

$C_{16}H_{15}O_4N$ . Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.19, » 5.39, » 5.07.

Das Produkt ist schwer löslich in Petroläther; in Ligroin ist es etwas leichter löslich und kann daraus in orangegelben Nadeln erhalten werden. Auch in Äther und Alkohol ist es leichter löslich; leicht löst es sich in Chloroform und Benzol.

### 3'.4'-Dimethoxy-4-nitro-stilben.

Die auf dieselbe Weise mit Hilfe von Vanillin-methyläther hergestellte Substanz wurde aus Alkohol in dottergelben Kryställchen erhalten, die bei  $133^{\circ}$  schmolzen. Ausbeute 1.0 g.

0.1520 g Sbst.: 0.3752 g  $CO_2$ , 0.0724 g  $H_2O$ . — 0.1780 g Sbst.: 8.0 ccm N ( $17^{\circ}$ , 746 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ . Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.32, » 5.33, » 5.06.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und Alkohol und sehr schwer in Ligroin.

### 2'.5'-Dimethoxy-4-nitro-stilben.

Auf die gleiche Weise mit Hilfe von 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd durch Erhitzen bis auf  $160^{\circ}$  gewonnen; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Form von gelben Nadelchen, die bei  $118^{\circ}$  schmelzen. Ausbeute nahezu 1 g.

0.1620 g Sbst.: 0.3992 g  $CO_2$ , 0.0782 g  $H_2O$ . — 0.1819 g Sbst.: 8.0 ccm N ( $17^{\circ}$ , 443 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ . Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.

Gef. » 67.21, » 5.40, » 4.96.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei den Isomeren.

## 99. Robert Schwarz und Hans Bausch: Über die Einführung der Kieselsäure in den Kern komplexer Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Februar 1921.)

Unsere Kenntnis von der Konstitution der natürlich vorkommenden Silicate ist trotz einer gewissen Zahl von Experimentaluntersuchungen und einer fast überreichen Zahl theoretischer Spekulationen recht dürftig. Daß die letzteren nicht zu einem dauernd befriedigenden Ergebnis geführt haben, ist nicht zu verwundern; aber auch die Resultate der experimentellen Untersuchungen können bisher keineswegs genügen. Anscheinend ist den Experimenten an den Natur-

produkten überhaupt wenig Erfolg beschieden, denn allzu spröde erweist sich dieses Material dem Abbau oder der Substitution gegenüber. Selbst durch die synthetische Darstellung von Silicaten ist kaum ein Gewinn für die Konstitutionsfrage gewonnen worden. Viele Erscheinungen deuten darauf hin, daß die meisten komplizierter zusammengesetzten Silicate, insbesondere die Aluminiumsilicate, komplexer Natur sind. Von allen Theorien<sup>1)</sup> leuchtet daher am meisten diejenige von W. Vernadsky<sup>2)</sup> ein, der die Aluminiumsilicate als Hydrate oder Salze von komplexen Alumokieselsäuren auffaßt. Jedoch fehlen auch ihr die sicheren Stützen des Experimentes, und sie bleibt daher zunächst eine mehr oder minder glaubwürdige Hypothese.

Ein von den bisherigen Methoden abweichender, anderer Weg scheint geeignet, wenn auch gewissermaßen auf Umwegen uns dem Ziele näher zu bringen, nämlich die Kieselsäure bei Reaktionen mit komplexen Verbindungen bekannter Konstitution zu beobachten, zu verfolgen, welche Rolle sie entsprechend ihrem chemischen Charakter in oder außerhalb eines wohldefinierten Komplexkernes zu spielen berufen ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurden zunächst die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche unternommen. Sie sollten zur Klärung der Frage dienen, wie sich die Kieselsäure oder ihr Radikal den leicht zugänglichen und in ihrer Konstitution wohlbekannten Metall-ammoniak-komplexen gegenüber benimmt. Aus den solcherart entstehenden Reaktionsprodukten konnte auf experimentellem Wege einwandfrei ermittelt werden, ob die Kieselsäure mehr Neigung zur Bildung von Silicaten, d. h. wirklichen Salzen, oder zur Bildung von Komplexkernen, von »Silicato«-Verbindungen zeigt.

Bei der nahen Verwandtschaft der Ammine zu den Aquosalzen, die mit den natürlich vorkommenden wasserhaltigen Silicaten, wie etwa dem Kaolin, in Beziehung stehen dürften, werden dann spätere Analogieschlüsse aus den gewonnenen Erfahrungen berechtigt erscheinen.

Unsere Versuche nahmen ihren Ausgang vom Hexamminkobaltichlorid (Luteochlorid) und vom Chloro-pentamminkobaltichlorid (Purpureochlorid). Wegen der endgültigen Darstellungsmethoden der von uns erhaltenen Verbindungen verweisen wir auf den Versuchsteil. Ganz allgemein sei hier nur hervorgehoben, daß die gewünschte Umsetzung glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten nur dann verläuft, wenn man sich an ganz bestimmte Mengen-

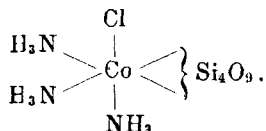
<sup>1)</sup> Vergl. die ausführliche Zusammenstellung in Doelters Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, S. 76 ff.

<sup>2)</sup> Z. Kr. 34, 50 [1901]; siehe auch Doelter, l. c.

verhältnisse und Lösungen bestimmter Konzentration hält, und zur Einführung das einheitliche, krystallisierte Natrium-metasilicat verwendet.

### 1. Tetrasilicato-chloro-triammin-kobalt.

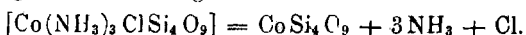
Läßt man Chloro-pentammin-kobaltchlorid und Natriumsilicat in wäßriger Lösung miteinander in Reaktion treten, so entsteht ein rötlichviolett gefärbter Niederschlag. Die Analyse des Körpers ergab die Verhältniszahlen 1 Co, 3 NH<sub>3</sub>, 1 Cl, 4 Si O<sub>2</sub>, 1 O, woraus sich die Formel Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ClSi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ableiten läßt. Sie zeigt, daß zwei der fünf Ammoniak-Moleküle aus dem Kern verschwunden sind. An ihre Stelle ist das Radikal der Tetrakieselsäure Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> in den Kern eingetreten, das somit zwei Koordinationsstellen beansprucht. Der Verbindung muß also folgende Konstitutionsformel erteilt werden:



Die drei Hauptvalenzen des Kobalts sind in ihr durch das einwertige Chlor und das zweiwertige Radikal Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> abgesättigt, so daß der Komplex elektroneutral ist. Die Unlöslichkeit in Wasser steht damit in Übereinstimmung. Die Beanspruchung zweier Koordinationsstellen durch das Kieselsäure-Radikal erklärt sich aus sterischen Gründen und steht im Einklang mit dem Verhalten anderer sauerstoffhaltiger Säuren, wie der Kohlensäure und der Oxalsäure, und auch mit dem des eine viergliedrige Kette darstellenden Äthylendiamins.

Die Konstitution dieser Verbindung zeitigt also die wichtige Tatsache, daß aus dem Chlorid nicht das entsprechende Silicat entsteht, sondern daß die Kieselsäure unter Austreibung von Ammoniak-Molekülen zum Kern drängt, in dem sie sich, trotz Verwendung des Natriumsalzes der einfachen Metakieselsäure, als das Radikal der Tetrakieselsäure wiederfindet. Hierfür sind zwei Erklärungen möglich: Entweder nimmt man an, daß aus sterischen Gründen in dem geräumigen Bau des Complexes der Kieselsäure unter Betätigung ihrer Fähigkeit, längere Ketten zu bilden, als Polysilicat vorliegt; oder man faßt das Radikal im Sinne einer Adsorptionsverbindung als SiO<sub>2</sub>[SiO<sub>2</sub>]<sub>3</sub> auf. Hiernach wäre dann doch das Radikal der einfachen Metakieselsäure das primäre Reagens, an das weitere SiO<sub>2</sub>-Moleküle angelagert werden. Die zweite Deutung scheint uns die plausiblere.

Über die Eigenschaften des Silicato-chloro triammin-kobalts ist zu sagen, daß es in feuchtem Zustande eine tonähnlich plastische Beschaffenheit zeigt. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther besteht es in trockenem Zustande aus einem feinen Pulver von heller, rotvioletter Farbe, das, unter dem Mikroskop betrachtet, nicht krystallin zu sein scheint<sup>1)</sup>. Beim Erhitzen über 120° tritt unter Freiwerden des Ammoniaks Zersetzung ein. Es hinterbleibt ein marineblau gefärbter Körper, der einheitlich aussieht, auch beim Aufschäumen in Wasser, worin er unlöslich ist, homogen bleibt. Durch verd. Natronlauge wird er auch beim Kochen nicht zersetzt. Er besteht, wie die quantitative Verfolgung des Zersetzungs Vorganges lehrte, aus Kobalto-tetrasilicat. Die Zersetzung des Komplexes in der Hitze verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:



Das Silicato-chloro-triammin-kobalt wird durch Wasser auch bei langer Einwirkung nicht verändert. Auch kalter, verd. Salzsäure widersteht es; erst beim Kochen zerfällt es ganz allmählich unter Abscheidung von Kieselsäure-Flocken und Bildung einer löslichen Verbindung von rotvioletter Farbe. Quantitative Versuche zeigten, daß so die Gesamtmenge der Kieselsäure in Freiheit gesetzt wird. Erhitzen mit starker Natronlauge zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von schwarzem Kobaltihydroxyd und Freiwerden von Ammoniak, wovon wir bei der quantitativen Analyse Gebrauch machten.

Die Umsetzung des Hexamminchlorids mit Natriumsilicat unter Verwendung der gleichen Mengen- und Konzentrationsverhältnisse wie beim Chloro-pentammin-chlorid führte zu einem gelbgefärbten Körper, dessen Identifizierung uns zunächst Schwierigkeiten bereitete, da er erstens stets durch reichliche Mengen von Chlor verunreinigt schien, die auch durch noch so langes Auswaschen nicht zu entfernen waren; und zweitens der Gehalt an Kobalt und Kieselsäure nicht zu einfachen Zahlenverhältnissen führte. Unsere Annahme, daß es sich hier möglicherweise um ein Gemisch eines Silicates mit einem Chlorid handele, wurde schließlich durch den Versuch bestätigt. Durch wechselnde Versuchsbedingungen gelang uns nämlich die Reindarstellung zweier Verbindungen, eines Kobalt-tetrammin-silicato-chlorids und eines Kobalt-tetrammin-silicato-silicates.

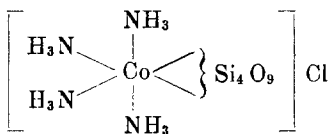
## 2. Silicato-tetrammin-kobaltichlorid.

Läßt man in der unten näher beschriebenen Weise Luteachlorid und Natriumsilicat mit einem reichlichen Überschuß des ersteren auf-

<sup>1)</sup> Mit einer röntgenographischen Untersuchung unserer Substanzen ist z. Zt. Hr. W. Friedrich im hiesigen radiologischen Institut beschäftigt.

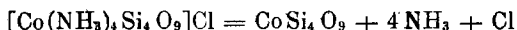
einander einwirken, so erhält man einen gelborangefarbenen Niederschlag, der bei der Analyse die Verhältniszahlen 1 Co, 4 NH<sub>3</sub>, 4 SiO<sub>2</sub>, 1 Cl, 1 O zeigt. Er enthält ferner stets eine geringe Menge Adsorptionswasser, die auch über Phosphorpentoxyd kaum zu entfernen ist, dagegen beim Erhitzen auf 105° entweicht. Ist alles Wasser bei dieser Temperatur verschwunden, so beginnt die Zersetzung der Substanz unter Freiwerden von Ammoniak, wobei ganz allmählich die Farbe von gelb nach blau umschlägt.

Nach ihrer Zusammensetzung, der Art ihrer Entstehung und ihrer Farbe ist der Verbindung die Konstitutionsformel



zuzuweisen.

Es ist das Chlorid eines Tetrasilicato-tetrammin-kobalt-Komplexes, der mit seinen vier neutralen Molekülen und dem zweiwertigen Radikal der Tetrakieselsäure als einwertiges Kation fungiert. Das Chlorid ist in Wasser schwer löslich. Verd. Mineralsäuren, ja bereits schwache Essigsäure zersetzen die Verbindung beim Erwärmen, wobei die Kieselsäure restlos in Freiheit gesetzt wird. Dieser Komplex ist also noch weniger säurebeständig als der oben beschriebene. Die leichte Zersetzlichkeit des Komplexkernes mag zunächst befremdend erscheinen, sie erklärt sich jedoch durch die Schwäche der Kieselsäure und findet ihr Analogon in den leicht durch Säuren zerstörbaren Carbonato-Komplexsalzen. Der bei der Zerstörung des Komplexes durch Erhitzen erhaltene Körper hat die gleiche marineblaue Farbe und dasselbe chemische Verhalten wie der beim Zersetzen des Silicato-chloro-triammin-kobalts erhaltene. Diese Identität muß nach der Konstitution des Ausgangsproduktes auch bestehen, da nach der Gleichung



wiederum das Kobalt-tetrasilicat gebildet wird.

Die Kieselsäure erscheint auch bei dieser Verbindung wieder im Kern als Radikal der Tetrakieselsäure, wiederum unter Verdrängung von zwei Ammoniak-Molekülen. Da jedoch auf diese Art nicht sämtliche Valenzen des Zentralatoms abgesättigt sind, ist der Komplex im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Chloro-silicato-triammin-kobalt zur Salzbildung befähigt. So kann unter anderen Bedingungen auch ein Silicat dieses Komplexes entstehen.

### 3. Silicato-tetrammin-kobalti-silicat.

Diese Verbindung entsteht aus dem Luteochlorid bei Umsetzung mit größeren Mengen von Natriumsilicat. Auch sie ist gelb gefärbt, jedoch ist die Farbe etwas lichter und hat keinen Stich ins Orange. Sie ist nach gutem Auswaschen nur mit minimalen Mengen von Chlor verunreinigt, als solche also als chlorfrei anzusprechen. Die Zusammensetzung des Körpers ergab sich zu 1 Co, 4  $\text{NH}_3$ , 3.5  $\text{SiO}_2$ , 1.5 O. Wir erteilen ihm dementsprechend die Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Si}_3\text{O}_7]_2\text{SiO}_2$ .

Hier liegt also das erste, synthetisch dargestellte Silicato-silicat vor, eine Verbindung, die für die Deutung der Reaktionen mancher natürlich vorkommenden Aluminiumsilicate von Interesse sein dürfte. Vorerst ist es uns noch nicht gelungen, die innerhalb und außerhalb des Kernes stehende Kieselsäure zu sondern. Selbst mit verd. Essigsäure wird, genau wie beim oben beschriebenen Chlorid, die im Kern stehende Kieselsäure herausgeworfen. Die Verteilungsart der Gesamtkieselsäure in der obigen Formel mag daher zunächst willkürlich erscheinen. Sie ist aber gerechtfertigt durch die an den beiden anderen Komplexverbindungen gemachte Erfahrung, daß im Kern eine Häufung der Kieselsäure stattfindet, und weiter durch die Tatsache, daß bei der Umsetzung von Natriummetasilicat mit Metallsalzen (wenn keine Komplexbildung eintritt) stets das einfache Metasilicat entsteht.

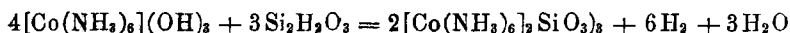
Weiterhin folgt aus dem Verhalten der Verbindung beim Erhitzen ein von den zuvor beschriebenen Komplexen abweichender Bau. Während diese beiden das gleiche marineblau gefärbte Kobalt-tetrasilicat lieferten, entsteht hier eine graublau gefärbte Substanz, die nicht einheitlich ist, sich vielmehr schon beim Aufschäumen mit Wasser in einen mattblau gefärbten Körper und in weiße Kieselsäure-Flocken sondern läßt. Da der erstere, im Sinne unserer Konstitutionsformel aus  $\text{CoSi}_3\text{O}_7$  bestehend, sich beim Digerieren mit verd. Natronlauge bereits zersetzt, ist eine Trennung von der durch den Erhitzungsprozeß in Freiheit gesetzten Kieselsäure und damit eine quantitative Bestimmung der letzteren auch auf diesem Wege nicht möglich. Bevor wir also kein Mittel für die Trennung der innerhalb und außerhalb des Kernes stehenden Kieselsäure gefunden haben, müssen wir uns damit begnügen, der Verbindung die aus ihrer Gesamtanalyse und ihrem sonstigen Verhalten sich ergebende Konstitution zuzuweisen.

### 4. Umsetzung der Luteo-Base mit Dioxo-disiloxan.

Das Bestreben der Kieselsäure, sich am Aufbau von Komplexkernen zu beteiligen, geht aus den von uns erhaltenen Verbindungen klar hervor. Wegen der Wichtigkeit dieser Erkenntnis für die eingangs erwähnten Konstitutionsfragen schien es uns wesentlich, sie auch noch auf einem anderen Wege zu bekräftigen.

Wir stellten der Kieselsäure die freie, stark alkalisch reagierende Base zur Verfügung, um ihr so zur Silicatbildung Veranlassung zu geben. Der Erfolg war jedoch der gleiche, nicht Silicat-, sondern Silicato-Bildung trat ein..

Da eine Umsetzung der freien Base, dargestellt aus dem Chlorid mit feuchtem Silberoxyd, mit hydratischer Kieselsäure wegen der leichten Zersetzlichkeit der Base in der Wärme nicht angängig war, bedienten wir uns der Fähigkeit des Dioxo-disiloxans (des Silicoameisensäure-anhydrids), sich schon in der Kälte leicht mit Basen unter Wasserstoff-Entwicklung umzusetzen. Als wir in die freie Base fein zerriebenes, mit wenig Wasser zu einer Suspension angemachtes Dioxo-disiloxan eintrugen, zersetzte sich dieses unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung, und es fiel gleichzeitig ein flockiger Niederschlag aus, der die gleiche Farbe wie der oben beschriebene Körper 2 besaß. Die Analyse zeigte, daß wiederum zwei Ammoniak-Moleküle der Kieselsäure hatten weichen müssen. Es war also nicht nach der Gleichung:



das Silicat entstanden, sondern wieder der oben beschriebene Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_9]$ , der nach der Art der Darstellung als Hydroxyd vorliegen mußte. Tatsächlich stimmte die Analyse — bis auf einen etwas zu hohen Kieselsäure-Wert, der sich aus der Bildungsweise leicht erklärt — gut auf die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_9]\text{OH}$ .

Für das Bestreben der Kieselsäure, sich der Salzbildung zu entziehen, ist dieser Versuch besonders kennzeichnend.

Man könnte vielleicht geneigt sein, die beschriebenen Verbindungen als eine reine Adsorptionerscheinung der komplexen Kationen an geflockte Kieselsäure zu deuten. Diesen Punkt werden wir an Hand spezieller Versuche demnächst eingehend erörtern. Fürs erste scheint uns für die Deutung unserer Umsetzungsprodukte als komplexe chemische Verbindungen insbesondere der Austritt von Ammoniak in immer gleich bleibenden molekularen Verhältnissen eine wichtige Stütze, dies um so mehr, als er auch bei dem andersgearteten Reaktionsmechanismus zwischen der freien Base und Dioxo-disiloxan erfolgt.

Wenn auch das bisher geschaffene Versuchsmaterial noch gering ist und weitere Untersuchungen noch erfolgen, so ergeben sich doch jetzt schon mancherlei Gesichtspunkte für die Beurteilung der Hauptfrage, der Konstitution der natürlichen Aluminiumsilicate. Schon jetzt ist die Behauptung nicht völlig unbegründet, daß wenigstens ein Teil dieser Silicate keine Silicate, sondern Silicato-Verbin-

dungen sind, d. h. Derivate des Aluminiums mit komplexgebundenen Kieselsäure-Radikalen. Dies ergibt sich nicht allein aus den hier mitgeteilten Versuchen, sondern folgt auch aus anderen Erscheinungen, so z. B. aus denen, die W. Pukall<sup>1)</sup> bei seinen Untersuchungen beobachtet hat. Es gelang ihm, durch Umsetzung von Alkalisilicat mit Metallsalzen die Darstellung der entsprechenden einfachen Metallsilicate, mit Ausnahme derer von Aluminium, Eisen, Chrom, Silber und Quecksilber. An Stelle des erwarteten Aluminiumsilicates  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  entstand eine Verbindung der Zusammensetzung  $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ , unter anderen Bedingungen erhielt er  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ .

Bei einigen Metallen, besonders ausgeprägt beim Aluminium, ist eben ein starkes Bestreben vorhanden, an Stelle von Salzen mit dem Anion Kieselsäure, Komplexkerne zu bilden, in denen das Kieselsäure-Radikal — in Gemeinschaft mit Aquo-, Oxo- oder anderen Gruppen — an das Metallatom koordinativ gefesselt wird.

Da sich, wie die Versuche von Pukall zeigen, in wäßriger Lösung Verbindungen der Kieselsäure darstellen lassen, die die Zusammensetzung von natürlich vorkommenden Silicaten (Orthoklas, Natrolith) aufweisen, dürfte die Hoffnung berechtigt sein, daß es auf dem von uns beschrittenen Wege möglich sein wird, die Konstitution solcher Silicate aufzuklären.

## Versuche.

### 1. Darstellung des Silicato-chloro-triammin-kobalts.

2.5 g Purpureo-kobaltchlorid werden unter schwachem Erwärmen in 500 ccm Wasser gelöst. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung filtriert. 1.25 g kryst. Natriummetasilicat werden unter Erwärmen in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung ebenfalls filtriert. Die erkaltete Natriumsilicat-Lösung wird tropfenweise, am besten unter Verwendung eines Tropftrichters, unter starkem Umrühren in die Kobaltsalzlösung gegeben. Es entsteht sofort ein lockerer, violetter Niederschlag, der sich bald absetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung durch einen Büchner-Trichter abfiltriert und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Zwecks weiterer Reinigung wird nun der Niederschlag von der Nutsche in ein Becherglas gespült, mit 500 ccm kaltem Wasser übergossen, aufgerührt, nach etwa 4-stündigem Stehen dekantiert, wieder auf die Nutsche gebracht und nun mit Alkohol, schließlich mit Äther, mehrfach gewaschen. Der Äther wird durch

<sup>1)</sup> B. 43, 2078 [1910]; Silicat-Ztschr. 2, 65 [1914].



Trocknen bei  $50^{\circ}$  entfernt und dann die Substanz über Phosphor-pentoxyd bei Zimmertemperatur vollkommen getrocknet. Sie stellt dann ein rotviolett gefärbtes Pulver dar. Ausbeute ca. 1 g.

#### Analysengang.

Zur Bestimmung des Kobalts und der Kieselsäure werden etwa 0.1 g in einer Platinschale mit reiner 6-proz. Natronlauge auf dem siedenden Wasserbade durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen zersetzt, wobei sich ein Niederschlag von schwarzem Kobalthydroxyd bildet. Die Kieselsäure geht als Natrium-silicat in Lösung. Der Kobaltniederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und in der bei Silicat-Aufschlüssen üblichen Art auf  $\text{SiO}_2$  verarbeitet. Das Kobalthydroxyd wird nach dem Glühen zum Oxyd, Auslaugen desselben mit Wasser, im Wasserstoffstrom reduziert und als Metall gewogen.

Für die Bestimmung des Ammoniaks und des Chlors wird eine zweite Probe von etwa 0.1 g in einem Glaskölbchen mit Destillationsaufsatz und Kühler durch Natronlauge zersetzt und das entweichende Ammoniak in vorgelegter  $\frac{1}{10}$ -HCl aufgefangen. In der zurückbleibenden Lösung wird das Chlor nach dem Abfiltrieren des Kobalthydroxyds und Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt, der Niederschlag zur Entfernung etwa mitgerissener Kieselsäure in Ammoniak wieder gelöst und durch Ansäuern abermals gefällt. Er gelangt als AgCl zur Wägung.

In einer letzten Bestimmung endlich wird durch Erhitzen einer Probe auf  $105^{\circ}$  der Wassergehalt durch Gewichtsverlust festgestellt. Eine Kontrolle dieser Bestimmung bestand in der Ermittlung des Glühverlustes, aus dem sich nach Kenntnis des Ammoniak- und Chlorgehaltes der Wassergehalt ebenfalls errechnen ließ.

Präparat A: Wassergehalt der zur Analyse verwendeten Sbst. 2.26%.

1. Analyse: 0.0884 g Sbst.: 0.0128 g Co, 0.0522 g  $\text{SiO}_2$ . 0.0614 g Sbst.: 0.0072 g  $\text{NH}_3$ . — 0.0794 g Sbst.: 0.0258 g AgCl = 0.0064 g Cl.

2. Analyse: 0.2190 g Sbst.: 0.0181 g Co, 0.0764 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.0832 g Sbst.: 0.0101 g  $\text{NH}_3$ , 0.0283 g AgCl = 0.0070 g Cl.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{ClSi}_4\text{O}_9]$ . Ber. Co 14.64,  $\text{SiO}_2$  59.89,  $\text{NH}_3$  12.69, Cl 8.81.

Gef. 1. » 14.80, » 60.40, » 12.03, » 8.56.

» 2. » 14.33, » 60.50, » 12.24, » 8.33.

Präparat B: Wassergehalt der Analysensbst. 10.36%. (0.0415 g Sbst. erlitten bei  $105^{\circ}$  0.0043 g Verlust.)

1. Analyse: 0.1036 g Sbst.: 0.0131 g Co, 0.0553 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.0550 g Sbst.: 0.0060 g  $\text{NH}_3$ , 0.0183 g AgCl = 0.0045 g Cl.

2. Analyse: 0.1008 g Sbst.: 0.0140 g Co, 0.0538 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.0764 g Sbst.: 0.00846 g  $\text{NH}_3$ . — 0.0550 g Sbst.: 0.0183 g AgCl = 0.00453 g Cl.

Ber. Co 14.64,  $\text{SiO}_2$  59.89,  $\text{NH}_3$  12.69, Cl 8.81.

Gef. 1. » 14.10, » 60.20, » 12.30, » 9.17.

» 2. » 14.52, » 60.00, » 12.40, » 9.22.

## 2. Darstellung des Silicato-tetrammin-kobaltichlorids.

Zur Darstellung dieser Verbindung geht man von einer Lösung von 2.5 g Luteo-Kobaltichlorid in 500 ccm Wasser und 50 ccm einer 2-proz. Natriummetasilicat-Lösung aus. Im übrigen gilt für die Art der Umsetzung und der Weiterbehandlung des Reaktionsproduktes das unter 1. Gesagte. Der nach dieser Methode erhaltene Körper wird weiter unten als Präparat C und D bezeichnet. Ein Präparat E wurde unter Benützung doppelt verdünnter Lösungen (2.5 g Luteo-chlorid in 900 g Wasser und 1.1 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in 100 ccm Wasser) dargestellt. Die unten angeführten Analysenzahlen zeigen, daß die größere Verdünnung keinen ungünstigen Einfluß ausübt. Nur bei wechselnden Mengenverhältnissen treten Nebenreaktionen ein, auf die wir später noch gesondert eingehen.

Der Gang der Analyse ist der gleiche wie für das Silicato-chloro-triammin-kobalt. Das Chlor wird auch hier am besten nach der Zersetzung mit Natronlauge zusammen mit dem Ammoniak bestimmt.

Präparat C: Wassergehalt der Sbst. 10.10%.

0.0486 g Sbst. verloren bei 105° 0.0049 g an Gewicht. — 0.0897 g Sbst.: 0.0114 g Co, 0.0472 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.0874 g Sbst.: 0.0128 g  $\text{NH}_3$ , 0.0262 g AgCl = 0.0067 g Cl.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Si}_4\text{O}_9]\text{Cl}$ . Ber. Co 14.05,  $\text{SiO}_2$  57.46,  $\text{NH}_3$  16.23, Cl 8.45.  
Gef. » 14.15, » 58.40, » 16.44, » 8.52.

Präparat D: Wassergehalt 11.32%.

0.0803 g Sbst. gaben bei 105° 0.0099 g  $\text{H}_2\text{O}$  ab. — 0.1133 g Sbst.: 0.0140 g Co. — 0.1327 g Sbst.: 0.0676 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.1222 g Sbst.: 0.10182 g  $\text{NH}_3$ . — 0.1053 g Sbst.: 0.00727 g Cl.

Ber. Co 14.05,  $\text{SiO}_2$  57.46,  $\text{NH}_3$  16.23, Cl 8.45.  
Gef. » 13.92, » 57.30, » 16.70, » 7.78.

An diesem Präparat wurde ferner der auf S. 806 erwähnte Versuch über die Zersetzlichkeit der Verbindung durch Säuren und die Menge der dabei ausgeschiedenen Kieselsäure angestellt.

0.1396 g Sbst. gaben, mit 50 ccm verd. HCl zersetzt, 0.0704 g  $\text{SiO}_2$  = 50.4%. — 0.0606 g Sbst. gaben, mit 50 ccm verd. Essigsäure zersetzt, 0.0310 = 51.1%. Durch den üblichen Analysengang waren bei 0.1327 g 0.0676 g  $\text{SiO}_2$  = 50.9% gefunden worden.

Präparat E (in doppelter Verdünnung dargestellt):

0.0650 Sbst. gaben bei 105° 0.0070 g  $\text{H}_2\text{O}$  ab = 10.78%. — 0.0792 g Sbst.: 0.0101 g Co, 0.0404 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.0886 g Sbst.: 0.0129 g  $\text{NH}_3$ . — 0.0904 g Sbst.: 0.0071 g Cl.

Ber. Co 14.05,  $\text{SiO}_2$  57.46,  $\text{NH}_3$  16.23, Cl 8.45.  
Gef. » 14.3, » 57.3, » 16.4, » 8.81.

## 3. Darstellung des Silicato-tetrammin-kobaltisilicates.

2.5 g Luteo-Kobaltichlorid, in 500 ccm Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 2.5 g Natriummetasilicat in 50 ccm Wasser umgesetzt. Bei diesen Mengenverhältnissen bekommt man die günstigsten Resultate (vergl. Präparat F). Steigert man die Menge des Natriumsilicates auf 3.5 g (Präparat G), so erhält man zwar in der Hauptsache auch das Silicat. Dieses ist aber ziemlich erheblich — über 1% — mit Chlor verunreinigt und gibt einen etwas niedrigeren Kieselsäurewert.

Präparat F: 0.1320 g Sbst. haben einen Glühverlust von 0.0458 g = 34.5%. Aus dieser und der  $\text{NH}_3$ -Bestimmung ergibt sich der Wassergehalt zu 17.5%.

0.1560 g Sbst.: 0.0210 g Co. — 0.2174 g Sbst.: 0.1050 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.1397 g Sbst.: 0.0227 g  $\text{NH}_3$ . — 0.1585 g Sbst.: 0.0011 g Cl = 0.67%.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Si}_3\text{O}_7]_2\text{SiO}_2$ . Ber. Co 16.25,  $\text{SiO}_2$  58.10,  $\text{NH}_3$  18.80.

Gef. » 16.30, » 58.50, » 19.70.

Präparat G: Dargestellt aus 5 g Luteo-Chlorid in 900 ccm Wasser und 3.5 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in 100 ccm Wasser.

Wassergehalt der Analysensbst. 14.10%.

Analyse 1: 0.0975 g Sbst.: 0.0138 g Co, 0.0479 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.0870 g Sbst.: 0.0145 g  $\text{NH}_3$ . — 0.1268 g Sbst.: 0.0086 g AgCl = 0.0021 g Cl = 1.68%.

Analyse 2: 0.1841 g Sbst.: 0.0256 g Co, 0.0906 g  $\text{SiO}_2$ . — 0.1268 g Sbst.: 0.0217 g  $\text{NH}_3$ .

Ber. Co 16.25,  $\text{SiO}_2$  58.10,  $\text{NH}_3$  18.80.

Gef. 1. » 16.47, » 57.30, » 19.37.

» 2. » 16.22, » 57.20, » 19.20.

Die Abscheidung der Kieselsäure durch Zersetzen der Verbindung mit verd. Salzsäure ergab: 0.0930 g Sbst.: 0.0459 g  $\text{SiO}_2$  = 49.35% (bezogen auf wasserhaltige Sbst.). Beim normalen Analysengang wurden (s. o.) gefunden 49.2% und 49.0%.

Wie weiter oben bereits erwähnt wurde, entstehen bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische verschiedener Stoffe. Zur Kennzeichnung der Versuchsergebnisse lassen wir hier einige Verhältniszahlen folgen, wie sie sich aus den Umsetzungsprodukten unter wechselnden Bedingungen ergaben.

Konzentration des Luteo-Chlorids	Konzentration des Natriumsilicates	Verhältnis Co $\text{SiO}_2$ $\text{NH}_3$
5 g in 900	2.5 g in 100	1 : 3.23 : 3.92
2.5 » » 500	2.0 » » 50	1 : 3.59 : 3.32
4 » » 900	7 » » 100	1 : 3.33 : 4.55

#### 4. Umsetzung der freien Luteo-Base mit Dioxo-disiloxan.

Für diese Reaktion wurde das Hexamminchlorid in der eben nötigen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit einer überschüssigen Menge von Silberoxyd versetzt und von dem entstandenen Chlorsilber abfiltriert. In die stark alkalisch reagierende Lösung wurde nun eine breiige Suspension des stark wasserhaltigen Dioxo-disiloxans eingetragen. Das letztere wurde durch Zersetzung von reinem Trichlorsilan (Sdp.  $33^{\circ}$ ) mit Wasser von  $0^{\circ}$  erhalten und nach gutem Auswaschen mit Eiswasser in feuchtem Zustande verarbeitet. Der Gehalt des Präparates wurde durch Messung der mit Natronlauge entwickelten Menge Wasserstoffs ermittelt.

Unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt sich das Dioxo-disiloxan, wobei gleichzeitig ein grobklockiger, matt orangegelb gefärbter Niederschlag ausfällt, der nach etwa 1 Stde. abfiltriert, gewaschen und über  $P_2O_5$  getrocknet wird.

So wurden beispielsweise 0.8 g Hexamin-kobaltchlorid, gelöst in 50 ccm Wasser, mit einem Überschuß von Silberoxyd versetzt, vom Rückstand abfiltriert und in die Lösung 1.5 g Dioxo-disiloxan (mit einem Wassergehalt von  $90\%$ ), das in einem Achatmörser mit wenig Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit sehr fein zerrieben war, eingetragen.

Die Analyse der trocknen Substanz ergab: 0.1000 g Sbst.: 0.0140 g Co, 0.0620 g  $SiO_2$ . — 0.1082 g Sbst.: 0.0173 g  $NH_3$ .

$[Co(NH_3)_4Si_4O_9]OH$ . Ber. Co 14.7,  $SiO_2$  60.1,  $NH_3$  16.9,  $O_2H$  8.2.

Gef. » 14.0, » 62.0, » 16.0, » 8.0.

Die Verhältniszahlen 1 Co : 4.33  $SiO_2$  : 3.96  $NH_3$  zeigen, daß lediglich der Kieselsäure-Wert, vermutlich durch Verunreinigung des Umsetzungsproduktes mit Dioxo-disiloxan, etwas von der theoretischen Forderung abweicht.

Das für die oben beschriebenen Umsetzungen benötigte Natrium-metasilicat stellten wir durch Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat und Quarzpulver in den berechneten Mengen dar. Die in einem Platintiegel befindliche Mischung wurde in einem elektrischen Ofen bis auf  $1100^{\circ}$  erhitzt und die Schmelze dann sehr langsam abkühlen gelassen. Man erhält das Natriumsilicat so in schön ausgebildeten, großen Krystallen.

Mit gleichem Erfolge benützten wir später auch das neuerdings von E. Merck hergestellte Natrium silicicum purissimum.