

Über Komplexverbindungen. V

Cis- und trans-Diazido-tetrammin-kobalt(III)-salze

VON MARTIN LINHARD, MELITTA WEIGEL und HORST FLYGARE

Inhaltsübersicht

Cis- und trans-Diazido-tetrammin-kobalt(III)-salze werden aus Diaquo-tetramminsalzen und Natriumazid nach einem Verfahren dargestellt, das die gleichzeitig gebildeten beiden Stereoisomeren von vornherein getrennt, fast rein und in bester Ausbeute liefert.

13 Salze werden reinst, in Form von fast schwarzen, stark glänzenden Kristallen dargestellt, beschrieben, ihre molaren Löslichkeiten bestimmt und ihr chromatographisches Verhalten geprüft.

Die ungewöhnlich intensiv gefärbten Lösungen (cis-Salze braun-violettrot und trans-Salze ultramarinblau) tauschen im Gegensatz zu Azido-pentamminsalzen in saurer Lösung ihre Azidreste gegen Wasser aus (Aquotisierung). Neutrale Lösungen sind in dieser Hinsicht fast so beständig wie die von Azido-pentamminsalzen.

Entsprechend langwelligerer Lage und Erhöhung der Lichtabsorptionsmaxima sind Diazido-tetramminsalze noch lichtempfindlicher als Azido-pentamminsalze. Die photolytische Reaktion ist analog jener der Azido-pentamminsalze (Hydrolyse), findet aber im Gegensatz zu diesen, wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, schon etwas im Dunkeln statt.

Diazido-tetramminsalze sind also sowohl in bezug auf die Photolyse (Hydrolyse) als auch die Aquotisierung instabiler als Azido-pentamminsalze.

Beim Eindampfen ammonchloridhaltiger Lösungen disproportionieren Diazido-tetramminsalze zu Azido-pentamminsalzen und Triazido-triammin-kobalt.

Die thermische Stabilität der festen Salze wird bis zu 250° geprüft. Bei Temperaturen über 70° (bzw. 100°) erfolgt kontinuierliche Zersetzung in komplizierter Weise. Bei höherer Temperatur verknallen die Azide und Jodide, letztere infolge vorheriger Bildung von Jodstickstoff. Unter dem Hammer detonieren nur die Azide und Perchlorate.

Für cis- und trans-Diazido-tetrammin-kobalt(III)-azid haben STRECKER und OXENIUS¹⁾ eine Darstellungsmethode beschrieben, die auf Luftyoxidation von ammoniakalischen Kobalt(II)-azidlösungen und Trennung der gleichzeitig entstandenen Stereoisomeren mittels 95proz. und 50proz. Alkohol beruht. Nach unseren Erfahrungen und auf Grund der Löslichkeiten der Salze ist diese nicht möglich.

¹⁾ W. STRECKER u. H. OXENIUS, Z. anorg. allg. Chem. **218**, 159 (1934).

Auch die von den Autoren angegebenen Farben der Salze widersprechen den Tatsachen. Das trans-Azid ist nicht grün, sondern braunstichig bis violettstichig schwarz und in sehr dünnen Formen olivbraun bis violettbraun, das cis-Salz ist nicht rot, sondern in größeren Kristallen rein schwarz und in dünneren Formen dichroitisch orange-grün.

Darstellung

Wir versuchten die Salze in analoger Weise wie die vor kurzem beschriebenen Azido-pentammin-kobalt(III)-salze zu gewinnen²⁾ und fanden, daß beim Zusammengeben der Lösungen von Diaquo-tetramminsalzen und Natriumazid das Azidion überraschend schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch sehr viel schneller in der Wärme in den Komplex eintritt, gemäß



Auch hierbei scheinen allerdings unter recht verschiedenen Bedingungen der Konzentration und Temperatur die beiden Stereoisomeren stets in vergleichbarer Menge anzufallen.

Als bestes Verfahren fanden wir schließlich folgendes, bei dem cis- und trans-Salz von vornherein getrennt und fast rein in bester Ausbeute anfallen. Es beruht darauf, daß das trans-Azid auch in warmer, konzentrierter Natriumazidlösung sehr wenig, das cis-Azid aber leicht und erst bei 0° wenig löslich ist. Eine konzentrierte Lösung von Diaquo-tetrammin-kobalt(III)-chlorid wird warm mit einem großen Überschuß von Natriumazid behandelt. Das trans-Azid kristallisiert nach wenigen Minuten schon in der Wärme fast vollständig aus, das cis-Azid scheidet sich beim Abkühlen der filtrierten Lösung mit geringen Mengen von trans-Salz aus, die durch Umfällung mit Natriumazid leicht zu entfernen sind.

Bevor wir diese Methode fanden, verwendeten wir folgende, die geringere Ausbeuten und verhältnismäßig schwer lösliche Salze liefert, die schwieriger in Salze mit anderen Anionen umzuwandeln sind. Das aus Diaquosalzen und Natriumazid entstehende Gemisch von cis- und trans-Azid wird mit Wasser von Zimmertemperatur in Portionen ausgezogen, wobei zunächst bevorzugt das cis-Salz mit violetter Farbe und zuletzt das schwerer lösliche trans-Salz mit blauer Farbe in Lösung geht. Aus den violettroten Auszügen läßt sich mit Natriumdithionat cis-Diazido-tetrammin-dithionat, aus den blauen Endlösungen mit konzentrierter Natriumperchloratlösung trans-Diazido-tetrammin-perchlorat praktisch rein ausfällen.

Aus den gesättigten Lösungen der beiden Azide kann man Salze mit anderen außerkomplexen Anionen leicht durch doppelte Umsetzungen mit den entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalzen gewinnen.

²⁾ M. LINHARD u. H. FLYGARE, Z. anorg. Chem. **262**, 328 (1950).

Rein dargestellt wurden von beiden Salzreihen das Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Perchlorat und das cis-Dithionat.

Die gesättigte Lösung des cis-Azides gibt ferner kristalline Fällungen mit festem NaClO_3 , NaBrO_3 , KJO_3 aber nicht mit Na_2SO_4 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die gesättigte Lösung des trans-Azides gibt ferner Fällungen mit NaClO_3 , NaBrO_3 , KJO_3 aber keine Fällung mit Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Eigenschaften

Die stark glänzenden, kristallisierten festen Salze sind durchwegs sehr dunkel bis rein schwarz und lassen weder makroskopisch noch mikroskopisch ohne weiteres eine allgemeine Entscheidung zu, ob es sich im Einzelfalle um cis- oder trans-Salze handelt. Die cis-Salze sind meist dunkelviolettblau bis dunkelviolettrötlich. Unter dem Polarisationsmikroskop sind nur dünne Formen durchsichtig und zeigen dann häufig sehr ausgesprochenen, bei den einzelnen Salzen verschiedenen, Dichroismus, das cis-Azid z. B. grün-orange. Die trans-Salze sind im allgemeinen schwarz mit braunem oder violetter Farbstich, mit Ausnahme des, bei Ausbildung in Blättchenform, grünstichigen Perchlorats. Sehr dünne Kristalle erscheinen unter dem Mikroskop meist nur schwach dichroitisch, um braunviolette Töne spielend, wiederum mit Ausnahme des Perchlorats, das meist in dünnen rautenförmigen Blättchen kristallisiert, die sehr auffälligen blaßgelbgrünen-dunkelblauen Dichroismus aufweisen.

Die Farben liegen also zum Teil gerade umgekehrt, wie diejenigen, die (bei Dihalogeno-tetrammin-salzen) zu den Bezeichnungen Violeo- und Praseo-salze für die Verbindungen der cis- und trans-Reihe von Tetrammin-salzen mit zwei Säureresten als Liganden geführt haben. Man sollte diese Namen auch aus anderen Gründen nicht mehr gebrauchen. Bei den Dinitro- oder Dirhodanato-tetramminsalzen treten z. B. die Farben violett und grün überhaupt nicht auf. Ähnliches gilt für die Bezeichnung Purpureosalze für Pentamminsalze mit einem Säurerestliganden. Schon innerhalb der Reihe der Pentamminsalze mit echten Halogenen ändert sich die Farbe von rot nach grün, wenn man vom Fluorosalz (siehe eine folgende Veröffentlichung) zum Jodosalz übergeht. Wir werden demnächst ein allgemeines Gesetz angeben, das erlaubt, cis- und trans-Salze auf Grund ihrer Absorptionsspektren eindeutig zu unterscheiden. Hiernach erfolgte auch die Zuordnung der Diazido-salze dieser Arbeit und der Tetrammin-salze mit zwei Fettsäureresten (in IV).

Die ungewöhnlich intensive Farbe der Lösungen aller Salze der gleichen stereoisomeren Reihe ist identisch, aber stark abhängig von der Art des auffallenden Lichtes.

Die Löslichkeit, der 13 rein dargestellten Salze in Wasser von Zimmertemperatur ist im allgemeinen etwas größer als jene der ent-

Tabelle 1
Farbe verdünnter Lösungen von Diazido-tetrammin-salzen

Lösungsmittel	Lichtquelle	cis-Salze	trans-Salze
Wasser	gew. Tageslicht	braunviolettrot	ultramarin
Wasser	gew. elektr. Licht	braunrot	violett
Wasser	Quecksilberbogen	braun	violettbraun
95% Alkohol . .	gew. Tageslicht	braunrot	grünblau

Tabelle 2
Löslichkeit von Azido-tetrammin-salzen bei 20,0° C

	Mol Salz/Liter Lsg.			Gramm Salz/Liter Lsg.	
	cis	trans	$\frac{\text{cis}}{\text{trans}}$	cis	trans
	in Wasser				
Azide	0,333	0,120	2,8	84,5 ³⁾	30,4
Chloride	0,218	0,253	0,9	53,8	62,4
Bromide	0,141	0,0948	1,5	41,0	27,6
Jodide	0,0759	0,101	0,8	25,7	34,1
Nitrate	0,100	0,0627	1,6	27,3	17,1
Perchlorate	0,0972	0,0548	1,8	30,2	17,0
Dithionat	0,0139			8,1	
	in 95% Alkohol				
Azide	0,0011	0,0012	0,9	0,28	0,29

sprechenden Azido-pentammin-salze, aber mäßig und für beide Reihen von gleicher Größenordnung, mit Ausnahme des cis-Dithionats.

In 95proz. Alkóhol (der Azido-pentammin-salze überhaupt nicht löst) sind alle Salze, mit Ausnahme des etwas leichter löslichen trans-Jodids, kaum bis sehr wenig löslich. Die Reihenfolge zunehmender Löslichkeit ist für cis-Salze: Dithionat (unlöslich), Nitrat, Chlorid, Bromid, Jodid, Perchlorat, Azid und für trans-Salze: Nitrat, Bromid, Azid, Chlorid, Perchlorat, Jodid.

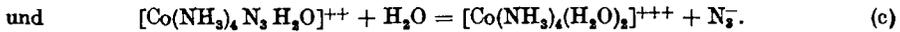
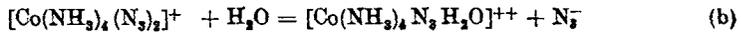
Chromatographisches Verhalten. Gelegentlich von Filtrationen konnten wir feststellen, daß cis-Salze erheblich schwieriger aus Papier auszuwaschen sind als trans-Salze. Auf einer Säule von Aluminiumoxyd nach BROCKMANN trennen sich die beiden Isomeren gut voneinander. Das cis-Salz wird stärker adsorbiert, vermutlich, weil die Adsorption an den N₃-Resten erfolgt und nur beim cis-Salz zwei Azid-

³⁾ Von STRECKER u. OXENIUS (l. c.) als schwer löslich bezeichnet.

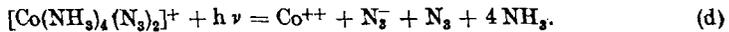
reste desselben Komplexes gleichzeitig an der Aluminiumoxydfläche festgehalten werden können.

Zersetzung in wässriger Lösung. Wie in der Arbeit über Azido-pentammin-salze näher ausgeführt wurde, sind zwei Reaktionen zu unterscheiden:

1. Aquotisierung. Sie kann hier in zwei Stufen (zum Azidoaquo- bzw. Diaquo-salz) verlaufen:

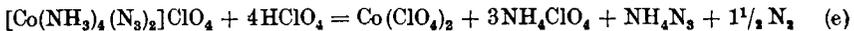


2. Hydrolyse. Als Primärakt tritt ein koordinatives Bindungselektron vollständig zum Kobaltion über unter Bildung von zweiwertigem Kobalt und freiem Pseudohalogen N_3 :

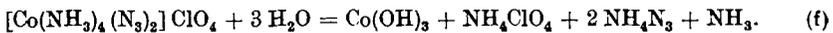


Das N_3 zerfällt in angesäuerter Lösung zu gewöhnlichem Stickstoff und oxydiert in neutraler, durch den Zerfall des Amminkomplexes alkalisch werdender Lösung, das zunächst gebildete Kobalt(II)-hydroxyd zu Kobalt(III)-hydroxyd, gemäß den Summengleichungen:

in saurer Lösung:



in neutraler Lösung:



Aquotisierung. Azido-pentammin-salze aquotisieren weder in schwach saurer noch in neutraler Lösung merklich. Diazido-tetrammin-salze erleiden bei gewöhnlicher Temperatur in neutraler Lösung ebenfalls keine oder äußerst langsame Aquotisierung, wohl aber in saurer. In 10proz. Überchlorsäure wird die Reaktion bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten an der Farbänderung deutlich, besonders leicht bei den trans-Salzen, deren Farbumschlag von blau nach rot augenfälliger ist. Die Ursache der schnelleren Aquotisierung in saurer Lösung sehen wir in der Zurückdrängung der Dissoziation der sehr schwachen Stickstoffwasserstoffsäure und der damit erreichten Ausschaltung der Gegenreaktion (a)⁴). Wegen der raschen Aquotisierung in saurer Lösung kann man Diazidosalze nicht, wie sonst vielfach Kationen-komplexsalze,

⁴) Daher ist die von STRECKER u. OXENIUS (l. c.) zur Darstellung von Azido-ammin-komplexen angewandte Methode der Destillation von freier Stickstoffwasserstoffsäure auf Karbonatosalze, abgesehen von Gefahr und Umständlichkeit, unzuweckmäßig.

durch Umfällung mit freien Säuren reinigen. Man muß hierzu die Alkalisalze verwenden.

Aquo-azido-salze als Zwischenprodukte der vollständigen Aquotisierung saurer Lösungen zu fassen, gelang bisher nicht, vermutlich weil die beiden Azidreste, im Gegensatz etwa zu den beiden Cl der Dichlorotetrammin-salze, ungefähr gleich schnell ausgetauscht werden, vielleicht in der Weise, daß der N_3 -Rest des Aquo-azido-salzes noch schneller aquotisiert als der erste N_3 -Rest des Diazido-salzes.

Hydrolyse. Lösungen von Azido-pentammin-salzen erleiden im Tages- oder Quecksilberbogenlicht rasche, im Dunkeln keine Hydrolyse. Diazido-tetrammin-salze beider stereoisomerer Reihen hydrolysieren am Licht noch schneller. Das hängt zweifellos damit zusammen, daß die Maxima der Lichtabsorption der Diazido-komplexe in bezug auf die Hexammin-komplexe zu noch längeren Wellen verschoben sind als jene der Azido-pentammin-komplexe⁵⁾. Angesäuerte n/100 Lösungen von Diazido-tetrammin-salzen, deren intensive Färbung schon verhältnismäßig dünne Schichten fast undurchsichtig macht, nehmen an der Mittagssonne in einer Stunde die blasse Rosafarbe von reinem Co^{++} -salz an. Die begleitende Stickstoffentwicklung ist allerdings erst nach einigen Tagen ganz beendet und beträgt dann gemäß Gleichung (e) $1\frac{1}{2}$ Mol N_2 pro Mol Diazidosalz. Mit 4 m Mol Säure angesäuerte Lösungen reagieren dann neutral. Neutrale Lösungen photolysieren wegen der starken Lichtabsorption der zunächst entstehenden tiefbraunen kolloidalen Lösungen von $Co(OH)_3$, erheblich langsamer als saure. Der jodometrisch ermittelte Oxydationswert der abgeschiedenen Kobaltoxyde ist auch nach einer Woche, wenn die abgesetzten Lösungen absolut kobaltfrei sind, um etwa 10 bis 15 Prozent zu klein. Verantwortlich dafür ist anfängliche, geringe Stickstoffentwicklung (solange die Lösung noch nicht genügend ammoniakalisch ist).

Im Gegensatz zu Azido-pentammin-salzen werden Diazido-tetrammin-salze, bei Zimmertemperatur allerdings äußerst langsam, auch schon im Dunkeln hydrolysiert, und zwar nach demselben Reaktionsschema wie im Licht (Gleichung f).

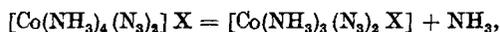
Im Gang befindliche kinetische Messungen der Synthese, Aquotisierung, Photolyse und Hydrolyse von cis- und trans-Diazido-tetrammin-salzen sollen uns nähere Aufschlüsse, vor allem auch über das unterschiedliche Verhalten der beiden Stereoisomeren und die Zusammenhänge mit der Lichtabsorption geben.

⁵⁾ Die Absorptionsspektren der Diazido-tetrammin-salze werden demnächst zusammen mit jenem des inzwischen aufgefundenen Triazido-triammin-kobalts mitgeteilt.

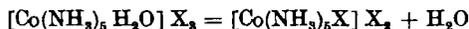
Für die präparative Arbeit mit Diazido-tetrammin-salzlösungen erhellt aus dem Vorhergehenden die Notwendigkeit, helles Tageslicht oder gar direktes Sonnenlicht, Temperaturen wesentlich über Zimmertemperatur, längeres Stehenlassen und starkes Ansäuern tunlichst zu vermeiden. Die trockenen, festen Salze sind kaum oder nicht lichtempfindlich.

Isomerisation von cis-Salzen in trans-Salze, wie sie STRECKER und OXENIUS (l. c.) dem festen Diazido-tetrammin-azid zuschreiben, oder umgekehrt, konnten wir nie beobachten. Die 13 von uns dargestellten Diazidosalze beider Reihen, einschließlich der Azide, erwiesen sich auch bei jahrelangem Aufbewahren als beständig. Platzwechsel der Liganden im Kristall wäre schon aus räumlichen Gründen schwer vorzustellen. In Lösungen waren immer nur die oben beschriebenen Reaktionen der Aquotisierung und Hydrolyse festzustellen. Beim Eindampfen neutraler oder ammoniakalischer, mit Ammonsalzen abgepufferter Lösungen, tritt allerdings eine Umwandlung ein, die zu wirklich roten und grünen Salzen führt (wie STRECKER und OXENIUS die cis- und trans-Salze meist unrichtig bezeichnen). Hierbei handelt es sich jedoch um eine Disproportionierung des Diazido-tetrammin-komplexes zum Azido-pentammin-komplex und dem demnächst näher zu beschreibenden Triazido-triammin-komplex. Diazido-tetrammin-salze verhalten sich also bezüglich der Isomerisation wesentlich anders als etwa die lange bekannten, in Lösung leicht isomerisierenden Dichloro-salze. Wie wir an Hand von reaktionskinetischen und Lichtabsorptionsmessungen zeigen werden, ist beim komplexgebundenen N_3 (und ähnlich bei NO_2 und NCS) der unpolare Anteil der koordinativen Bindung offenbar viel größer als beim wenig polarisierbaren Cl und ähnlichen Liganden. Der im allgemeinen über die Ionen führende Austausch von Liganden wird also seltener statthaben.

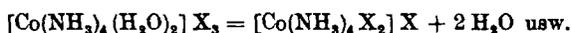
Zersetzung der festen Salze. Proben von je 1 m Mol der beiden stereoisomeren Azide, Chloride, Bromide und Perchlorate wurden im Trockenschrank auf konstante Temperaturen erwärmt. Bei 50° sind alle Salze beständig, die beiden Perchlorate auch noch bei 80° . Die übrigen Salze (und ähnlich die Perchlorate bei 100°) verlieren laufend an Gewicht unter Abgabe von Ammoniak und Stickstoff. Die Abbaukurven weisen keine Unstetigkeit beim Gewichtsverlust von $17 \text{ mg} = 1 \text{ Mol } NH_3$ auf. Die Reaktion



die der Substitution von Aquo-molekülen durch Säurereste entspräche, wie



oder



und in der präparativen Chemie von Amminkomplexen vielfach angewandt wird, findet also nicht statt. Die Zersetzung erfolgt in komplizierter Weise, denn alle Proben wurden (bei 100° nach Wochen) erst gewichtskonstant nach einem Verlust von 120 bis 140 mg ($4 \text{NH}_3 + \text{N}_3 = 110 \text{ mg}$). Systematische, von der Kristallgröße unabhängige Unterschiede zwischen cis- und trans-Salzen konnten nicht festgestellt werden.

Zur Untersuchung der Zersetzungserscheinungen bei höherer Temperatur wurden, wie früher (IV), Proben der festen Salze von etwa 20 mg auf einen erhitzten Kupferwürfel von 5 cm Kantenlänge gebracht. Die beiden Azide zersetzen sich zunächst kontinuierlich. Ab 182° detonieren beide, ohne wesentlichen Unterschied, mit kurzem scharfem Knall nach etwa 20 Sekunden, bei höheren Temperaturen entsprechend schneller. Über 200° verknallen beide Salze sofort bzw. es verknistern die einzelnen Kriställchen. Die übrigen Salze wurden geprüft bei 150°, 170°, 180°, 190°, 200°, 220° und 250°. Die Kristalle der beiden Chloride und Bromide werden bei 150° zunächst langsam hellblau bzw. nach dem Erkalten rosa, gehen also hauptsächlich in einfache Kobalt(II)-salze über. Bei höherer Temperatur verzischen sie unter Ausstoßen einer starken grauen Rauchwolke, und zwar cis-Chlorid ab 200°, trans-Chlorid und die beiden Bromide schon ab 190°. Die beiden Jodide verfärben sich zunächst matt braunschwarz bis grauschwarz. Ab 180° verknallen beide kurz nach etwa einer halben Minute, bei höherer Temperatur schneller bis sofort. Dieses unterschiedliche Verhalten der Jodide gegenüber den anderen Halogeniden ist auf die intermediäre Bildung von Jodstickstoff zurückzuführen, worauf die Verfärbung des Salzes und die Bildung eines Hofes auf dem blanken Kupfer von frei werdendem Jod bei niederen Temperaturen hindeutet. Die beiden Nitrate färben sich zunächst bei kontinuierlicher Zersetzung ab 150° braun. Das cis-Salz verzischt ab 200° mit gelber Flamme, das trans-Salz schon ab 180°. Am beständigsten erweisen sich die beiden Perchlorate, deren Kristalle bis zu Temperaturen von 190° zunächst kaum sichtbare Veränderungen erleiden. Das cis-Salz verpufft mit gelber Flamme ab 200°, das trans-Salz ebenso ab 220°. Bei manchen Salzen erfolgt die der plötzlichen Zersetzung vorhergehende kontinuierliche unter teilweisem Schmelzen und Aufblähen, und zwar beim cis-Azid ab 150°, trans-Azid ab 170°, cis-Chlorid ab 220°, trans-Chlorid ab 190°, cis-Bromid ab 200°, cis-Nitrat ab 220°

Zusammenfassend ist zu sagen: Zur Detonation kommt es nur bei den Aziden und Jodiden (Jodstickstoff). Die Flammen der Nitrate und Perchlorate werden durch die Ammoniakverbrennung hervorgerufen. Systematische Unterschiede bezüglich der Beständigkeit der cis- und trans-Salze ließen diese etwas rohen Untersuchungen nicht erkennen.

Zwischen Hammer und Amboß detonieren nur die beiden Azide und Perchlorate, und zwar ohne erkennbaren Unterschied zwischen cis- und trans-Salzen. Auch die Jodide sind durch Schlag nicht zu zersetzen, was ebenfalls beweist, daß beim Erhitzen vorher gebildeter Jodstickstoff verknallt.

Experimentelles

Analysen und Löslichkeitsbestimmungen

Wie in IV und III⁶⁾.

Photochemische Zersetzung

a) In saurer Lösung. Lösungen von je 0,3106 g (= 1 m Mol) cis- und trans-Diazido-tetrammin-perchlorat in 60 cm³ Wasser + 40 cm³ n/10 HClO₄ [Gleichg. (e)] in Kölbchen von wenig mehr als 100 cm³ Inhalt wurden mit HEMPELSchen Gasbüretten verbunden und am Sonnenlicht bis zur Beendigung der Gasentwicklung stehen gelassen. Die Lösungen hatten unter sofort beginnender Stickstoffentwicklung nach einer Stunde die Farbe von reinem Kobalt(II)-salz angenommen, aber erst etwa die Hälfte des zu erwartenden Stickstoffvolumens entbunden. [Primäre Bildung von freiem N₂, Gl. (e)]. Nach drei Tagen waren die Lösungen neutral, die Gasvolumina konstant und betragen (nach Reduktion auf Normalumstände)

beim cis-Salz 33,0 cm³ N₂, ber. 33,6 (= 1 $\frac{1}{2}$ m Mol)

beim trans-Salz 32,8 cm³ N₂, ber. 33,6 (= 1 $\frac{1}{2}$ m Mol).

b) In neutraler Lösung. Lösungen von je 0,3106 g (= 1 m Mol) cis- und trans-Diazido-tetrammin-perchlorat in 100 cm³ Wasser wurden ins Sonnenlicht gestellt. Beide Lösungen begannen sofort schwach Stickstoff zu entwickeln und färbten sich nach wenigen Minuten, unter Aufhören der Gasentbindung, tiefbraun infolge der Bildung kolloidaler Lösungen von Kobalt(III)-hydroxyd. Nach 8 Tagen, als sich die Kobaltoxyde aus der farblos gewordenen Lösung abgesetzt hatten, wurden die Proben mit KJ, verdünnter H₂SO₄ und Natriumthiosulfat titriert. Es wurden verbraucht [entsprechend Gl. (f)].

für das cis-Salz: 8,63 cm³ n/10 Na₂S₂O₃ ber. 10,00

für das trans-Salz: 9,04 cm³ n/10 Na₂S₂O₃ ber. 10,00.

Die Fehlbeträge gehen auf Kosten der anfänglichen N₂-Entwicklung [Gl. (e)] und vielleicht auf geringe Aquotisierung [Gl. (b) und (c)].

c) Hydrolyse neutraler Lösungen im Dunkeln. Je 100 cm³ n/100 Lösungen von cis- und trans-Diazido-tetrammin-perchlorat schieden sehr langsam Kobaltoxyde ab. Die jodometrische Titration zeigte, daß nach 3 Wochen noch nicht die Hälfte der Salze hydrolysiert war (das trans-Salz etwas mehr als das cis-Salz).

Disproportionierung

Eine Lösung von 10,0 g [Co(NH₃)₄(H₂O)₂](ClO₄)₃, 6 g NaN₃ und 5 g NH₄Cl in 100 cm³ Wasser wurde auf dem Wasserbad eingeeengt. Sie färbte sich nach wenigen Minuten braunviolettrot infolge der Bildung von Diazidosalz, dann unter langsamer Entbindung von Ammoniak über Mischöne grün. Die roten und grünen Kristallkrusten des Trockenrückstandes hinterließen nach fünfmaliger Extraktion mit je 100 cm³ Wasser 3,8 g reines Triazido-triammin-kobalt (ber. 5,1 g = 74% d. Th.). Im violettroten Filtrat hiervon fiel mit 100 cm³ konz. HCl unter Eiskühlung 1,0 g analysenreines Azido-pentammin-chlorid (ber. 5,6 g = 18% d. Th.). Gesamtausbeute an Triazido-triammin- und Azido-pentammin-salz = 74 + 18 = 92% d. Th.

⁶⁾ Z. anorg. Chem. **262**, 328 (1950) und **260**, 65 (1949).

Darstellung von cis- und trans-Diazo-tetramminazid

Eine Mischung von 10 g Diaquo-tetrammin-kobalt(III)-chlorid und 20 g Natriumazid wird in einem Erlenmeyerkolben mit der Lösung von 10 Tropfen Eisessig in 40 cm³ Wasser übergossen, das Kólben lose verschlossen und im Wasserbad von 60° geschüttelt, bis alles gelöst ist. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung düsterviolett und nach einigen weiteren Minuten scheidet sich das trans-Salz aus, wobei die Lösung dunkelbraunrot wird. Nach im ganzen 15 Minuten Verweilen bei 60° saugt man die Kristalle des trans-Salzes aus der warmen Lösung ab, wäscht sie mit etwas 20proz. Natriumazidlösung, dann mit wenig Eiswasser, Alkohol und Äther. Die letzteren drei Waschflüssigkeiten fängt man getrennt auf. Das erste Filtrat kühlt man einige Stunden mit Eis, saugt die ausgeschiedenen Kristalle des cis-Salzes ab und wäscht sie wie das trans-Salz. Ausbeuten: 3,3 g (= 35% d. Th.), trans-Salz und 5,0 g (= 53% d. Th.) cis-Salz, zusammen 8,3 g (= 88% d. Th.) Diazo-tetrammin-azide.

Das trans-Azid ist praktisch rein und kann ohne weiteres als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Diazidosalzen mit anderen Anionen dienen. Zur Umkristallisation löst man 10 g in 240 cm³ Wasser von 40° und fällt die filtrierte Lösung mit 120 cm³ gesättigter Natriumazidlösung unter Eiskühlung. Ausbeute 8,4 g.

Das cis-Azid enthält geringe Mengen von trans-Azid, von dem man es durch ein- bis zweimalige Umfällung befreit. Man löst hierzu 10 g in 100 cm³ Wasser und gibt zur filtrierten Lösung 80 cm³ gesättigte Natriumazidlösung unter Eiskühlung. Ausbeute 6,2 g. Bei Verarbeitung auf andere Salze kann man in den meisten Fällen billiger die Entfernung des trans-Salzes auf die Umkristallisation des neuen Salzes verlegen.

Darstellung der übrigen cis- und trans-Diazo-tetramminsalze

Bei Zimmertemperatur oder durch gelindes Erwärmen hergestellte gesättigte und filtrierte Lösungen der Diazo-tetrammin-Azide (100 cm³ Wasser für 10 g cis-Azid bzw. 350 cm³ Wasser für 10 g trans-Azid) wurden mit gesättigten Lösungen von Alkali- oder Ammoniumsalzen der entsprechenden Säuren versetzt. Die nach zwei- bis dreistündigem Köhlen mit Eis ausgeschiedenen Kristalle wurden auf Glasfrittegeräten abgesaugt, mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Die für 10 g Azid verwendeten Fällungsmittel und erzielten Ausbeuten sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Darzustellendes Salz	Fällungsmittel für 10 g Azid	Ausbeute
cis-Chlorid	20 cm ³ gesättigte NH ₄ Cl-Lsg.	8,5 g = 88%
cis-Bromid	20 cm ³ gesättigte KBr-Lsg.	10,5 g = 91%
cis-Jodid	10 cm ³ gesättigte KJ-Lsg.	12,9 g = 96%
cis-Nitrat	20 cm ³ gesättigte NaNO ₃ -Lsg.	9,8 g = 91%
cis-Perchlorat	85 cm ³ gesättigte NaClO ₄ -Lsg.	9,7 g = 79%
trans-Bromid	40 cm ³ gesättigte KBr-Lsg.	8,3 g = 72%
trans-Jodid	50 cm ³ gesättigte KJ-Lsg.	8,9 g = 66%
trans-Nitrat	100 cm ³ gesättigte NaNO ₃ -Lsg.	8,5 g = 79%
trans-Perchlorat	100 cm ³ gesättigte NaClO ₄ -Lsg.	10,8 g = 88%

In der Regel lieferte schon die erste Fällung analysenreine Salze. Für Meßzwecke wurden manche Salze nochmals aus ihren bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen mit denselben Fällungsmitteln umgefällt. Durch Zusatz der festen Fällungsmittel wären

die Ausbeuten in den meisten Fällen erheblich zu verbessern. Da wir im Hinblick auf die weiteren Untersuchungen größeren Wert auf Reinheit legten, verwendeten wir die Fällungsmittel nur in Form ihrer gesättigten, filtrierten Lösungen.

Aus der gesättigten Lösung des trans-Azids kristallisiert auch bei Sättigung mit festem NaCl oder NH₄Cl nicht das entsprechende Chlorid. Es wurden deshalb 10 g trans-Diazido-azid mit 40 cm³ halbgesättigter Ammonchloridlösung einige Stunden digeriert, wobei schnell vollständige Umwandlung erfolgte. Die abgesaugten Kristalle (7,4 g) wurden in 190 cm³ Wasser von Zimmertemperatur gelöst und mit 30 cm³ gesättigter NH₄Cl-Lösung unter Eiskühlung wieder gefällt. Ausbeute: 5,6 g = 58% d. Th.

Die einzelnen Salze

trans-Azid [Co(NH₃)₄(N₃)₂]N₃ M = 253,13

Glänzende, braunstichig schwarze, parallelogrammförmige Blättchen oder kompakte, flächenreiche Kristalle. Schwach dichroitisch: schmutzig olivbraun bis violettbraun. Sehr ähnlich dem Chlorid.

Co-elekt.: 0,4120 g Sbst.: 0,0951 g Co = 23,08%, ber. 23,28.

trans-Chlorid [Co(NH₃)₄(N₃)₂]Cl M = 246,58

Glänzende, braunstichig schwarze, meist kompakte, kleine Kristalle. Violettbraun bis braunviolett, kaum dichroitisch.

Co-elekt.: 0,4998 g Sbst.: 0,1206 g Co = 24,13% Co, ber. 23,90.

trans-Bromid [Co(NH₃)₄(N₃)₂]Br M = 291,04

Glänzendes, braunstichig schwarzes Kristallpulver aus stumpf zugespitzten flachen Prismen oder Blättchen. Violettbraun bis braunviolett, kaum dichroitisch.

Co-elekt.: 0,4601 g Sbst.: 0,0943 g Co = 20,50% Co, ber. 20,25.

trans-Jodid [Co(NH₃)₄(N₃)₂]J M = 338,04

Wie das Bromid.

Co-elekt.: 0,4445 g Sbst.: 0,0779 g Co = 17,53% Co, ber. 17,44.

trans-Nitrat [Co(NH₃)₄(N₃)₂]NO₃ M = 273,13

Glänzende, violettbraunschwarze, meist rautenförmige Blättchen. In der Rautenebene kaum dichroitisch, trüb violettrot, senkrecht dazu stark dichroitisch: hell schmutzig gelb — dunkel violettrot.

Co-elekt.: 0,4800 g Sbst.: 0,1036 g Co = 21,58% Co, ber. 21,58.

trans-Perchlorat [Co(NH₃)₄(N₃)₂]ClO₄ M = 310,58

Glänzende, grünschwarze, rautenförmige Blättchen. Stark dichroitisch: blaß schmutzig gelbgrün-dunkel grünstichig blau.

Co-elekt.: 0,4112 g Sbst.: 0,0779 g Co = 18,94% Co, ber. 18,98.

cis-Azid [Co(NH₃)₄(N₃)₂]N₃ M = 253,13

Glänzendes, schwarzes Kristallpulver aus flachen Prismen oder Blättchen. Stark dichroitisch, und zwar dünnere Formen: orange-blaß-grün, dickere: rotbraun-olivgrün.

Co-elekt.: 0,6018 g Sbst.: 0,1400 g Co = 23,26% Co, ber. 23,28.

cis-Chlorid [Co(NH₃)₄(N₃)₂]Cl M = 246,58

Glänzende, violettschwarze, fast quadratische Blättchen, an denen oft eine oder zwei gegenüberliegende Ecken symmetrisch abgeschnitten sind. Stark dichroitisch:

hellviolett-dunkelviolett bis schwarz. Nach dem Trocknen bei 50° sind die Kristalle makroskopisch violettbraunschwarz und unter dem Mikroskop rotbraun, kaum dichroitisch. Das Salz kristallisiert offenbar zunächst mit 1 Mol Kristallwasser.

Co-elekt.: 0,3964 g Sbst.: 0,0948 g Co = 23,92% Co, ber. 23,90.

cis-Bromid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{Br}$ $M = 291,04$

Genau wie das Chlorid.

Co-elekt.: 0,4797 g Sbst.: 0,0967 g Co = 20,16% Co, ber. 20,25.

Br-Bestg.: 0,3017 g Sbst.: 0,1956 g AgBr = 27,59% Br, ber. 27,46.

cis-Jodid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{J}$ $M = 338,04$

Dunkel violettbraunes feines Kristallpulver aus sehr kleinen rechteckigen, meist zu Aggregaten vereinigten Blättchen. Dichroitisch: purpurviolett.

Co-elekt.: 0,5263 g Sbst.: 0,0922 g Co = 17,52% Co, ber. 17,44.

cis-Nitrat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{NO}_3$ $M = 273,13$

Glänzende, violettbraunschwarze, kompakte, vielblättrige Kristalle. Unter dem Mikroskop leuchtend orangebraun, kaum dichroitisch.

Co-elekt.: 0,4919 g Sbst.: 0,1065 g Co = 21,65% Co, ber. 21,58.

cis-Perchlorat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4$ $M = 310,58$

Glänzendes, violettschwarzes Kristallpulver aus meist schlanken, gerade abgeschnittenen, quadratischen Prismen. Dichroitisch: purpurrot-violettblau.

Co-elekt.: 0,4900 g Sbst.: 0,0931 g Co = 19,00% Co, ber. 18,98.

cis-Dithionat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{S}_2\text{O}_6$ $M = 582,36$

Dunkelviolettbraunes Kristallpulver aus kleinen, schräg abgeschnittenen, meist zu Aggregaten vereinigten flachen Prismen. Dichroitisch: purpurrot-violett.

Co-elekt.: 0,4703 g Sbst.: 0,0957 g Co = 20,35% Co, ber. 20,24.

Clausthal-Zellerfeld, Chemisches Institut der Bergakademie.

(Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1950.)