

ÜBER KOBALTIAMMINE, DIE QUARTÄRE AMMONIUM-BASEN KOORDINIEREN.⁽¹⁾

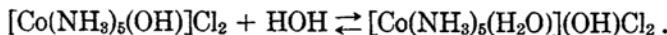
Von Yuichi NAKATSUKA.

Eingegangen am 1. Juli 1936. Ausgegeben am 28. Oktober 1936.

Während meines Studium über Aquokobaltiammine habe ich gefunden, dass das Absorptionsspektrum des Aquopentamminkobaltichlorids in einer ammoniakalischen Lösung ganz verschieden ist von der wässrigen Lösung des Hydroxopentamminsalzes mit demselben Kobaltgehalt.

In der vorliegenden Arbeit habe ich einige Untersuchungen über aminhaltige Lösungen von Aquokobaltiamminen im allgemeinen durchgeführt, und dadurch bin ich auf den Schluss angekommen, dass in solchen Lösungen sich diejenigen Salze noch unbekannter Reihe bilden, bei denen statt koordinativ gebundener Wassermoleküle quartäre Ammoniumhydroxyde sich am Kobaltatom koordinieren.

Absorptionskurven wässriger bzw. aminhaltiger Lösungen von Aquokobaltiamminen und verwandter Salze. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ reagiert in wässriger Lösung alkalisch; das beruht, wie allgemein angenommen, auf folgendem:⁽²⁾



Wenn man deswegen eine Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ mit einer Säure abstumpft, bildet sich das $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Salz.

Ebenfalls ist die saure Reaktion der Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ durch das folgende Gleichgewicht bedingt:



Daraus ist folgendes gleicherweise leicht vorstellbar: Werden zu einer Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ OH-Ionen zugesetzt, so wird sich das Hydroxosalz bilden. Dieses geht tatsächlich vor sich, wenn man eine alkalische Substanz, wie NaOH bzw. Na_2CO_3 , als OH-Ionenquelle nimmt. Eine wässrige Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ und eine gemischte Lösung von

(1) Die meisten Teile dieser Arbeit wurden 1927 in Japanisch veröffentlicht: *J. Chem. Soc. Japan*, **48** (1927), 66.

(2) Vgl. Werner-Pfeiffer, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“, 5. Aufl., S. 251, Braunschweig 1923.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und NaOH bzw. Na_2CO_3 von demselben Kobaltgehalt geben beide dasselbe Absorptionsspektrum. Abb. 1 zeigt Absorptionskurven folgender Lösungen :

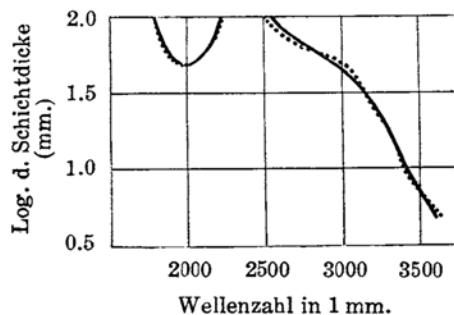


Abb. 1. — Lösung A
..... Lösung B

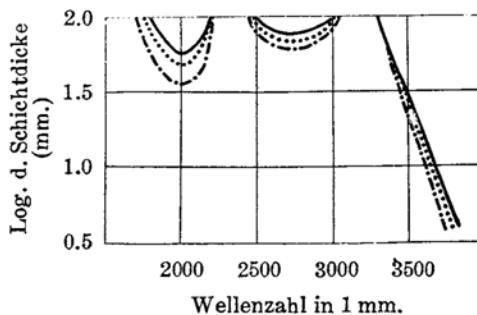
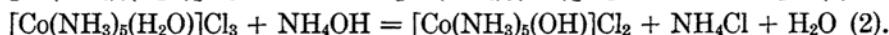
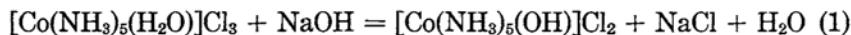


Abb. 2. — Lösung C
..... Lösung D
- - - Lösung E

Lösung A : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ ⁽³⁾ 0.01 norm.⁽⁴⁾ wässrige Lösung,

Lösung B : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. in 0.1 norm. Na_2CO_3 -Lösung.⁽⁵⁾

Wenn aber statt NaOH bzw. Na_2CO_3 NH_3 -Lösung verwendet wird, findet man eine Absorptionskurve ganz verschiedener Art im ultravioletten Gebiet (siehe Abb. 2). Nun wurde bisher doch allgemein angenommen, dass solche Lösungen stets $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]$ -Salz geben, wie folgende Gleichungen zeigen :



Die Ursache des eben angegebenen Unterschieds der Absorption kann man verschieden deuten, jedoch kann die zutreffende Erklärung nur folgende sein, was weiter unten näher begründet wird : Wenn man zu einer Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ NH_3 zusetzt, so bildet sich nicht $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ (wenigstens hauptreaktionsweise nicht), sondern eine noch unbekannte Art Ammin. Also die oben angegebene Gleichung (2) entspricht nicht dem tatsächlichen Reaktionsverlauf. In Abb. 2 sind Absorptionskurven folgender Lösungen dargestellt (die Absorptionskurve desselben Chlorids in der wässrigen Lösung wird in Abb. 3 wiedergegeben) :

(3) Dieses Salz hat gewöhnlich ein Mol. Kristallwasser. In der vorliegenden Arbeit wird es aber einfacheheitshalber stets ohne Kristallwasser angegeben.

(4) Normalität der Kobaltiammine bezieht sich stets auf Kobaltatom, also z.B. 0.01 norm. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung ist 0.005 molar.

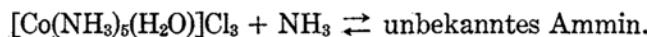
(5) Die NaOH -Lösung des Kobaltiammins ist nicht sehr beständig, und deswegen wurde Na_2CO_3 fast immer statt NaOH verwendet.

Lösung C: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. in 0.01 norm. NH_3 -Lösung,

Lösung D: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. in 0.1 norm. NH_3 -Lösung,

Lösung E: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. in 1.0 norm. NH_3 -Lösung.

Daraus lässt sich deutlich erkennen, dass die Absorptionsbanden um so tiefer werden, je konzentrierter NH_3 in der Lösung ist. Dieselbe Vertiefung wird auch festgestellt, wenn man die Lösung während der Aufnahme des Spektrums mit Eis kühlt. Durch das oben beschriebene wird man sich leicht überzeugen, dass in einer ammoniakalischen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ folgendes Gleichgewicht stattfindet:



Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts mit der Zunahme der NH_3 -Konzentration und auch mit der Abnahme der Temperatur.

Andere Aquopentamminsalze, wie das Sulfat, Nitrat und Oxalat reagieren auch mit NH_3 -Lösung ganz genau wie das Chlorid. Nur die Endabsorption des Nitrats zeigt eine geringe Abweichung, aber als Ganzes können dennoch alle diese Kurven mit denen des Chlorids als identisch angesehen werden. Die Bildung des betreffenden Ammins beruht also lediglich auf der Reaktion von NH_4OH mit dem $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Radikal. Säurereste der Salze spielen dabei keine Rolle.

Zum Vergleich seien hier noch Absorptionskurven folgender Lösungen in Abb. 3 angegeben:

Lösung F: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. wässrige Lösung,

Lösung G: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 0.01 norm. wässrige Lösung.

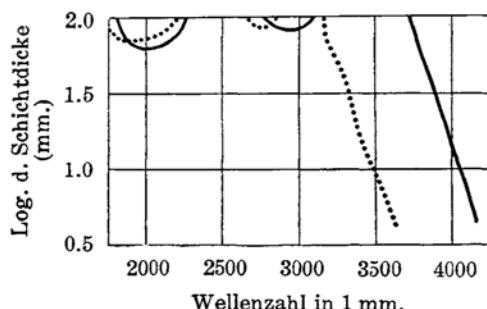


Abb. 3. — Lösung F
..... Lösung G

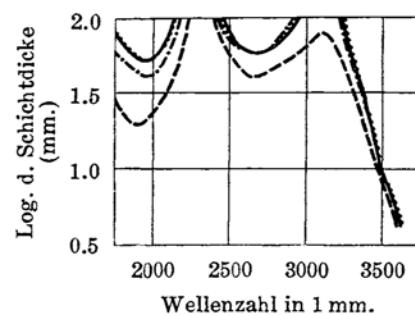


Abb. 4. — Lösung H
..... Lösung I
— · — Lösung K
— - - Lösung L

Es ist doch nun sehr wahrscheinlich, dass das koordinativ gebundene Wassermolekül vom $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Radikal bei der Bildung des betreffenden Ammins eine grosse Rolle spielt. Um diese Ansicht zu klären, wurden folgende Ammine, die kein koordinatives Wasser in den Komplexradikalen enthalten, daraufhin untersucht, ob sie auch mit NH_4OH ähnliche Reaktion geben können oder nicht: (1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$, (3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$, (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]\text{SO}_4$, (5) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, (6) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]_2\text{SO}_4$, (7) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{NH}_4$. Es ergab sich, dass alle diese Ammine, ausser $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, nicht mit NH_4OH reagieren. Die ammoniakalische Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ zeigte dagegen dieselbe Absorptionskurve wie die ammoniakalische $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ -Lösung. Diese Tatsache braucht jedoch deshalb nicht besonders berücksichtigt zu werden, da $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in alkalischer Lösung glatt in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ übergeht und infolgedessen dessen Absorptionskurve ergeben muss. Wenn also ein Ammin kein Wassermolekül koordinativ gebunden enthält, oder wenn ein anderes koordinatives Atom bzw. eine Atomgruppe von einem Kobaltiammin in der alkalischen Lösung fest gebunden ist und durch Wasser nicht substituiert wird, dann entsteht die betreffende neue Art des Ammins nicht.

Wenn man einerseits zu der betreffenden Ammin-Lösung d.h. der ammoniakalischen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ Alkohol fügt, so zersetzt sich dieses Ammin und es fällt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ aus;⁽⁶⁾ dies zeigt, dass sich $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ nur bei der Fällung bildet. Wird die Lösung anderseits in der Kälte mit HCl neutralisiert, so entsteht, wie allgemein bekannt, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ wieder. Durch diese beiden Reaktionen lässt sich erklären, dass das zentrale Kobaltatom des betreffenden Ammins, wie das Mutteraquosalz, fünf Moleküle NH_3 koordiniert, dass aber an der sechsten Koordinationsstelle eine mit einem Sauerstoffatom gebundene Atomgruppe steht nach folgendem Schema: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-(\text{OX})]$, wo X noch unbekannt ist.

Im folgenden werden nun die Reaktionen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Salz mit Aminen bzw. Aminoverbindungen anstelle von Ammoniak beschrieben. Folgende Verbindungen wurden dazu verwendet: (1) Äthylendiamin $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, (2) Methylamin $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$, (3) Diäthylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, (4) Trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, (5) Tetramethylammoniumhydroxyd $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, (6) Piperidin $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, (7) Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, (8) Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, (9) Urethan $\text{NH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Die beiden letzten, Harnstoff und Urethan, geben keine Reaktion mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Salz; alle anderen Amine reagieren jedoch, und zwar geben die Amine von (1) bis (6) genau dieselben Absorptionskurven wie in dem Falle, wo Ammoniak verwendet wurde. Bei Pyridin greift die Absorption desselben auf die des Ammins über und deswegen kann

(6) A. Werner, *Ber.* **40** (1907), 4106.

man die Endabsorption nicht bemerken, aber man findet noch die zwei charakteristischen Banden des betreffenden Ammins. Diese Banden sind jedoch bei Pyridin nicht so tief wie bei den anderen. Dies ist durch die Unvollständigkeit der Reaktion bedingt, welche darauf zu beruhen scheint, dass Pyridin als Base nicht stark genug reagiert; seine Ionisationskonstante liegt in der Größenordnung 10^{-9} , während alle anderen reagierbaren Amine viel stärker sind und Dissoziationskonstanten von der Ordnung 10^{-5} haben. Über diese Beziehung wird nachher nochmals die Rede sein.

Ich habe aus dem oben beobachteten den Schluss bezogen, dass das koordinative Wassermolekül eine grosse Rolle spielt, wenn $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{-Salz}$ mit Aminen reagiert. Ganz gleicherweise finden solche Reaktionen auch bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{-}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{-Salzen}$ statt. Diese beiden Arten Ammine geben in der Aminlösung überhaupt sehr ähnliche Absorptionen mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{-Salz}$.

Absorptionskurven folgender Lösungen sind in Abb. 4 angegeben (vgl. Abb. 2):

Lösung H: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. in 0.1 norm. NH_3 -Lösung,

Lösung I: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ 0.01 norm. in 0.1 norm.

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Lösung,

Lösung K: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. in 1.0 norm. NH_3 -Lösung,

Lösung L: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. in 1.0 norm. NH_3 -Lösung.

Alle diese Kurven sind mit denen der $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{-Salze}$ in der Aminlösung ganz analog, aber im Vergleich zu diesen hat eine Verschiebung der beiden Absorptionsmaxima nach Rot und eine Erhöhung der ultravioletten Absorption stattgefunden, was in um so grösserem Masse der Fall ist, je mehr H_2O -Moleküle in den Mutterkomplexradikalen vorhanden sind.

Die ammoniakalische Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ ist beständig und lange Zeit haltbar, dagegen ist eine gleiche Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ viel unbeständiger und trübt sich nach kurzer Zeit, wenn man keinen Überschuss an Ammoniak nimmt. Das System $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 - \text{NH}_3$ ist noch unbeständiger, und man muss daher einen sehr grossen Überschuss an Ammoniak anwenden, damit keine Trübung entsteht. Deswegen ist es fast unmöglich eine Aufnahme des Spektrums der 0.01 norm. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ -Lösung in 0.1 norm. NH_4OH zu machen (siehe Lösung L oben).

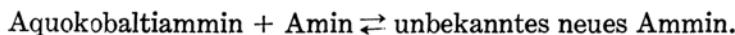
Eine ammoniakalische Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ bzw. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}^{(7)}$ gibt identische Absorption mit der von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$. Ebenso verhalten sich in dieser Beziehung gleich ammoniakalische Lösungen

(7) Beide 1, 2- und 1, 6-Dichlorosalze gehen in Lösung in dasselbe Diaquosalz über.

von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$, wie es bei den ammoniakalischen Lösungen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ der Fall ist.

Aus allen oben angegebenen Tatsachen kann man folgern, dass Aquokobaltiammine im allgemeinen mit Aminen in der Lösung eine Reihe neuer Ammine geben. Diese Ammine haben ähnliche Konstitution, gleichgültig, ob sie aus Mono-, Di- oder Triaquosalzen gebildet werden. Die Komplexradikale kann man demnach folgendermassen schreiben: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OX})]$ aus Monoquopentamminsalz, $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OX})_2]$ aus Diaquotetramminsalz und $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OX})_3]$ aus Triaquotriamminsalz.

Im folgenden seien nun alle denkbaren Reaktionsweisen zwischen Aquokobaltiamminen und Aminen näher erörtert, um schliesslich festzustellen, dass folgendes die einzige Erklärung für die angeführten Beobachtungen sein muss:



(1) Wenn die oben auf S. 630 angegebene Gleichung (2), die sich auf die Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und NH_4OH bezieht, richtig wäre, müsste sich NH_4Cl bilden. Kann nun der Unterschied der Absorption der wässrigen Lösung des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ einerseits und der ammoniakalischen Lösung des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ anderseits durch das nach obiger Gleichung gebildete NH_4Cl bedingt sein? Es ist von vornherein sehr unwahrscheinlich, dass NH_4Cl einen solchen Einfluss haben könnte. Sicherheitshalber aber habe ich ein Absorptionsspektrum der gemischten Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ und NH_4Cl aufgenommen. Die Lösung zeigte nur dieselbe Absorption wie eine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ -Lösung und eine ganz andere als die der ammoniakalischen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$. Das heisst, bei der Reaktion zwischen Aquokobaltiamminen und Aminen bilden sich keine Hydroxosalze und die Gleichung (2) entspricht nicht dem wirklichen Reaktionsverlauf.

(2) Aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und NH_4OH kann sich $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ bilden, aber, wie allgemein bekannt, geht diese Reaktion bei Zimmertemperatur und bei solch einer kleinen Konzentration nicht vor sich. Zudem ist die Farbe dieser ammoniakalischen Lösung auch verschieden von der des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Überdies kann man sich noch durch folgendes davon überzeugen, dass sich $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ dabei nicht bildet: Fügt man nämlich zur ammoniakalischen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ in der Kälte HCl , so entsteht $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ nicht hingegen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ wieder. Ferner kann man keine denkbare Gleichung für die Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ angeben, um damit zu einem Salz vom Hexammintypus zu kommen, obgleich $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ genau wie NH_4OH reagiert (siehe oben). Wenn sich überdies $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und NH_4OH in solch einer verdünnten

Lösung bilden würde, sollten sowohl $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ als auch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ dasselbe Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ geben. Aber das ist nicht der Fall, wie Absorptionskurven zeigen (siehe Abb. 2 und 4). Mithin kommt die Bildung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Salz}$ nicht in Frage.

(3) Es wäre weiterhin denkbar, dass ein Teil des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ unter der Wirkung von NH_4OH in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ übergehen könnte. Die ammoniakalische Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ müsste demnach $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ enthalten. Wenn dies der Fall wäre, sollte sich mehr $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ bilden, falls die NH_3 -Konzentration grösser wird. Aber wie schon in Abb. 2 gezeigt, nähert sich die Absorptionskurve der ammoniakalischen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ der von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ nicht. Dass in der Lösung noch viel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ unangegriffen bleibt, kann auch nicht angenommen werden, da auch ein schwaches Alkali wie Na_2CO_3 schon praktisch vollständig $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ gibt (siehe Abb. 1), usw. usw. Als die einzige richtige Erklärung bleibt demnach die oben angeführte übrig.

Ermittlung des Reaktionsverhältnisses zwischen Aquokobaltiammin und Amin in der Lösung mittels spektrographischer Methode. Ich habe oben mitgeteilt, dass Aquokobaltiammin mit Amin im allgemeinen in der Lösung unter Bildung einer neuen Art Ammin an der Stelle des koordinativen Wassers reagiert. Um nun das Reaktionsverhältnis beider Verbindungen festzustellen, habe ich zunächst die von Shibata angegebene spektrographische Methode⁽⁸⁾ gebraucht. An Hand von folgendem Lösungspaar sei die Methode kurz erklärt:

Lösungspaar I {
 A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 0.01 norm. (Schichtdicke 100 mm.)
 B NH_3 0.01 norm.

Man stellt zunächst z.B. folgende Reihe der gemischten Lösungen her:

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| (1) Lösung A (kein B dabei), | (9) 2 Vol. A + 3 Vol. B, |
| (2) 5 Vol. A + 1 Vol. B, | (10) 1 Vol. A + 2 Vol. B, |
| (3) 4 Vol. A + 1 Vol. B, | (11) 3 Vol. A + 7 Vol. B, |
| (4) 3 Vol. A + 1 Vol. B, | (12) 1 Vol. A + 3 Vol. B, |
| (5) 7 Vol. A + 3 Vol. B, | (13) 1 Vol. A + 4 Vol. B, |
| (6) 2 Vol. A + 1 Vol. B, | (14) 1 Vol. A + 5 Vol. B, |
| (7) 3 Vol. A + 2 Vol. B, | (15) Lösung B (kein A dabei). |
| (8) 1 Vol. A + 1 Vol. B, | |

(8) Y. Shibata, T. Inoue u. Y. Nakatsuka, *Japan. J. Chem.*, 1 (1922), 1.

Nun photographiert man die Absorptionsspektren dieser gemischten Lösungen eins nach dem andern nebeneinander auf einer Platte, wobei die Schichtdicke und alle anderen Bedingungen stets konstant gehalten werden.

Wie aus dem oben angegebenen zu ersehen ist (siehe Abb. 2 und 3), verschiebt sich die Endabsorption vom betreffenden Ammin nach rot, und deshalb muss die Konzentration des betreffenden Ammins am grössten sein in derjenigen Lösung, welche das Maximum der Endabsorption gibt. Da ferner alle oben angegebenen Lösungsgemische identische Gesamtkonzentration haben, d.h. alle 0.01 norm. sind, muss die Konzentration des entstehenden Ammins am grössten sein in derjenigen gemischten Lösung, in welcher das Volumverhältnis der beiden Urlösungen A und B dasselbe wie das Reaktionsverhältnis der beiden Substanzen ist. Diese Beziehung kann sehr leicht mathematisch hergeleitet werden.⁽⁹⁾ Abb. 5 zeigt die Resultate, die mit dem oben angegebenen Lösungspaar I und dem folgenden Paar II erhalten wurden:

Lösungspaar II $\left\{ \begin{array}{l} A \quad [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \quad 0.1 \text{ norm.} \\ B \quad \text{NH}_3 \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0.1 \text{ norm.} \end{array} \right.$ (Schichtdicke 10mm.)

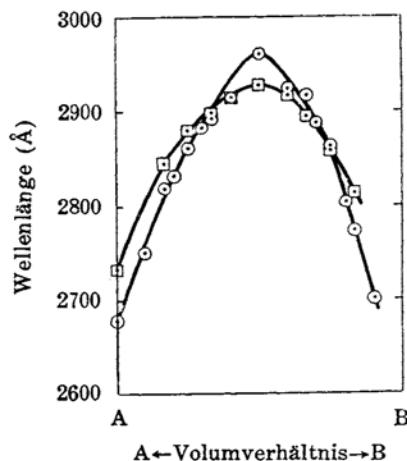


Abb. 5. --o--o-- Lösungspaar I
 --□--□-- Lösungspaar II

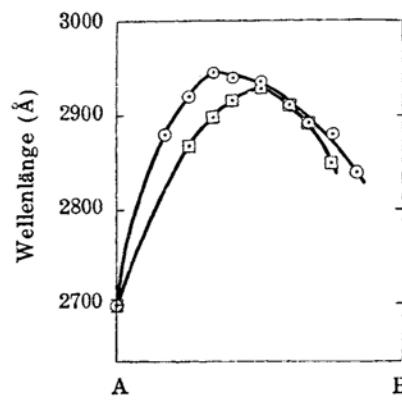


Abb. 6. --o--o-- Lösungspaar III
 --□--□-- Lösungspaar IV

Als Abszisse ist das Volumverhältnis beider Lösungen A und B, und als Ordinate die Wellenlänge des Absorptionsendes in Å.E. aufgetragen. Die Schichtdicke der einzelnen gemischten Lösung betrug immer 100 mm. bzw. 10 mm. Das Maximum der Endabsorption liegt bei der gemischten Lösung

(9) T. Inoue, *Japan. J. Chem.*, 3 (1923), 132.

(1 Vol. A + 1 Vol. B), d.h. ein Mol. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ reagiert mit einem Mol NH_3 . Mit dem Sulfat der Reihe erhält man gleichfalls eine Kurve, die bei der gemischten Lösung 1:1 das Maximum hat.

Andere Amine als NH_3 reagieren ebenso wie dieses. In Abb. 6 sind die Resultate angegeben, die mit folgenden Lösungspaaren erhalten wurden:

Lösungspaar III $\begin{cases} \text{A} & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3 & 0.01 \text{ norm. (Schichtdicke} \\ \text{B} & \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 & 0.02 \text{ norm.} & 100 \text{ mm.)} \end{cases}$

Lösungspaar IV $\begin{cases} \text{A} & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3 & 0.01 \text{ norm. (Schichtdicke} \\ \text{B} & (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} & 0.01 \text{ norm.} & 100 \text{ mm.)} \end{cases}$

Beim Lösungspaar III findet man das Maximum an der Stelle, an der das Volumverhältnis 2:1 ist. Dies ist deswegen selbstverständlich, da die Konzentration des Amins als Base hier doppelt so gross ist wie in den anderen Fällen.

Ferner wurden noch folgende Lösungspaares untersucht:

Lösungspaar V $\begin{cases} \text{A} & [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 & 0.01 \text{ norm. (Schichtdicke} \\ \text{B} & \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 & 0.02 \text{ norm.} & 100 \text{ mm.)} \end{cases}$

Lösungspaar VI $\begin{cases} \text{A} & [\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 & 0.01 \text{ norm. (Schichtdicke} \\ \text{B} & \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 & 0.02 \text{ norm.} & 100 \text{ mm.)} \end{cases}$

Abb. 7 und 8 geben die mit diesen beiden Lösungspaaren erhaltenen Ergebnisse an.

Die ammoniakalische Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ ist sehr unbeständig und trübt sich sogleich nach der Herstellung. Daher kann man mittels dieser Methode das Reaktionsverhältnis nicht ermitteln, aber infolge der Regelmässigkeit der Absorptionskurven der aminhaltigen Lösungen der Mono-, Di- und Triaquokobaltiammine, die schon oben beschrieben wurde, kann man ohne Zweifel schliessen, dass das Triaquoradikal auch ganz ähnlich reagieren wird.

Alle bis eben beschriebenen Tatsachen zeigen also folgendes: Aquokobaltiammine reagieren mit Ammoniak bzw. Aminen im allgemeinen in der Lösung unter Bildung einer neuen Reihe Ammine, und zwar in solchem Verhältnisse, dass auf ein koordinatives Wassermolekül ein basisches Stickstoffatom von Ammoniak bzw. Amin kommt.

Zum Vergleich sind die Resultate von folgenden Systemen in Abb. 9 und 10 angegeben:

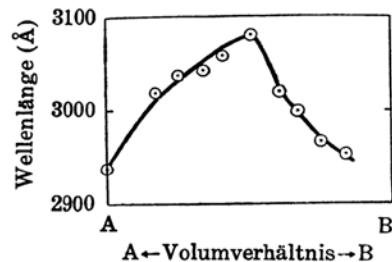


Abb. 7. Lösungspaar V

Lösungspaar VII $\begin{cases} A & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2 & 0.01 \text{ norm. (Schichtdicke} \\ B & \text{NH}_3 & 0.01 \text{ norm.} \end{cases}$ 100 mm.)

Lösungspaar VIII $\begin{cases} A & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 & 0.01 \text{ norm. (Schichtdicke} \\ B & \text{Na}_2\text{CO}_3 & 0.01 \text{ norm.} \end{cases}$ 100 mm.)

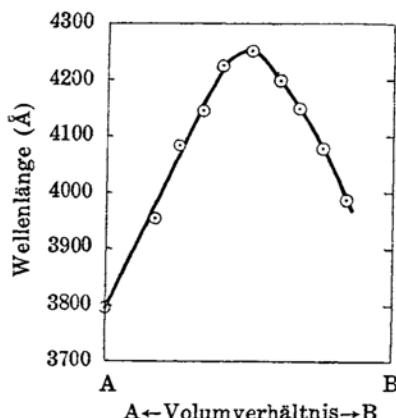


Abb. 8. Lösungspaar VI

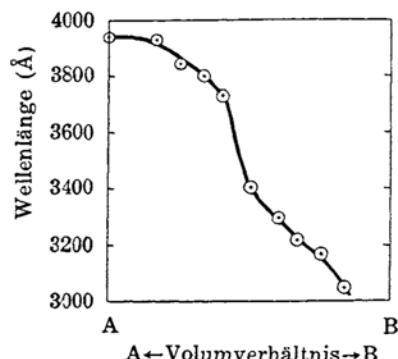


Abb. 9. Lösungspaar VII

Das Lösungspaar VII gibt natürlich kein Maximum, wogegen VIII ein deutliches Maximum zeigt, da sich in diesem Falle $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$ bildet (vgl. Abb. 1).

Ermittlung des Reaktionsverhältnisses mittels Viskositätsmessungen. Die Viskosität ist bekanntlich keine einfach festzulegende Grösse, insbesondere wenn es sich um Elektrolytlösungen handelt. Im allgemeinen verlaufen die Viskositäts-Konzentrations-Kurven von Elektrolyten konvex

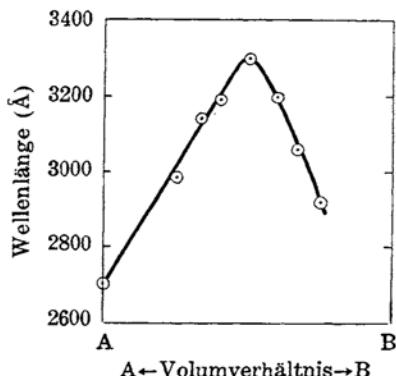


Abb. 10. Lösungspaar VIII

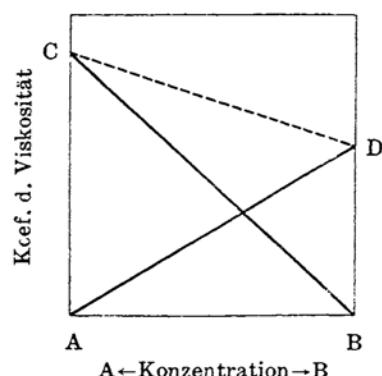


Abb. 11.

gegen die Konzentrationachse; falls man aber den Konzentrationsbereich zwischen 0—0.1 norm. wählt, können die Kurven als gerade Stück betrachtet werden.⁽¹⁰⁾ Wenn deshalb A und B in der Lösung nicht miteinander reagieren, oder beide, keinen merklichen Einfluss aufeinander bzw. auf ihren molekularen Zustand haben, dann sind die Beziehungen zwischen Viskosität und Konzentration wie in Abb. 11 angegeben. Die gerade Linie CB zeigt die von A, DA die von B, und CD die von (A + B). Ich habe diese Beziehung mit folgenden Lösungspaaren geprüft, bei denen A und B nicht miteinander reagieren:

Lösungspaar 1	$\begin{cases} A & [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \\ B & \text{NH}_3 \end{cases}$	0.1 norm.	(Temp. 25.0°)
Lösungspaar 2	$\begin{cases} A & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3 \\ B & \text{H}_2\text{N}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	0.1 norm.	(Temp. 25.0°)
Lösungspaar 3	$\begin{cases} A & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \\ B & \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \end{cases}$	0.1 norm.	(Temp. 25.0°)

Nun reagiert aber beispielsweise $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ in Lösung mit NH_3 , weshalb die Viskositätskurve dieses Lösungspaares von der oben angegebenen Linie CD abweichen kann. Als Reaktionsprodukt von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und NH_3 in der Lösung kann ferner sehr wahrscheinlich $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{HONH}_4)]\text{Cl}_3$ angesehen werden. Wenn aber dieses Ammin gebildet wird, nimmt die gesamte Zahl der Moleküle in der gemischten Lösung ab. Die Viskosität der in verschiedenem Verhältnisse gemischten Lösung kann daher vielleicht etwas kleiner sein als die Linie CD zeigt. Und wenn es überhaupt eine maximale Abweichung der Viskosität gibt, werden $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ und NH_3 in demjenigen Verhältnisse reagieren, welches der Stelle der maximalen Abweichung entspricht. Dieses geht bei diesem Lösungspaar wirklich vor sich, wie Abb. 12 zeigt:

Lösungspaar 4	$\begin{cases} A & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \\ B & \text{NH}_3 \end{cases}$	0.1 norm.	(Temp. 25.0°)
---------------	--	-----------	---------------

Das Abweichungsmaximum liegt an der Stelle, an der das Volumverhältnis beider Lösungen 1:1 ist, also ein Mol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ reagiert mit einem Mol NH_3 in der Lösung. Dieses Ergebnis stimmt mit dem durch die spektrographische Methode erhaltenen vollkommen überein.

Ich habe auch die Viskosität des folgenden Lösungspaares gemessen:

Lösungspaar 5	$\begin{cases} A & [\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \\ B & \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{cases}$	0.1 norm.	(Temp. 25.0°)
---------------	---	-----------	---------------

(10) Vgl. Landolt-Boernstein, „Physikalisch-chemische Tabellen“.

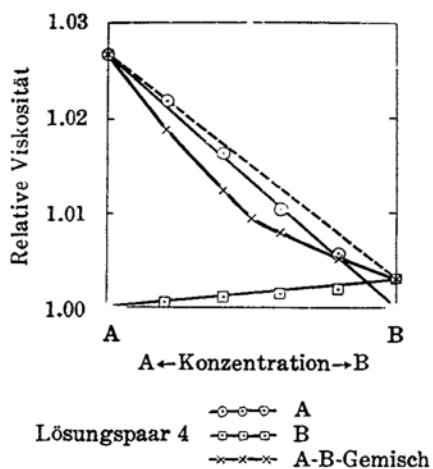


Abb. 12.

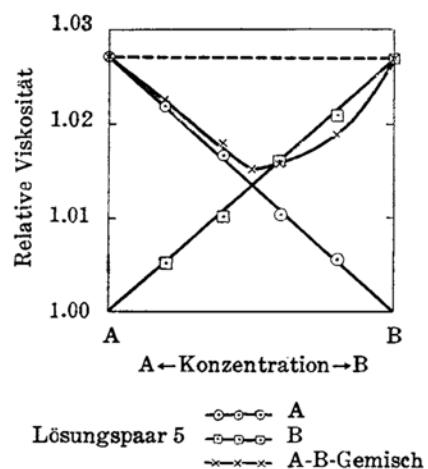


Abb. 13.

Auch dieses Paar gibt das Abweichungsmaximum beim Verhältnisse 1:1 (siehe Abb. 13), aber das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle das Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$, wie schon beschrieben worden.

Gefrierpunktserniedrigung der gemischten Lösungen von Aquopentaminkobaltalzen und Ammoniak bzw. Äthylendiamin. Wie schon oben beschrieben wurde, besteht in der ammoniakalischen Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Salz mit grösster Wahrscheinlichkeit folgendes Gleichgewicht:



Ich habe ferner schon festgestellt, dass das Gleichgewicht sich weitgehend nach rechts verschiebt, wenn man die Lösung mit Eis erkalten lässt. Wenn nun $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{HONH}_4)]\text{X}_3$ in der verdünnten Lösung vollständig oder gleichermassen ionisieren, und die oben genannte Reaktion zu Ende verläuft, nimmt die gesamte Zahl von Molekülen bzw. Ionen ab. Daher muss die Gefrierpunktserniedrigung einer solchen Lösung in demjenigen Masse kleiner werden wie die Summe der Erniedrigungen der beiden Lösungen, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Salz und NH_3 , was sich aus der Molekularerniedrigung berechnen lässt. Ich habe zuerst das System $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NH}_3$ studiert. Die Gefrierpunktserniedrigungen sind folgende:

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3\text{-Lösung } 0.02 \text{ norm. (0.01 molar)} \quad 0.076^\circ \quad (1)$$

$$\text{NH}_3\text{-Lösung} \quad 0.02 \text{ norm.} \quad 0.044^\circ \quad (2)$$

Gemischte Lösung, worin die Konzentration vom Ammin und NH_3 dieselbe wie oben

$$0.088^\circ \quad (3)$$

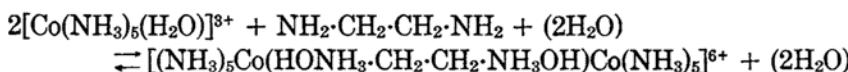
Vergleicht man die Summe (1) + (2) d.h. 0.120° , mit (3), so findet man (3) viel kleiner und zwar in dem Masse, dass die Differenz (0.032°) fast genau der theoretischen Erniedrigung der 0.02 molaren wässrigen Lösung (0.034°) entspricht. Man kann daher sagen, dass die oben angegebene Reaktion bei 0° fast vollständig nach rechts abläuft, und der grösste Teil des Ammoniaks in der Lösung als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{HONH}_4)]$ -Salz vorliegt.

Ich habe weiter Äthylendiamin statt Ammoniak angewandt, wobei sich folgende Erniedrigungswerte ergaben:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung wie oben im Versuch mit Ammoniak $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ -Lösung 0.02 norm. (0.01 molar) 0.019°

Gemischte Lösung: die Konzentration der beiden gelösten Stoffe wie oben mit Ammoniak 0.073° .

In diesem Falle ist die Reaktionsgleichung wie folgt:

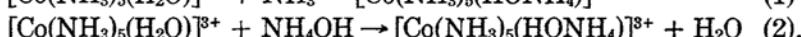


Es bildet sich also hier ein sechswertiges positives Radikal. Dieses Radikal ist von ganz besonderem Typus; die beiden Kobaltatome sind durch Äthylendiammoniumhydroxyd als Brückenglied mittels Nebenvalenzbindung verknüpft.

Wenn $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ gänzlich miteinander reagierten, würde die Erniedrigung der gemischten Lösung noch viel kleiner sein als die beobachtete. Die gefundene, etwas grössere Erniedrigung als die theoretische, ist der Unvollkommenheit der Reaktion zuzuschreiben, d.h. das oben angegebene Gleichgewicht verschiebt sich nicht genug nach rechts. Die Bildung des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{HONH}_4)]$ -Radikals folgt nach dem Zusammentreffen eines $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Radikals mit einem Molekül NH_3 ; dagegen bildet sich das $[(\text{H}_2\text{N})_5\text{Co}(\text{HONH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_3\text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$ -Radikal aus zwei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Radikalen und einem Molekül $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$. Es ist aber einzusehen, dass das erstere Zusammentreffen viel häufiger vor sich gehen kann, und daher ist es sehr natürlich, dass die letztere Reaktion unvollkommener ist als die erstere.

Zusammenfassend kann man also feststellen: In einer gemischten Lösung von Aquokobaltiammin und Ammoniak bzw. Amin entsteht eine neue Art Ammin, welches quartäres Ammoniumhydroxyd anstelle eines Wassermoleküls des Mutteraquammins am Kobaltatom koordiniert enthält.

Der Mechanismus der Bildung des neuen Ammins. Für die Bildung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{HONH}_4)]$ -Salzen aus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]$ -Salzen und NH_3 in Lösung können folgende zwei Reaktionsweisen angegeben werden:



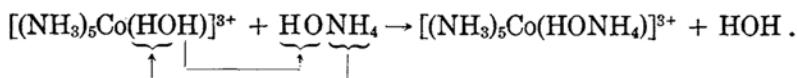
Wie schon gezeigt, reagiert $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ganz genau wie NH_3 , sodass für diesen Fall nur die Gleichung vom Typus (2) gültig sein kann, also:



Deshalb ist es viel wahrscheinlicher, dass Amine sich nicht als solche mit Aquokobaltiamminen vereinigen, sondern im allgemeinen als quartäre Ammoniumbasen unter Abspaltung von Wasser reagieren.

Diese Reaktionsweise wird auch einigermassen durch folgende Tatsache gestützt: Pyridin, eine schwächere Base als Ammoniak bzw. Alkylamine, reagiert viel unvollkommener, wie schon gezeigt. Da die Stärke des Amins als Base in erster Linie vom Wasseradditionsvermögen abhängig ist, und Pyridin Pyridiniumhydroxyd in viel geringerem Masse als Ammoniak Ammoniumhydroxyd bildet, reagiert Pyridin viel schwächer.

Der Mechanismus der Bildung muss also wie folgt sein:



Zusammenfassung.

(1) Aus dem Absorptionsspektrum wurde gefunden, dass Aquokobaltiammin und Ammoniak bzw. Amin in Lösung ein entsprechendes Hydroxosalz nicht bilden, sondern eine neue Art Ammin.

(2) Dass in der ammoniak- bzw. aminhaltigen Lösung von Aquokobaltiammin sich kein Hydroxosalz bildet, wurde auch durch die Gefrierpunktserniedrigung solcher Lösungen bewiesen.

(3) Spektrographische Untersuchungen und auch Viskositätsmessungen zeigten, dass Aquokobaltiammin mit Ammoniak bzw. Amin in solchem Verhältnisse reagiert, dass einem koordinativen Wassermolekül ein basisches Stickstoffatom entspricht.

(4) Die neue Art Ammin enthält quartäres Ammoniumhydroxyd an derjenigen Koordinationsstelle gebunden, welche vom Wassermolekül des Mutteraquokobaltiammins besetzt war.

Die meisten Teile der spektrographischen Arbeit wurden 1924 im Laboratorium von Herrn Prof. Y. Shibata der Universität zu Tokio durchgeführt. Für diese Liebenswürdigkeit und sein Interesse an dieser Arbeit sage ich hier meinen herzlichsten Dank. Zu Dank bin ich auch Herrn Y. Ishigaki für seine Hilfe bei dieser Arbeit verpflichtet.