

NEUE VERBINDUNGEN VON TYP DES REINECKE-SALZES MIT KOBALT (III) AMMIN-BASEN

Von CS. VÁRHELYI, I. SOÓS und G. BODA

Lehrstuhl für Anorganische u. Analytische Chemie der Babes-Bolyai Universität,
Cluj, Rumänien
Zentrallaboratorium des Chemischen Kombinats, Borsod

(Eingegangen am 15 Mai, 1967)

Es wurde eine Reihe neuer Verbindungen vom Typ des Reinecke-Salzes mit verschiedenen zu der Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Serie gehörenden komplexen Co(III)-Kationen dargestellt. Die Darstellung erfolgt am einfachsten durch Austauschreaktion des entsprechenden, gut wasserlöslichen, komplexen Co(III)-Salzes mit Reinecke-Salz, in wässriger Lösung.

Es entstehen charakteristisch gefärbte, im allgemeinen schlecht wasserlösliche, schön kristallisierende Verbindungen von wohl definierter Zusammensetzung und ziemlich grosser chemischer Stabilität. Durch Wasser und verdünnte Mineralsäuren nur in sehr geringem Masse zersetzt, sind sie gegen starke Basen und konzentrierte oxydierende Säuren viel empfindlicher. Die thermische Zersetzung erfolgt, von der Natur des Kations abhängig, bei 180–240 °C.

Die Untersuchung der dargestellten und in der Fachliteratur hier das erstmalig beschriebenen Komplex-Verbindungen erscheint einerseits von präparativ chemischem Standpunkt (Isolierung aus Lösungen, bzw. Identifizierung von komplexen Kobalt(III) Kationen, die mit anderen Anionen gut lösliche, u. U. wenig beständige Salze bilden), andererseits aber auch theoretisch (z. B. Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Ionenradius und Löslichkeit) von Bedeutung.

Die Reinecke-Säure $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ bildet mit den ein- und zweiwertigen Ionen der meisten Schwermetalle (z.B. Ag(I), Hg(II), Pb(II), Cd(II), Tl(I), usw.) in Wasser schwer lösliche Salze. Die Lösbarkeit dieser Produkte in verschiedenen Lösungsmitteln wurde, mit Rücksicht auf ihre Bedeutung für die analytische Chemie, von mehreren Forschern [1, 2, 3] untersucht.

Über ihre Verwendbarkeit in der Analyse sind bereits in den Arbeiten von A. REINECKE [4] und O. T. CHRISTENSEN [5] Hinweise zu finden. Die systematische analytische Verwendung des Reinecke-Salzes $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$. H_2O knüpft sich an die Namen von C. MAHR [6, 7], J. V. DUBSKY [8, 9], hauptsächlich aber von I. L. BAGBANLI [10].

Außer den einfachen Metallsalzen können die Ammin-Komplexe vom Typ $[Me(NH_3)_n][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_z \cdot xH_2O$ ($Me = Ag(I), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Pd(II); n = 2$ oder 4) infolge ihrer wohl definierten Zusammensetzung und geringer Lösbarkeit, des grossen Molekulargewichtes und der Stabilität zur Analytischen Bestimmung einzelner Übergangsmetalle ebenfalls vorteilhaft verwendet werden. GH. SPACU und GH. GRECU [11, 12] stellten Reineckate* vom Typ $[Me(en)_n] \cdot [Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2$ ($Me(II) = Cu, Zn, Cd, Ni; n = 2$) dar, die sich aus den Lösungen der betreffenden Metall-Ionen in Gegenwart von Äthylendiamin niederschlagen.

* Reineckate = Salze der Reinecke-Säure.

Infolge ihrer geringen Lösbarkeit und der Einfachheit der Bildungsweise sind sie zur gravimetrischen oder volumetrischen Bestimmung von Metallen gleichfalls verwendbar.

Derselben Klasse der Verbindungen können auch die Kobalt(III)- und Chrom(III) ammin-Reineckate zugerechnet werden. Einige Verbindungen dieser Gruppe wurden schon von O. T. CHRISTENSEN [5] und später von GH. SPACU und GH. GRECU [11, 12] dargestellt. Die Kobalt(III)amin-Reineckate sind Verbindungen von charakteristischer Farbe und wohl definierter Zusammensetzung, im allgemeinen nur in sehr geringem Masse wasserlöslich. In analytischer Hinsicht sind sie nicht von Bedeutung, da die betreffenden Komplex-Kationen nur unter besonderen Bedingungen, gewöhnlich in mehreren Schritten gebildet werden. Vom Standpunkt der präparativen Chemie ist ihnen dagegen eine gewisse Bedeutung zuzuschreiben, da durch diese Verbindungen auch solche Komplex-Kationen aus Lösungen isoliert werden können, die sonst (mit anderen Anionen) leicht lösliche Produkte bilden.

Nach thermochemischen Untersuchungen von K. B. JAZIMIRSKI [13] variieren die thermochemischen Ionenradien der Hexammin-, Mono-acido-pentamin- und Diacido-tetrammin-Co(III) Komplex-Kationen um 2,3—2,8 Å, und der wahrscheinliche Ionenradius des $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^- \equiv \text{R}^-$ -Anions beträgt etwa 2,5—2,8 Å. So ist dieses Ion zur Darstellung von schwer löslichen komplexen Kobalt-Amminsalzen der Typen AX und AX₂ sowie AX₃ sehr geeignet, da die Verhältniszahlen der Ionenradien $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ hinsichtlich der geringen Lösbarkeit optimal sind.

Die Lösbarkeit der Komplexsalze wird naturgemäss nebst dem Verhältnis der Ionenradien durch auch die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften der Liganden beeinflusst.

In einer früheren Arbeit [14] berichteten wir über die Synthese sowie die thermogravimetrische Analyse von Reineckaten verschiedener Kationen des Diacido-tetrammin-Co(III) Typs.

Als Fortsetzung dieser Untersuchungen führten wir eine ganze Reihe Austauschreaktionen mit dünnen wässrigen Lösungen von Hexammin-Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Co(III)-Salzen und Reinecke-Salz durch, wobei wir 33 neue Verbindungen erhielten. Bezüglich der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen stellten wir fest, dass sie, in Abhängigkeit von der Natur des Kations, im allgemeinen eine sehr geringe Wasserlöslichkeit zeigen. (Einzelne Roseo- und Diroseo-Salze sind besser lösbar.) Sie lösen sich gut in Pyridin, β - und γ -Pikolin, Aceton und Acetylaceton. In nichtpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Kohlenstofftetrachlorid) sind sie unlöslich. Mit Wasser gekocht zerfallen sie, in Abhängigkeit von der Natur des Kations, in kürzerer oder längerer Zeit. Gegen dünne Mineralsäuren sind sie in kaltem Zustande widerstandsfähig. Durch Alkalilaugen oder konzentrierte oxydierende Säuren werden sie zersetzt. Ihre thermische Stabilität wird sowohl durch das $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ -Anion als das Komplex-Kation beeinflusst. Ihre Zersetzungstemperatur variiert zwischen 180—240°C. Das Endprodukt der Pyrolyse bei einer Temperatur von etwa 900°C ist ein stöchiometrisches Gemisch von Co₃O₄ und Cr₂O₃.

Versuchsteil

Hexamin-Kobalt(III)-Reineckate:

Die Hexamin-Co(III)-Reineckate waren bisher mit Ausnahme des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$ in der Fachliteratur unbekannt. Nach unseren Beobachtungen entstehen sie leicht aus dünner wässriger Lösung des entsprechenden Komplexsalzes auf Einwirkung von überschüssigem Reinecke-Salz.

1. $[\text{Co}(\text{en})_3]R_3$ (Mol.-Gew. 1194,4)

5 mmol $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ (1,80 g) werden in 250 ml Wasser gelöst und mit 1000 ml 0,5%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es wird ein anfangs amorpher, rosa gefärbter Niederschlag ausgeschieden, welches während des Stehens kristallisiert. Es wird filtriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 4,4 g (73%).

2. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]R_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 1224,4)

5 mmol $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1,4 g) werden mit überschüssigen, etwa 9–10 g frisch gefälltem, nassem Silberoxid und 25 ml destilliertem Wasser im Porzellanmörser gut verrieben; die entstandene kirschrote Lösung [15] wird mit 1–2 ml Eisessig angesäuert, abfiltriert und mit 600 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung versetzt. Bald werden glänzend rote Plättchen ausgeschieden. Ausb. 1,3 g (21%).

3. $[\text{Co}(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridil})_3]R_3$ (Mol.-Gew. 1482,7)

5 mmol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (1,25 g) werden mit 2,25 g α, α' -Dipyridil in 150 ml 0,5%iger essigsauerer Lösung 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Alsbald fällt ein rosafarbener mikrokristalliner Niederschlag aus. Ausb. 5,6 g (75%).

4. $[\text{Co}(\text{o-Phenantrolin})_3]R_3$ (Mol.-Gew. 1554,7)

1,25 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ werden mit 2,7 g o-Phenantrolin in 150 ml 0,5% iger essigsauerer Lösung 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach Abkühlung mit 500 ml 1%iger Ammoniumreineckatlösung behandelt. Es fällt alsbald ein gelblich-rosafarbener mikrokristalliner Niederschlag aus. Ausb. 6,0 g (78%).

5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]R_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 1153,4)

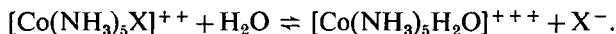
2,7 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ (10 mmol) werden in 300 ml 2%igem Ammoniak gelöst, dann mit HClO_4 angesäuert und 1000 ml 1%ige Ammoniumreineckatlösung dazugegeben. Ein rosafarbenes, plättchenförmig kristallines Produkt fällt aus. Ausb. 7,9 g (68%).

6. $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]R_3$ (Mol.-Gew. 1168,4)

1,4 g $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ werden in 100 ml Wasser gelöst, 15 ml konzentriertes Ammoniak und etwa 2 g Aktivkohle zugegeben, das Gemisch 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, von der Kohle abfiltriert [16], dann mit 600 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung versetzt. Es entsteht ein anfangs amorpher, nach einigem Stehen kristallisierender Niederschlag. Ausb. 4,5 g (88%).

Monoacido-pentammin-kobalt(III)-Reineckate:

In wässrigen Lösungen der meisten Monoacido-pentamminsalze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ spielt sich eine beträchtliche Hydratation ab:



Deshalb werden die entsprechenden Reineckate während ihrer Synthese durch kleinere oder grössere Mengen von Roseosalzen verunreinigt. Demzufolge konnten wir auch die Chloro-, Bromo-, Jodo-, Nitrate-, Acetato-, Monochloracetato-, Dichloracetato-, Trichloracetato- sowie die Propionato-pentammin-kobalt(III)-Verbindungen nicht in roseosalzfreiem Zustande darstellen. In den Lösungen der Nitro-, Rhodanato- und Formiato-pentamminsalze ist die Hydrolyse viel geringeren Grades, so entstehen ihre Reineckate praktisch rein.

7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{R}_2$ (Mol.-Gew. 826,9)

1,3 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 600 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es entstehen rosafarbene plättchenförmige Kristalle. Ausb. 2,45 g (59%).

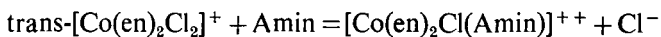
8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{R}_2$ (Mol.-Gew. 839,0)

5 mmol (1,34 g) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ und 15 g KSCN werden in 150 ml wässriger Lösung am Wasserbade 2—3 Stunden erwärmt, dann abgekühlt, filtriert und mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es werden rote, lamellare Kristalle ausgeschieden. Ausb. 2,3 g (54%).

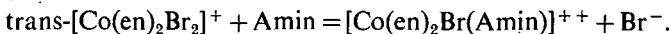
9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}]\text{R}_2$ (Mol.-Gew. 825,9)

1,55 mg (5 mmol) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}](\text{NO}_3)_2$ [17] werden in 100 ml Wasser gelöst, dann 400 ml 1%ige Ammonium-Reineckatlösung dazugegeben. Rosafarbene Plättchen. Ausb. 1,8 g (43%).

Eine Reihe von Monoacido-pentammin-kobalt(III)-komplekationen kann durch Wechselwirkung von $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ bzw. $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$ und Ammoniak ebenso (wie) gewisser organischer, aromatischer oder heterozyklischer Amine gewonnen werden [18—24]:



beziehungsweise



Die genannten Kationen enthaltende Verbindungen können in zwei geometrisch isomeren Modifikationen (cis- und trans-) entstehen. Es gelang aber nicht, von 2—3 Ausnahmen abgesehen, diese Modifikationen zu isolieren, bzw. mit der Methode der optischen Aktivierung (durch ihre mit d-Weinsäure, d-Brom-Kampfer-sulfonsäure, d-Antimonil-tartarat gebildeten diastereomeren Salzpaare) zu identifizieren, eben infolge ihrer hochgradigen Lösbarkeit. Im Gegensatz zu ihren Halogeniden, Nitraten, Sulfaten sind die Reineckate dieser Kationen in Wasser meistens schwer löslich und können deshalb aus verdünnten wässrigen Lösungen leicht abgeschieden werden.

10. $[Co(en)_2Cl(NH_3)]R_2$ (Mol.-Gew. 868,4)

5 mmol cis- $[Co(en)_2Cl(NH_3)]Cl_2$ [18] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 400 ml 1%iger $NH_4R \cdot H_2O$ behandelt. Rote, aus dünnen Plättchen bestehende Kristalle werden ausgeschieden. Ausb. 3,4 g (78%).

11. cis- $[Co(en)_2Br(NH_3)]R_2$ (Mol.-Gew. 912,9)

Auf ähnliche Weise aus 5 mol cis- $[Co(en)_2Br(NH_3)]Br_2$ [19] zu erhalten. Rötlich-braune Plättchen. Ausb. 3,9 g (76%).

12. cis- $[Co(en)_2(H_2O)OH]R_2$ (Mol.-Gew. 850,9)

5 mmol (1,45 g) trans- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ werden mit überschüssigem (etwa 8–10 g) nassem Silberoxid und 25 ml Wasser im Porzellanmörser gut verrieben, abfiltriert und die rote Lösung mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es scheidet sich ein lilaroter mikrokristalliner, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Ausb. 2,2 g (48%).

13. $[Co(en)_2ClPy]R_2$ (Mol.-Gew. 930,5)

1,0 g $[Co(en)_2ClPy]Cl_2$ [20] werden in 125 ml Wasser gelöst und mit 350 ml 1%iger Ammonium-Reineckatlösung behandelt. Roter, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag. Ausb. 1,3 g (31%).

14. $[Co(en)_2BrPy]R_2$ (Mol.-Gew. 975)

Es wird aus 5 mmol $[Co(en)_2BrPy]Br_2$ (in 50 ml wässriger Lösung) und 300 ml 1%iger $NH_4R \cdot H_2O$ -Lösung gewonnen. Unter dem Mikroskop kurze, dünne blassgelbe Prismen. Ausb. 0,6 g (12,5%).

15. $[Co(en)_2Cl(\beta\text{-Pikolin})]R_2$ (Mol.-Gew. 944,5)

1,0 g $[Co(en)_2Cl(\beta\text{-Pikolin})]Cl_2$ (2,5 mmol) werden in 350 ml Wasser gelöst und mit 300 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung versetzt. Sternförmig zusammengesetzte gelbbraune, kurze, dünne Prismen. Ausb. 1,0 g (40%).

16. $[Co(en)_2Cl(\gamma\text{-Pikolin})]R_2$ (Mol.-Gew. 944,5)

Es wird ebenso dargestellt, wie das isomere β -pikolin-Produkt. Lange, dünne, unregelmässige rote Prismen. Ausb. 1,4 g (56%).

17. $[Co(en)_2Br(\gamma\text{-Pikolin})]R_2 \cdot 6H_2O$ (Mol.-Gew. 1097,1)

1,0 g $[Co(en)_2Br(\gamma\text{-Pikolin})]Br_2$ (2 mmol) werden in 100 ml Wasser aufgelöst und mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Rotbraune kurze Prismen. Ausb. 1,0 g (50%).

18. $[Co(en)_2Cl(\text{Benzyl-amin})]R_2 \cdot 6H_2O$ (Mol.-Gew. 1066,7)

0,85 g $[Co(en)_2Cl(\text{Benzyl-amin})]Cl_2$ [21] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 500 ml 1%iger $NH_4R \cdot H_2O$ -Lösung behandelt. Es bildet sich ein aus violett-roten Prismen bestehendes kristallines Produkt. Ausb. 1,5 g (62%).

19. $[Co(en)_2Br(Benzyl-amin)]R_2$ (Mol.-Gew. 1003,0)

1,0 g $[Co(en)_2Br(Benzyl-amin)]Br_2$ (2 mmol) werden in 50 ml Wasser gelöst und 300 ml 1%ige Reinecke-Salzlösung dazugegeben. Unregelmässige, lanzenförmige rotbraune Kristalle. Ausb. 1,0 g (50%).

20. $[Co(en)_2Cl(Anilin)]R_2$ (Mol.-Gew. 944,5)

5 mmol (2,0 g) $[Co(en)_2Cl(Anilin)]Cl_2$ [22] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 300 ml 1%iger Ammonium-Reineckat-Lösung versetzt. Es bildet sich ein braunrotes, kristallines Produkt. Ausb. 1,1 g (23%).

21. $[Co(en)_2Cl(m-Toluidin)]R_2$ (Mol.-Gew. 958,6)

5 mmol (2,1 g) $[Co(en)_2Cl(m-Toluidin)]Cl_2$ [22] werden in 100 ml Wasser gelöst und 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung zugegeben. Aus ziegelroten Prismen bestehende Kristalle. Ausb. 2,4 g (50%).

22. $[Co(en)_2Cl(p-Toluidin)]R_2$ (Mol.-Gew. 958,6)

In ähnlicher Weise dargestellt, wie das isomere m-Toluidin-Derivat. Dunkelbraune, prismenförmige Kristalle. Ausb. 2,6 g. (53%).

23. $[Co(en)_2Cl(m-Xylidin)]R_2$ (Mol.-Gew. 972,6)

Aus 5 mmol $[Co(en)_2Cl(m-Xylidin)]Cl_2$ in 100 ml wässriger Lösung mit 500 ml 1%iger $NH_4R \cdot H_2O$ -Lösung dargestellt. Ausb. 1,1 g (22%).

24. $[Co(en)_2Cl(o-Äthyl-anilin)]R_2$ (Mol.-Gew. 972,6)

In analoger Weise aus 5 mmol $[Co(en)_2Cl(o-Äthyl-anilin)]Cl_2$ in 100 ml wässriger Lösung und 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung dargestellt. Violettrotes, mikrokristallines Produkt. Ausb. 1,2 g (24%).

25. $[Co(en)_2Cl(p-Äthyl-anilin)]R_2$ (Mol.-Gew. 972,6)

Analoge Synthese. Braunrote Prismen. Ausb. 1,4 g (28%).

26. $[Co(en)_2Br(p-Äthyl-anilin)]R_2$ (Mol.-Gew. 1017,1)

5 mmol $[Co(en)_2Br(p-Äthyl-anilin)]Br_2$ werden aus trans- $[Co(en)_2Br_2]Br$ und p-Äthyl-anilin hergestellt [23]. Die etwa 100 ml braune Lösung wird mit 500 ml 1%iger Ammonium-Reineckat-Lösung versetzt. Es entsteht ein braunrotes, mikrokristallines Produkt. Ausb. 1,0 g (19,6%).

27. $[Co(en)_2Cl(o-Anisidin)]R_2$ (Mol.-Gew. 974,6)

0,95 g (2 mmol) $[Co(en)_2Cl(o-Anisidin)]Cl_2$ [23] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 500 ml 1%-iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es wird eine dunkelbraunes, aus dünnen Prismen bestehendes kristallines Produkt ausgeschieden. Ausb. 1,6 g (78%).

28. $[Co(en)_2Br(o-Anisidin)]R_2$ (Mol.-Gew. 1019,0)

Durch Wechselwirkung von 5 mmol trans- $[Co(en)_2Br_2]Br$ und 5 mmol o-Anisidin wird $[Co(en)_2Br(o-Anisidin)]Br_2$ hergestellt und das letztere in etwa

100 ml Wasser gelöst. Die rotbraune Lösung wird mit 500 ml 1%iger Ammonium-Reineckat-Lösung versetzt. Es entsteht ein rotbraunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,0 g (40%).

Diacido-tetrammin-kobalt(III)-Reineckate

Durch Wechselwirkung von Komplex-Kationen vom Diacido-tetrammin-kobalt(III)-Typ und des $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ Komplex-anions entstehen meistens schwer wasserlösliche Komplex-Salze. So ist die Löslichkeit von Verbindungen des $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{R}$ sowie des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{R}$ -Typs sehr gering (DH = Dimethylglyoxim-Rest). Die $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Ac}]\text{R}$ -Verbindungen sind besser löslich (Ac = Rest einer zweibasigen organischen Säure: Malonsäure, Weinsäure, Phthalsäure, Bernsteinsäure, usw.). Die folgenden neuen Reineckate sind in Wasser ebenfalls in sehr geringem Masse löslich.

29. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Chlor-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 862,7)

5 mmol (1,25 g) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 mmol Dimethyl-glyoxim (1,16 g) und 15 mmol o-Chlor-anilin werden in 100 ml 80%igen Alkohol gelöst. Durch die braune Lösung wird 3 Stunden lang Luft gesaugt, die Lösung filtriert und das entstandene $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Chlor-anilin})_2](\text{CH}_3\text{-COO})$ mit 500 ml 1% iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es werden agglomerierende, hexagonale gelbbraune Plättchen ausgeschieden. Ausb. 2,15 g (50%).

30. $[\text{Co}(\text{DH})_2(m\text{-Chlor-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 862,7)

Analoge Synthese. Gelbbraunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,0 g (48%).

31. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Brom-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 951,6)

Mittels der unter 29. beschriebenen Synthese mit 15 mmol o-Brom-anilin dargestellt. Dunkelbraunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,3 g (49%).

32. $[\text{Co}(\text{DH})_2(m\text{-Brom-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 951,6)

Darstellung wie bei dem isomeren o-Brom-anilin-Derivat. Braunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,5 g (52%).

33. $[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Brom-Anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 951,6)

Analoge Synthese. Orangegelbes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,8 g (55%).

Chemische Analysen

Der Schwefelgehalt der Proben wurde in Forme von BaSO_4 , der Ammoniakgehalt mit Kjeldahls Methode, die Summe der Metalle in Oxidform: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (die Proben bei 900°C kalziniert) bestimmt. Bestimmung des Cr(III)-Gehalts nach Oxydation zu Cr(VI) jodometrisch. Die Resultate der Chemischen Analysen sind in Tabelle I. zusammengefasst.

Tabelle I

Nr.	auf Grund der Formel	Berechnet %				Gefunden %				Bemerkung
		Co+nCr	NH ₃	S	S	Co+nCr	NH ₃	S		
1	[Co(C ₂ H ₅ N ₂) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	18,01	8,55	32,22	17,90	8,50	32,35			
2	[Co(C ₂ H ₅ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃ · 3H ₂ O	17,56	8,34	—	17,40	8,25	—			
3	[Co(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	14,50	6,89	25,96	14,40	6,95	26,03			
4	[Co(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	13,83	6,57	24,75	13,83	6,40	24,65			
5	[Co(NH ₃) ₂ H ₂ O][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃ · 2H ₂ O	18,64	16,24	33,36	18,70	16,30	33,29			
6	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ (NH ₃) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	18,40	11,66	32,93	18,30	11,50	32,85		Ber. Cr% = 13,53 Gef. Cr% = 13,55	
7	[Co(NH ₃) ₂ NO ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	19,71	18,54	31,02	19,70	18,50	31,00			
8	[Co(NH ₃) ₆ NCSO][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	19,42	18,27	34,39	19,50	18,40	34,15			
9	[Co(NH ₃) ₆ HCOO][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	19,73	18,55	31,06	19,72	18,45	31,26			
10	[Co(C ₂ H ₆ N ₂) ₂ Cl(NH ₃) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	18,76	9,81	29,54	18,80	9,86	29,65			
11	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Br(NH ₃) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	17,85	9,33	—	17,90	9,45	—			
12	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O)OH][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	19,15	8,00	30,14	19,05	7,90	29,70			
13	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₅ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	17,51	7,32	27,56	17,55	—	27,10			
14	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Br(C ₂ H ₅ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,72	—	26,31	16,80	—	26,72			
15	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₇ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	17,25	—	27,15	17,24	—	27,03			
16	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₇ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	17,25	—	27,15	17,40	—	27,60			
17	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Br(C ₂ H ₇ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃ · 6H ₂ O	14,85	—	23,38	14,86	—	23,50			
18	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₅ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃ · 6H ₂ O	15,28	—	24,04	15,40	—	23,93			
19	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Br(C ₂ H ₅ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,25	—	25,58	16,30	—	25,75			
20	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₅ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	17,25	—	27,15	17,00	—	26,95			
21	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₅ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	17,00	—	26,76	17,15	—	26,45			
22	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₅ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	17,00	—	26,76	17,22	—	26,52			
23	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₁₁ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,75	—	26,38	16,63	—	26,59			
24	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₁₁ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,75	—	26,38	16,50	—	26,42			
25	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₁₁ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,75	—	26,38	16,60	—	26,70			
26	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Br(C ₂ H ₁₁ N)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,02	—	25,22	16,15	—	25,36			
27	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Cl(C ₂ H ₅ ON)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,72	—	26,32	16,80	—	26,59			
28	[Co(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ Br(C ₂ H ₅ ON)][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	16,00	—	25,17	16,11	—	25,13			
29	[Co(C ₂ H ₅ O ₂ N ₂) ₂ (C ₆ H ₅ NCI) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	12,86	—	14,86	12,75	—	14,66			
30	[Co(C ₂ H ₅ O ₂ N ₂) ₂ (C ₆ H ₅ NBr) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	12,86	—	14,86	12,81	—	14,64			
31	[Co(C ₂ H ₅ O ₂ N ₂) ₂ (C ₆ H ₅ NBr) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	11,66	—	13,48	11,70	—	13,55			
32	[Co(C ₂ H ₅ O ₂ N ₂) ₂ (C ₆ H ₅ NBr) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	11,66	—	13,48	11,72	—	13,30			
33	[Co(C ₂ H ₅ O ₂ N ₂) ₂ (C ₆ H ₅ NBr) ₂][Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄] ₃	11,66	—	13,48	11,77	—	13,50			

Literatur

- [1] *Bagbanli, I. L.*: D. A. N. Azerb. SSR. **12**, 459 (1956).
 [2] *Podcsajnova, V. N.*: Zs. Analit. Him. **13**, 193 (1958).
 [3] *Liteanu, C., G. Boda*: Studia Univ. Babes-Bolyai, Chemia. fasc. **2**, 139. 1962,
 [4] *Reinecke, A.*: Ann. der Chemie und Pharm. **126**, 113 (1863).
 [5] *Christensem, O. T.*: J. prakt. Chem. (2) **45**, 213, 356 (1892).
 [6] *Mahr, C.*: Mikrochim. Acta, **3**, 300 (1938).
 [7] *Mahr, C.*: Z. analyt. Chem. **104**, 241 (1936).
 [8] *Dubsky, J. V., Okac, A., Okac, B.*: Z. analyt. Chem. **98**, 184 (1934).
 [9] *Dubsky, J. V., Wagenhoffer, E.*: Chem. Obzor, **15**, 217 (1940).
 [10] *Bagbanli, I. L.*: Primenenie tetraarodanodiammin-hromiata ammonia v analiticeskoj himii redkih i cvetnüh metallov. (Izd. A. N. Azerb. SSR Baku, 1961).
 [11] *Spacu, Gh., Grecu, Gh.*: Bul. Soc. St. Cluj, **6**, 238 (1931).
 [12] *Spacu, Gh., Grecu, Gh.*: Bul. Soc. St. Cluj, **7**, 13 (1932).
 [13] *Jacimirskij, K. B.*: Termohimija kompleksnüh soedinenii (Izd. A. N. SSSR Moskau—Lenin-grad, 1951) S. 110.
 [14] *Várhelyi, Cs., Boda, G., Bradu, L.*: An. Univ. Bucuresti, **14**, fasc. 1. 69 (1965).
 [15] *Werner, A.*: Ber. dtsh. Chem. Ges. **40**, 262 (1907).
 [16] *Bailar, J., J. B. Work*: J. amer. Chem. Soc. **67**, 176 (1945).
 [17] *Duval, R.*: Ann. Chim. France (10) **18**, 241 (1932).
 [18] *Jorgensen, S. M.*: J. prakt. Chem. (2), **41**, 440 (1890).
 [19] *Werner, A.*: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1887 (1911).
 [20] *Vogel, M.*: „Dissertation“, Zürich, 1905. S. 10.
 [21] *Meisenheimer, H., Kiderlen, F.*: Liebigs Ann. Chem. **438**, 217 (1924).
 [22] *Ablov, A. V.*: Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 2270 (1936).
 [23] *Ablov, A. V.*: Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1783 (1937).
 [24] *Ablov, A. V.*: Bull. Soc. chim. France (7) **1**, 140 (1940).

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА СОЛИ-РЕЙНЕКЕ
 С ОСНОВАНИЯМИ КОБАЛЬТ(III)-АМИНА

Ч. Вархейи, И. Шош и Г. Бода

Приготовились различные новые соединения типа соли-Рейнеке различными комплексными катионами кобальта(III), принадлежащими к серии гексамина, моноацидо-пентамина и диацидо-тетрамина. Полученные соединения обладают характеристическим цветом; их состав хорошо дефинирован, растворяются плохо в воде и намного лучше в органических кастворителях. В холодном виде разлагаются слабо водой и разбавленными минеральными кислотами и очень чувствительны к сильным щелочам и концентрированным окислительным ристотам. Их термический распад имеет место в зависимости от природы катиона при 180—240 °С.

Изучение приготовленных и описанных первыми нами комплексных соединений имеет значение для препаративной и теоретической химии.