

0,1630 g Sbst.: 0,4831 g CO₂, 0,1352 g H₂O.

C₁₉H₂₆N₂. Ber. C 80,85, H 9,22,

Gef. » 80,81, » 9,28.

Pikrat. Gelbes Pulver. Schmp. 177° unter Zersetzung.

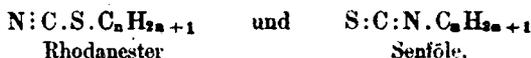
0,1511 g Sbst.: 16,9 ccm N (24°, 772 mm).

C₁₉H₂₆N₂·C₆H₅(NO₂)₃(OH). Ber. N 13,70. Gef. N 13,70.

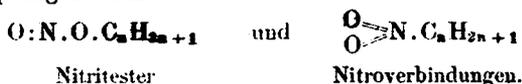
109. A. Werner: Über strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der salpetrigen Säure.

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

Von tautomeren Säuren leiten sich strukturisomere Esterformen ab, z. B. von der Rhodanwasserstoffsäure:



von der salpetrigen Säure:



Diese Erscheinung beruht bekanntlich darauf, daß infolge der nichtionogenen Bindung der organischen Reste die Säureradikale in ihren möglichen isomeren Zuständen stabilisiert werden. Da nun in den Metallamoniaken die in direkter Bindung mit den Metallatomen stehenden Säurereste ebenfalls nicht ionisierbar sind, so durfte man erwarten, strukturisomere, den isomeren Esterformen konstitutionell entsprechende Salze zu erhalten.

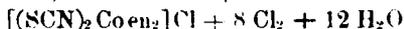
Diese theoretische Folgerung habe ich zuerst bei Rhodansalzen der Kobaltamoniake bestätigen können. Mit F. Bräunlich¹⁾ zusammen habe ich gezeigt, daß zwei isomere Reihen von Dirhodanato-diäthylendiaminkobaltisalzen, [(NCS)₂Coen₂]X, bestehen, die sich durch die verschiedene Bindungsweise der direkt an Kobalt geketteten Rhodangruppen unterscheiden:



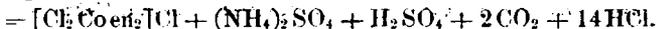
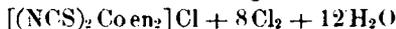
Der konstitutionelle Unterschied ergibt sich aus den in saurer Lösung entstehenden Oxydationsprodukten. Entsprechend der großen Bindefestigkeit von Stickstoff an Kobalt, welche in der Beständigkeit der Kobaltiake charakteristisch zum Ausdruck kommt, geben die

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **22**, 123 [1899].

Salze, in denen die Rhodanreste durch Stickstoff an Kobalt gebunden sind, Diammindiäthylendiaminkobaltsalze:



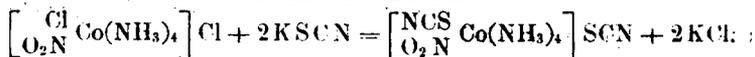
Bei den isomeren Salzen führt die Oxydation, da die intermediär gebildeten Sulfitosalze gegen Mineralsäuren unbeständig sind, zu Diaquodiäthylendiaminkobaltisalzen, welche ihrerseits, wenn der Oxydationsprozeß mit Chlor durchgeführt wird, in Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze übergehen:



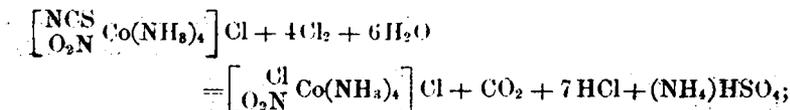
Sehr leicht läßt sich die Oxydation, wie ich in der Zwischenzeit festgestellt habe, auch mit konzentrierter Salpetersäure durchführen. Aus der oxydierten Lösung der Diisorhodanatosalze scheidet sich beim Erkalten Diäthylendiamindiaminkobaltinitrat ab, während aus der durch Fällen mit Alkohol von überschüssiger Säure befreiten, oxydierten Lösung der Dirhodanatosalze auf Zusatz von Salzsäure Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid erhalten wird. Am besten führt man die Oxydation durch vorsichtiges Eintragen der Rhodanatosalze in konzentrierte Salpetersäure aus.

Die soeben am Beispiel der Rhodansalze charakterisierte Isomerieerscheinung habe ich unter der Bezeichnung »Salzisomerie« zusammengefaßt, weil dieselbe bei salzartigen Verbindungen tautomerer Säuren auftritt. Daß Salzisomerie auch bei anderen tautomeren Säuren auftritt, ergibt sich einerseits aus der Beobachtung von A. Hantzsch¹⁾, daß isomere Quecksilbersalze der Cyanursäure bestehen, und andererseits aus den im folgenden noch zu besprechenden Untersuchungen über Nitrito- und Nitrokobaltisalze.

Einen neuen, einfachen Fall von Salzisomerie habe ich bei Rhodanatonitrotetramminsalzen feststellen können. Gemeinschaftlich mit R. Klien²⁾ habe ich vor längerer Zeit die durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloronitrotetramminkobaltchlorid entstehenden Rhodanatonitrotetraaminkobaltsalze beschrieben:



Durch Oxydation mit Chlor gehen dieselben in Chloronitrosalze über:

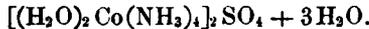


¹⁾ Diese Berichte 35, 2717 [1903].

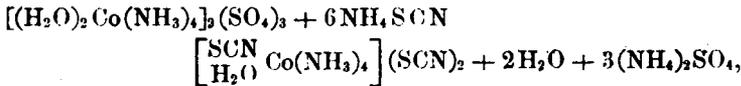
²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 22, 111 [1899].

sie enthalten somit die normale Rhodangruppe. Zu einer mit diesen Rhodanonitrotetramminkobaltsalzen isomeren Verbindungsreihe bin ich nun auf folgendem Wege gelangt.

Als Ausgangsmaterial diente Diaquotetramminkobaltisulfat:

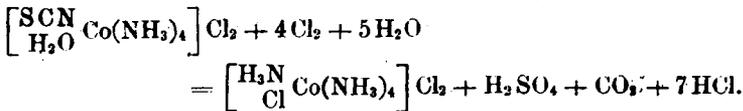


Durch Einwirkung von Rhodanammonium kann man dasselbe in Isorhodanatoaquotetramminkobaltirhodanid überführen:



aus dem andere Salze der Reihe leicht dargestellt werden können.

Daß in diesen neuen Salzen Isorhodanatoverbindungen vorliegen, ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Oxydation mit Chlor. Sie gehen dabei in Aqopentamminkobaltchlorid über, welches beim Kochen mit Salzsäure Chloropentamminkobaltchlorid liefert:



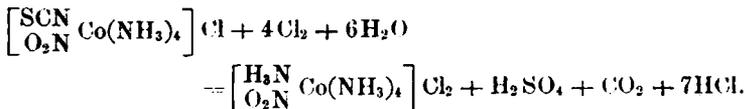
Bei der Darstellung von Isorhodanatorhodanid bildet sich immer gleichzeitig etwas Diisorhodanatotetramminkobaltrhodanid, welches nur mit großen Verlusten an Material zu entfernen ist. Bei der Oxydation geben die Salze dieser Reihe Hexamminkobaltsalze. Ob das von J. Sand¹⁾ dargestellte Diisorhodanatotetramminkobaltijodid zu dieser Verbindungsreihe gehört, ist nicht untersucht worden.

Das Nitrit der Isorhodanatoaquotetramminkobaltreihe gibt beim Erwärmen im Trockenschrank Isorhodanonitrotetramminkobaltnitrit:



aus dem sich durch doppelten Umsatz andere Salze darstellen lassen. Untersucht wurden das Bromid, Jodid und Nitrat.

Werden die Salze der Isorhodanonitrotetramminreihe mit Chlor oxydiert, so entstehen Nitropentamminkobaltsalze (Xanthosalze):

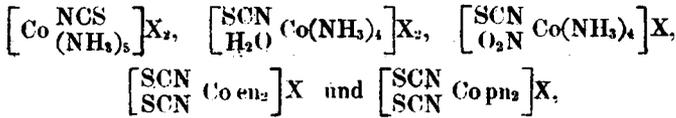


Durch die soeben dargelegten Untersuchungsergebnisse wird an einem neuen Beispiel nachgewiesen, daß die Salze der Rhodanwasserstoffsäure in isomeren Formen auftreten können, die konstitutionell in

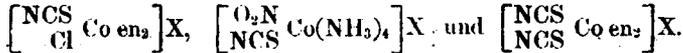
¹⁾ Diese Berichte **36**, 1442 [1903].

derselben Beziehung zu einander stehen, wie Senföle und normale Rhodanester.

In der Kobaltreihe kennt man bis jetzt folgende Isorhodanatoreihen:

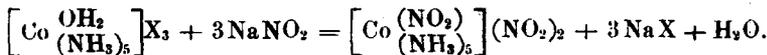


und folgende Rhodanatoreihen:



Für die Isorhodanatopentamminsalze, die nach J. Sand¹⁾ auch aus Rhodankobaltoamminen erhalten werden, haben wir in der Zwischenzeit eine neue interessante Bildungsweise durch Schmelzen von Kobaltoxyd mit Rhodaniammonium aufgefunden. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren sind so gut, daß es als Darstellungsmethode dienen kann. Da ferner die Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltreihe bis jetzt nur durch das Rhodanid charakterisiert war, so sind noch zwei Salze derselben dargestellt worden, das Jodid und das Bichromat, die durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet sind. Sie werden im folgenden ebenfalls beschrieben.

Wie die Rhodanwasserstoffsäure, so ist bekanntlich auch die salpetrige Säure durch ihren tautomeren Charakter ausgezeichnet. Als isomere Esterformen leiten sich von ihr die Salpetrigsäureester und die Nitroverbindungen ab. Daß auch die elektrolytisch nicht dissoziierenden Salze der salpetrigen Säure in entsprechenden, konstitutionell verschiedenen Formen auftreten, ergibt sich aus den im folgenden dargelegten, bei der Untersuchung salpetrigsaurer Salze von Kobaltammoniaken gewonnenen Resultaten. Eine erste Beobachtung, die dahin gedeutet werden konnte, daß anorganische Salpetrigsäurederivate unter Umständen in isomeren Zuständen auftreten können, hat S. M. Jörgensen²⁾ bei der Darstellung von Nitropentamminkobaltisalzen (Xanthosalzen) aus Aquopentamminkobaltisalzen gemacht:



Es entsteht dabei nämlich ein Zwischenprodukt von chamoisroter Farbe, welches dieselbe Zusammensetzung hat wie Nitropentamminkobaltchlorid, sich von diesem aber durch seine Schwerlöslichkeit und

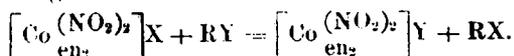
¹⁾ Diese Berichte **36**, 1662 [1903].

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **5**, 168 [1898]; **19**, 149 [1899].

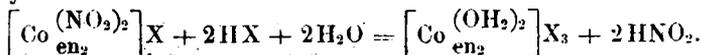
durch seine Reaktionsverhältnisse unterscheidet. Jörgensen hat es Isoxanthochlorid genannt und die Vermutung geäußert, daß es wahrscheinlich als Nitritopentamminkobaltchlorid und die Xanthosalze als Nitropentamminkobaltisalze aufzufassen seien. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Isoxanthochlorid und Xanthochlorid besteht in der Haftfestigkeit des Nitritrestes in den beiden Salzen. Aus dem Isoxanthochlorid wird schon durch verdünnte Mineralsäuren in der Kälte salpetrige Säure ausgeschieden, während dies beim Xanthochlorid erst durch Kochen mit Mineralsäuren erfolgt.

Die leichte Veränderlichkeit des neuen Chlorids --, es geht sowohl in trockenem Zustande als auch in Lösung schon nach ganz kurzer Zeit in Xanthochlorid über --, und seine Schwerlöslichkeit verhinderten aber eine eingehendere Untersuchung der Isoxanthoreihe, so daß der Beweis für die Strukturverschiedenheit der Nitritreste in den Isoxantho- und den Xanthosalzen ein unvollständiger bleiben mußte. Im folgenden werden wir nun zeigen, daß zwei isomere Reihen von Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalzen und eine Reihe von Dinitritodipyridindiaminkobaltisalzen bestehen, deren Eigenschaften lebhaft an diejenigen des Isoxanthochlorids erinnern. Dadurch wird auch das Isomerieverhältnis zwischen Xantho- und Isoxanthochlorid klargelegt und die von Jörgensen zur Erklärung der Isomerieerscheinung erwogene Strukturverschiedenheit bestätigt.

Versetzt man konzentrierte wäßrige Lösungen von Diaquodiäthylendiaminkobaltisalzen, die etwas Essigsäure enthalten, mit Kaliumnitrit, so nehmen sie rasch eine braun- bis orangerote Farbe an, und durch Zusatz zweckdienlicher Metallsalze lassen sich neue Salze ausfällen. Bei den *trans*-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalzen bietet die Isolierung der durch Einwirkung von Nitrit gebildeten Produkte keine Schwierigkeiten, weil die einzelnen Salze in Wasser nicht zu leicht löslich sind. Weniger einfach ist dagegen die Gewinnung der entsprechenden Verbindungen der *cis*-Reihe, die in Wasser viel leichter löslich sind. Arbeitet man jedoch in stark konzentrierten, essigsäuren Lösungen, so gelingt auch da die Abscheidung der Salze in festem Zustande. Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *cis*- und *trans*-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze gebildeten Salze haben ziegelrote bis braunrote Farbe und lösen sich in Wasser mit derselben Farbe auf. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie der allgemeinen Formel: $\left[\text{Co} \left(\text{NO}_2 \right)_2 \right]_X$. Infolgedessen verläuft der doppelte Umsatz beim Zusatz von Metallsalzen zu den wäßrigen Lösungen nach folgender Gleichung:

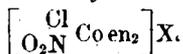


Hieraus ergibt sich, daß die Nitritgruppen direkt nicht ionisierbar, d. h. am Kobalt gebunden sind. Dies folgt auch aus der Beständigkeit der Salze gegen Essigsäure, durch die sie nicht zerlegt werden. Gegen Mineralsäuren sind die Verbindungen unbeständig; es wird sofort salpetrige Säure entwickelt, und es entstehen wieder Diaquodiäthylendiaminsalze:



Dabei bilden sich diejenigen Diaquosalze zurück, von denen bei der Darstellung der Dinitritosalze ausgegangen wurde, ein Beweis, daß die sterische Isomerie der Diaquosalze auch in den Dinitritosalzen erhalten bleibt.

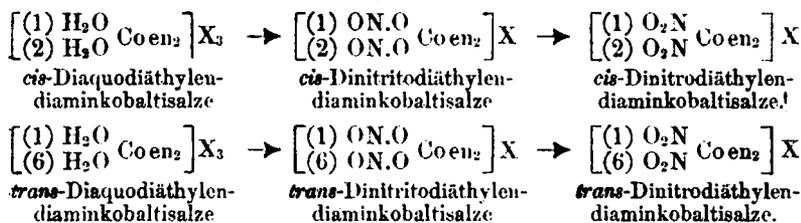
Daß die aus den stereoisomeren Diaquosalzen gewonnenen Dinitritosalze nicht identisch, sondern isomer sind, ergibt sich auch aus ihrer verschiedenen Löslichkeit. Die *cis*-Dinitritverbindungen sind viel leichter löslich als die entsprechenden *trans*-Verbindungen. Am deutlichsten äußert sich jedoch diese Isomerie in folgendem Verhalten: Die Dinitritosalze sind nämlich sehr labile Verbindungen. Bewahrt man sie in trockenem Zustande auf, so ist ihre ziegelrote Farbe schon nach 24 Stunden verblaßt, und nach zwei Tagen haben die Salze der *trans*-Reihe eine rein hellgelbe Farbe, diejenigen der *cis*-Reihe eine braungelbe bis gelbbraune Farbe angenommen. Durch Licht oder Wärmeeinwirkung wird diese Umwandlung außerordentlich beschleunigt. Die Zusammensetzung der Verbindungen erfährt dabei keine Änderung, dagegen zeigen die sonstigen Eigenschaften nach der Umwandlung wesentliche Unterschiede. Dies äußert sich z. B. recht deutlich im Verhalten der Verbindungen gegenüber Mineralsäuren. In der Kälte wirken diese nur noch sehr langsam ein, ein Beweis, daß die Nitritreste in eine stabilere Bindung zu Kobalt getreten sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure geben die aus der *trans*-Reihe entstandenen Salze leuchtend rote Lösungen, was bekanntlich eine charakteristische Reaktion der 1,6-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze (Croceo) ist. Es entstehen hierbei 1,6-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalze:



Die braungelben Umwandlungsprodukte der *cis*-Salze geben beim Erhitzen mit Salzsäure zunächst eine rötlichbraune Lösung, die schnell grünblau wird und beim Abkühlen grünes Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid abscheidet. Dieses Verhalten ist dasjenige der 1,2-Dinitrodiäthylendiaminsalze (Flavo). Zur Sicherheit sind die Umwandlungsprodukte der beiden Dinitritreihen noch genau mit den von E. Humphrey und mir¹⁾ vor längerer Zeit beschriebenen 1,6- und

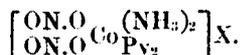
¹⁾ Diese Berichte **34**, 1719 [1901].

1,2-Dinitrodiäthylendiaminsalzen verglichen worden und haben sich dabei als mit denselben identisch erwiesen. Die dargelegten Verhältnisse lassen sich in Formeln folgendermaßen zusammenfassen:



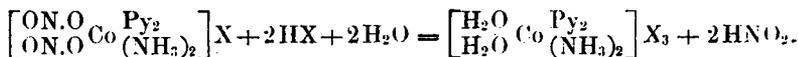
Es sind somit nun vier isomere Verbindungsreihen $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Coen}_2]\text{X}$ bekannt, und alle Verhältnisse, die sie darbieten, lassen sich auf dem Boden der Koordinationstheorie in eleganter Weise erklären. Noch sei erwähnt, daß auch die Farben der Verbindungen mit den ihnen zugewiesenen Konstitutionsformeln in bester Weise übereinstimmen. Pentammin- und Tetramminsalze des Kobalts, in denen durch Sauerstoff an Kobalt gekettete Gruppen enthalten sind, haben nämlich stets rote Farbe, so die Aquopentammin-, Diaquotetrammin-, Nitratopentammin-, Sulfatopentammin- und Carbonatotetramminkobaltsalze. Übereinstimmend damit zeigen auch die Dinitritodiäthylendiaminsalze ziegel- bis braunrote Farben, die im Farbenton vielfach an denjenigen von Aquopentamminkobaltsalzen (Roseosalzen) erinnern. Im Gegensatz dazu sind die Dinitrotetramminsalze gelbe bis braune Salze und stimmen hierin mit den Hexamminsalzen (Luteosalzen) überein, in denen ebenfalls sämtliche sechs direkt an Kobalt geketteten Gruppen durch Stickstoff gebunden sind.

Wie schon erwähnt, zeigen die Dinitritodiäthylendiaminsalze große Umwandlungstendenz, so daß sie innerhalb 48 Stunden spontan in die Dinitrosalze übergehen. Ich habe aber nun auch eine Dinitritoreihe darstellen können, die eine viel größere Beständigkeit zeigt, nämlich eine *trans*-Dinitritodipyridindiamminkobaltreihe:

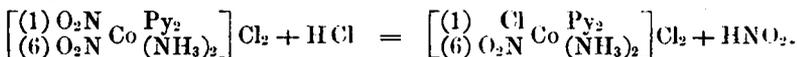


Die Salze dieser Reihe bilden sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die vor kurzem beschriebenen *trans*-Diaquodipyridindiamminkobaltsalze, $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co} \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Py}_2 \end{array}] \text{X}_3$. Es sind kupferfarbige Salze, die in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil wochenlang haltbar sind. Die größte Beständigkeit zeigt das Rhodanat, bei dem bei gewöhnlicher Temperatur bis jetzt ein Übergang in das isomere Salz nicht konstatiert worden ist. Ihren Charakter als Dinitritverbindungen äußern die Salze der neuen Verbindungsreihe dadurch in charakteristischer Weise, daß sie bei der Einwirkung von

Mineralsäuren sofort salpetrige Säure entwickeln und dabei wieder in Diaquodipyridindiamminkobaltsalze übergehen:



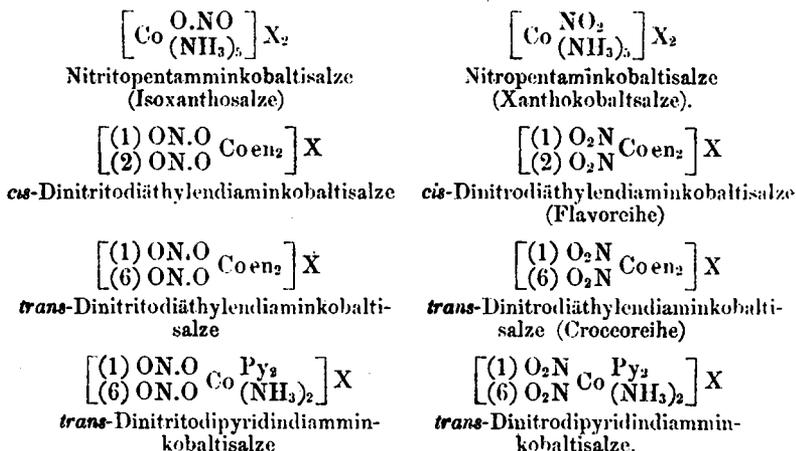
Durch Erhitzen auf 60–70° gehen aber auch diese Dinitritosalze in sehr kurzer Zeit vollständig in die isomeren, gelbfarbigen Dinitroverbindungen über. In diesen Dinitrosalzen sind die Nitrogruppen gegenüber der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren widerstandsfähig. Erhitzt man sie dagegen mit verdünnter Salzsäure oder verreibt sie mit konzentrierter Salzsäure, so tritt, wie bei allen 1,6-Dinitrosalzen, ein Nitrorest als salpetrige Säure aus, und es entsteht das Chlorid der entsprechenden Chloronitroreihe:



Die Salze dieser Chloronitroreihe zeigen übereinstimmend mit denjenigen anderer Chloronitroreihen intensiv rote Farbe. Die durch Umlagerung gebildeten Dinitrosalze sind somit 1,6-Verbindungen, d. h. gehören einer sogenannten Croceireihe an.

Durch die im obigen geschilderten Ergebnisse der Untersuchungen über Kobaltverbindungen, deren komplexe Radikale Nitritreste enthalten, ist somit der einwandfreie Beweis erbracht, daß strukturisomere salzartige Verbindungen bestehen, die konstitutionell in derselben Weise verschieden sind wie Salpetrigsäureester und Nitroverbindungen.

Bis jetzt ist diese Isomerie bei folgenden Salzreihen nachgewiesen worden:



Experimenteller Teil.

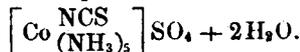
I. Über eine neue Darstellungsmethode für Isorhodanato-pentammin-kobaltisalze.

[Nach Versuchen von E. Zinggeler.]

Schon Nordenskjöld¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, daß aus einer in Ammoniak aufgenommenen Schmelze von Kobaltoxyd und Rhodanammonium rote Krystalle einer Rhodankobaltammoniakverbindung entstehen, deren Natur er jedoch nicht feststellte. Es ist wahrscheinlich, daß er dabei Verbindungen der Isorhodanatopentammin-kobaltreihe erhalten hat, wie sich aus folgenden Versuchen ergibt:

In einer Porzellanschale werden 200 g Rhodanammonium zum Schmelzen erhitzt und nach und nach 30—40 g Kobaltoxyd eingetragen. Nachdem die Schmelze sich etwas abgekühlt hat, setzt man ihr soviel Ammoniak zu, bis die ganze Masse eine rote Farbe angenommen hat. Nach vollständiger Abkühlung versetzt man mit 1 L Wasser von 60°, filtriert von ungelösten Produkten ab und versetzt die prachtvoll rote Lösung mit konzentrierter Salzsäure. Es scheidet sich sofort eine rote Verbindung aus, deren Menge sich bei längerem Stehen wesentlich vermehrt. Man saugt dieselbe ab und konzentriert die Mutterlauge auf dem Wasserbade unter Zusatz von Essigsäure. Dabei werden noch weitere Mengen der ziegelroten Verbindung erhalten. Das gewonnene Produkt besteht aus Isorhodanatopentamminkobaltchlorid, welches infolge seiner geringen Neigung zur Krystallisation nur schwierig zu reinigen ist. Leicht gelingt dagegen die Gewinnung des reinen Sulfats.

Isorhodanato-pentammin-kobaltisulfat,



Das Chlorid wird in essigsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Nach 24-stündigem Stehen werden die Krystalle getrennt und aus heißem essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Man erhält prächtig metallglänzende, gelbrote Blättchen, die über Schwefelsäure verwittern und dabei zu einem gelben Pulver zerfallen. Das entwässerte Salz lieferte folgende Analysenergebnisse:

0.0835 g Sbst.: 0.0430 g CoSO_4 . — 0.1001 g Sbst.: 0.0520 g CoSO_4 . — 0.1270 g Sbst.: 31.9 ccm N (16°, 726 mm). — 0.1162 g Sbst.: 30.2 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1216 g Sbst.: 0.1272 g BaSO_4 .

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 1, 141 [1892].

CoN₆CH₁₅S₂O₄. Ber. Co 19.79, N 28.18, S 21.57.
 Gef. » 19.56, 19.71, » 27.91, 28.02, » 20.91.

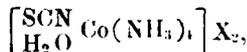
Wird eine Lösung des Sulfats mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so scheidet sich das sehr schwer lösliche Nitrat in feinkristallinischem Zustande ab.

Zur Feststellung der Bindungsweise der Rhodangruppe wurde das Sulfat in wäßriger Lösung durch Einleiten von Chlor oxydiert. Nachdem die rote Farbe der Lösung einer rein gelben gewichen war, wurde filtriert und das Oxydationsprodukt aus dem Filtrat durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Das so gewonnene gelbe, kristallinische Salz wurde aus essigsäurehaltigem Wasser umkristallisiert und nach Trocknen bei 80° analysiert. Es bestand aus Hexammin-kobaltchlorid.

0.1163 g Sbst.: 0.0674 g CoSO₄. --- 0.1476 g Sbst.: 42.1 ccm N (15°, 721 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.2655 g AgCl.

Co N₆H₁₈ Cl₃. Ber. Co 22.05, N 31.40, Cl 39.81.
 Gef. » 21.99, » 31.63, » 39.95.

II. Über Isorhodanato-aquo-tetrammin-kobaltsalze,



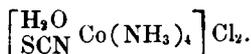
[Nach Versuchen von E. Zinggeler].

Zur Darstellung der Salze dieser Verbindungsreihe geht man von Diaquotetramminkobaltsulfat, $[(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, aus, welches aus Carbonatotetramminsulfat¹⁾ leicht in größerer Menge zu erhalten ist.

Ein Gemisch von 5 g Diaquotetramminkobaltsulfat und 5 g Rhodanammonium werden mit 20 ccm essigsäurehaltigem Wasser überschichtet. Nun wird auf freier Flamme unter häufigem Umrühren vorsichtig erwärmt, wobei mit steigender Temperatur die rote Farbe der Lösung in eine schmutzig rotbraune übergeht. Das Erhitzen muß mit aller Vorsicht geschehen, damit kein Ammoniakgeruch auftritt, der eine Zersetzung anzeigen würde. Ist alles gelöst, so wird die dunkelrotbraune Lösung filtriert und nach dem Erkalten mit einer konzentrierten Lösung von Bromkalium versetzt. Es scheidet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, den man abfiltriert und mit Alkohol und Äther wäscht. Das so gewonnene Produkt gibt keine brauchbaren Analysenzahlen, und auch durch mehrmaliges Unfällen aus wäßriger Lösung mit Bromkalium läßt sich keine analysenreine Substanz gewinnen. Dagegen gelingt es, zwar auch mit großen Verlusten, das Chlorid in analysenreinem Zustande darzustellen. Hierzu ist folgendermaßen zu verfahren:

¹⁾ S. M. Jörgensen, Ztschr. für anorgan. Chem. 2, 281 [1892].

Isorhodanato-aquo-tetrammin-kobaltchlorid,



Das Bromid wird in heißem, essigsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Lösung nach dem Filtrieren erkalten gelassen. Nun setzt man konzentrierte Salzsäure zu, wobei ein ziegelrotes Salz ausgefällt wird, das noch dreimal in gleicher Weise aus der essigsäurehaltigen, wäßrigen Lösung umgefällt wird. Auf diese Weise gelangt man, von 20 g Diaquotetramminsulfat ausgehend, zu etwa 3.5 g reinem Chlorid, welches als mikrokristallinisches Pulver von schön hellroter Farbe und etwas rötlicherem Stich als die Aquopentamminsalze erhalten wird.

0.1171 g Sbst.: 0.0667 g CoSO_4 . — 0.1265 g Sbst.: 30 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1215 g Sbst.: 0.1056 g BaSO_4 . — 0.1113 g Sbst.: 0.1170 g AgCl .

$\text{Co N}_5 \text{CH}_{14} \text{SOCl}_2$. Ber. Co 21.53, N 25.54, S 11.67, Cl 25.91.

Gef. » 21.61, » 25.58, » 11.95, » 25.98.

In Wasser ist das Chlorid ziemlich leicht löslich mit roter Farbe. Leitet man durch diese rote Lösung einen Chlorstrom, so scheidet sich sehr bald ein purpurfarbiger, kristallinischer Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und einmal aus Wasser umkristallisiert.

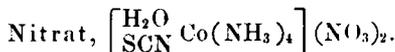
0.0282 g Sbst.: 0.0176 g CoSO_4 . — 0.0285 g Sbst.: 7.4 ccm N (23.5°, 727 mm).

Für Chloropentamminkobaltchlorid:

$\text{Co N}_5 \text{H}_{13} \text{Cl}_3$. Ber. Co 23.55, N 27.94.

Gef. » 23.68, » 27.83.

Da bei der Oxydation Pentamminsalz entsteht, so liegt ein Isorhodanatoaquotetramminkobaltsalz vor.

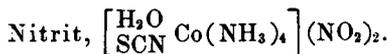


Das Nitrat wurde aus dem Chlorid durch Fällung der wäßrigen Lösung mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte dargestellt. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurden nach zwei- bis dreitägigem Stehen der Lösung dunkelrote, groß ausgebildete, gegen das Licht rubinrot durchscheinende glänzende Kristalle erhalten. Mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet, ergaben sie folgende Analysenergebnisse:

0.0832 g Sbst.: 0.0396 g CoSO_4 . — 0.1052 g Sbst.: 28.7 ccm N (18°, 726 mm). — 0.1270 g Sbst.: 0.0910 g BaSO_4 .

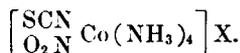
$\text{Co N}_5 \text{CH}_{14} \text{SO}_7$. Ber. Co 18.04, N 29.96, S 9.78.

Gef. » 18.06, » 30.03, » 9.85.



6 g rohes Bromid werden in 125 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und die filtrierte, tief rothbraune Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Versetzt man diese Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit, so scheidet sich das Nitrit sofort als dunkelbraunrotes Krystallpulver aus. Ausbeute 4—4.5 g. Die noch ziemlich stark gefärbte Mutterlauge nimmt schon nach einer Stunde eine rotgelbe Farbe an. Wahrscheinlich bildet sich 1.2-Dinitrotetramminkobaltsalz. Das in der beschriebenen Weise dargestellte Nitrit diene als Ausgangsmaterial für die im Folgenden zu beschreibenden Isorhodanatonitrotetramminkobaltsalze.

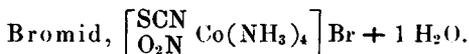
III. Über Isorhodanato-nitro-tetrammin-kobaltsalze.



Darstellung des Ausgangsmaterial.

Zur Darstellung der Salze dieser Verbindungsreihe verwendet man das Isorhodanato-tetramminkobaltnitrit, in der Form, wie es oben beschrieben worden ist. Man verwandelt es zunächst in Isorhodanatonitrotetramminnitrit und zwar durch dreistündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 70—80°, wobei die dunkelrotbraune Farbe desselben ziemlich schnell in Rotorange übergeht. Das gewonnene Rohprodukt wird aus heißem, essigsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, 65 g Rohprodukt werden mit 200 ccm heißem, essigsäurehaltigem Wasser übergossen, die entstandene Lösung von ungelöstem Salz abfiltriert und der Rückstand noch zweimal mit je 200 ccm Wasser behandelt. Die erste, stark rotbraun gefärbte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der aus fast reinem Isorhodanatonitrosalz besteht. Aus den beiden anderen Lösungen scheidet sich in der Hauptsache schwerlösliches Diisorhodanatotetramminsalz ab, welches dem Rhodanato-tetramminsalz stets beigemischt ist und dessen Reindarstellung in außerordentlichem Maße erschwert. Durch Oxydation mit Chlor liefert es Hexamminsalz und ist infolgedessen als Diisorhodanatoverbindung aufzufassen. Eine eingehendere Untersuchung der Reihe wurde nicht durchgeführt. Die nach dem Ausziehen des Rohproduktes und Krystallisieren der sich ausscheidenden Salze erhaltenen drei Mutterlaugen werden mit festem Bromkalium versetzt, wobei sich Nitroisorhodanatotetramminkobaltbromid ausscheidet, welches mit dem durch Ausziehen des Rohproduktes gewonnenen und durch Umfällen aus Wasser mit Bromkalium erhaltenen vereinigt wird. Dieses nach der Analyse noch etwas Dirhodanatosalz ent-

haltende Bromid wird durch Umkrystallisieren aus essigsäurehaltigem Wasser und Umfällen mit Bromkalium gereinigt.



Aus wäßrigen Lösungen erhält man das Bromid in fleischfarbigen, kugelförmigen Aggregaten mikroskopischer Nadelchen, während sich das früher beschriebene isomere Rhodanonitrobromid in großen, gelbbraunen, flachen Krystallnadeln ausscheidet. In Wasser ist das Salz mit rotgelber Farbe ziemlich leicht löslich.

0.1052 g Sbst.: 0.0498 g CoSO_4 . — 0.1139 g Sbst.: 0.0658 g AgBr , 0.0810 g BaSO_4 .

$\text{CoN}_6\text{CH}_{12}\text{SO}_2\text{Br} + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 17.94, Br 24.32, S 9.89.

Gef. » 18.01, » 24.59, » 9.76.

Die Oxydation des Nitroisorhodanatotetramminkobaltbromids ist unter den im folgenden beschriebenen Bedingungen durchzuführen; denn bei höherer Temperatur wird durch Einwirkung von Salzsäure der Rhodanrest leicht durch Chlor ersetzt, wobei Chloronitrotetramminkobaltchlorid entsteht, und bei niedriger Temperatur verläuft die Oxydation nur sehr träge. 5 g Isorhodanonitrobromid werden bei 40° in 75 ccm Wasser gelöst und in die klare rotbraune Lösung ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Die Oxydationsreaktion macht sich sehr bald durch kräftige Gasentwicklung und Temperatursteigerung bemerkbar. Durch Kühlung muß die Temperatur der Lösung unter 45° gehalten werden. Nach etwa einer Stunde läßt die Gasentwicklung nach, und die Lösung hat dann eine mehr dunkelgelbbraune Farbe angenommen. Man läßt den Chlorstrom nun noch etwa eine Stunde durch die Lösung hindurchgehen und versetzt sie dann mit der fünffachen Menge Alkohol. Es wird ein hellrotgelber Niederschlag ausgeschieden, welcher abfiltriert und in der eben notwendigen Menge warmen Wassers aufgelöst wird. Die durch Filtrieren von ungelösten Partikelchen befreite Lösung wird mit festem Ammoniumnitrat versetzt, wodurch das Nitropentamminkobaltnitrat als orangegelber, krystallinischer Niederschlag ausgefällt wird, welcher zur Reinigung viermal aus wäßriger Lösung mit Ammoniumnitrat umgefällt, und dadurch als bräunlichgelbes Krystallpulver erhalten wird.

0.1002 g Sbst.: 0.0491 g CoSO_4 — 0.1256 g Sbst.: 39.8 ccm N (20° , 726 mm).

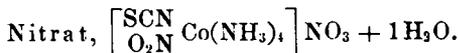
$\text{CoN}_8\text{H}_{15}\text{O}_8$. Ber. Co 18.79, N 35.67.

Gef. » 18.65, » 35.24.

Zweimal ungefälltes Nitropentamminkobaltnitrat wurde mit konzentrierter Salzsäure verrieben und das gewonnene Chlorid zweimal aus wäßriger Lösung mit Ammoniumchlorid umgefällt.

0.1685 g Sbst.: 0.1875 g AgCl.

$\text{CoN}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 27.18. Gef. Cl 27.51.



Das Nitrat scheidet sich, wenn zu einer Lösung des Bromids festes Ammoniumnitrat hinzugesetzt wird, als fleischfarbiger, feinkrystallinischer Niederschlag ab. Gereinigt wird dasselbe durch Umfällen aus wäßriger Lösung und durch Umkrystallisieren aus heißem, essigsäurehaltigem Wasser. In Farbe und Löslichkeit entspricht es dem Bromid.

0.1073 g Sbst.: 0.0523 g CoSO_4 . — 0.1126 g Sbst.: 32.1 ccm N (18°, 735 mm).

$\text{CoN}_7\text{CH}_{12}\text{SO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 18.97, N 31.52.

Gef. » 18.56, » 31.84.



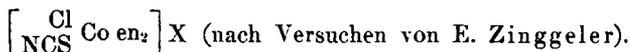
Das Jodid wurde durch Zusatz von festem Jodkalium zur Lösung des Bromids dargestellt. Auch nach mehrmaligem Umfällen aus wäßriger Lösung mit Jodkalium gab das Salz keine vollkommen zufriedenstellenden Analysenwerte. In Wasser ist das Jodid schwerer löslich als das Bromid. Auch aus verdünnten Lösungen wird es nur in Form dunkelfleischfarbener, mikrokrySTALLINISCHER Aggregate erhalten.

0.1182 g Sbst.: 0.0498 g CoSO_4 . — 0.1089 g Sbst.: 23.4 ccm N (22°, 736 mm). — 0.1810 g Sbst.: 0.1149 g AgJ, 0.0918 g BaSO_4 .

$\text{CoN}_6\text{CH}_{12}\text{SO}_2\text{J}$. Ber. Co 16.48, N 23.46, J 35.43, S 8.94.

Gef. » 16.03, » 23.57, » 34.62, » 9.33.

IV. Über Chloro-rhodanato-diäthylendiamin-kobaltsalze,



Von dieser Salzreihe habe ich früher gemeinschlich mit F. Bräunlich kurz mitgeteilt, in welcher Weise sie gewonnen werden kann; im folgenden ist die Darstellung derselben genauer beschrieben. Ferner schließen wir die Beschreibung von zwei weiteren Salzen der Reihe, des Jodids und Bichromats, an.



40 g säurefreies Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid werden unter schwachem Erwärmen in 60 ccm Wasser gelöst und die noch warme Lösung mit einer ebenfalls warmen Lösung von 40 g Rhodankalium in 30 ccm Wasser versetzt. Dabei erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem dicken Brei hellgrüner Krystalle des Dichlorodiäthylendiamin-kobaltirhodanids, welches in Wasser schwer löslich ist. Man erhitzt

nun unter stetigem kräftigem Umschütteln vorsichtig zum Sieden. Hierbei löst sich das grüne Salz mit dunkler Farbe auf, und beim Kochpunkt hat die Flüssigkeit eine tiefviolette bis blauschwarze Farbe angenommen. Sobald dieser Farbumschlag erreicht ist, versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Eiswasser und stellt den Kolben in eine Kältemischung, wobei sich ein in kaltem Wasser schwer löslicher Kristallbrei von rotvioletter Farbe abscheidet, der aus fast reinem Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid besteht. Es wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Zur Darstellung der anderen Salze kann es direkt verwendet werden.



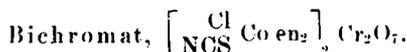
2 g Rhodanid werden in 120 ccm warmem Wasser aufgenommen, wobei zu starkes Erwärmen zu vermeiden ist, weil sehr leicht eine Umwandlung in Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltchlorid stattfindet. Die warme, blauviolette Lösung des Rhodanids wird mit 5–6 g festem Jodkalium versetzt und, nachdem sich dieses gelöst hat, filtriert. In einer Kältemischung abgekühlt, scheidet die Lösung schöne, glänzende, rotviolette Blättchen ab, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet werden.

0.1237 g Sbst.: 0.0479 g CoSO_4 . — 0.1160 g Sbst.: 0.0444 g CoSO_4 . — 0.1181 g Sbst.: 19 ccm N (22°, 734 mm).

$\text{CoN}_5\text{C}_5\text{H}_{18}\text{S}(\text{ClJ})$. Ber. Co 14.78, N 17.54.

Gef. » 14.69, 14.52, » 17.55.

In Wasser ist das Jodid mit blauvioletter Farbe ziemlich schwer löslich.



Löst man 1 g Jodid vorsichtig in etwa 80 ccm Wasser auf und gibt zur Lösung etwa 10 ccm einer kalten konzentrierten Kaliumbichromatlösung hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit schön glänzende, kleine Blättchen von schokoladenbrauner Farbe ab. Abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, ergaben sie bei der Analyse folgende Resultate:

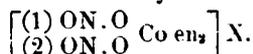
0.0973 g Sbst.: 0.0405 g $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. — 0.1392 g Sbst.: 23.5 ccm N (22°, 736 mm).

$\text{Co}_2\text{Cr}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_7$. Ber. Co + Cr 29.26, N 18.37.

Gef. » 29.61, » 18.45.

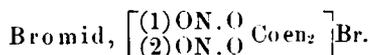
In Wasser ist das Bichromat schwer löslich.

V. Über 1.2-Dinitrito-diäthylendiamin-kobaltisalze,



Zur Darstellung dieser Salze kann man entweder von 1.2-Hydroxoquo- oder 1.2-Diaquodiäthylendiaminkobaltsalzen ausgehen. Am

besten eignen sich die letzteren, weil sie in Wasser leicht löslich sind und man in konzentrierten Lösungen arbeiten muß, um die 1.2-Dinitritosalze zu isolieren.



2 g Diaquobromid werden in 4 g Wasser gelöst und mit 6 bis 7 Tropfen Eisessig und einem ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung versetzt. Die dunkelrote Farbe der Lösung wird bald gelbbraun, und nach etwa einer Minute beginnen sich braunrote Krystalle von der Farbe des Eisenoxyds abzusecheiden. Nach etwa 5 Minuten werden dieselben abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.6—1 g.

Das so gewonnene Salz ist nicht ganz rein, wie folgende Analyse zeigt:

0.1244 g Sbst.: 0.0532 g CoSO_4 . — 0.1814 g Sbst.: 0.1065 g AgBr. — 0.1630 g Sbst.: 32.8 ccm N (15°, 735 mm).

$\text{CoC}_4\text{N}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}$. Ber. Co 16.81, Br 22.89, N 23.93.

Gef. » 16.25, » 24.77, » 22.78.

Durch Auflösen in Wasser und Umfällen mit Bromkalium kann es gereinigt werden. Man erleidet dabei große Verluste an Material. Ein in dieser Weise gereinigtes Salz zeigte den richtigen Halogengehalt.

0.2096 g Sbst.: 0.1137 g AgBr.

Ber. Br 22.89. Gef. Br 23.07.

Das Bromid ist in Wasser ziemlich schwer löslich; die Farbe der Lösung ist bräunlichorange und wird bei ganz kurzem Erwärmen gelb. 0.5 g Salz gebrauchen zur Lösung etwa 10 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Jedenfalls ist es in Wasser leichter löslich als das mit ihm isomere 1.2-Dinitrobromid, denn nach dem Erwärmen einer nicht ganz gesättigten Lösung des Dinitrobromids scheidet sich beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur 1.2-Dinitrobromid aus. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure zersetzen das Salz momentan unter Entwicklung von salpetriger Säure, wobei *cis*-Diaquodiäthylendiaminsalz zurückgebildet wird.

Die braunrote Farbe des trocknen Salzes beginnt schon nach wenigen Stunden zu verblassen, und nach 48 Stunden hat sie einer gelbbraunen Platz gemacht. Das Salz besteht dann vollständig aus 1.2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltbromid. Sehr schnell erfolgt diese Verwandlung bei etwas höherer Temperatur. Eine Probe des Salzes, welche während zwei Stunden auf 80° erhitzt worden war, erwies sich als vollständig in Dinitrobromid umgewandelt. Beim Umkry-

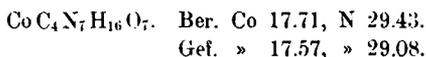
stallisieren aus Wasser wurden die charakteristischen, breiten, gerietten, braunen Prismen des Äthylendiaminlavobromids erhalten.

In Bezug auf Fällungsreaktionen besteht im Verhalten gegen Ammoniumsulfat ein charakteristischer Unterschied zwischen den strukturisomeren Salzen. Eine Lösung von 1.2-Dinitrobromid scheidet auf Zusatz von Ammoniumsulfat sofort schwer lösliches Flavosulfat ab, während in der Lösung des 1.2-Dinitritobromids kein Niederschlag entsteht. Die Unterschiede gegen andere Fällungsmittel sind weniger charakteristisch.



1 g Dinitritdiäthylendiaminkobaltbromid wird in 20 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst und die Lösung mit Ammonium- oder Natriumnitrat versetzt. Das Nitrat scheidet sich sehr bald als rotbraunes Pulver, das aus derben flächenreichen Kryställchen besteht, aus. In dieser Weise erhalten, ist das Salz meistens noch etwas bromhaltig. Es wird deshalb mit einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung verrieben und hierauf auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.1110 g Sbst.: 0.0513 g CoSO₄. — 0.1304 g Sbst.: 32.4 ccm N (15°, 736 mm).

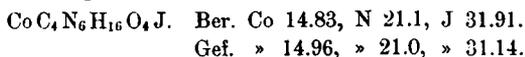


Beim Aufbewahren nimmt das Nitrat eine gelbbraune Farbe an und ist dann in 1.2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltnitrat übergegangen.

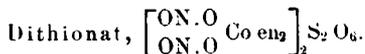


Das Jodid wurde in gleicher Weise gewonnen wie das Nitrat, nämlich durch Fällen der frischbereiteten Bromidlösung mit Jodkalium. Es wird auch aus stark verdünnten Lösungen des Bromids als mikrokrystallinischer, schokoladebrauner Niederschlag erhalten und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Vor der Analyse wurde es mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.1011 g Sbst.: 0.0398 g CoSO₄. — 0.1084 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 736 mm). — 0.1329 g Sbst.: 0.0766 g AgJ.



Das Jodid nimmt nach einiger Zeit eine chamoisbraune Farbe an und besteht dann aus 1.2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltjodid.



Da das Dithionat in Wasser fast unlöslich ist, so werden auch ganz verdünnte Lösungen des Bromids durch Zusatz von Natriumdithionat gefällt. Das Salz scheidet sich in kleinen, seidenglänzenden, braunen Nadelchen ab.

0.1278 g Sbst.: 0.0566 g CoSO₄. — 0.1365 g Sbst.: 29.8 ccm N (24°, 725 mm).

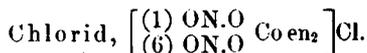
Co₂C₈N₁₂H₃₂S₂O₁₄. Ber. Co 16.78, N 23.83.

Gef. » 16.85, » 23.93.

Beim längeren Stehen oder durch kurzes Erhitzen auf 80° geht das Salz in 1.2-Dinitrodiäthylendiamindithionat über, was an der Veränderung der Farbe nach braungelb auch äußerlich zu erkennen ist.

VI. Über 1.6-Dinitrito-diäthylendiamin-kobaltisalze.

Zur Darstellung dieser Salze geht man von den 1.6-Hydroxoquo- oder von den 1.6-Diaquodiäthylendiaminverbindungen aus, auf die man in essigsaurer Lösung Natrium- oder Kaliumnitrit einwirken läßt.



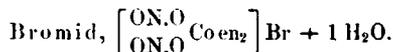
Zur Darstellung dieses Salzes wird vom 1.6-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid ausgegangen. 2 g desselben werden in 10 ccm 50-prozentiger Essigsäure aufgelöst und mit festem reinem Natriumnitrit versetzt. Die Farbe der Lösung geht dabei von dunkelbraunrot in gelbrot über, worauf sich orangerote Krystalle ausscheiden, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Zur Reinigung löst man das so dargestellte Produkt in möglichst wenig Wasser und fällt es aus der Lösung durch Zusatz von Rubidiumchlorid aus. Es stellt ein gelbrot-pulver dar, welches in Wasser leicht löslich ist. Mit Mineralsäuren übergossen, wird sofort salpetrige Säure entwickelt; mit Salzsäure entsteht hierbei 1.6-Diaquodiäthylendiamin-kobaltchlorid.

0.1428 g Sbst.: 0.0660 g CoSO₄. — 0.2939 g Sbst.: 0.1326 g AgCl.

CoC₄N₆H₁₆O₄Cl. Ber. Co 17.59, Cl 11.10.

Gef. » 17.22, » 11.25.

Beim längeren Stehen (48 Stunden) verwandelt sich das Salz in Croceochlorid, welches durch Salzsäure in der Kälte nur sehr langsam, in der Wärme sofort angegriffen wird und hierbei in das rote 1.6-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left[\begin{array}{l} (1) \text{ Cl} \\ (6) \text{ O}_2\text{N} \end{array} \text{ Co en}_2 \right] \text{Cl}$, übergeht. -



2 g 1.6-Hydroxoquobromid werden in 15 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und zur Lösung festes Natriumnitrat hinzugefügt. Die Lösung färbt sich sehr schnell orange, und es scheiden sich ziegelrote Krystalle ab, die abgesaugt und mit Alkohol säurefrei gewaschen werden. Das so gewonnene Produkt diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung verschiedener anderer

Salze der Reihe. Durch Auflösen in Wasser und Sättigen der entstandenen Lösung mit Bromkalium erhält man gut ausgebildete gelbrote Nadeln des Bromids. Frisch bereitet, wird das Salz durch Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in der Kälte sofort unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit 1.6-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorid ab. Verwendet man konzentrierte Säuren, so erstarrt das Ganze sofort zu einem Krystallbrei des blaßfarbigen 1.6-Diaquodiäthylendiaminkobaltchlorids.

0.1480 g Sbst.: 0.0624 g CoSO_4 . — 0.1120 g Sbst.: 22.8 ccm N (18°, 736 mm). — 0.1098 g Sbst.: 0.0552 g AgBr.

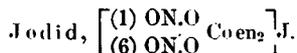
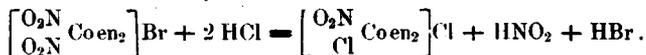
$\text{CoC}_4\text{N}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br} + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 15.99, N 22.75, Br 21.39.

Gef. » 15.94, » 22.73, » 21.39.

Schon nach wenigen Stunden verliert sich bei gewöhnlicher Temperatur die Farbe des Bromids und macht mehr und mehr einer rein gelben Platz. Durch Erhitzen auf 60° kann dieser Farbenwechsel schon nach ganz kurzer Zeit erreicht werden. Die Farbenänderung zeigt den Übergang des 1.6-Dinitrotribromids in 1.6-Dinitrobromid an:



Das gelbe Bromid ist reines 1.6-Dinitrobromid (Croceobromid). Durch Salzsäure wird es in der Kälte nicht mehr angegriffen; in der Wärme tritt die intensive Rotfärbung auf, die für Croceosalze charakteristisch ist und auf der Bildung von 1.6-Chloronitrodiäthylendiaminchlorid beruht.



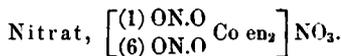
Das Jodid wird in gleicher Weise wie das Bromid durch Sättigen der Lösung des aus 1.6-Hydroxo-aquobromid gewonnenen 1.6-Dinitrosalzes mit Jodkalium erhalten. Es fällt in zarten, schwach bräunlichroten, flachen Krystallnadeln aus, die starken Glanz haben. In Wasser ist das Jodid weniger löslich als das Bromid. Vor der Analyse wurde es mit Alkohol und Äther gewaschen.

0.1537 g Sbst.: 0.0592 g CoSO_4 . — 0.1118 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 726 mm). — 0.1252 g Sbst.: 0.0728 g AgJ.

$\text{CoC}_4\text{N}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{J}$. Ber. Co 14.82, N 21.10, J 31.91.

Gef. » 14.66, » 21.27, » 31.42.

Das Jodid ist ebenso unbeständig wie die anderen Salze. In trockenem Zustande hat es nach 48 Stunden eine rein gelbe Farbe angenommen und besteht dann ausschließlich aus 1.6-Dinitrodiäthylendiaminkobaltjodid. -



Das Nitrat wurde durch Fällung der Lösung des Bromids mit Ammoniumnitrat dargestellt. Es hat eine satte, dunkelbraunrote Farbe und besteht aus mikrokristallinischen, flachen Kryställchen. Es ist ebenso unbeständig wie die anderen Salze.

0.1621 g Sbst.: 0.0747 g CoSO_4 . — 0.1068 g Sbst.: 28.6 ccm N (20°, 729 mm).

$\text{Co C}_4\text{N}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. Co 17.71, N 29.43.

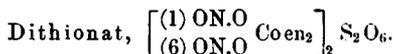
Gef. » 17.54, » 29.44.

Beim Erhitzen des Dinitritnitrats im Trockenschrank auf 110° während drei Stunden trat keine Gewichtsänderung ein. Dagegen war die Farbe desselben rein gelb geworden, und beim Umkrystallisieren aus Wasser wurden die charakteristischen Krystalle des 1.6-Dinitrodiäthylendiaminkobaltnitrats (Croceo) erhalten. Die Reaktionen und die Analysen bestätigen das Vorliegen dieses Salzes.

0.1060 g Sbst.: 0.0492 g CoSO_4 . — 0.1054 g Sbst.: 29.1 ccm N (25°, 726 mm).

$\text{Co C}_4\text{N}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. Co 17.71, N 29.43.

Gef. » 17.66, » 29.32.

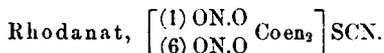


Da das Dithionat in Wasser sehr schwer löslich ist, so kann es aus der kalten, frisch bereiteten Lösung irgend eines der anderen Salze der Reihe durch Zusatz von Natriumdithionat dargestellt werden. Es scheidet sich in leuchtend ziegelroten, nadeligen Krystallen ab, die häufig büschelförmig miteinander vereinigt sind. Die einzelnen Krystalle sind stark glänzend.

0.1075 g Sbst.: 0.0474 g CoSO_4 . — 0.1222 g Sbst.: 26.1 ccm N (18°, 736 mm).

$\text{Co}_2\text{C}_8\text{N}_{12}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{O}_{14}$. Ber. Co 16.78, N 23.83.

Gef. » 16.80, » 23.93.



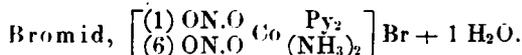
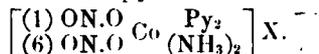
Aus der wässrigen Lösung des rohen 1.6-Dinitritdiäthylendiaminkobaltbromids fällt auf Zusatz von Rhodankalium das Rhodanat der Reihe als gelblich-blaßroter, glänzender Krystallbrei aus, der aus ziemlich großen, verzerrten, flachnadeligen Krystallen besteht. Es ist sehr unbeständig, denn schon nach zwölf Stunden hat es seine ursprüngliche Farbe vollkommen verloren und ist in ein rein gelbes Krystallpulver übergegangen. Das frisch dargestellte Salz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und sofort analysiert.

0.1737 g Sbst.: 0.0803 g CoSO_4 . — 0.1166 g Sbst.: 29.4 ccm N (15°, 736 mm).

$\text{Co C}_5\text{N}_7\text{H}_{16}\text{SO}_4$. Ber. Co 17.92, N 28.92.

Gef. » 17.60, » 28.87.

VII. Über 1,6-Dinitrito-dipyridin-diammin-kobaltisalze.



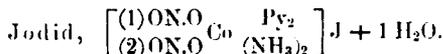
Als Ausgangsmaterial verwendet man das in einer früheren Mitteilung beschriebene rohe Hydroxo-aquodipyridindiamminkobaltchlorid. Man löst dasselbe in der gerade ausreichenden Menge 10-procentiger Essigsäure auf und setzt der mit Eis gekühlten, filtrierten Lösung festes Natriumnitrit hinzu. Die zunächst rotbraune Farbe der Lösung geht dabei in braungelb über. Die Auflösung des Natriumnitrits, die man durch Umschütteln befördert, läßt man bis zu dem Punkte vor sich gehen, wo sich ein bleibender Niederschlag zu bilden beginnt. Man gießt dann vom ungelösten Natriumnitrit ab und gibt festes Kaliumbromid hinzu. Dieses löst sich anfänglich rasch auf, während sich das Dinitritobromid in glänzenden, kleinen, kupferfarbigen Krystallblättchen abscheidet. Zur Reinigung löst man das Salz in der hinreichenden Menge Wasser auf und fällt es noch einmal mit Bromkalium aus.

0.1100 g Sbst.: 0.0385 g CoSO_4 . — 0.1440 g Sbst.: 0.0496 g CoSO_4 . — 0.1514 g Sbst.: 26.3 ccm N (25°, 737 mm). — 0.1340 g Sbst.: 0.0557 g AgBr.

$\text{CoC}_{10}\text{N}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br} + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 12.85, N 18.75, Br 17.40.

Gef. » 13.30, 13.10, » 18.72, » 17.69.

Übergießt man das trockne Salz mit etwas konzentrierter Salzsäure, so entweicht salpetrige Säure, und es scheidet sich Diaquodipyridindiamminkobaltchlorid als graugrünes Krystallpulver ab, welches in Wasser mit blaßroter Farbe löslich ist.



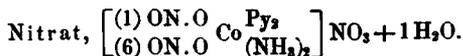
2 g des noch zu beschreibenden Nitrats werden in viel Wasser gelöst und die entstandene Lösung mit einer Lösung von Jodkalium versetzt. Das Jodid scheidet sich in schwerlöslichen, stark glänzenden, kupferfarbigen Krystallblättchen aus. Mit Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert, enthält das Salz ebenfalls ein Molekül Krystallwasser.

0.1203 g Sbst.: 0.0383 g CoSO_4 — 0.1601 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1798 g Sbst.: 0.0850 g AgJ.

$\text{CoC}_{10}\text{N}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{J} + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 12.1, N 17.26, J 25.95.

Gef. » 12.1, » 17.20, » 25.53.

In trockenem Zustande hält sich das Salz einige Tage vollkommen unverändert. Nach etwa einer Woche bemerkt man jedoch schon ein deutliches Verblässen der Farbe, und nach einigen Wochen hat das Salz eine rein gelbe Farbe angenommen. Es ist dann vollständig in das isomere Dinitrodipyridindiamminkobaltjodid übergegangen.



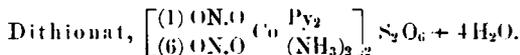
3 g rohes Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltchlorid werden in der zur Auflösung ausreichenden Menge 10-prozentiger Essigsäure aufgenommen. Zur filtrierten Lösung setzt man festes Natriumnitrit zu, bis die Farbe derselben gelbbraun geworden ist. Hierauf wird bis zur beginnenden Abscheidung des Nitrats mit festem Natriumnitrat versetzt. Nach etwa 20 Minuten hat sich das Nitrat in bronzefarbigem Krystallblättern vollständig abgeschieden. Zur Analyse wurde mit Alkohol und Äther gewaschenes und an der Luft getrocknetes Salz verwendet.

0.1080 g Sbst.: 0.0396 g CoSO_4 . — 0.1087 g Sbst.: 22.6 ccm N (15° , 732 mm).

$\text{Co}_{10}\text{N}_7\text{H}_{16}\text{O}_7 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 13.95, N 23.15.

Gef. » 13.95, » 23.40.

Das Salz läßt sich in trockenem Zustande wochenlang fast unverändert aufbewahren. Nach etwa 4 Wochen bemerkt man jedoch eine Änderung der Farbe nach orange, die mit der Zeit immer stärker wird. Nach etwa sechs Wochen hat das Salz eine gelborange Farbe angenommen, und es ist dann vollständig in Dinitronitrat übergegangen. Während das Dinitrosalz mit konzentrierter Salzsäure sofort sämtliche salpetrige Säure unter Bildung von Diaquochlorid abgibt, löst sich das isomere Salz zunächst mit der ihm zukommenden gelben Farbe auf, die aber bald in eine leuchtend rote übergeht, worauf sich rotes Chloronitrodipyridindiamminkobaltnitrat abzuschcheiden beginnt.



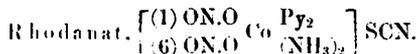
Zur Darstellung dieses Salzes löst man 3 g Bromid in Wasser auf und gibt zur entstandenen Lösung einige größere Krystalle von Natriumdithionat. Sehr bald beginnt dann die Abscheidung nadeliger, stark glänzender Krystalle von intensiv gelbroter Farbe, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. In Wasser ist das Dithionat sehr schwer löslich.

0.1507 g Sbst.: 0.0507 g CoSO_4 . — 0.1580 g Sbst.: 0.0530 g CoSO_4 . — 0.1915 g Sbst.: 30.9 ccm N (18° , 740 mm). — 0.1320 g Sbst.: 0.0646 g BaSO_4 .

$\text{Co}_2\text{C}_{20}\text{N}_{12}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{O}_{14} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 12.85, N 18.35, S 6.98.

Gef. » 12.81, 12.75, » 18.09, » 6.72.

Mit konzentrierter Salzsäure überschichtet, gibt das Dithionat momentan das graue Diaquodipyridindiamminkobaltchlorid. Beim Aufbewahren verändert das trockne Salz seine Farbe nur langsam, geht aber bei mehrwöchentlichem Stehen in gelbes Dinitrodithionat über.



Zu einer gesättigten Lösung von Dinitritobromid wird etwa das gleiche Volumen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Rhodankalium hinzugegeben. Hierbei bildet sich ein schwer löslicher Niederschlag,

der aus amarantroten, silberglänzenden, blättrigen Krystallen besteht. Aus verdünnten Lösungen gefällt, zeigt das Rhodanid eine mehr gelbrote Farbe, die aber beim Verweilen des Salzes in der Mutterlauge oder beim Trocknen desselben sehr bald verschwindet, wobei das Salz seine gewöhnliche rote Farbe annimmt. Wahrscheinlich liegt in dem rotgelben Salz ein unbeständiges Hydrat vor.

0.1158 g Sbst.: 0.0448 g CoSO_4 . — 0.1514 g Sbst.: 32.5 ccm N (16°, 738 mm). — 0.1710 g Sbst.: 0.1018 g BaSO_4 .

$\text{CoC}_{11}\text{N}_7\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. Ber. Co 14.72, N 24.51, S 7.95.

Gef. » 14.72, » 24.28, » 8.17.

Das Rhodanat scheint von allen Salzen der Dinitritoreihe das beständigeste zu sein, denn ein schon vor längerer Zeit dargestelltes Präparat hat bis jetzt keine merkliche Änderung seiner Farbe erfahren.

VIII. Über 1,6-Dinitro-dipyridin-diammin-kobaltisalze.

Bromid, $\left[\begin{matrix} (1) \text{O}_2\text{N} \\ (6) \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{Co} \begin{matrix} \text{Py}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{Br}$.

Erhitzt man das Dinitropyridindiamminkobaltbromid während 1½ Stdn. im Trockenschrank auf 60°, so verliert es seine rote Farbe und nimmt eine goldgelbe an. Durch Umkrystallisieren dieses Produktes aus essigsäurehaltigem, warmem Wasser erhält man beim schnellen Abkühlen flache, nadelförmige Krystalle von hellgelber Farbe, beim langsamen Krystallisieren mehr tafelförmig ausgebildete Krystalle.

0.1400 g Sbst.: 0.0506 g CoSO_4 . — 0.1439 g Sbst.: 25.8 ccm N (22°, 733 mm). — 0.2090 g Sbst.: 0.0915 g AgBr .

$\text{CoC}_{10}\text{N}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}$. Ber. Co 13.95, N 19.91, Br 18.89.

Gef. » 13.74, » 20.00, » 18.63.

In Wasser, in dem es sich mit gelber bis braungelber Farbe auflöst, ist das Dinitrobromid viel weniger löslich als das isomere Dinitrosalz. In verdünnter Salzsäure löst sich das Salz in der Kälte mit gelber Farbe, und erst nach einiger Zeit tritt Rotfärbung infolge der Bildung von Chloronitrochlorid auf. In konzentrierter Salzsäurelösung erfolgt die Rotfärbung sehr schnell.

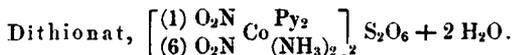
Nitrat, $\left[\begin{matrix} (1) \text{O}_2\text{N} \\ (6) \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{Co} \begin{matrix} \text{Py}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{NO}_3$.

Dieses Salz wurde aus dem entsprechenden Dinitronitrat durch einständiges Erhitzen im Trockenschrank auf 60° dargestellt. Das in dieser Weise dargestellte Salz hat eine gelbe Farbe und ist in Wasser mit bräunlichgelber Farbe ziemlich leicht löslich. Es ist jedoch weniger löslich als das isomere Dinitronitrat. Aus Wasser krystallisiert es in bräunlichgelben, dicken, prismatischen Krystallen.

0.1101 g Sbst.: 0.0409 g CoSO_4 . — 0.1524 g Sbst.: 31.7 ccm N (20°, 736 mm).

$\text{CoC}_{10}\text{N}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. Co 13.95, N 23.23.

Gef. » 14.12, » 23.00.

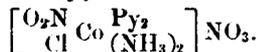


Das Salz wird wie die anderen der Reihe durch 1 $\frac{1}{2}$ -ständiges Erwärmen des isomeren Dinitrosalzes im Trockenschrank auf 60° dargestellt. Das entstandene gelbe Pulver wird aus warmem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert.

0.1007 g Sbst.: 0.0350 g CoSO₄. — 0.1717 g Sbst.: 28.8 ccm N (17°, 736 mm). — 0.1084 g Sbst.: 0.0595 g BaSO₄.

CoC₂₀N₁₂H₃₂SO₁₄ + 2 H₂O. Ber. Co 13.38, N 19.10, S 6.70.
Gef. » 13.22, » 19.13, » 6.87.

IX. Chloro-nitro-dipyridin-diammin-kobaltnitrat,



Da die oben beschriebenen Dinitrosalze zur *trans*-Reihe gehören, so läßt sich durch Behandeln mit Salzsäure eine Nitrogruppe durch Chlor ersetzen. Hierbei entstehen intensiv bläulichrot gefärbte Salze, die in Wasser mit leuchtend roter Farbe löslich sind. Um über die Natur derselben Gewißheit zu erhalten, haben wir das Nitrat in etwas größerer Menge dargestellt und analysiert.

2 g Dinitrodipyridindiamminkobaltnitrat werden mit 8 g konzentrierter Salzsäure verrieben. Hierbei entsteht ein intensiv rot gefärbtes Produkt, welches mit der zum Auflösen notwendigen Menge Wasser versetzt wird. Die entstandene Lösung sättigt man mit Ammoniumnitrat, wobei sich das Chloronitronitrat als blaurotes krystallinisches Pulver abscheidet. Zur Analyse wurde lufttrocknes, mit Alkohol und Äther gewaschenes Salz verwendet.

0.1077 g Sbst.: 0.0397 g CoSO₄. — 0.1198 g Sbst.: 22.3 ccm N (18°, 733 mm). — 0.1296 g Sbst.: 0.0453 g AgCl. — 0.1200 g Sbst. verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 70—75° 0.0050 g.

CoC₁₀N₆H₁₆O₅Cl + 1 H₂O. Ber. Co 14.32, N 20.45, Cl 8.61, H₂O 4.37.
Gef. » 14.03, » 20.67, » 8.64, » 4.17.

In Wasser ist das Salz mit leuchtend roter Farbe löslich.

Meinen Assistenten, den HHrn. Dr. J. Mansfeld und A. Schaar-schmidt, spreche ich für ihre eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Februar 1907.