

der Reaction nicht verbrauchten Hydrazins bestimmten wir durch Titration mit Säure; aber dieses Verfahren ist nicht genau, da freie Säure das Ketazin zerlegt und das Resultat in Abhängigkeit von der Stärke der Säure wechselt. Nichts desto weniger erhält man, wenn man mit einer und derselben Säure titirt, unter sich übereinstimmende Zahlen, welche ebenso deutlich, wie die Versuche mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, für die erhöhte Reactionsfähigkeit der sechsgliedrigen Ringe sprechen.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass die von Vielen getheilte Meinung, dass die cyclische Bindung auf den Charakter der Verbindungen keinen Einfluss hat, nicht richtig ist; ebenso wenig richtig ist die Hypothese Krafft's über die Identität der Configuration der fetten und cyclischen Verbindungen.

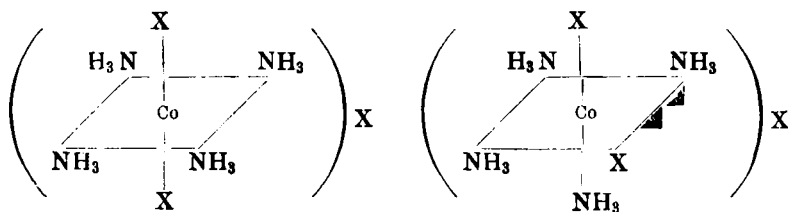
Odessa, Universität.

264. Alf. Werner: Ueber stereoisomere Kobaltverbindungen.

[I. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomerien bei anorganischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{X}^1$, bestehen in zwei isomeren Formen, die sich hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden; die einen sind grün, die anderen violett gefärbt (Praseo- und Violeo-Salze). Ebenso kennt man zwei Reihen von Dinitrotetramminsalzen, $(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix}) \text{X}$ (Flavo- und Croceo-Salze). Die Analogie in der Constitution der Kobaltisalze, die diese räthselhaften Isomerien aufweisen, hat dazu geführt, die Letzteren in gleicher Weise zu erklären. Nach den früheren Entwicklungen²⁾ sind die beiden Salzpaar-Reihen als stereoisomer aufzufassen und auf folgende typische Raumformeln zurückzuführen:



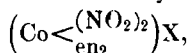
¹⁾ en bedeutet Aethylendiamin.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 3, 298 [1893].

Nach der ersten Formel mit 1.6-Stellung der beiden negativen Reste sind die Praseo- und Croceo-Salze gebaut, nach der zweiten, mit 1.2-Stellung der X, die Violeo- und Flavo-Salze. — Wir werden im Folgenden stets die Zahlenbezeichnung anwenden.

Vom weiteren Ausbau der Chemie der Tetramminkobaltiake $(\text{Co} < \overset{\text{A}_4}{\underset{\text{X}_2}{\text{X}}})\text{X}$, konnte man neues experimentelles Material zur Begründung der Annahme der räumlichen Isomerie erwarten; dies ist in der That der Fall gewesen, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

In Analogie zu den Dinitritotetramminalsalzen, $(\text{Co} < \overset{(\text{NO}_2)_2}{(\text{NH}_3)_4})\text{X}$, konnten zwei Reihen von Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen,

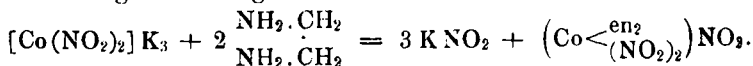


dargestellt werden, die sich in ihren Eigenschaften vollständig den isomeren Verbindungsreihen mit Ammoniak an die Seite stellen. Die eine Salzreihe besitzt 1.2-, die andere 1.6-Charakter, wie dies aus der später zu gebenden Charakteristik in unzweideutiger Weise hervorgeht.

Man kann die neuen Verbindungen nach verschiedenen Methoden darstellen:

1. Die Nitrite der beiden Salzreihen entstehen durch Einwirkung von Aethylendiamin auf Kaliumkobalthexanitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$.

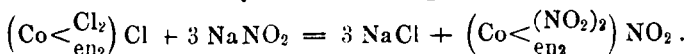
Der sich hierbei abspielende Bildungsprocess kann in folgender Formulierung zusammengefasst werden:



Diese Reaction hat auch theoretisches Interesse, weil sie zeigt, dass man die früher von mir zwischen Doppelsalzen und Metallammoniakten aufgestellten Beziehungen auch experimentell verwirklichen kann.

Wie schon erwähnt, entstehen beim obigen Process die beiden isomeren Nitrite neben einander, dasjenige der 1.2-Reihe (Flavo-) allerdings immer in vorwiegender Menge.

2. Salze der beiden Dinitritoreihen können durch Einwirkung von Nitriten auf Dichlorodiäthylendiaminsalze gewonnen werden:

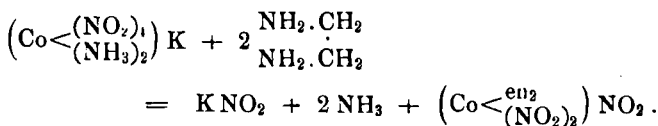


Hierbei ist die Natur des Endproductes sehr von den Bedingungen abhängig, unter denen der Umsatz durchgeführt wird. Es ist zunächst hervorzuheben, dass es nicht gleichgültig ist, ob man von den grünen 1.6- oder von den violetten 1.2-Dichlorosalzen ausgeht. Wählt man die Ersteren als Ausgangsproduct, so zeigt es sich, dass um so mehr 1.6-Dinitritosalz gebildet wird, je directer der in der obigen Formu-

lirung wiedergegebene Umsatz stattfindet, d. h. in je concentrirter Lösung das Natriumnitrit auf das Dichlorosalz einwirkt, oder, wenn an Stelle des Natriumnitrits, Silbernitrit in Reaction tritt. Aber auch unter diesen Umständen entsteht stets 1.2-Dinitritosalz in erheblichem Betrage. In den am besten gelungenen Versuchen konnten 60 pCt. an 1.6-Dinitritosalz erhalten werden. Wir werden später sehen, welchen Ursachen die Bildung der 1.2-Isomeren zuzuschreiben ist.

Ganz anders gestaltet sich das Resultat, wenn man von den violetten Dichlorosalzen ausgeht. Man kann die Bedingungen in beliebiger Weise ändern, Natriumnitrit oder Silbernitrit verwenden, stets ist das Reactionsproduct in weit überwiegendem Betrage (95—97 pCt.) 1.2-Dinitritosalz; daneben entstehen 3—5 pCt. des Isomeren. Dieses Versuchsergebniss kann nur dann interpretirt werden, wenn man die Zugehörigkeit der 1.6-Dinitritosalze zu den grünen Dichlorosalzen und die der 1.2-Salze zu den Violeosalzen annimmt.

3. Die isomeren Dinitritodiäthylendiaminsalze sind auch auf folgendem Wege zugänglich, nämlich durch Einwirkung von Aethylen-diamin auf tetranitritodiamminkobaltsaure Salze, $(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix})\text{R}$. Hierbei müssen diese beiden Substanzen folgendermassen mit einander reagiren:

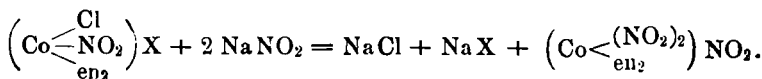


Je nach den Versuchsbedingungen kann man auch bei diesem Umsatz in Bezug auf die Mengenverhältnisse der sich bildenden Salze ganz verschiedene Resultate erzielen.

4. Der nächste Weg, auf dem die beiden Dinitritoreihen erhalten werden, hat theoretisch hervorragende Bedeutung. Man geht hierbei von zwei neu aufgefundenen Chloronitritodiäthylendiaminsalzen,

$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix})\text{X}$, aus. Die Salze der ersten Reihe geben durch

Einwirkung von Natrium- oder Silber-Nitrit quantitativ 1.2-Dinitritosalz, während diejenigen der zweiten Reihe quantitativ das 1.6-Isomere entstehen lassen. Der Bildungsprocess lässt sich in folgende Formel kleiden:



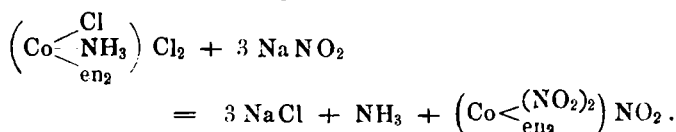
5. Die Salze der 1.6-Dinitritreihe können auch erhalten werden durch Oxydation einer äthylendiaminhaltigen Kobaltchlorürlösung, die mit Natriumnitrit versetzt ist; die Oxydation erfolgt beim Durchleiten

eines Luftstroms. Diese Bildungsweise entspricht vollständig der Entstehung von 1.6-Dinitritotetramminsalzen, $(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix}) \text{X}$; 1.2-Salz entsteht nach dieser Methode nicht.

6. Die Bildung der beiden Verbindungsreihen ist endlich noch beobachtet worden bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Chloro-

diäthylendiaminamminkobaltchlorid, $(\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{Cl}_2$. Erwärmt man

die wässrige Lösung des letzteren Salzes und giebt Natriumnitrit hinzu, so entweicht sehr bald Ammoniak, und das Reactionsproduct ist ein Gemisch von Chloriden und Nitriten der beiden Dinitritoreihen; die Einwirkung erfolgt somit nach folgender Gleichung:



Dieser leichte Austritt von Ammoniak ist merkwürdig. Das Gemisch besteht aus etwa je 50 pCt. der Isomeren.

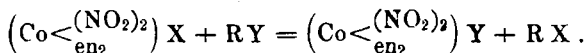
Zur Charakteristik der beiden nach obigen Methoden dargestellten Verbindungsreihen kann Folgendes dienen:

Die 1.2-Dinitritosalze sind in der Regel schwerer löslich als die entsprechenden 1.6-Salze; die Letzteren sind auch heller gefärbt und zeigen die Tendenz, mit Wasser zu krystallisiren, eine Eigenschaft, die den Verbindungen der 1.2-Reihe nicht zukommt.

Folgende Salze sind dargestellt worden:

1.6-Dinitritoreihe:	1.2-Dinitritoreihe:
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{NO}_2 + 2 \text{aq}$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{NO}_2$
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{NO}_3$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{NO}_3$
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{Cl} + 2 \text{aq}$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{Cl}$
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{Br} + 2 \text{aq}$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{Br}$
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{J}$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{J}$
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix})_2 \text{SO}_4$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix})_2 \text{SO}_4$
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix})_2 \text{PtCl}_4$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix})_2 \text{PtCl}_4$
$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix})_2 \text{PtCl}_6$	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix})_2 \text{PtCl}_6$
	$(\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{AuCl}_4$

In allen diesen Salzen verhalten sich nur die ausserhalb der Klammer stehenden Säurereste als Ionen, d. h. die Umsetzungen in wässriger Lösung erfolgen in der Regel nach der Gleichung:



Die Salze zeigen keine Nitritreaction, mit Ausnahme des Nitrits. Man kann auch wässrige Lösungen der zu Grunde liegenden beiden Basen (aus Chlorid mit AgOH) darstellen. Die Lösungen der Basen zeigen starken Alkalicharakter. Mit dem ganzen Verhalten steht auch die molekulare, elektrische Leitfähigkeit der Salze in Uebereinstimmung, die bei $v = 1000$ etwa 90–100 Einheiten beträgt, d. h. der Leitfähigkeit von zweilionigen Salzen entspricht.

Im chemischen Verhalten der Salze ist bei der Einwirkung von Salzsäure ein auffallender Unterschied zu bemerken. Werden 1.2-Dinitritosalze mit Salzsäure erhitzt, so gehen sie in Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalz über; dabei gelingt es nicht, ein

Zwischenproduct, $\left(\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{X}$, zu fassen. Die beiden Nitritgruppen

scheinen gleichzeitig durch Chlor ersetzt zu werden. Ganz anders verhalten sich die 1.6-Dinitritverbindungen; dieselben gehen hierbei

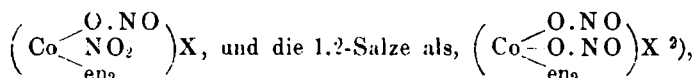
in Salze der Form $\left(\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{X}$ über; diese Salze sind kirschroth

gefärbt, und ihre Bildung kann als bequemer Nachweis für 1.6-Dinitritosalze benutzt werden, weil die isomeren Salze, in derselben Weise behandelt, zuerst eine tiefbraune und dann eine grüne Färbung geben.

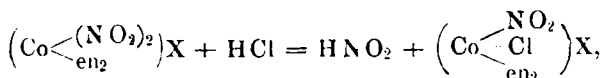
Alle diese Eigenschaften stimmen so vollkommen mit denjenigen der isomeren Dinitritotetramminalsalze überein, dass an der vollkommenen Analogie in der Constitution der sich entsprechenden Aethylen-diamin- und Ammoniak-Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Von Interesse mag es sein, dass sich 1.6-Dinitritodiäthylendiaminsalze direct in 1.2-Salze umlagern können, was bei den Verbindungen der Ammoniakreihe nicht beobachtet worden ist. Diese Beobachtungen bedürfen allerdings noch einer genauen Controlle. Folgendes scheint nach den bis jetzt von E. Humphrey angestellten Versuchen dem Sachverhalt zu entsprechen. Während 1.6-Dinitritonitrat aus einer wässrigen Lösung, sogar nach mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade oder auf freier Flamme, unverändert auskrystallisirt, wird das entsprechende Sulfat durch Eindampfen seiner Lösung fast vollständig in 1.2-Dinitritosulfat umgelagert. Diese Umwandlung geht so weit, dass es E. Humphrey, trotz wiederholter Versuche, nie gelungen ist, die zur genauen Charakterisirung nothwendige Menge des 1.6-Salzes zu erhalten. Das 1.6-Dinitritojodid zeigt eine ähnliche,

wenn auch geringere Umwandlungsfähigkeit. Diese Umlagerungen sind möglicherweise mit dem grossen Unterschied in der Löslichkeit der entsprechenden Salze der beiden Reihen in Beziehung zu bringen. Das Sulfat und Jodid der 1.2-Reihe sind nämlich viel weniger löslich als die entsprechenden Salze der 1.6-Reihe, und nur sie zeigen den erwähnten Uebergang, während bei den Nitriten und Nitraten, wo der Löslichkeitsunterschied viel geringer ist, eine Umwandlung bis jetzt nicht beobachtet wurde.

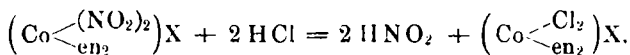
Nach Jörgensen's neuester Ansicht¹⁾ hat man die Salze der 1.6-Reihe als,



zu formuliren. Das Hauptargument, auf das sich diese Annahme von Jörgensen stützt, ist das verschiedene Verhalten der Salze der beiden Reihen gegenüber Salzsäure. Die Salze der ersteren tauschen hierbei, wie schon erwähnt wurde, einen der NO_2 -Reste leicht gegen Chlor aus, nach folgender Reaktionsgleichung:



während die 1.2-Salze, wenn Einwirkung stattfindet, beide NO_2 -Gruppen austreten lassen, wobei Dichlorosalz gebildet wird. Da eine mineral-saure Lösung vorliegt, so entsteht die unter diesen Bedingungen allein beständige grüne Dichloro-Reihe:



Dieses verschiedene Verhalten der isomeren Salze kann durch die Annahme von Jörgensen erklärt werden, darüber herrscht kein Zweifel; dass dasselbe jedoch eher zu Gunsten dieser, als irgend einer anderen Auffassung sprechen würde, kann nicht behauptet werden. Wir wissen aus der organischen Chemie, wie sehr sich Ortsisomere in Bezug auf die Reactionsfähigkeit einzelner Atomgruppen unterscheiden können, und ähnliches ist auch in den hier erörterten Fällen, in denen es sich ebenfalls um eine Art von Stellungsisomerie³⁾ handelt, zu erwarten.

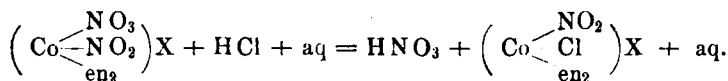
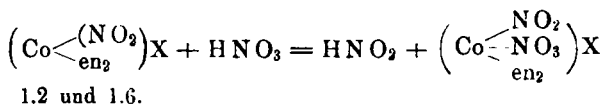
¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 19, 149 [1899].

²⁾ Auch die Formel, $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$, wird von Jörgensen als möglich hingestellt; sie führt aber zu noch grösseren Schwierigkeiten als die hier besprochene.

³⁾ *Cis-* und *Trans*-Stellung.

Wie gewagt es übrigens ist, aus einer einzigen Reaction so weit tragende Schlüsse zu ziehen, wie es Jörgensen in diesem Falle gethan hat, kann ich an den in Frage stehenden Verbindungen zeigen.

Die beiden Dinitritoreihen zeigen gegenüber Salpetersäure ein Verhalten, durch welches der Argumentation von Jörgensen der Boden vollständig entzogen wird. Sowohl 1.6-(Croceo-) als auch 1.2-(Flavo-)Dinitritosalze entbinden unter der Einwirkung von Salpetersäure nur eine NO_2 -Gruppe und gehen dabei in Nitratonitrito-Verbindungen über, aus deren wässriger Lösung durch Salzsäure identische Chloronitritosalze erhalten werden:



Dieser Austritt von nur einer NO_2 -Gruppe aus 1.2-Salzen ist nicht nur für die 1.2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze, sondern auch für die 1.2-Dinitritotetramminkobaltsalze $\left(\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NO}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array}\right) \text{X}$, nachgewiesen worden.

Hieraus ergibt sich, dass von einem principiellen Unterschied in der Reactionsfähigkeit der Nitritgruppen in den 1.6- und den 1.2-Dinitritosalzen nicht mehr gesprochen werden kann, die beiden Verbindungsreihen zeigen diesbezüglich höchstens einen graduellen Unterschied.

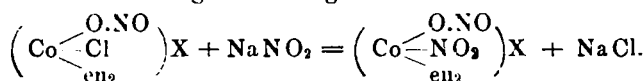
Durch diesen Nachweis werden die Constitutionsformeln von Jörgensen endgültig zurückgewiesen, denn das nach dem soeben erörterten Verfahren ($\text{HNO}_3 + \text{ClH}$) gewonnene Chloronitritosalz giebt mit Natriumnitrit quantitativ 1.6-Dinitritosalz (Croceo-), was mit der Formulierung von Jörgensen im Widerspruch steht. Dieses Chloronitritosalz müsste nämlich, um sowohl aus 1.2-

$\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{O.NO} \\ \text{O.NO} \\ \text{en}_2 \end{array}\right) \text{X}$ als

auch aus 1.6-Dinitritosalzen: $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{O.NO} \\ \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{array}\right) \text{X}$ entstehen zu können, fol-

gender Formel $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{O.NO} \\ \text{Cl} \\ \text{en}_2 \end{array}\right) \text{X}$ entsprechen, und der Umsatz mit Na-

triumnitrit müsste infolgedessen folgendermaassen verlaufen:

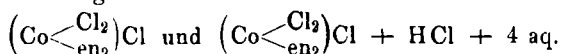


1.6-Croceo.

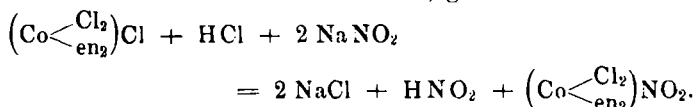
Dies ist aber unmöglich, weil eine isomere Chloronitritreihe besteht, die mit Natriumnitrit quantitativ 1.2-(Flavo-)Salz $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O.NO} \\ \text{O.NO} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{X}$ giebt, und der somit nach der Jörgensen'schen Auffassung nur die Constitution $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O.NO} \\ \text{Cl} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{X}$ zukommen könnte.

Zur Erklärung der hier vorliegenden Isomerien bleibt somit nur die von mir aufgestellte Annahme verschiedener räumlicher Anordnung übrig, die auch sämtlichen Thatsachen in möglichst einfacher Weise gerecht wird. Bevor wir jedoch alle Gründe zusammenfassen, die für diese Annahme sprechen, sollen die isomeren Chloronitritreihen $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{X}$, deren schon Erwähnung gethan wurde, näher beleuchtet werden.

Es giebt ein neutrales und ein saures Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid der grünen Reihe:

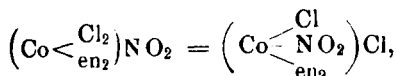


Die wässrigen Lösungen dieser beiden Salze verhalten sich ganz verschieden gegenüber Natriumnitrit. Aus derjenigen des sauren Chlorids entsteht ein ziemlich schwer lösliches, grünes Nitrit:

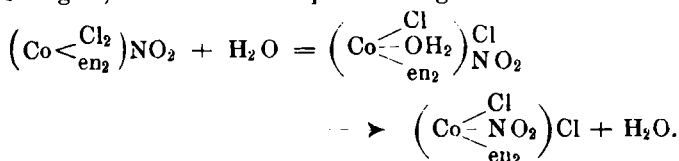


Dieses Nitrit ist in feuchtem Zustande nur bei Gegenwart von, wenn auch geringen Mengen, Säure beständig; vollkommen säurefrei lässt es sich nur in absolut trockenem Zustand einige Zeit unverändert aufbewahren.

Sobald das Nitrit, bei Abwesenheit jeglicher Säure mit Wasser in Berührung kommt, schlägt die Farbe von grün in leuchtend gelbroth um; der Farbumschlag entspricht folgender intramolekularen Umlagerung:

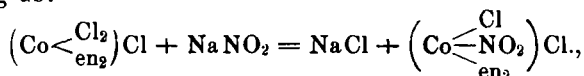


die wahrscheinlich unter zeitweiser Bildung eines Zwischenproductes vor sich geht, welches einer Aquoreihe angehören kann:



Unter Berücksichtigung der grossen Umlagerungstendenz des Dichlorodiäthylendiaminkobaltnitrits kann es nicht mehr überraschen, dass man, vom neutralen Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid ausgehend, beim Zusammenbringen mit Natriumnitrit nicht mehr das grüne Nitrit, sondern sofort dessen rothes Umlagerungsproduct erhält.

Der Process vollzieht sich so, dass man ohne Kenntniss des Vorausgehenden annehmen könnte, derselbe spiele sich nach folgender Gleichung ab:



was aber nicht der Fall ist. Nichtsdestoweniger bleibt der Umsatz, auch nachdem er auf Grund der obigen Versuche klargelegt erscheint, auffallend genug; bei der praktischen Durchführung desselben, die wir stets in der Weise bewerkstelligten, dass wir in concentrirten Lösungen von Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid mit Natriumnitritstangen herumrührten, erzeugt das sich lösende Natriumnitrit in der grünen Flüssigkeit scharf sich abhebende gelbrothe Striemen; zum Schluss wird die Lösung vollständig ziegelroth und erstarrt dann zu einem Kryallbrei.

Das abgeschiedene Product ist ein unreines Chloronitritodiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{array}\right) \text{Cl}$, das durch Lösen und Umfällen mit Salzsäure gereinigt werden kann. Aus dem Chlorid, welches in Wasser leicht löslich ist, lassen sich durch geeignete Fällungsmittel, Säuren oder Salze, die verschiedensten Salze darstellen.

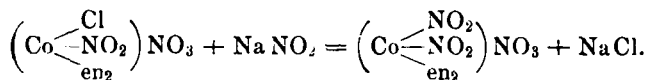
Da, wie schon erwähnt, neben diesen so gewonnenen Salzen damit isomere Verbindungen aufgefunden worden sind, die structuell in derselben Weise aufgebaut sind, d. h. ebenfalls ein complexes

Radical, $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{array}\right)$, enthalten, so mögen zur Unterscheidung der

beiden Körperreihen, die auf obigem Wege entstandenen, weil mit den 1.2-Dinitritodiäthylendiaminsalzen in naher Beziehung stehend, als 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalze bezeichnet werden.

Das 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat erleidet beim längeren Kochen seiner wässrigen Lösung eine Veränderung. Die rothe Farbe der Flüssigkeit geht in braun über, und aus der concentrirten Lösung krystallisirt eine Verbindung in ausserordentlich charakteristischen, scharfkantigen, quergestreiften, ovalförmigen Gestalten von braunrother Farbe aus. Die Analyse dieser Substanz ergibt die gleiche Zusammensetzung wie für das Ausgangsmaterial. Weist aber schon der äussere Habitus auf eine von der ursprünglichen verschiedene Verbindung hin, so wird die Isomerie durch das Verhalten

gegenüber Natriumnitrit vollkommen sichergestellt. Beide Verbindungen, Ausgangsmaterial und Umlagerungsproduct, welches letztere wir 1.6-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat nennen wollen, reagiren nach folgender Gleichung:

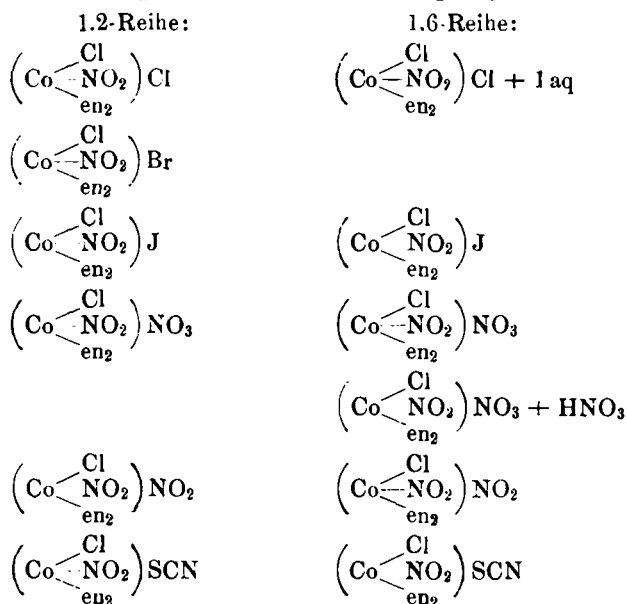


Die gebildeten Dinitritodiäthylendiaminsalze sind jedoch nicht identisch, sondern verschieden.

Aus den 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminsalzen entstehen 1.2-Dinitritosalze, während aus den 1.6-Chloronitritodiäthylendiaminsalzen sich 1.6-Dinitritosalze bilden. Es liegt auf der Hand, dass man zur Ueberführung der Chloronitritosalze in Dinitritosalze nicht an die Nitrate gebunden ist, sondern dass man in gleicher Weise mit jeglichem anderen Salze arbeiten kann. Um vom 1.6-Chloronitritodiäthylendiaminnitrat ausgehend zu den anderen Salzen zu gelangen, verwandelt man dasselbe zunächst in Jodid, indem man dessen heisse, wässrige Lösung mit Jodkalium fällt. Das Jodid setzt man durch Verreiben mit einem Ueberschuss von Chlorsilber in Chlorid um.

Aus den concentrirten Lösungen des leichtlöslichen Chlorids kann man durch Füllen mit entsprechenden Reaktionsmitteln die verschiedensten Salze gewinnen.

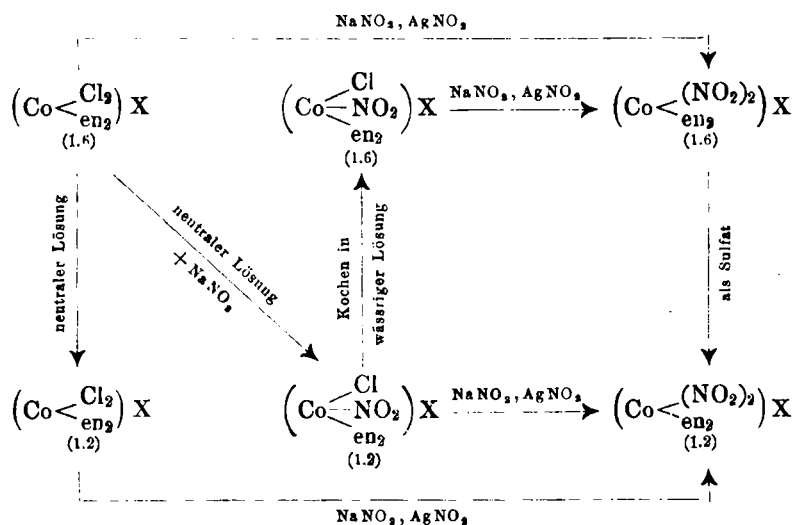
Beim Vergleich der Salze der beiden isomeren Verbindungsreihen, ergibt sich in Bezug auf die Zusammensetzung folgendes Bild:



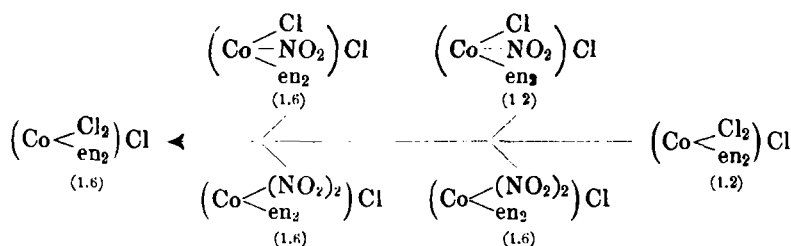
Es tritt somit auch hier in der 1.6-Reihe die Tendenz zur Bildung von Additionsverbindungen (Hydrat des Chlorids, saures Nitrat) hervor, was bei der 1.2-Reihe nicht der Fall ist; die additionellen Moleküle können aus den Verbindungen ohne Aenderung der Function der zum complexen Radical gehörigen Componenten entfernt werden.

In der Farbe unterscheiden sich die beiden Verbindungsreihen durch das starke Vorherrschen von Roth in der 1.2-Reihe gegenüber dem mehr gelben Ton in der 1.6-Reihe, wenn man die Grundfarbe der beiden als orangeroth bezeichnet.

Um das Bild der Chemie der Chloronitritverbindungen zu vervollständigen, möge noch einmal hervorgehoben werden, dass die 1.6-Chloronitritreihe sowohl aus 1.2- als auch aus 1.6-Dinitritsalzen erhalten werden kann. Aus den Letzteren bildet sie sich bei der schon erwähnten Einwirkung von Salzsäure, aus den 1.2-Salzen durch Behandeln mit Salpetersäure und Zusatz von Salzsäure zur warmen wässrigen Lösung des gebildeten Reactionsproductes. Folgende Zusammenstellung zeigt die wichtigsten genetischen Beziehungen zwischen den bis jetzt besprochenen Verbindungen:



Der Thatsache, dass durch genügend energische Einwirkung sämtliche besprochenen Verbindungen in die grüne Dichlororeihe übergehen, giebt noch folgendes ergänzendes Bild Ausdruck und zeigt gleichzeitig, dass diese Umsetzungen für Configurationsbestimmungen nicht maassgebend sein können:



Nach dem Vorausgehenden sind nun 3 Paare isomerer Verbindungsreihen bekannt; sie entsprechen folgenden Formeln: $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \diagup \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$, $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$ und $\left(\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NO}_2)_2 \\ \diagup \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$; als viertes Beispiel reihen sich die Dinitritotetramminsalze, $\left(\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NO}_2)_2 \\ \diagup (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right) \text{X}$, an, für die alles das gilt, was für die beiden $\left(\text{Co} \begin{array}{c} (\text{NO}_2)_2 \\ \diagup \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$ -Reihen maassgebend ist¹⁾.

Für die Beurtheilung der Isomeriefraße sind die Beziehungen der beiden Dichloro- und Chloronitrito-Reihen zu den Dinitritoreihen von Bedeutung.

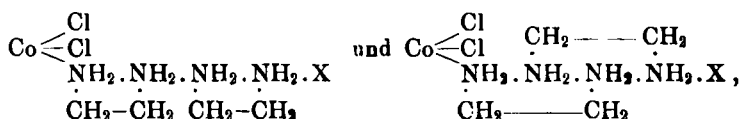
Wichtig sind dabei folgende Thatsachen:

1. Aus 1.2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid entsteht mit Silbernitrit fast quantitativ 1.2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrit.
2. Aus 1.6-Dichlorosalz entsteht unter denselben Bedingungen bis zu 60 pCt. an 1.6-Dinitritosalz.
3. Aus 1.2-Chloronitritosalz entsteht durch NaNO_2 oder AgNO_2 nur 1.2-Dinitritverbindung.
4. Aus 1.6-Chloronitritosalz bildet sich unter denselben Bedingungen nur 1.6-Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrit.
5. Sowohl aus 1.2- als auch aus 1.6-Dinitritosalzen kann man eine Nitritogruppe eliminiren; hierbei gelangt man zur gleichen Chloronitritoreihe.

Diesen genetischen Beziehungen kann man nur dann vollständig Rechnung tragen, wenn man annimmt, dass dem Auftreten der verschiedenen isomeren Reihen dieselbe Ursache zu Grunde liegt, denn es könnte sonst unmöglich eine solche Abhängigkeit zwischen den Isomerieerscheinungen in den verschiedenen Reihen zu Tage treten,

¹⁾ Die isomeren Dirhodanotodiäthylendiaminkobaltsalze $\left(\text{Co} \begin{array}{c} (\text{SCN})_2 \\ \diagup \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$ zeigen abweichende Verhältnisse und bleiben darum hier unberücksichtigt.

wie dies der Fall ist. Auf eine detaillirte Kritik der von Jörgensen für die Dichlorosalze aufgestellten eigenthümlichen Constitutionsformeln,

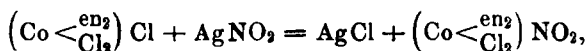


kann deshalb so lange verzichtet werden, bis deren Beziehungen zu den im Vorhergehenden als unrichtigerwiesenen Formeln, $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{NO} \\ \diagup \text{O} \cdot \text{NO} \\ \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$

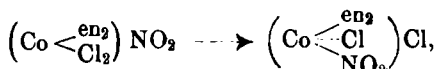
und $\left(\text{Co} \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{NO} \\ \diagup \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{array} \right) \text{X}$, von ihrem Autor dargelegt sein werden.

Zur Orientirung in den experimentellen Ergebnissen müssen noch diejenigen Umsetzungen beleuchtet werden, bei denen Uebergänge der beiden Verbindungsgruppen (1.2 und 1.6) in einander stattfinden, da diese es sind, die den allgemeinen Ueberblick über die im übrigen einfachen Verhältnisse erschweren und die bei unrichtiger Interpretation geeignet sind, das ganze Gebiet in ausserordentlichem Maasse zu compliciren¹⁾. Einer der wichtigsten Befunde dieser Art ist die Entstehung von 1.2-Chloronitritverbindungen aus neutralem 1.6-Dichlorochlorid. So eigenthümlich diese Reaction auf den ersten Blick erscheint, so steht sie doch in Uebereinstimmung mit dem sonstigen Verhalten der letzteren Verbindung; dieselbe geht nämlich in neutraler wässriger Lösung in 1.2-Dichlorochlorid über; durch Eindampfen ihrer wässrigen Lösung wird nämlich das 1.2-Dichlorochlorid dargestellt.

Im Ferneren muss es auffallen, dass aus 1.6-Dichlorodiäthylendiaminchlorid mit Silbernitrit nur etwa 60 pCt. der zugehörigen Dininitroreihe erhalten werden. Bedenkt man aber, dass als Zwischenproduct hierbei 1.6-Dichlorodiäthylendiaminnitrit entstehen muss:



dessen ausserordentliche Umlagerungsfähigkeit zu 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminchlorid:



schon hervorgehoben worden ist, so kann auch diese Thatsache nicht mehr überraschen; wir haben durch speciell angestellte Versuche nachgewiesen, dass die letztere Verbindung mit Silbernitrit ausschliesslich 1.2-Dinitritosalz liefert.

¹⁾ Vergleiche hierzu Jörgensen: Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 404.

Aus 1.2-Dinitritosalz entsteht durch Einwirkung von Salzsäure 1.6-Dichlorochlorid. Ein anderes Versuchsergebniss kann hierbei nicht erwartet werden, weil die 1.2-Dichlorosalze durch Mineralsäuren ausserordentlich rasch in die 1.6-Isomeren übergeführt werden. Dass aus 1.2-Dinitritverbindungen durch Salpetersäure und Salzsäure 1.6-Chloronitritosalze gebildet werden, entspricht der viel grösseren Stabilität der Glieder dieser Verbindungsreihe. Dieselbe kommt auch dadurch zur Geltung, dass die Salze der 1.2-Reihe von Salzsäure viel leichter in Dichlorosalz übergehen als die Isomeren und sich durch Kochen ihrer wässrigen Lösung in die 1.6-Isomeren umwandeln. Diesen Stabilitätsverhältnissen entspricht es auch, wenn in der Ammoniakreihe bis jetzt die labilen Formen (1.2-Chloronitritotetramminsalze) nicht aufgefunden worden sind.

Diese »Umlagerungen« erscheinen bei Annahme räumlicher Isomerie um so leichter verständlich, als sich bekanntlich die *Cis-Trans*-Isomeren der organischen Chemie in dieser Beziehung ganz gleich verhalten. Zu dieser räumlichen Auffassung werden wir auch auf Grund folgender Schlussfolgerungen geführt, die sich aus dem uns zur Verfügung stehenden experimentellen Thatsachenbestand ableiten lassen:

1. Die Isomerie der Dinitritosalze ist unabhängig von der Gegenwart der Aethylendiaminmoleküle, weil die entsprechenden Ammoniakverbindungen dieselbe Isomerie zeigen.

2. Die Isomerie der Dinitritodiäthylendiaminsalze muss dieselbe Ursache haben wie diejenige der Dichlorodiäthylendiaminsalze, weil aus den 1.2-Dichlorosalzen fast ausschliesslich 1.2-Dinitrito- und aus den 1.6-Dichloro-Verbindungen, selbst in neutraler Lösung, bis zu 60 pCt. die 1.6-Dinitritosalze gebildet werden.

3. Aus 1 und 2 folgt, dass die Isomerie der Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze nicht durch die Gegenwart der Aethylendiaminmoleküle bedingt sein kann.

Diese drei Folgerungen führen uns zum Resultat, dass die Ursache der vorliegenden Isomerie unabhängig sein muss von der speziellen Constitution des Aethylendiamins und der Nitritgruppen; d. h. dass überhaupt keine Constitutionsisomerie vorliegen kann.

Es bleibt somit als einzige Erklärungsmöglichkeit die Annahme von Configurationsisomerie zur Verfügung; für deren bildliche Darstellung gewähren die am Anfang dieser Abhandlung gegebenen Oktaëderformeln, die auch im Sinne von *Cis-Trans*-Isomerie gedeutet werden können, einen prägnanten Ausdruck.

Mit den entwickelten räumlichen Formeln stehen die Eigenschaften der Verbindungen, die gleichzeitige Entstehung der isomeren Dinitritoreihen aus $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ und $\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{K}$, die leichte Umwand-

barkeit der Isomeren in einander und endlich die genetischen Beziehungen der verschiedenen isomeren Reihen zu einander in bester Ueberstimmung.

Das experimentelle Material zu den obigen Entwicklungen ist in den folgenden Abhandlungen zusammengestellt.

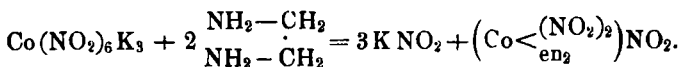
Universitätslaboratorium Zürich. Mai 1901.

265. Alf. Werner und Ed. Humphrey: Ueber stereoisomere Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze, $(\text{Co} < \underset{\text{en}_2}{(\text{NO}_2)_2}) \text{X}$.

[II. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomerien bei anorganischen Verbindungen.]
(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Von den für die Darstellung der Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze in Betracht kommenden Methoden, möge hier nur diejenige beschrieben werden, nach der wir die Hauptmenge des zur Untersuchung gebrauchten Substanzenmaterials gewonnen haben. Es ist dies die Einwirkung von Aethylendiamin auf Kalium-Hexanitritokobaltat, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$.

Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Das Verfahren ist folgendes:

20 g $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ werden mit 40 g Wasser auf 60° erwärmt und dazu 6.5 g Aethylendiaminmonohydrat gegeben. Das Gemisch wird über freier Flamme einige Minuten erhitzt, wobei die Reaction, gewöhnlich bei 66° , unter Aufschäumen vor sich geht. Das in Wasser unlösliche Doppelnitrit löst sich im Aethylendiamin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, unter Abscheidung von etwas grünem Kobaltoxyd. Aus der filtrirten Lösung erhält man bei fractionirter Krystallisation zwei Dinitritodiaethylendiaminkobaltnitrite, manchmal auch etwas Triaethylendiaminkobaltnitrit. Die letzte Krystallisation enthält nur noch Kaliumnitrit, und die Mutterlauge derselben ist in der Regel eine dicke Flüssigkeit, die nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann.

Wenn die einzelnen Krystalle der beiden isomeren Dinitritodiaethylendiaminkobaltnitrite rein sind, so lassen sie sich gut von einander unterscheiden. 1.2-Nitrit ist dunkelbraun und verwittert nicht, 1.6-Nitrit dagegen enthält 2 Moleküle Wasser und geht durch Verwittern in ein mattes, hellgoldfarbiges Salz über. Da aber