

a) Analyse der lufttrocknen Substanz $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Br}$, 3 H_2O .

0.1117 g Sbst.: 0.1182 g 2 AgCl + AgBr. — 0.1388 g Sbst.: 0.1464 g 2 AgCl + AgBr. — 0.1598 g Sbst.: 0.1687 g 2 AgCl + AgBr; 0.1602 g dieses Niederschlags verloren im Chlorstrom 0.0154 g an Gewicht. — 0.1208 g Sbst.: 0.0205 g Cr_2O_3 . — 0.1281 g Sbst.: 0.0215 g Cr_2O_3 — 0.1637 g Sbst.: 8.9 ccm N (23° , 726 mm). — 0.1369 g Sbst. verloren neben P_2O_5 0.0164 g H_2O .

Ber. 2 Cl + Br 33.47, Cl 15.74, Br 17.73, Cr 11.55.
 Gef. » 33.64, 33.53, 33.56, » 15.50, » 18.24, » 11.62, 11.49.
 Ber. N 6.20, 3 H_2O 11.97.
 Gef. » 5.98, » 11.98.

b) Analyse der neben Phosphorsäureanhydrid getrockneten Substanz $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Br}$.

0.1205 g Sbst.: 0.1454 g 2 AgCl + AgBr.
 Ber. 2 Cl + Br 38.03. Gef. 2 Cl + Br 38.36.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1906.

293. Hermann Grossmann und Bernhard Schück: Ueber die Einwirkung von Aethylendiamin auf einige Kobalt- und Platin-Verbindungen.

(Eingegangen am 9. Mai 1906.)

Das Verhalten des Aethylendiamins gegen Kobalt- und Platin-Salze ist mehrfach, besonders von Jörgensen und Werner, studirt worden. Während beim Platin Verbindungen bekannt sind, die der Plato- und der Plati-Reihe angehören, kennt man vom Kobalt, abgesehen von der überaus leicht oxydablen Verbindung $\text{Co}(\text{SO}_4).3\text{en}^1$), nur Salze, in denen das Kobalt als dreiwertig fungirt. Aethylendiamin ist in diesen Verbindungen sehr fest (complex) gebunden und selbst Zusatz von starken Säuren bewirkt nur schwierig und unvollständig die Aufspaltung derselben, während Additionsverbindungen anderer zweiwerthiger Metalle durch Säuren überaus leicht unter Abspaltung von Aethylendiammoniumsalzen zersetzt werden²). In der vorliegenden Mittheilung haben wir uns mit dem Studium der Einwirkung des Aethylendiamins, welches stets in 10-proc. Lösung zur Anwendung kam, auf wässrige Lösungen von Kobalto-Rhodanid und -Bromid, sowie auf Kaliumplatinrhodanid und die analoge Verbindung des zweiwerthigen Platins beschäftigt.

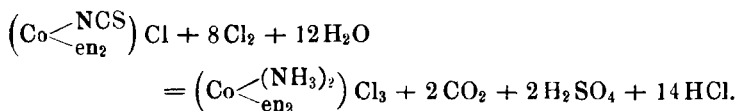
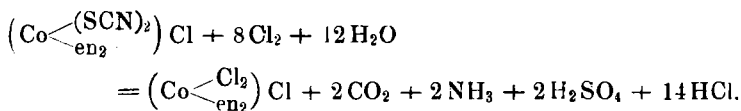
¹) Zeitschr. für anorgan. Chem. **21**, 229 [1899]

²) Zeitschr. für anorgan. Chem. **21**, 201 [1899].

Das meiste Interesse beansprucht das Studium der Reaction der Base auf Kobaltorhodanid, welches zu Rhodanatokobaltiaken führte.

Werner und Bräunlich¹⁾ haben durch Einwirkung von verschiedenen Mengen Rhodankalium auf Dichlorodiäthylendiamin-Kobaltichlorid zwei Reihen von isomeren Rhodanatokobaltiaken erhalten, die sich vor allem durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Die Isomerie beruht auf der Tautomerie der Rhodanwasserstoffsäure, welche als normale oder als Isorhodanwasserstoffsäure fungirt, d. h. als $\text{HS}:\text{C}:\text{N}$ oder $\text{NH}:\text{C}:\text{S}$. Die eine leicht lösliche Kobaltiakreihe enthielt nun in directer Bindung mit dem Kobaltatom zwei Isorhodanreste, die andere, schwer lösliche, dagegen zwei Rhodanreste. Werner bezeichnete daher diese Reihen als Diisorhodanato- und Dirhodanato-Diäthylendiaminkobaltiake.

Rhodanato- und Isorhodanato-Salze verhalten sich nun, wie Werner und Bräunlich fanden, verschieden, falls sie in wässriger Lösung chlorirt werden. Die Rhodanatosalze gehen hierbei in Dichloroverbindungen, die Isorhodanatoverbindungen in Hexammiusalze über.



Es gelang uns nun, die Verbindungen der Isorhodanatoreihe auf einem erheblich einfacheren Wege, und zwar vollkommen frei von den Salzen der isomeren Reihe, zu erhalten, indem wir die 10-proc. Aethylendiaminlösung (2 Mol.) auf 1 Mol. einer concentrirten, wässrigen Kobaltorhodanidlösung längere Zeit auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Luft einwirken liessen, bis der anfangs sich abscheidende grüne Niederschlag (ein basisches Salz nicht constanter Zusammensetzung) verschwunden und die Lösung carminroth geworden war. Zur vollkommenen Oxydation von 10 g Rhodanid braucht man etwa 2—3 Stdn. Aus der Lösung krystallisirte dann beim Einengen ein dunkelrothes, glänzendes Salz, das nach erfolgter Umkrystallisation aus wenig Wasser in Form von flachen, rubinrothen Spiessen erschien.

Sie glichen in ihrer Farbe und Krystallform dem leicht löslichen Diisorhodanato-Salz, das Werner und Bräunlich erhalten hatten. Auch eine andere auffallende Erscheinung, die schon Werner beob-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 123 [1895].

achtet hatte, konnte bemerkt werden. Nach einigem Stehen setzten sich nämlich in der Mutterlauge winzige, fast schwärzliche Kryställchen fest, die einen lebhaften Glanz hatten und im auffallenden Lichte tief-schwarz erschienen.

Werner nahm an, dass in diesem Salz die wasserfreie, stabile Form des Diisorhodanatoäthylendiamin-Kobaltirhodanids vorliege, in die es bei raschem Abkühlen aus der labilen Form des Monohydrates übergeht. Indessen halten wir diese Annahme für nicht zutreffend, da wir das Diisorhodanatosalz auf directem Wege immer in der wasserfreien Form erhalten und den gleichen Uebergang in die schwarzen Krystalle beobachtet haben. Ausserdem konnten wir, wie auch Werner, durch Umkrystallisation des schwarzen Körpers immer nur das rothe Salz erhalten; unserer Meinung nach muss also die letztere Form als die stabilere gelten.

Die Reactionen der wässrigen Lösung erwiesen sich in Uebereinstimmung mit den Angaben von Werner und Bräunlich.

Die Analyse ergab die Formel $(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{<} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} (\text{NCS})_2) \text{SCN}$, also wasserfrei. Schmp. 203° .

0.0581 g Sbst.: 0.0249 g CoSO_4 . — 0.1190 g Sbst.: 0.0514 g CoSO_4 . — 0.2217 g Sbst.: 0.1005 g CoSO_4 . — 0.3152 g Sbst.: 0.1420 g CoSO_4 . — 0.2019 g Sbst.: 0.4054 g BaSO_4 . — 0.3000 g Sbst.: 0.6025 g BaSO_4 .

$(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{<} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} (\text{NCS})_2) \text{SCN}$. Ber. Co 16.69, S 27.21.
Gef.¹⁾ » 16.75, » 27.54.

Die Identität dieser Verbindung mit dem Diisorhodanatosalz von Werner und Bräunlich ergab sich durch die nach ihren Angaben ausgeführte Chlorirung, welche reines Diäthylendiamin-Diamminkobaltchlorid in hellgelben, verwitternden Nadeln vom Schmp. 242° lieferte.

0.2589 g Sbst.: 0.1210 g CoSO_4 . — 0.1540 g Sbst.: 33.9 ccm N (22° , 751.8 mm). — 0.2003 g Sbst.: 0.0102 g H_2O .

Mithin ist die Zusammensetzung des Salzes:

$(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{<} \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2) \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 17.44, N 24.91, H_2O 5.53.
Gef. » 17.78, » 24.78, » 5.09.

Auch bei der Einwirkung von 1 Mol. Aethylendiamin auf Kobaltorhodanid entsteht die Diisorhodanatoverbindung neben grünlichen, in Wasser wenig löslichen, basischen Kobalto-Kobalti-Salzen.

Tri-äthylendiamin-kobaltirhodanid, $(\text{Coen}_3)(\text{SCN})_3$.

Lässt man 3 Mol. Aethylendiamin auf 1 Mol. Kobaltorhodanid in wässriger Lösung einwirken und erhitzt etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade an freier Luft, so erhält man in sehr guter Ausbeute

¹⁾ Die gefundenen Werthe sind stets die Mittelwerthe der einzelnen Bestimmungen.

goldgelbe, glänzende Krystalle der obigen Verbindung, die ihren Glanz an der Luft jedoch allmählich verlieren. Schmp. 211°. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische Rhodanreaction.

Die wässrige Lauge wurde durch Kalilauge weder in der Kälte, noch in der Wärme gefällt. Die Complexität war auch durch Oxalsäure nicht zu zerstören. Dies gelang auch durch Salzsäure nur theilweise, wie aus der mit Kalilauge entstandenen schwachen Hydroxydfällung ersichtlich war. Auch die Spaltung mit concentrirter Salpetersäure scheint nur eine theilweise zu sein, denn die nicht quantitative Fällung von Schwefelsäure mittels Baryumchlorid deutet darauf hin, dass nur ein Theil des Rhodans angegriffen wird. Durch Quecksilberchlorid wurde ein hellrosa Niederschlag gefällt, der in heissem Wasser löslich war, beim Erkalten jedoch in glitzernden Krystallen ausfiel. Während Natriumphosphat, Kaliumnitrit und Ferricyankalium keine Fällung, weder in der Kälte, noch in der Hitze geben, fällt Schwefelwasserstoff schwarzes Sulfid, und Ferrocyanalkalium färbt die gelbe Lösung in der Hitze tiefblau. Durch Zusatz von Cyankalium erfolgt Farbumschlag der Lösung in gelbroth, und beim Abkühlen krystallisirt daraus das Luteocyanid in gelben, würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 240° aus.

0.1372 g Sbst.: 0.0492 g CoSO_4 . — 0.1498 g Sbst.: 0.0560 g CoSO_4 . — 0.2485 g Sbst.: 0.0935 g CoSO_4 . — 0.1931 g Sbst.: 0.3263 g BaSO_4 1).

$(\text{Coen}_3)(\text{SCN})_3$. Ber. Co 14.28, S 23.24.

Gef. » 14.04, » 23.20.

Das schon von Jörgensen²⁾ erhaltene Chlorid, $(\text{Coen}_3)\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, kann in ähnlicher Weise aus Aethylendiamin und Kobaltchlorid dargestellt werden. Auch durch Erhitzen des Rhodanids mit concentrirter Salzsäure, wobei Ersatz des Rhodanrestes durch Chlor eintritt, und Umkrystallisation aus Wasser, ist es darstellbar. Schmp. 256°. Die Analyse ergab, in Uebereinstimmung mit Jörgensen, die Zusammensetzung $(\text{Coen}_3)\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Wir haben die Reihe der Hexaminsalze noch durch die Darstellung des Bromids erweitert, welches auf analoge Weise wie das Chlorid entsteht, aber auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Aethylendiamin auf 1 Mol. Kobaltobromid in reichlicher Menge auskrystallisirt. Gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 271° unter Zersetzung schmolzen.

1) Die Schwefelbestimmung geschah nach Carius durch Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure, Erhitzen im Schiessrohr auf 250° und Fällung von Baryumsulfat.

2) Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 8 [1889].

0.4520 g Sbst.: 0.1360 g CoSO_4 . — 0.5420 g Sbst.: 0.1663 g CoSO_4 . —
 0.2677 g Sbst.: 15.5 ccm $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$. — 0.3174 g Sbst.: 18.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$.
 0.5352 g Sbst.: 0.0350 g H_2O .

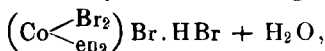
Mithin ist die Formel des Salzes:



Ber. Co 11.46, Br 46.60, H_2O 6.99.

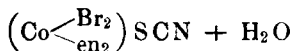
Gef. » 11.56, » 46.35, » 6.539.

Die dem Diisorhodanatosalz entsprechende Dibromoverbindung lässt sich nur in saurer Lösung, nicht in alkalischer, auf analoge Weise bei der Einwirkung von 2 Mol. Base erhalten. Wir gewannen nach der Vorschrift von Jörgensen¹⁾ in bromwasserstoffsaurer Lösung in nicht sehr guter Ausbeute zuerst dunkelgrüne, glänzende, prismatische Krystalle vom Schmp. 214° . Diese waren identisch mit dem Bromwasserstoffadditionsproduct von Jörgensen,



welches beim Stehen an der Luft, sowie beim Erhitzen Bromwasserstoff und Wasser leicht abgab und in das zeisiggrüne Praseobromid,

$(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) \text{Br}$, überging. Die kalt gesättigte Lösung des Letzteren gab mit Rhodankalium einen grünen, krystallinischen Niederschlag, dessen Kobaltbestimmung auf ein Dibromo-diäthylendiamin-Kobaltirrhodanid von der Zusammensetzung:



stimmte.

Ber. Co 13.62. Gef. Co 13.8.

Beim Kochen der Lösung dieses Salzes, wie des Praseobromids, mit Wasser, tritt leicht Farbenumschlag von Grün in Roth ein, in Folge Bildung eines Aquosalzes, mit dessen weiterem Studium wir beschäftigt sind.

Einwirkung von Aethylendiamin auf $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$ und $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$.

Kaliumplatinrhodanid, welches nach der Vorschrift von Buckton²⁾ durch Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Kaliumplatinchlorid erhalten war, wurde in heissem Wasser gelöst und mit 2 Mol. Aethylendiamin versetzt. Dabei entstand sofort ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der sich bei längerem Stehen an der Luft hellbraun färbte. Die Verbindung ist in Wasser, verdünnten und concentrirten Säuren unlöslich und lässt sich nur durch längeres Kochen mit Königswasser in Lösung bringen. Schmp. 141° .

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 442 [1890].

²⁾ Ann. d. Chem. 92, 284 [1854].

0.1726 g Sbst.: 0.0620 g Pt. — 0.1657 g Sbst.: 0.0592 g Pt. — 0.1726 g Sbst.: 0.2987 g BaSO₄.

Nach Werner würde sich unter der Annahme, dass sämtliche 6 Coordinationsstellen des Platins besetzt sind, die Constitutionsformel $(\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{SCN}_2 \\ \text{en}_2 \end{smallmatrix}) (\text{SCN})_2$ ergeben.

Ber. Pt 35.59, S 23.43.

Gef. » 35.82, » 23.72.

Kaliumplatinrhodanür, welches durch Umsetzung von Kaliumplatinchlorür mit Rhodankalium in grossen, rothen, vierseitigen Säulen krystallisirt erhalten wurde, ergab bei der analogen Behandlung mit Aethylendiamin sofort eine fast quantitative Fällung eines orangegelben, krystallinischen Niederschlags, welcher beim Trocknen an der Luft citronengelb wurde. Er ist in Wasser und verdünnten Säuren ebenfalls unlöslich; nur Königswasser löst leicht mit hellgelber Farbe. Schmp. 177°.

0.4045 g Sbst.: 0.1821 g Pt. — 0.2973 g Sbst.: 0.1334 g Pt. — 0.4045 g Sbst.: 0.4460 g BaSO₄. — 0.2973 g Sbst.: 0.3215 g BaSO₄.

Mithin ist die Formel der Verbindung $(\text{Pt}-2\text{en})(\text{SCN})_2$, wenn man 4 als die Coordinationszahl des zweiwerthigen Platins annimmt.

$(\text{Pt en})_2(\text{SCN})_2$. Ber. Pt 45.24, S 14.84.

Gef. » 14.95, » 15.22.

Die gleiche Verbindung wurde auch durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. Aethylendiamin zu Kaliumplatinrhodanür erhalten, als diese Lösung erhitzt wurde. Andere Additionsverbindungen, welche sich von den Rhodaniden des Platins ableiten, darzustellen, gelang bisher nicht.

Berlin N, Chemisches Institut, Chausseestr. 2e.

294. B. Mulert: Ueber β -Aethyl-cinchoninsäure und α -Oxy- β -äthyl-cinchoninsäure.

(Eingegangen am 5. Mai 1906.)

Wie H. Hübner in seiner Veröffentlichung über β -Phenylcinchoninsäure¹⁾ erwähnt, habe ich im technologischen Institut der Universität Berlin die Darstellung und das Verhalten von β -Aethylcinchoninsäure und α -Oxy- β -äthylcinchoninsäure näher untersucht und möchte kurz die Ergebnisse der Arbeit angeben.

Ornstein²⁾ hatte bei den Estern und Amiden der β -Methyl- und α -Oxy- β -methyl-Cinchoninsäure eine grosse Beständigkeit verseifenden

¹⁾ Diese Berichte 39, 982 [1906].

²⁾ Inaugural-Dissertation, Berlin 1904.