37	
H	4,17	4,47	
J	32,75	32,54	

Nitrat, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{NO}_3$.

10 g rohes Jodid werden in einem Becherglas mit 5 ccm warmem Wasser zu einem Brei verrührt. Dann fügt man eine heiße Silbernitratlösung (4,4 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser) hinzu. Man saugt das Jodsilber ab und stellt das Filtrat über Schwefelsäure in den Exsiccator. Schon nach 3 Stunden hat sich das Nitrat in Form feiner Nadelchen von etwas hellerer Farbe als das Jodid abgeschieden. Es ist leichter löslich als das Jodid, aber immer noch schwer löslich in kaltem Wasser.

Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Jodids.

Läßt man die Mutterlauge behufs weiterer Krystallisation längere Zeit — einige Tage — im Exsiccator stehen, so geht die ursprünglich schön orangerote Farbe

der Lösung unter Abscheidung eines schwer löslichen, dunkelroten Salzes allmählich in blaßviolett über. Die eingehendere Untersuchung dieses Salzes steht noch aus.

0,1404 g	gaben	0,0327	Cr_2O_3 .
0,1284 g	„	0,0300	Cr_2O_3 .
0,1331 g	„	26,5 ccm	Stickgas bei 22° und 730 mm Druck.
0,1208 g	„	0,0980	CO_2 und 0,0562 H_2O .

	Ber. für $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{NO}_3$	Gef.
Cr	16,16	15,99 16,04
N	21,76	21,64
C	22,33	22,12
H	5,02	5,17

Bromid, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$.

Das Bromid erhält man aus dem Nitrat durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure.

Zu diesem Zwecke wird das Nitrat zu einem feinen Pulver verrieben, einige Zeit mit so viel reiner Bromwasserstoffsäure verrührt, bis ein dicker Brei entstanden ist und dann mit ganz wenig Wasser und mit absolutem Alkohol versetzt. Das Bromid scheidet sich krystallinisch aus und wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und aus heißem Wasser vorsichtig umkrystallisiert.

Es bildet glänzende Blättchen von leuchtend gelbroter Farbe, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren.

0,1158 g	gaben	0,0264	Cr_2O_3 .
0,1770 g	„	25,2 ccm	Stickgas bei 18° und 729 mm Druck.
0,0681 g	„	0,0361	AgBr.
0,1868 g	verloren	bei 100°	0,0096 g Wasser.

	Ber. für $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$	Gef.
Cr	14,65	14,59
N	15,63	15,76
Br	22,27	22,49
H_2O	5,02	5,13

Chlorid, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung des Chlorids entspricht derjenigen des Bromids.

20 g Nitrat werden mit einigen Tropfen konz. reiner Chlorwasserstoffsäure zu einem dicken Brei verrieben, dieser mit wenig Wasser verdünnt und das Chlorid durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und vorsichtig umkrystallisiert.

Von allen Salzen der Oxalodiäthylendiaminreihe ist das Chlorid das leichtest lösliche. Es krystallisiert in gelbroten, feinen Nadelchen von gleicher Nuance wie das Nitrat.

0,1509 g	gaben	0,0366	Cr_2O_3 .	
0,1652 g	„	26,8	ccm Stickgas bei 18° und 727 mm Druck.	
0,1110 g	„	0,0514	AgCl.	
Ber. für $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$				Gef.
Cr		16,72		16,64
N		17,84		17,91
Cl		11,28		11,45

Wie das Bromid, so verliert auch das Chlorid bei 100—110° 1 Mol. Wasser.

Rhodanat, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{SCN}$.

Eine Lösung des Chlorids wird mit Rhodankalium versetzt, wodurch das Rhodanat klein krystallinisch ausgefällt wird. Man saugt es ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Das lufttrockne Salz zeigt beim Trocknen keinen Gewichtsverlust.

0,1782 g	gaben	0,044	Cr_2O_3 .	
0,1267 g	„	25,4	ccm Stickgas bei 24° und 725 mm Druck.	
0,1537 g	gaben	0,1493	CO_2 und 0,0757 H_2O .	
Ber. für $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{SCN}$				Gef.
Cr		16,36		17,06
N		22,04		21,98
C		26,37		26,49
H		5,06		5,51

Aus wäßriger Lösung krystallisiert das Salz in glänzenden, leuchtend gelbroten Blättchen.

III. Oxaloaquotriamminkobaltisalze, $\left[\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \text{C}_2\text{O}_4\text{Co} \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right] \text{X}.$

(E. Bindschedler und Ch. Sackur.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindungsreihe hat das von S. M. Jörgensen zuerst dargestellte indigblaue Salz: $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{C}_2\text{O}_4 \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \end{array} \right] + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, gedient. Das Nitrat der Reihe ist schon früher aus dem blauen Chlorooxalotriamminkobalt durch Umsatz mit Silbernitrat erhalten worden. Man kann aber dieses Salz auch durch Einwirkung von verdünnter kochender Salpetersäure auf das blaue Chlorid gewinnen. Die Oxaloaquotriamminkobaltisalze haben bläulichrote Farbe und die meisten sind in Wasser reichlich löslich.

Recht charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Ammoniak. Es wird nämlich 1 Mol. Säure abgespalten und es entsteht die in Wasser fast vollkommen unlösliche Hydroxoverbindung:

Diese Hydroxoverbindung hat die Eigenschaft, ein Molekül einer einwertigen Säure zu addieren und dabei die Aquosalze zurückzubilden:

Die auf letzterem Wege dargestellten Salze sind mit den aus dem Nitrat durch doppelten Umsatz gewonnenen identisch.

Wir wollen deshalb zunächst die Hydroxobase und daran anschließend die dargestellten Oxaloaquosalze beschreiben.

1 g Oxaloaquotriamminkobaltnitrat wird in 20 ccm warmem Wasser aufgelöst und die erkaltete Lösung mit

15 ccm 25 prozentiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch ein bläulichrotes pulveriges Salz abgeschieden wird, dessen Menge sich beim Stehen im Kältegemisch bedeutend vermehrt. Das Salz wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

In kaltem Wasser, Alkohol und Äther ist die Verbindung unlöslich; in essigsäurehaltigem Wasser und in verdünnten Mineralsäuren löst sie sich leicht. Bei 90 bis 100° verliert sie 1 Mol. Wasser, ohne daß sich ihr Aussehen verändert.

0,0975 g gaben 0,0642 CoSO_4 .

0,0965 g „ 0,0632 CoSO_4 .

0,0853 g gaben 0,0312 CO_2 und 0,0404 H_2O .

0,1383 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 22° und 729 mm Druck.

0,2237 g verloren bei 90—100° 0,0174 Wasser.

	Ber. für	Gef.
	$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{OH}] + 1 \text{H}_2\text{O}$	
Co	25,29	25,05 24,91
C	10,25	9,98
H	5,19	5,29
N	18,05	18,13
H_2O	7,73	7,75

Die entwässerte Verbindung verhält sich noch vollständig gleich wie die wasserhaltige; Säuren addieren sich momentan unter Aquosalzbildung. Damit ist bewiesen, daß das Wasser nicht zur Konstitution gehört und daß wir es somit mit einer Hydroxoverbindung zu tun haben. Es darf vielleicht noch darauf hingewiesen werden, daß die hier beschriebene Hydroxoverbindung infolge ihrer einfachen Zusammensetzung ein wertvolles Beispiel ist, an dem die eigenartigen Eigenschaften der Hydroxoverbindungen in schöner Weise nachgewiesen werden können.

5 g indigblaues Oxalat werden mit 30 ccm Wasser

überschichtet und nach Zugabe von 20 ccm konz. Salpetersäure unter Umschütteln so lange auf einem Drahtnetz erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die rasch abfiltrierte, stark salpetersaure Lösung scheidet schon in der Wärme prächtig karmoisinrote Nadeln ab, deren Menge sich beim Erkalten beträchtlich vermehrt. Man gießt die Mutterlauge ab; sie gibt auf Zusatz von konz. Salpetersäure beim längeren Stehen eine neue Menge Nitrat und wird dabei fast farblos. Das mit Alkohol gewaschene und neben Schwefelsäure getrocknete Salz diente zur Analyse. Ausbeute = 4,2 g.

0,1041 g gaben 0,0549 CoSO_4 .

0,1056 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 11° und 722 mm Druck
(nach Dumas).

	Ber. für	Gef.
	$[\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{NO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$	
Co	19,93	20,06
N	18,24	18,40

Zur Darstellung des Nitrats aus der Hydroxoverbindung wird letztere mit gekühlter 25 prozentiger Salpetersäure verrieben, bis die anfänglich dünnflüssige Masse zu einem dicken Brei erstarrt ist. Zur Reinigung wird das Salz aus wäßriger Lösung mit Salpetersäure umgefällt.

Die kalte wäßrige Lösung des Nitrats scheidet auf Zusatz von konz. Salzsäure ein rotes Salz ab, das in Wasser leicht löslich ist und aus wäßriger Lösung durch konz. Salzsäure umgefällt werden kann. Für die Darstellung dieses Salzes eignet sich folgendes Verfahren. 5 g Nitrat werden in 110 ccm warmem Wasser aufgelöst und die durch ein Kältegemisch abgekühlte, filtrierte Lösung zunächst mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Fast momentan setzt sich an den Wandungen der Schale ein rotes krystallinisches Salz ab. Nun fügt man noch 30 ccm Salzsäure und nach Verlauf einer halben Stunde

weitere 50 ccm hinzu. Das abgeschiedene Salz wird abgesaugt, zunächst mit halbkonz. Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen. Zum Umfällen werden 3,8 g Salz in 150 ccm kaltem Wasser aufgelöst und die gut gekühlte, filtrierte Lösung sorgfältig mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt, und zwar, zur Erzielung eines möglichst gut krystallisierten Salzes, in kleinen Portionen im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunden. Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Über Schwefelsäure aufbewahrt, verändert sich das Salz in keiner Weise. Es stellt ein glänzend violettrotes, krystallinisches Pulver dar, das unter dem Mikroskop deutliche Kryställchen erkennen läßt. Ausbeute = 3,0 g.

0,1005 g gaben 0,0621 CoSO_4 .
 0,1500 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei $16,5^\circ$ u. 724 mm Druck.
 0,1500 g „ 22,2 ccm „ „ $13,5^\circ$ „ 723 mm „ .
 0,1030 g „ 0,0580 AgCl .

Ber. für $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{OH}_2]\text{Cl}$		Gef.
Co	23,46	23,52
N	16,69	16,43 16,56
Cl	14,11	13,98

Aus den Mutterlaugen scheidet sich beim längeren Stehen ein glänzendes, violettes, krystallinisches Salz ab, das in Wasser fast unlöslich ist und aus dem noch zu beschreibenden Chlorooxalotriamminkobalt besteht. Zur Darstellung aus der Hydroxoverbindung wurden 4 g dieser Verbindung in einer Kältemischung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure verrieben. Nach einiger Zeit schied sich ein violettrotes Pulver aus, welches abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Es ist in Wasser leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung wird das Chlor durch Silbernitrat sofort vollständig gefällt.

0,0905 g gaben 0,0563 CoSO_4 .
 0,1155 g „ 0,0654 AgCl .

	Ber.	Gef.
Co	23,46	23,66
Cl	14,09	14,00

Beim langen Aufbewahren nimmt das Salz eine immer intensiver violette Farbe an und wird teilweise in Wasser unlöslich. Ein Präparat, welches seit 12 Jahren aufbewahrt wird, ist vollkommen unlöslich geworden und hat rein violette Farbe angenommen. Ein anderes Präparat, das vor 2 Jahren dargestellt worden ist, löst sich noch teilweise in Wasser, hinterläßt aber sehr viel unlösliches violettes Salz. Dieses violette Salz ist Chloro-oxalotriamminkobalt und ist aus dem Chloro-aquosalz durch Wasseraustritt entstanden, nach folgender Reaktionsgleichung:

Die Darstellung des Bromids deckt sich vollständig mit derjenigen des Chlorids.

Eine gekühlte Lösung von 5 g Nitrat in 110 ccm Wasser wird unter Vermeidung von Erwärmung mit 80 ccm konz. Bromwasserstoffsäure versetzt, wodurch ein dicker Brei glänzender Nadeln entsteht. Ausbeute = 4 g.

Zur Reinigung werden sie in 160 ccm Wasser aufgelöst und die filtrierte, abgekühlte Lösung vorsichtig mit 60 ccm konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther stellt das Bromid bläulichrote, langgestreckte Prismen von ausgezeichnetem Seidenglanz dar. Über Schwefelsäure verliert es kein Kristallwasser. Ausbeute = 3,4 g. Das lufttrockne Salz ergab folgende Analysenwerte.

0,1000 g	gaben	0,0493	CoSO ₄ .
0,1500 g	„	18,4 ccm	Stickgas bei 13,5° u. 724 mm Druck.
0,1500 g	„	18,0 ccm	„ „ 14° „ 724 mm „ .
0,1248 g	„	0,0744	AgBr.
0,1332 g	„	0,0383	CO ₂ und 0,0540 H ₂ O.
0,1336 g	„	0,0390	CO ₂ „ 0,0525 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.	
[C ₂ O ₄ Co(NH ₃) ₅ OH ₂]Br + 1 H ₂ O			
Co	18,79	18,76	
N	13,37	13,73	13,42
Br	25,47	25,36	
C	7,67	7,84	7,96
H	4,13	4,50	4,36

Zur Darstellung des Bromids aus der Hydroxoverbindung werden 3 g der letzteren mit 3 ccm 25 prozentiger Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung verrieben. Das entstandene Bromid wurde aus konz. wäßriger Lösung mit konz. Bromwasserstoffsäure umgefällt. Das Bromid ist im Gegensatz zum Chlorid vollständig haltbar. Präparate, die vor 12 Jahren dargestellt worden sind, haben sich in keiner Weise verändert. Es besteht anscheinend gar keine Tendenz zur Bildung eines Bromoxalosalzes. In der Tat haben auch spezielle Versuche zur Darstellung einer solchen Verbindung bis jetzt nur negative Resultate ergeben.

Vermischt man eine Lösung des Nitrats mit einer konz. Lösung von Natriumdithionat, so fällt das Dithionat sofort aus.

3 g Nitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst und zur filtrierten, kalten Lösung eine Lösung von 8 g Natriumdithionat in 45 ccm Wasser hinzugegeben. Sofort erfolgt die Abscheidung eines rosaroten, flimmernden Niederschlages, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Man saugt ihn ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Ausbeute = 2,5 g. Das Salz ist in heißem Wasser schwer löslich; 2,5 g lösen sich in 250 ccm heißem essigsäurehaltigem Wasser auf. Die rasch filtrierte, heiße Lösung wird auf dem Wasserbad etwas eingedunstet, bis sich an den Wandungen eben Kryställchen bilden. Man läßt dann auf dem Wasserbad langsam erkalten, wobei das Dithionat in fächerartig gruppierten, bordeauxroten

Spießen auskrystallisiert. Sie werden abgesaugt, mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute = 1,2 g. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen neue Mengen desselben Salzes.

0,0903 g	gaben	0,0479	CoSO ₄ .
0,0776 g	„	0,0408	CoSO ₄ .
0,1004 g	„	0,0526	CoSO ₄ .
0,0936 g	„	12,2 ccm	Stickgas bei 14° und 719 mm Druck.
0,0818 g	„	10,3 ccm	„ „ 12° „ 722 mm „ .

Ber. für Gef.

	[C ₂ O ₄ CoOH ₂ (NH ₃) ₃] ₂ S ₂ O ₆			
Co	19,93	20,18	20,20	19,94
N	14,19	14,40	14,16

Eine Lösung des Oxaloaquonitrats scheidet auf Zusatz einer Ammoniumsulfatlösung sofort einen Niederschlag von violetten Blättchen des Sulfats aus. Zur Darstellung des Salzes arbeitet man in folgender Weise:

8 g Nitrat, in 160 ccm Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 10 g Ammoniumsulfat in 40 ccm Wasser versetzt. Momentan fällt das Sulfat krystallinisch aus. Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Ausbeute = 7 g. Erhitzt man das Salz mit 700 ccm essigsäurehaltigem Wasser, wobei alles in Lösung geht, so erstarrt die filtrierte, violettrote Lösung beim Erkalten fast vollständig zu einem Brei von perlmutterglänzenden, feinen Blättchen. Trotz der Schwerlöslichkeit des Salzes scheiden sich nur 3,5 g aus, das übrige bleibt in Lösung, kann jedoch durch Eindampfen fast quantitativ gewonnen werden.

Das gleiche Salz wird erhalten, wenn man das später beschriebene Oxalorhodanatotriamminkobalt, $\left[\begin{array}{c} \text{SCN} \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \end{array} \right]_2$, durch Chlor oxydiert.

0,0791 g	gaben	0,0453	CoSO ₄ .
0,1060 g	„	0,0600	CoSO ₄ .
0,1057 g	„	15,0 ccm	Stickgas bei 17° und 714 mm Druck.
0,1168 g	„	0,0495	BaSO ₄ .

	Ber. für	Gef.
	[C ₂ O ₄ CoOH ₂ (NH ₃) ₃] ₂ SO ₄ + 1 H ₂ O	
Co	21,61	21,79 21,54
N	15,38	15,43
S	5,86	5,82

Bei 110—120° getrocknet, verliert das Salz 1 Mol. Wasser. Das Wasser ist sehr fest gebunden, denn erst nach etwa 4 Stunden zeigte das Salz die für 1 Mol. erforderliche Abnahme, wobei auch schon spurenweise Zersetzung des Salzes eingetreten war.

0,3868 g verloren auf diese Weise 0,0162 Wasser.

Ber. für 1 Mol. Wasser	Gef.
3,3	4,2

Das getrocknete Salz ergab folgende Analysenresultate:

0,0570 g	gaben	8,1 ccm	Stickgas bei 10° und 724 mm Druck.
0,1053 g	„	0,0476	BaSO ₄ .
0,0895 g	„	0,0332	CO ₂ und 0,0426 H ₂ O.

	Ber. für entwässertes Salz	Gef.
N	15,90	16,17
S	6,06	6,20
C	9,09	9,10
H	4,16	5,28

IV. Acidooxalotriamminkobaltverbindungen, $\left[\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Co(NH}_3)_3 \\ \text{O}_4\text{C}_2 \end{array} \right]$.

Indigoblaues Chlorooxalotriamminkobalt,

(*trans-Verbindung*).

S. M. Jörgensen¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Oxalsäure auf Dichrosalz das wasserhaltige Oxalosalz, ein

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 434 (1896).

indigoblaues, in Wasser unlösliches Salz, welches $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält.

Um die Frage zu entscheiden, ob das $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zur Konstitution gehört oder als Krystallwasser aufzufassen ist, wurde eine Probe des Salzes bei 70—80° im Trockenschrank getrocknet.

0,6628 g verloren 0,0056 Wasser.

Ber. für $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser	Gef.
3,70	3,57

Das Salz hatte auch nach dem Trocknen noch seine indigoblaue Farbe.

0,2184 g getrocknetes Salz gaben 0,1435 CoSO₄.

0,1537 g „ „ „ 0,1021 CoSO₄.

	Ber.	Gef.
Co	25,20	24,99 25,26

Damit ist bewiesen, daß das $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser nicht zur Konstitution gehört, und daß bei 80° das wasserfreie Salz entsteht.

Die Darstellung dieser Verbindung ist früher schon beschrieben worden, und es ist auch schon gezeigt worden, daß das Wasser bei 110° austritt, ohne daß das Salz eine tiefergehende Veränderung erfährt. Um festzustellen, ob eventuell beim Austritt des Chlors aus der Verbindung eine zu derjenigen des blauen Isomeren entgegengesetzte Umlagerung stattfindet, wurde die violette Chlorooxaloverbindung in wäßriger Aufschlämmung mit der berechneten Menge Silbernitrat erhitzt. Dabei wurde eine blaurote Lösung erhalten, aus der bei Zusatz von etwas Salpetersäure das charakteristische Nitrat der Oxaloaquotriamminkobaltreihe auskrystallisierte, welches beim Erhitzen mit Salzsäure wieder violettes Chlorooxalotriamminkobalt ergab. Ein rückläufige Umlagerung hat bei diesem Umsatz somit nicht stattgefunden.

Nitrooxalotriamminkobaltverbindungen, $\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ (\text{H}_3\text{N})_3\text{Co} \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{array} \right]$.
(*cis-Verbindung*.)

Über die Darstellung dieser Verbindung ist früher schon berichtet worden.¹⁾ Zur besseren Charakteristik der Verbindung haben wir ihre Löslichkeit in Wasser bestimmt und dabei festgestellt, daß 10 ccm Wasser bei 96° 0,00014 g von der Verbindung auflösen.

(*trans-Verbindung*.)

5 g Co $\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{array}$ und 5 g Oxalsäure werden mit 40 ccm

Wasser in einem Erlenmeyer am Rückflußkühler über freier Flamme erhitzt, wobei sich Salpetrigsäuredämpfe entwickeln. Man erhitzt so lange, bis die ursprüngliche Substanz verschwunden ist und sich ein roter Niederschlag gebildet hat, was etwa eine Stunde erfordert. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Salz abgesaugt und aus essigsäurehaltigem, kochendem Wasser umkrySTALLISIERT. Man erhält braunrote, derbe Kryställchen von prismatischer Gestalt.

0,1141 g gaben 0,0723 CoSO₄.

0,1260 g „ 25,9 ccm Stickgas bei 16° und 724 mm Druck.

Ber. für $\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{Co C}_2\text{O}_4 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]$		Gef.
Co	24,18	24,15
N	22,95	23,13

10 ccm Wasser lösen bei 96° 0,0218 g der trans-Verbindung auf.

Rhodanatooxalotriamminkobalt, $\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_4 \\ (\text{H}_3\text{N})_3\text{Co} \\ \text{SCN} \end{array} \right]$.

Fügt man zu einer warmen Lösung von Oxaloaquo-triamminkobaltnitrat einen großen Überschuß von festem Kaliumrhodanat hinzu und erwärmt gelinde bis zur vollständigen Auflösung, wobei sich kein Geruch nach Am-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 164 (1897).

moniak bemerkbar machen soll, so scheidet sich nach einiger Zeit beim Erkalten ein Rhodanatosalz ab, das in kaltem Wasser unlöslich ist.

4 g Nitrat und 40 g Kaliumrhodanat werden in einem Kölbchen mit 20 ccm Wasser überschichtet. Man erwärmt auf dem Wasserbad vorsichtig bis eben Lösung eingetreten ist und filtriert in eine Schale. Nach zweitägigem Stehen hat sich 1 g Rhodanatosalz in Form von dunkelroten kleinen Rhomboedern von schönem Glanze an den Wandungen abgesetzt, während die Mutterlauge noch stark gefärbt ist und selbst nach wochenlangem Stehen nichts mehr ausscheidet. Man saugt ab und wäscht mit Wasser, bis das Filtrat mit Ferrichlorid keine Reaktion auf Kaliumrhodanat mehr zeigt, zuletzt mit Alkohol und Äther. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

0,1047 g gaben 0,0639 CoSO_4 .

0,1134 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 16° und 722 mm Druck.

Ber. für $\left[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_4 \\ \text{SCN} \end{array} \right]$		Gef.
Co	23,04	23,23
N	21,87	21,83

Bei der Oxydation des Rhodanatosalzes mit Chlor entsteht Oxaloaquotriamminkobaltsulfat. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

1 g pulverisiertes Rhodanatosalz wurde in einem Kölbchen mit 20 ccm Wasser überschichtet und in die feine Suspension ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Die Reaktion erfolgte unter starker Erwärmung des Gemisches und stürmischer Gasentwicklung, und war bei zeitweiligem, nicht zu starkem Erhitzen nach 20 Minuten beendet. Sämtliche Rhodanatoverbindung war mit violett-roter Farbe in Lösung gegangen. Die heiße Lösung wurde durch ein Faltenfilter gegossen und schied fast momentan kleine, äußerst feine, violette Blättchen von ausgeprägtem Perlmutterglanz ab. Abgesaugt und aus heißem, essigsäurehaltigem Wasser, in dem es schwer

löslich ist, umkrystallisiert, war das Salz sofort rein. Ausbeute = 0,5 g an lufttrocknem, mit Alkohol und Äther gewaschenem Salz.

0,0675 g gaben 0,0383 CoSO_4 .

0,0767 g „ 0,0434 CoSO_4 .

Ber. für	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_4 \\ (\text{NH}_3)_3\text{Co} \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]_2$	$\text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$	Gef.
Co	21,61	21,58	21,54

V. Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalze, $\left[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr}^{\text{en}}_{(\text{OH}_2)_2} \right] \text{X}.$
(E. Blatter.)

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung dieser Verbindung diente eine in der nächsten Abhandlung zu beschreibende Dioxaloverbindung, welche folgender Zusammensetzung entspricht: $[\text{en Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + \text{JK}.$

10 g dieses Jodkaliumadditionsproduktes werden in einem Mörser zu einem feinen Pulver verrieben, mit einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure zu einer teigigen Masse angerührt und hierauf etwa 10 Minuten stehen gelassen, wodurch das Gemisch zu einem dicken Brei erstarrt. Um diesen etwas dünnflüssiger zu machen und ein Filtrieren zu ermöglichen, fügt man etwas Bromwasserstoffsäure (von gewöhnlicher Konzentration) hinzu, und saugt dann ab. Man erhält einen festen Rückstand und ein rotes Filtrat. Aus letzterem scheidet sich nach einigem Stehen, besonders in der Kälte, das Bromid als rotes krystallinisches Pulver aus. Zur Reinigung löst man es in wenig Wasser auf und fällt es mit konz. Bromwasserstoffsäure wieder aus.

Zu derselben Verbindung gelangt man auch auf folgendem Weg. Man verwendet als Ausgangsprodukt Oxalodiäthylendiaminchrom-Dioxaloäthylendiaminchromiat und behandelt es genau wie in der vorhergehenden Vor-

schrift beschrieben, mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure.

Aus dem roten Filtrat entsteht das Bromid in wesentlich besserer Ausbente als nach der ersten Methode.

0,1900 g gaben 0,0437 Cr₂O₃.
 0,1318 g „ 0,0740 AgBr.
 0,1540 g „ 0,0828 CO₂ und 0,0532 H₂O.
 0,1672 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 19° u. 723,5 mm Druck.

Ber. für	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_4\text{Cr} \\ \text{en} \end{array} \right]^{(\text{OH}_{2/2})} \text{Br} + 1 \text{H}_2\text{O}$	Gef.
Cr	15,60	15,57
Br	23,94	23,89
C	14,37	14,66
H	4,19	3,88
N	8,38	7,86

Zur Isolierung der Hydroxoverbindung wird das im Exsiccator getrocknete Bromid möglichst fein pulverisiert, mit wenig Wasser angefeuchtet und die entstandene teigige Masse tropfenweise mit konz. Ammoniak versetzt. Dabei geht das Bromid zunächst in Lösung und man erhält eine dunkelviolette Flüssigkeit, aus der sich alsbald ein violettes Pulver auszuscheiden beginnt. Ein Überschuß von Ammoniak ist schädlich, da die Verbindung in Ammoniak sehr leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich ist. Umkrystallisieren aus verdünnt-ammoniakalischer Lösung gelingt nicht. Zwar erhält man auf Zusatz von absolutem Alkohol zu der ammoniakalischen Lösung eine Fällung, aber dieser Niederschlag ist häufig von dickölgiger Konsistenz und kann nur schwierig filtriert und auf Tonplatten abgepreßt werden.

0,0658 g gaben 0,0200 Cr₂O₃.
 0,1580 g „ 0,1116 CO₂ und 0,0824 H₂O.
 0,1094 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 19° und 721 mm Druck.

	Ber. für $\left[\begin{array}{cc} \text{H}_2\text{O} & \text{C}_2\text{O}_4 \\ & \text{Cr} \\ \text{en} & \text{OH} \end{array} \right]$	Gef.
Cr	20,60	20,81
C	18,97	19,26
H	5,14	5,83
N	11,06	11,15

1 g Bromid wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und die konz. Lösung mit einem Überschuß von fein pulverisiertem Kaliumoxalat versetzt. Es beginnt sofort die Abscheidung eines hellroten Pulvers, die nach einigen Minuten vollständig ist. Man saugt ab, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet durch Abpressen auf einer Tonplatte. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, löst man das Salz nochmals in wenig Wasser und fällt es durch Zusatz von festem, neutralem Kaliumoxalat um. Das abgesaugte rote Krystallpulver wird auf Tonplatten getrocknet. Es ist in Wasser wenig löslich.

0,0936 g gaben 0,0244 Cr_2O_3 .

0,1408 g „ 0,1070 CO_2 und 0,0642 H_2O .

0,1198 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 17° und 721 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	18,03	17,85
C	20,76	20,73
H	4,50	5,10
N	9,69	9,51

Das Chlorid der Reihe erhält man aus der Hydroxoverbindung. Diese wird fein pulverisiert, mit Salzsäure angefeuchtet und gut verrieben. Es entsteht ein roter Krystallbrei, der abgesaugt und dann nochmals in der gleichen Weise mit Salzsäure behandelt wird. Hierauf preßt man ihn auf einer Tonplatte ab und trocknet ihn im Exsiccator. Das Chlorid bildet ein rotes, krystalli-

nisches Pulver, das sich in Wasser leicht löst und ziemlich zersetzlich ist.

0,0876 g	gaben	0,0228	Cr ₂ O ₃ .
0,1326 g	„	0,0666	AgCl.
0,1516 g	„	0,0938	CO ₂ und 0,0742 H ₂ O.
0,1076 g	„	9,2 ccm	Stickgas bei 20° und 724 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	18,00	17,82
Cl	12,24	12,42
C	16,57	16,87
H	4,83	5,47
N	9,67	9,49

Die Darstellung des Nitrates entspricht vollkommen derjenigen des Chlorids. Die fein pulverisierte Hydroxoverbindung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure angefeuchtet und das Gemisch zu einem Brei verrieben und abgesaugt. Das zurückbleibende Krystallpulver wird nochmals mit Salpetersäure in der gleichen Weise behandelt und nach dem Absaugen auf eine Tonplatte gepreßt und im Exsiccator getrocknet. Das Nitrat bildet ein rotes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Krystallpulver, das sich beim Aufbewahren verändert.

0,1486 g	gaben	0,0354	Cr ₂ O ₃ .
0,1232 g	„	0,0690	CO ₂ und 0,0528 H ₂ O.
0,1162 g	„	14,2 ccm	Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	16,45	17,42
C	15,19	15,27
H	4,43	4,28
N	13,29	13,47

Frl. Dr. Soph. Matissen spreche ich für ihre Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Geschlossen den 7. Juni 1914.