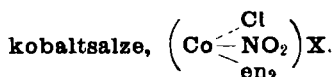


266. Alf. Werner: Ueber 1.6-Chloronitritodiäthylendiamin-



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

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Als Ausgangsproduct für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen diente vollkommen säurefreies 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid. Die Darstellungsmethode des Letzteren schliesst sich an die von Jörgensen¹⁾ angegebene, von Bräunlich²⁾ etwas abgeänderte Arbeitsweise an. Da in der Zwischenzeit gefunden worden ist, dass man an Stelle des Aethylendiaminmonohydrats mit Vortheil die viel billigere, 10-procentige, wässrige Aethylendiaminlösung verwenden kann, so ist das Ausgangsmaterial stets mit Hilfe der Letzteren dargestellt worden.

Das Mengenverhältniss der zu verwendenden Materialien ist das folgende:

600 g 10-proc. Aethylendiamin, 500 g Wasser und 160 g $\text{CoCl}_2 + 6 \text{ aq.}$ Durch das Gemisch leitet man während 6 Stunden einen kräftigen Luftstrom, giebt hierauf zur oxydirten Lösung 350 ccm concentrirte Salzsäure zu und dampft sie etwa auf die Hälfte ein. Nach mehrstündigem Stehen hat sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge saures Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid abgeschieden. Aus der Lauge kann, beim weiteren Eindampfen, noch mehr des Salzes erhalten werden. Zum Schluss mischt sich den dunkelgrünen Tafeln des Dichlorosalzes ein hellgrünes Salz bei: Triäthylendiaminkobaltchlorokobaltat, das nur mit Verlusten zu trennen ist. Um die letzten Reste von Dichlorosalz zu isoliren, setzt man zur Mutterlauge, die nicht mehr zu stark salzsauer sein soll, Kaliumnitrat und etwas Salpetersäure zu³⁾. Es scheidet sich dann beim längeren Stehen fast sämmtliches Dichlorosalz als schwer lösliches Nitrat ab.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 16 [1889].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 123.

³⁾ Am einfachsten kommt man zum Ziele, wenn man unter Zusatz von Kaliumnitrat fast zur Trockne eindampft und die abgeschiedenen Salze von der Mutterlauge trennt. Löst man das feste Product, eventuell unter Zusatz von etwas Kaliumnitrat, in kaltem Wasser auf, so bleibt sämmtliches Dichlorosalz unlöslich zurück. Das Dichloronitrat kann man durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure in saures Chlorid überführen. Die gelbrothe Lösung, die man nach der Abscheidung des Dichloronitrats erhält, enthält ziemlich viel Triäthylendiaminkobaltsalz, welches durch Zusatz eines Ueberschusses von festem Kaliumjodid als Jodid ausgefällt werden kann. Auf diesem Wege kann man sämmtliche Producte von Werth isoliren.

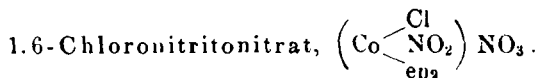
Ausbeute: 100 g saures Chlorid.

Das so dargestellte saure Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid wird auf die von Jörgensen¹⁾ angegebene Weise säurefrei gewonnen. Eine sehr empfindliche Probe, ob das Salz wirklich säurefrei ist, ergibt sich beim Zusatz von etwas festem Natriumnitrit zu seiner kalten, wässrigen Lösung; sie muss sofort leuchtend orangeroth werden. Wenn dies nicht der Fall ist, sondern sich beim Zusatz von Nitrit ein grüner Niederschlag von Dichlorodiäthylendiaminnitrit bildet, so enthält das Salz noch saures Chlorid.

Zur Darstellung von Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalz, $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right)\text{X}$, werden 50 g des vollkommen neutralen Chlorids mit 125 ccm kaltem Wasser überschichtet, wobei fast vollkommene Lösung eintritt. Nun rührt man mit Natriumnitritstangen in der so dargestellten Lösung herum, wobei sie zunächst missfarbig und dann orangeroth wird, um bald darauf zu einem hellrothen Brei zu erstarren. Das abgeschiedene Salz wird sofort abfiltrirt, seine Menge beträgt etwa 20–30 g.

Da zur Darstellung der 1.6-Chloronitritreihe das Nitrat der 1.2-Chloronitritreihe Verwendung findet, so löst man das auf obigem Wege gewonnene Salz, welches ein Gemisch von Chlorid und Nitrit ist, in möglichst wenig kaltem Wasser auf und versetzt die Lösung mit concentrirter Salpetersäure.

Versuchsanordnung. 15 g des Salzes werden mit 350 ccm Wasser in der Kälte verrieben, von Ungelöstem wird abfiltrirt und die Lösung mit 30 ccm Salpetersäure versetzt. Das Nitrat scheidet sich in rothen, glänzenden Blättchen ab, die abgesaugt und mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen werden. Ausbeute fast quantitativ.



Durch längeres Erhitzen seiner wässrigen Lösung geht das 1.2-Chloronitritonitrat in das isomere 1.6-Nitrat über. Um diese Umwandlung praktisch durchzuführen, verfährt man folgendermaassen:

20 g 1.2 Nitrat werden in 180 ccm Wasser durch Erhitzen auf freier Flamme gelöst, und die entstandene Lösung wird bis zur Ausscheidung von Krystallen eingedampft. Nach Verdünnen mit 40 ccm Wasser concentrirt man noch einmal und nach abermaligem Zusatz von 40 ccm Wasser ein drittes Mal bis zur Krystallbildung. Setzt man nun wieder soviel Wasser zu, dass in der Wärme vollkommene

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 16 [1889].

Auflösung möglich ist, so krystallisirt beim Abkühlen das neue Salz in roth- bis dunkel-braunen Nadeln und Tafeln aus, wobei die Letzteren theilweise zu Rosetten verwachsen sind.

Um das Salz umzukrystallisiren, nimmt man 3 g desselben, löst sie in etwa 40 ccm Wasser unter Kochen auf und versetzt die so gewonnene Lösung nach kurzem Stehen mit 3 Tropfen Salzsäure und Salpetersäure.

Unter diesen Bedingungen erhält man granatrothe, wetzstein-ähnlich geformte, vierflächige Krystalle mit gekrümmten Kanten. Manchmal werden auch linsenförmige Gestalten beobachtet; aus Wasser entstehen oft braune Nadeln mit seitlichen Ansätzen.

Die Analyse der Substanz bestätigte das Vorliegen eines Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrats; beim Erhitzen auf 110° trat kein Gewichtsverlust ein.

0.1253 g Sbst.: 0.0606 g CoSO_4 .

$\text{Co}_4\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Co 18.29. Gef. Co 18.41.

Das neutrale Nitrat hat die Eigenschaft, Salpetersäure zu addiren unter Bildung eines sauren Nitrats. Um dieses darzustellen, löst man 2 g braunes Nitrat in concentrirter Salzsäure unter Verreiben auf und versetzt die gebildete Lösung mit Salpetersäure. Es scheidet sich ein rothes Krystallpulver aus, das durch Wasser unter Mattwerden verändert wird.

Zu demselben sauren Nitrat gelangt man auch auf einem zweiten Wege, nämlich ausgehend von 1.6-Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat. Hierzu überschichtet man 7 g fein gepulvertes 1.6-Dinitritonitrat mit etwa 7 ccm concentrirter Salzsäure und erhitzt das Gemisch unter Umrühren auf dem Wasserbade, so lange, bis keine Gasentwicklung mehr statt hat. Beim Abkühlen bildet sich ein gelbrother Krystallbrei des sauren Nitrats; Ausbeute: 6.2 g.

Zur Reinigung löst man das Salz in Salzsäure und versetzt die salzsaure Lösung mit concentrirter Salpetersäure, wodurch es sich als rothes, glänzendes Pulver abscheidet. Mit Wasser wird es sofort matt.

Beim längeren Stehen im Exsiccator verwittert das Salz unter Verlust der angelagerten Salpetersäure. Ein verwittertes Salz, welches bei 110° keinen Gewichtsverlust mehr zeigte, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

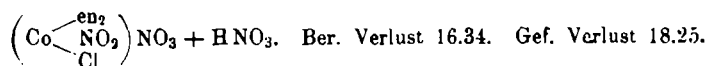
0.0789 g Sbst.: 0.0374 g CoSO_4 . — 0.1283 g Sbst.: 0.0563 g AgCl . — 0.0858 g Sbst.: 20.4 ccm H_2O (16.5° , 722 mm corr.).

$\text{Co}_4\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Co 18.29, Cl 11.0, N 26.05.

Gef. » 18.04, » 10.85, » 26.22.

Das frisch bereitete saure Nitrat, zwischen Filtrirpapier abgepresst, verlor beim Trocknen etwas mehr an Gewicht als einem Molekül Salpetersäure entsprochen hätte.

0.5056 g verloren 0 0926 g.



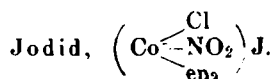
Dieser grössere Verlust ist auf etwas anhängende Feuchtigkeit zurückzuführen. Ein durch 20-stündiges Stehen über concentrirter Schwefelsäure möglichst vollkommen getrocknetes Präparat, gab bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat.

0.0816 g Sbst.: 18.95 ccm N (17.5°, 719 mm corr.).

$\text{CoC}_4\text{H}_{17}\text{N}_7\text{ClO}_8$. Ber. N 25.48. Gef. N 25.42.

Durch Wasser wird das saure Nitrat sofort zerlegt, der wässrige Auszug reagirt stark sauer. Beim Aufbewahren in verkorkten Gefässen werden die Korke, durch die sich verflüchtigende Salpetersäure in kurzer Zeit zerstört.

Aus wässrigen Lösungen des Chlorids wird durch Zusatz von Salpetersäure kein saures, sondern neutrales Nitrat ausgefällt. Unter diesen Bedingungen erscheint das Nitrat in glänzenden, flachen Nadeln, die sich durch schönen Glanz auszeichnen. Kalt bereitete, wässrige Lösungen des Nitrats geben mit viel Rhodankalium einen geringen Niederschlag, mit Bromkalium keine Fällung, ebenso nicht mit Bromwasserstoff; Ammoniumsulfat und concentrirte Schwefelsäure erzeugen keinen Niederschlag, auch Natriumdithionat und Cyankalium nicht. Das Nitrat hat als Ausgangsproduct für die Darstellung der anderen Salze gedient, und zwar wurde für die meisten als Zwischenproduct das Jodid gewählt.



Wird 1 g Nitrat in 20 ccm Wasser durch Verreiben gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von Jodkalium versetzt, so scheiden sich nach einigen Minuten Krystalle aus; Ausbeute 0.5 g. Wegen der nur wenig befriedigenden Ausbeute musste ein besseres Verfahren aufgesucht werden. Wir sind zum Schluss bei folgender Versuchsanordnung stehen geblieben:

8 g Nitrat werden durch Verreiben mit 30 ccm Salzsäure möglichst vollständig gelöst; die mit 130 ccm Wasser verdünnte Lösung wird abfiltrirt und mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium vermischt. Das Jodid, 6–7 g, scheidet sich sehr rasch als feinkrystallisirtes Pulver ab.

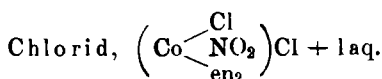
Um aber ein analysenreines und besser krystallisirtes Präparat von Jodid zu erhalten, geht man von Chlorid aus, dessen Darstellung nachher beschrieben wird. Durch Fälln der wässrigen Lösung des Chlorids mit Jodkalium erhält man kleinblättrige, bräunlich-orange gefärbte Krystalle. Sie sind in Wasser schwer löslich. Bei Gegen-

wart von etwas freiem Jod in der Lösung des Jodids, erhält man ein in dunkel-violetten, glänzenden Krystallen erscheinendes Perjodid, unter nicht näher festgestellten Bedingungen auch ein mehr braunes, metallglänzendes.

Analyse des bei 80—90° getrockneten Jodids:

0.0728 g Sbst.: 0.094 g CoSO_4 . — 0.0800 g Sbst.: 0.0324 g CoSO_4 . — 0.1125 g Sbst.: 0.1072 g Halogensilber. — 0.1068 g Sbst.: 17.3 ccm N (15°, 723 mm corr.).

$\text{CoC}_4\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2\text{JCl}$. Ber. Co 15.23, Hlg 41.96, N 18.07.
Gef. » 15.42, 15.28, » 40.91, » 18.00.



8 g Jodid werden mit etwa 30 ccm Wasser und 8 g Chlorsilber verrieben; die scharf getrennte Lösung, etwa 25 ccm, wird mit 100 ccm Aceton versetzt. Das Chlorid scheidet sich in irisirenden, dunkelrothen Blättchen aus. Die starke Lichtreflexion lässt kleinere Krystalle in der Lösung fast farblos erscheinen. Durch Ausziehen des Chlorsilberrückstandes mit kaltem Wasser (40 ccm), Vermischen mit der acetonhaltigen Lauge und weiteren Zusatz von Aceton (400 ccm), bis keine Fällung mehr eintritt, verbessert man die Ausbeute, doch ist das zuletzt gewonnene Salz viel kleiner krystallinisch; es bildet blassrothe Blättchen.

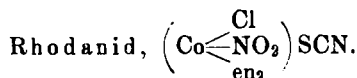
Das so dargestellte Salz ist wasserhaltig (1 Mol.).

0.2616 g Sbst. verloren bei 110° 0.0144 g. — 0.092 g Sbst. verloren 0.0052 g. — 0.1365 g Sbst.: 0.1314 g AgCl . — 0.0892 g Sbst.: 0.0400 g CoSO_4 .

$\text{CoC}_4\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cl}_2$. Ber. H_2O 5.73, Cl 23.98, Co 19.93, N 23.45.
Gef. » 5.44, 5.67, » 23.81, » 19.63, » 23.80.

Das Hydrat verwittert über Schwefelsäure; das getrocknete Salz ist hygroskopisch, sodass zu den Analysen stets frisch entwässertes Material verwendet werden muss.

Die aus dem braunen Umlagerungsnitrat und dem Chloronitritonitrat aus 1.6-Dinitritonitrat gewonnenen Chloride haben sich als identisch erwiesen.



Man löst 1 g Nitrat in 5 ccm Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt dann eine Lösung von 1 g Rhodanammonium in 2 ccm Wasser hinzu. Es fallen sofort nadelige Krystalle aus, die das Rhodanat sind; es ist wasserfrei; auch bei 110° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0.0750 g Sbst.: 0.0366 g CoSO_4 . — 0.0777 g Sbst.: 13.8 ccm N (20° , 720 mm corr.).

$\text{CoC}_5\text{H}_{16}\text{N}_6\text{SO}_2\text{Cl}$. Ber. Co 18.66, N 26.37.

Gef. » 18.52, » 26.16.

Das Rhodanid ist in Wasser ziemlich schwer löslich, durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung geht es in Nitritorhodaatodiäthylendiaminkobaltchlorid über.

Die Versuche zur Darstellung von Bromid, Sulfat und Cyanid haben zu Salzen geführt, deren Analysenwerthe mit den theoretisch geforderten Zahlen nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren und deren genauere Untersuchung deshalb auf später verschoben worden ist. Darum möge im Folgenden nur einige kurze Angaben über diese Versuche gemacht werden.

Wird eine concentrirte Lösung von Chlorid mit wenig Cyankalium behandelt, so erhält man einen Niederschlag, der aus schuppigen Krystallen besteht; mit festem Cyankalium erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Die gewaschenen Krystalle gaben jedoch 21.85 pCt. Co, während sich nur 20.5 pCt. berechneten.

Die Darstellung des Bromids wurde versucht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Chlorid und durch Umsatz von Silberbromid mit Chloronitritojodid. Im letzteren Falle wurde ein Salz gewonnen, dem Chlorid ähnlich, wasserfrei, dessen Analyse jedoch unbrauchbare Resultate ergab.

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Chlorid mit festem Natriumnitrit entsteht sofort ein ziegelrother Niederschlag des Nitrits,

$\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{NO}_2$, das bis jetzt nicht näher charakterisirt worden ist,

aber wegen seiner Isomerie zu $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$ einiges Interesse beanspruchen darf.

Ueber weitere Versuche in der 1.6-Chloronitritreihe soll später berichtet werden.

Bei obiger Untersuchung hatte ich mich der Unterstützung von Frl. Ed. Humphrey zu erfreuen, der ich hiermit meinen Dank aussprechen möchte.

Universitätslaboratorium Zürich, Mai 1901.