

P1021
4449



C10021
83687

Bibliotheek TU Delft
P 1021 4449



C 218368

TETRAMMIENKOBALTICOMPLEXEN

TETRAMMIENKOBALTICOMPLEXEN

PROEFSCHRIFT, TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS, Ir. H. TER MEULEN,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN SE-
NAAT TE VERDEDIGEN OP WOENS-
DAG 4 NOVEMBER 1931, DES NAMID-
DAGS TE 4 UUR, DOOR

MARIA GEZINA TER HORST

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE 's-GRAVENHAGE



NAAMLooZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA; HIPPOLYTUSBUURT 6, DELFT

1021 2 44

Aan mijn Ouders

Aan het einde van dit proefschrift gekomen, rest mij nog de aangename taak, om mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In het bijzonder U, Hooggeleerde SCHEFFER, Hooggeachte Promotor, ben ik grooten dank verschuldigd. De jaren, onder Uw leiding doorgebracht, waren de aangenaamste en leerrijkste van mijn studietijd. Uw onverflauwde belangstelling en opbouwende kritiek waren mij tot een grooten steun bij het vervaardigen van dit proefschrift en de wijze, waarop ge bij optredende moeilijkheden steeds weer nieuwe wegen wist aan te geven, vervult mij met groote bewondering. Dat ge, ondanks zeer drukke bezigheden, steeds gereed stond om te helpen, wordt door mij op zeer hoogen prijs gesteld.

Hooggeleerde TER MEULEN, de bereidwilligheid, waarmede ge mij in de gelegenheid hebt gesteld, op Uw laboratorium eenige proeven te verrichten, wordt door mij zeer gewaardeerd.

Voor hetgeen ik op Uwe colleges en practica heb mogen leeren, ben ik U, Hoogleeraren in de Afdeelingen der Scheikundige Technologie en der Algemeene Wetenschappen, grooten dank verschuldigd. Gaarne grijp ik de gelegenheid aan om aan allen, waarmee ik in persoonlijke aanraking kwam, voor de ondervonden welwillendheid mijn welgemeenden dank te betuigen.

INHOUD.

INLEIDING.

Eenige beschouwingen over de theorie van WERNER	11
---	----

HOOFDSTUK I.

Diaquotetrammiensulfaten

1. Inleiding. Litteratuur	19
2. Bereiding. Analyse	
A. Bereiding van cisdiaquosulfaat	22
B. Bereiding van transdiaquosulfaat	23
C. Analyses van de sulfaten	25
3. Oplosbaarheid	27
4. Geleidbaarheid	29
5. Ontleding	34
6. Sulfatovorming	39
7. Hydroxovorming	43
8. Sulfatotetrammiensulfaten	
A. Ciszouten	51
B. Transzouten	62
9. Hydroxotetrammiensulfaten	
A. Ciszout	66
B. Transzout	67
10. De overgang van Trans in Cis	69
11. Veroling	74
A. Ciszouten	75
B. Transzouten	77

HOOFDSTUK II.

Diaquotetrammienchloriden

1. Inleiding. Litteratuur	79
2. Enkele proeven over de cis-trans-isomerie	81
3. Enkele proeven in verband met de veroling	85

HOOFDSTUK III.

De identificatie van cis- en transverbindingen door het invoeren van nitrietgroepen in den kern

1. De nitriet-zoutzuurreactie, toegepast op de diaquozouten	86
2. Cis-transovergang bij nitritotetrammienzouten	
A. Methode van bepaling	92
B. Proefbeschrijving	95
C. Waarnemingen	97
D. Bespreking van de resultaten	99

OVERZICHT	103
---------------------	-----

INLEIDING.

EENIGE BESCHOUWINGEN OVER DE THEORIE VAN WERNER.

Een driewaardig Co-atoom (ook Cr en enkele andere) kan maximaal zes NH_3 -groepen om zich vereenigen. In het aldus ontstane hexamminenkobaltizout onderscheidt WERNER twee soorten valenties.

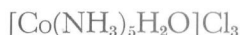
1e. Hoofdvalenties.

2e. Nevenvalenties.

Hoofdvalent gebonden zijn die groepen, die door een „electrische binding” in verband staan met het centraal atoom. Het zijn er steeds drie per Co-atoom.

Nevenvalent gebonden zijn neutrale moleculen en de geladen groepen, voorzoover er van deze laatste meer dan drie aequivalenten aanwezig zijn. Maximaal zijn er zes groepen nevenvalent gebonden.

Ter toelichting van deze definities dienen de volgende voorbeelden. In de verbinding $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ zijn de drie chloorionen door hoofdvalenties aan het Co gebonden, de zes NH_3 -moleculen echter door nevenvalenties. Het Co-atoom gedraagt zich hier dus negenwaardig (*drie* hoofdvalenties). Voor de verbinding



geldt precies hetzelfde. Het is bekend, dat dit zout overgaat in chloropentamminenchloride $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Volgens WERNER zijn de 5 NH_3 's weer door evenzoovele nevenvalenties gebonden. De 2 Cl-ionen zijn hoofdvalent gebonden. Het derde Cl-atoom, in den kern, is ook door een hoofdvalentie gebonden. In dit zout gedraagt zich Co achtwaardig. Dit geldt ook voor $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$. Hierop doorgaande heeft:

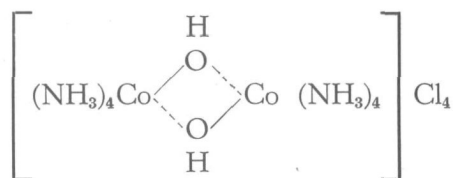
- [Co(NH₃)₄(NO₂)₂]Cl 1 hoofdvalentie buiten den kern,
 2 hoofdvalenties binnen den kern en
 4 nevenvalenties.
- [Co(NH₃)₃(NO₂)₃] 3 hoofdvalenties en 3 nevenvalenties in
 den kern.

Wanneer we nu nog een NO₂-groep invoeren, dan kan die niet meer met een hoofdvalentie aan het Co-atoom gebonden zijn. Deze vierde NO₂-groep wordt door het Co met een nevenvalentie gebonden, terwijl de hoofdvalentie van de NO₂-groep door K verzadigd wordt. Zoo hebben dus

- [Co(NH₃)₂(NO₂)₄]K 3 hoofdvalenties en 3 nevenvalenties in
 den kern.
- [Co(NH₃) (NO₂)₅]K₂ id.
- [Co(NO₂)₆]K₃ id.

Deze behandelingswijze lijkt me eenigszins willekeurig. Beschouwen we dit hexanitrozout nog eens nader, dan blijkt dat daar een „valentie-isomerie” zou moeten optreden, want de ééne helft der groepen is anders gebonden dan de andere helft. De drie hoofdvalenties kunnen liggen aan een oppervlaksdriehoek van den octaeder of aan een diagonaalvlak. Deze isomerie loopt parallel met de cis-trans isomerie. Daar echter noch bij deze verbinding, noch bij de vele andere, die hieraan verwant zijn, ooit de valentie-isomerie gevonden is, moest WERNER aannemen, dat de hoofdvalentie door intrede in den kern gelijk werd aan een nevenvalentie.

In het zout [Co(NH₃)₅OH]Cl₂ is de OH door een hoofdvalentie gebonden. Uit [Co(NH₃)₄ H₂O OH]Cl₂ ontstaat door verhitting [Co(NH₃)₄OH]₂Cl₄ waarvan de structuur door WERNER als volgt wordt verklaard.



De OH-groep is aan het ééne Co-atoom gebonden door een hoofdvalentie (—): Hij kan echter ook een nevenvalentie uitoefenen en doet dit ten opzichte van het andere Co-atoom (- - -). Op deze wijze zijn bij beide kernen de zes plaatsen bezet.

In de verbinding $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ is de CO_3 -groep in den kern door twee hoofdvalenties gebonden en bezet blijkens de formule ook twee plaatsen van den octaeder. In de pentamminenreeks bestaat het zout $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Cl}$. De CO_3 -groep zit met twee hoofdvalenties in den kern gebonden, terwijl hij maar één plaats bezet. De kern, die steeds zes valenties bezat (nevenvalenties + hoofdvalenties) vertoont zich hier plotseling zevenwaardig. Dit was de oorzaak, dat WERNER meende, te moeten verklaren, dat dat getal 6, coördinatiegetal genaamd, zuiver en alleen betrekking had op *het aantal plaatsen* en niet op het aantal valenties.

Naar mijn meening kunnen we deze willekeurigheden van hoofdvalenties in en buiten den kern en wisselend aantal kernvalenties e. d. vermijden, door het begrip „hoofdvalentie”, zooals WERNER zich dat dacht, te laten vervallen. Ik zou dus willen voorstellen, de theorie van WERNER, wat betreft de valenties, op de volgende manier te wijzigen.

Men onderscheidt bij de Wernersche zouten twee soorten valenties.

- 1e. Electrovalenties, steeds drie.
- 2e. Nevenvalenties, steeds zes.

De kernvorming (complexvorming) berust alleen op deze nevenvalenties. Het gaat geheel buiten de electrovalenties om. Deze hebben hierop in 't geheel geen invloed. Of in andere bewoordingen gezegd: Het Co-atoom bezit steeds zes nevenvalenties. Een groep of molecuul in den kern is altijd nevenvalent gebonden. Of de groep nog lading bezit, doet hier niets aan toe. Wel hebben deze ladingen invloed op de *electrovalentie* van het complexe ion. Hiermee vervalt de niet gevonden valentie-isomerie van $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$.

Neven- en electrovalenties hebben dus niets met elkaar te maken. Het aantal nevenvalenties en het aantal electrovalenties van een groep behoeven dus ook volstrekt niet aan elkaar gelijk te zijn.

We kunnen verschillende gevallen onderscheiden. Een groep kan zijn:

1e. 1 nevenvalent, 0 electrovalent.

Het zijn moleculen, als H_2O , NH_3 , C_5H_5N enz. De verbindingen van deze soort behooren alle tot de groote groep der hexamminen.

2e. 2 nevenvalent, 0 electrovalent.

Ook dit zijn moleculen en wel $(CH_2NH_2)_2$ en homologen. Deze, ieder twee NH_2 -groepen bevattende moleculen, bezetten twee plaatsen in den octaeder. Ook deze groep behoort tot de hexamminen.

3e. 1 nevenvalent, 1 electrovalent.

Hiertoe behooren de OH-groep, Cl-groep, NO_2 -groep enz. in de verbindingen $[Co(NH_3)_5OH]^{+}$ $[Co(NH_3)_5Cl]^{+}$

$[Co(NH_3)_5NO_2]^{+}$. Alle eenwaardige negatieve ionen behooren hier toe, voorzover ze acidoverbindingen vormen.

4e. 1 nevenvalent, 2 electrovalent.

SeO_3^{+} , SeO_4^{+} , SO_3^{+} $S_2O_3^{+}$. Mij is gebleken, dat ook de SO_4 -groep tot deze klasse behoort. De eenvoudigste verbinding hiervan is $[Co(NH_3)_5SO_4]^{+}$.

5e. 2 nevenvalent, 2 electrovalent.

CO_3^{+} , $C_2O_4^{+}$ in verbindingen als $[Co(NH_3)_4CO_3]^{+}$.

Wat deze CO_3 -groep betreft, moet ik nog de volgende opmerking maken. Deze groep (en ook de andere, die tot deze klasse behooren) kan wel tweewaardig optreden, maar behoeft dat volstrekt niet te zijn. Hij treedt éénnevenvalent op in $[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$ en 0 nevenvalent in de met het vorige zout isomere verbinding $[Co(NH_3)_5Cl]CO_3$.

Het valt op, dat in bovenstaande reeks ontbreekt de groep: tweenevenvalent, één electrovalent. De tot deze groep behoorende verbindingen zijn alle meerkernig, o. a. de OH-groep hoort hier thuis. Meestal is deze wel éénnevenvalent. Het is echter gebleken, dat aan deze OH het vermogen toekomt, om gelijktijdig in twee verschillende kernen een plaats te bezetten, dus om een OH-brug tusschen twee Co-kernen te vormen. De OH-groep is dan tweenevenvalent. Hij is dit ook alleen als brug tusschen twee verschillende Co's. In één kern is hij altijd éénwaardig.

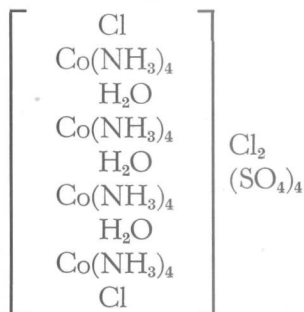
In de OH-groep worden de nevenvalenties toegeschreven aan de O, die in het laatste geval dus twee nevenvalenties bezit. Wanneer we zien naar de hiermee verwante groep H₂O, waarin O één-nevenvalent is, dan moet dus de mogelijkheid bestaan, dat ook de H₂O-groep als „brug” optreedt tusschen twee Co's. Bij *Werner's* opvattingen is dit *niet* mogelijk. In 1921 heeft P. JOB ¹⁾ nadere onderzoekingen gedaan over het bekende zout [Co(NH₃)₄H₂OCl]SO₄. Bij zijn onderzoek bleek hem:

- 1e. Het zout bevat niet 1 mol H₂O op 1 Co, maar 3 H₂O op 4Co.
- 2e. Alle SO₄ bevindt zich buiten den kern.
- 3e. Slechts de *helft* van het Cl zit in den kern.

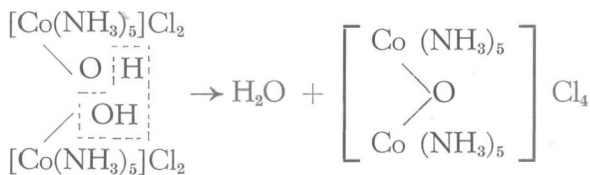
De formule was dus:



Hij stelde er de volgende structuurformule voor op:



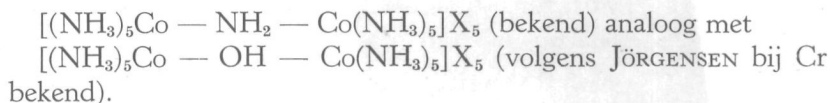
JOB zelf vermeldt over de bestaanbaarheid van deze verbinding in verband met WERNER's theorie geen woord. Mij lijkt het echter zeer waarschijnlijk, dat we hier inderdaad met H₂O-bridgen te maken hebben. De brugverbinding is echter niet zeer hecht. Dit is wel het geval bij die van OH' en bij de derde van deze reeks, nl. O'', de zuurstofbrug. Een dergelijke verbinding kunnen we op de volgende manier ontstaan denken:



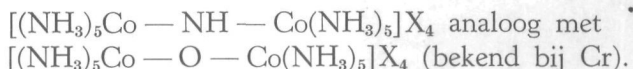
¹⁾ Recherches sur quelques cobaltamines. Thèses. Paris 1921.

De O is hier tweenevenvalent, doch neutraliseert tevens in elk der kernen een electrovalentie. Hij behoort dus tot de klasse der tweenevenvalente, twee electrovalente groepen.

Een volkomen analoge reeks is mogelijk bij de NH₃-groep. Ook de N kan als brug optreden. Er is geen verbinding bekend, waarin het NH₃ zelf tweewaardig optreedt, doch volgens WERNER's theorie was dit ook niet mogelijk en misschien zijn er méerkernige verbindingen, die in werkelijkheid tweenevenvalent NH₃ bevatten, terwijl hun door WERNER een andere structuur is toegekend. De éénelectrovalente NH₂-groep geeft als eenvoudigste verbinding:

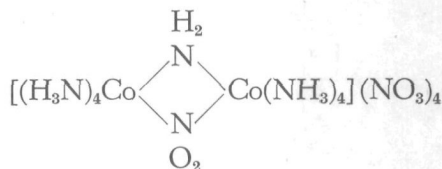


De derde van deze reeks NH'', overeenkomende met O'', is alleen in vereeniging met andere bruggen bekend. Het meest eenvoudige zout zou zijn:

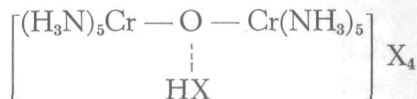


Van de laatste der reeks, N''', zijn, voor zoover mij bekend, geen voorbeelden aanwezig.

Een verschijnsel, dat hiermede in overeenstemming is, is het tweenevenvalent zijn der stikstof in de NO₂-groep.



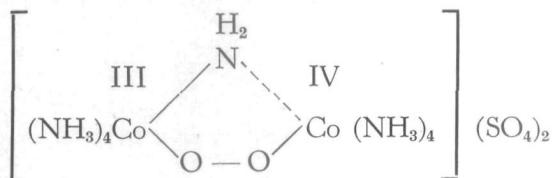
Eén soort van door WERNER beschreven verbindingen is bij mijn opvatting over de valenties niet bestaanbaar, nl.



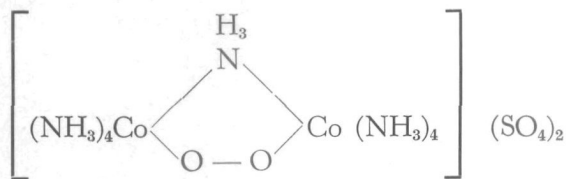
en een hiermede direct analoge. Volgens WERNER was de O met 2 hoofdvalenties gebonden en deze kon dus nog een nevenvalentie

uitoefenen op een zuurmolecuul. Volgens mijn opvattingen heeft de O in deze verbinding reeds twee nevenvalenties bezet. Dit is het maximum, dat in de overige zuurstofhoudende verbindingen optreedt. Het lijkt mij niet voldoende gerechtvaardigd, ten behoeve van deze verbindingen een hogere waardigheid voor de zuurstof te aanvaarden. Of de structuur dezer zouten op een andere wijze verklaard zal moeten worden, zou uit een afzonderlijk onderzoek moeten blijken.

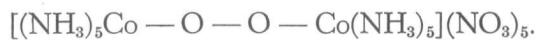
In een heele reeks meerkernige verbindingen is WERNER genoodzaakt een vier-, „hoofdvalent” (dus vierelectrovalent) Co aan te nemen. Zij behooren alle tot de groep der *peroxobridgen*. Terwijl in het zout $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4$ de O_2 -groep twee electrovalent, twee nevenvalent en het Co drielectrovalent is, wordt WERNER gedwongen in het zout



een NH_2 -groep aan te nemen, om het aantal plaatsen bezet te krijgen. Deze NH_2 -groep gebruikt één electrovalentie en om het totale molecuul neutraal te houden nam WERNER een der Co-atomen vierwaardig aan. Nemen we echter aan, dat de NH_3 -groep tweenevenvalent optreedt, dan is de zaak (zonder vierwaardig kobalt) geheel in orde.



Er is dus wel wat vóór een NH_3 -brug te zeggen, te meer, waar de peroxogroep blijkbaar niet een vierwaardig Co vereischt. Aldus is het mogelijk steeds de veronderstelling van vierwaardige Co-atomen te vermijden. Er blijft slechts één verbinding over, die in dit verband bezwaarlijk verklaard kan worden, n.l.:



Het komt mij voor, dat een nader onderzoek dezer verbinding gewenscht is, alvorens hier tot de veronderstelling van de vierwaardigheid van het Co over te gaan.

In het navolgende onderzoek van de reeks der tetrammienzouten zullen we meermalen op de in deze inleiding beschreven opvattingen terugkomen.



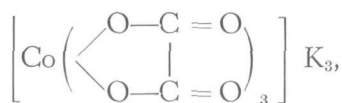
HOOFDSTUK I.

DIAQUOTETRAMMIENKOBALTISULFAAT.

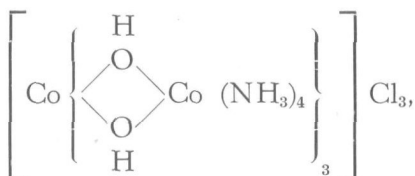
1. INLEIDING. LITTERATUUR.

De verbindingen der tetrammienreeks zijn op te vatten als hexammienzouten, waarin twee der NH_3 -moleculen door andere groepen vervangen zijn. Wanneer de substitutie plaats heeft door twee eenwaardige groepen, hebben we met twee isomeren te rekenen, waarvan bij de ééne de twee groepen aan een ribbe, bij de andere aan een lichaamsdiagonaal van den octaeder gelegen zijn. De bepaling van de configuratie van deze stoffen geschiedt door vergelijking met de verbindingen met tweewaardige substituerende groepen, welke uit de genoemde kunnen ontstaan of waaruit deze laatste gevormd kunnen worden. Terwijl beide isomere reeksen van verbindingen met twee éénwaardige groepen in het algemeen bekend zijn, bestaat er slechts ééne van de corresponderende verbindingen met tweewaardige groepen (diammien, CO_3'' , $\text{C}_2\text{O}_4''$). In de enkele gevallen, waarin zoowel een cis- als een transzout een carbonatoverbinding levert, zijn deze laatste identiek en heeft er blijkbaar een omlegging plaats. Tweewaardige groepen kunnen dus maar op één wijze gebonden zijn.

Uit de beschikbare gegevens blijkt nu met groote waarschijnlijkheid, dat een tweewaardige groep alleen twee plaatsen kan bezetten, die aan dezelfde ribbe van een octaeder gelegen zijn. Dat deze veronderstelling voor de hand ligt, blijkt o. a. uit het volgende. Een zout van de formule $[\text{MB}_3]\text{X}_m$, waarin B een tweewaardige groep is, moet volgens de genoemde veronderstelling in twee vormen kunnen optreden, die elkaars spiegelbeeld zijn (fig. 1). Inderdaad is het WERNER in 1911 gelukt, om triaethyleendiammiengkobaltichloride in twee optisch actieve isomeren te scheiden. Een dergelijke splitsing is o. a. ook uitgevoerd met het kaliumtrioxalatokobaltiaat



een hexacidozout. Ook bij de méérkernige complexen is een soortgelijke splitsing gelukt, nl. bij het dodekammien- μ -hexol-tetrakobaltichloride.



welk feit omgekeerd een steun was bij het vaststellen van de structuurformule van deze ingewikkelde verbinding.

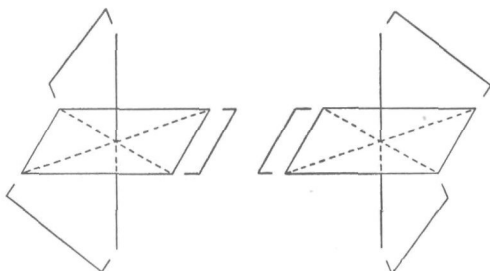
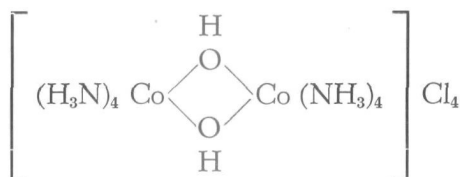


Fig. 1.

Spiegelbeeldisomerie treedt eveneens op, wanneer één der tweewaardige groepen door een andere tweewaardige vervangen wordt, bv. $[\text{Co en}_2 \text{CO}_3]'$ en $[\text{Co en}_2 \text{C}_2\text{O}_4]'$. Ook, wanneer die groep vervangen wordt door twee gelijke of verschillende eenwaardige groepen. In dit geval treedt er tevens nog een derde isomeer op, doordat nu bovendien de twee eenwaardige groepen nog in transstelling kunnen voorkomen. Hiervan zijn talrijke voorbeelden in de litteratuur bekend. Alle genoemde verschijnselen zijn in overeenstemming met de veronderstelling, dat een tweewaardige groep op cis-plaatsen gebonden is, terwijl de hypothese van binding op transplaatzen geen voldoende verklaring toelaat.

De structuurformules in de tetrammienreeks hebben het carbonatotetrammiencomplex als uitgangspunt. Laten we hierop verdund zuur inwerken, dan treden in het algemeen in de plaats van de CO₃-groep twee H₂O-moleculen in den kern en er ontstaat dus een cisdiaquo-zout. Laten we op dit ciszout KNO₂ inwerken, dan krijgen we cisdinitrozout. Zoo bewijst ook het feit, dat de meerkernige verbinding



bij behandeling met sterk HCl een diaquo en een dichlorozout levert, dat de beide laatstgenoemde verbindingen de cisstructuur bezitten.

Een bezwaar tegen deze methode van plaatsbepaling is het feit, dat substitutie in den kern soms gepaard kan gaan met plaatsverwisseling van groepen, waardoor een cis-transomlegging kan optreden. Dat een dergelijke omlegging aanleiding tot foutieve conclusies betreffende de configuratie kan geven, blijkt o. a. uit het feit, dat praseochloride (= dichlorotetrammien) langen tijd aangezien is voor een cisverbinding, omdat dit zout ontstaat door verwarming van cisdinitro met sterk HCl, terwijl *trans*dinitro in dat geval een chloronitrozout gaf. Later werden de violeoverbindingen ontdekt door inwerking van HCl op carbonatozout bij de temperatuur van vloeibare lucht. Het bleek, dat deze cisverbindingen met sterk HCl vlug in de groene praseozouten omzetten, waaruit volgt, dat praseo een *trans*-verbinding moet zijn.

Een andere moeilijkheid, welke bij de structuurbepaling optreedt, is o. a. het feit, dat in de pentammienreeksen oxalato-, carbonato-, sulfato- enz. verbindingen bekend zijn, waarin niet, zooals we zouden verwachten, deze tweewaardige groepen als brug optreden, maar slechts één plaats innemen ¹⁾. Van de tetrammienzouten, welke SO₄ in den kern bevatten, is het vrijwel zeker, dat de SO₄-groep daar maar één plaats bezet houdt, terwijl er

¹⁾ Zie ook de inleiding, pag. 13.

daardoor zoowel cis- als transzouten kunnen optreden. Het zou analoog hiermede dus niet onmogelijk kunnen zijn, dat, evenals in de pentamminenreeks, ook in de tetramminenreeks in carbonatozouten de CO_3 -groep soms slechts één plaats bezet, waaruit weer zou volgen, dat carbonatozouten soms geen middel zouden zijn om ondubbelzinnig tusschen cis en transconfiguratie te beslissen. Tot nu toe zijn hier evenwel in de tetramminenreeks nog geen aanduidingen voor.

Van diaquotetramminkobaltisulfaat kunnen dus twee isomeren bestaan. De cis-vorm werd reeds in 1877 door VORTMANN ¹⁾ bereid, die het ten onrechte voor een sulfatoverbinding aanzag. In 1892 heeft JÖRGENSEN ²⁾ dezelfde verbinding opnieuw bestudeerd en er een verbeterde bereidingswijze voor aangegeven. Hij heeft de oplosbaarheid ervan bij kamertemperatuur bepaald en vond 2,8 %. P. JOB ³⁾ bestudeerde de „aquozoutnatuur” van de diaquoverbindingen en vond voor deze stoffen een duidelijk bewijs, dat er werkelijk twee aquogroepen in den kern aanwezig moeten zijn. BENRATH ⁴⁾ vond, dat er per atoom kobalt $1\frac{1}{2}$ mol H_2O aan het zout onttrokken kon worden, zonder dat de karakteristieke eigenschappen veranderden, terwijl het dan nog 2 H_2O op 1 Co bleef bevatten. Verschillende onderzoekers hebben zure zouten bereid, waarvan de formules niet geheel met elkaar overeenstemmen. Tenslotte vond K. ANDREAS ⁵⁾, dat diaquotetrammiensulfaat bestendig was, als bodemstof naast de waterige oplossing. A. USPENSKY en K. TSCHIBISOFF ⁶⁾ geven op, dat de lichtabsorptie in een verdunde oplossing van het zout bij lang staan verandert.

2. BEREIDING. ANALYSE.

A. Bereiding van cisdiaquotetrammiensulfaat.

Voor de bereiding van het cisdiaquotetrammiensulfaat volgde ik de weg, door JÖRGENSEN aangegeven. Het carbonatotetrammien-

¹⁾ Ber. **10** 456, 1454 (1877).

²⁾ Z. an. Ch. **2** 296 (1892).

³⁾ Thèses. Paris 1921.

⁴⁾ Z. an. Ch. **138** 69, 70 (1824).

⁵⁾ Dissertation Aachen 1928.

⁶⁾ Z. an. Ch. **164** 335 (1926).

kobaltinitraat werd opgelost in verdund H_2SO_4 , waarbij CO_2 ontwijkt. Deze diaquoverbinding wordt dus verondersteld de cisconfiguratie te bezitten. Met alcohol wordt het uit de oplossing neergeslagen. Voor de zuivering loste ik het op in met iets H_2SO_4 aangezuurd water en precipiteerde vervolgens weer met hetzelfde volumen 96 % alcohol.

B. Bereiding van transdiaquotetrammiensulfaat.

Over het bestaan van dit zout vond ik in de litteratuur geen enkele aanwijzing. Het ligt voor de hand, te trachten, het te bereiken door uit te gaan van een bekend transzout, bv. een diacidotetrammienzout, en hierin de beide acidogroepen door water te vervangen. Er zijn in deze reeks verbindingen slechts twee gevallen, waarin beide isomeren bekend zijn, n.l. de dichloro en dinitrozouten. Nu zijn de dichloro's voor ons doel minder geschikt, want volgens de litteratuur geven de aquotisationsproducten trans-cisomzettingen. Anders is het met de dinitroverbindingen gesteld. Van deze wordt de ééne verkregen door carbonatonitraat op te lossen in verdund zuur en daarna te behandelen met KNO_2 ¹⁾. Dit zout komt dus overeen met cisdiaquosulfaat. Een ander zout ontstaat door directe oxydatie met lucht van $CoCl_2$ in ammoniakaal milieu ²⁾ en wordt derhalve als een transzout beschouwd.

In deze laatstgenoemde transdinitroverbinding moeten we dus de beide NO_2 groepen door water vervangen. JÖRGENSEN heeft dit reeds voor één der groepen uitgevoerd ³⁾ door het te verhitten met HNO_3 s.g. 1,2. Nu heb ik geprobeerd op een dergelijke manier ook de tweede groep aan te tasten. Hierbij deden zich eenige moeilijkheden voor.

1e. Bij het gebruik van dezelfde hoeveelheid vloeistof als JÖRGENSEN krijgen we geen kristallisatie.

2e. Het is heel moeilijk om de juiste verhittingsduur vast te stellen, want als te kort verhit is, kristalliseert eerst nog transaquo-nitrozout uit, terwijl bij te lange verhitting de stof ontleedt. Dat dit zoo is, kunnen we zien aan het feit, dat, wanneer we in het filtraat

¹⁾ Z. an. Ch. **17** 472 (1848).

²⁾ Z. an. Ch. **17** 468 (1898).

³⁾ Z. an. Ch. **7** 290 (1895).

van een portie nog eens een zelfde hoeveelheid transaquo-nitrozout behandelen, het rendement hetzelfde is als de laatste maal, n.l. ca. 20 %.

3e. Bij het bereiden van een grootere hoeveelheid van het zout bleek, dat het verhitten met HNO_3 in kleine porties moest geschieden, daar anders het rendement sterk daalt.

Tenslotte kwam ik tot de volgende bereidingswijze¹⁾. 10 g transaquo-nitrotetrammiekobaltinitraat, bereid volgens JÖRGENSEN, verwarmt men met 25 cm³ HNO_3 s.g. 1,2, totdat een krachtige gasontwikkeling optreedt en zoolang, totdat alle aquonitrozout opgelost is. De kleur der oplossing verandert daarbij van lichtbruin tot donkerviolet. Dan koelt men snel af tot 0°, waarbij diaquo-nitraat (misschien ook nitratozout) uitkristalliseert. Na \pm 1 uur wordt het neerslag goed afgezogen. De opbrengst is 2 g.

Nu moet het nitraat gezuiverd worden. Het zou omgekrystalliseerd kunnen worden uit HNO_3 s.g. 1,2, maar dan zou tevens een gedeelte weer ontleed worden. Ook bezitten de nitraten over het algemeen een zeer groote oplosbaarheid in water en alcohol. Daardoor is ook het cisnitraat veel lastiger te precipiteeren dan het sulfaat. Hierom maken we beter uit het nitraat het sulfaat. Dit gaat het best op de volgende wijze:

Men lost 10 g nitraat op in 100 cm³ H_2SO_4 4 N bij kamertemperatuur en filtreert af van mogelijk aanwezig aquonitrozout; koelt daarna af tot 0° en precipiteert dan met eveneens tot 0° afgekoelde 96 % alcohol. Vrijwel steeds treedt hierbij eerst een scheiding in twee vloeistofflagen op, waarbij de onderste laag bijna in zijn geheel vast wordt. Teneinde de ontmenging zooveel mogelijk te beperken, moet de alcohol in kleine hoeveelheden voorzichtig worden toegevoegd. Nadat ongeveer 1¹/₂ volumen is bijgeschonken, kan men de rest vlug toevoegen, totdat met in totaal drie volumen alcohol het zout zoo volledig mogelijk is neergeslagen. Nadat alles bezonken is, kan het afgefiltreerd, met 96 % alcohol uitgewasschen en aan de lucht gedroogd worden. Het zuiveringsproces moet eenige malen herhaald worden, wil alle NO_3 door SO_4 vervangen zijn. De omzetting kunnen we volgen met behulp van de diphenyl-

¹⁾ Later zal blijken, dat het verkregen zout niet zuiver diaquozout is, maar een belangrijk gehalte aan aquosulfatozout bevat. Proefschr. p. 42, 68.

aminereactie op HNO_3 . Het zout, dat door de analyse zuiver werd bevonden, gaf deze reactie niet meer.

Bij het zuiveren is het verder aan te bevelen het zout zoo kort mogelijk in opgelosten toestand of in aanraking met vloeistof te laten, daar er ongewenschte omzettingen kunnen optreden. Ook is het beter, hierbij met geen grootere hoeveelheden dan 25 g te werken, daar anders de zuivering minder effect heeft.

Ik heb ook geprobeerd om uit aquonitrat direct het diaquosulfaat te bereiden, door het te verwarmen met H_2SO_4 . In het neerslag is dan echter door ontleding van het zout ook $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aanwezig en dit is heel moeilijk te verwijderen. Om deze reden kon ik $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ook niet gebruiken om het nitrat in het sulfaat om te zetten, maar moest daarvoor H_2SO_4 nemen.

Tenslotte kreeg ik een product, dat de samenstelling had van een diaquozout, nl.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$, maar dat duidelijk verschilde van het bekende ciszout. De oplosbaarheid is grooter dan van cis en bij toevoeging van alcohol splitst de oplossing zich in twee vloeistofflagen, wat cis bij die temperatuur niet doet. VORTMANN ¹⁾ vermeldt echter, dat een verzadigde(?) cissulfaatoplossing bij 70° dit verschijnsel eveneens vertoont. Ook de kleur van het nieuwe zout is duidelijk verschillend van cis, hoewel beide zouten paarsrood zijn. Wanneer we ze naast elkaar bezien ligt de kleur van cis meer aan den gelen, die van trans meer aan den blauwen kant.

Wanneer de oplossing van transdiaquosulfaat in $4\text{ N H}_2\text{SO}_4$ enkele uren in ijs bewaard is, kristalliseert een zuur zout uit van de vermoedelijke samenstelling $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{SO}_4$, waaruit echter door uitwasschen met alcohol het H_2SO_4 verwijderd wordt. Bij het éénmaal zoo behandelde zout bedroeg het zuur gehalte reeds niet meer dan $\frac{4}{5}$ mol H_2SO_4 op 1 mol diaquosulfaat en het daalde steeds verder met elke volgende uitwassching.

C. Analyses van de cis- en transverbinding.

Teneinde de zuivering te kunnen volgen, deed ik na elke behandeling de volgende analyses:

1e. *Co-bepaling*: als CoSO_4 , door afrooken met H_2SO_4 .

¹⁾ Ber. 10 456, 1454 (1877).

2e. SO_4 -bepaling: als $BaSO_4$. Daar het diaquozout in $BaSO_4$ geocludeerd wordt, is het noodzakelijk het zout van te voren te ontleden, door de oplossing te verwarmen met een druppel KOH, terwijl vervolgens het Co-hydroxyde weer opgelost wordt met enkele druppels sterk HCl.

3e. N-bepaling: volgens C. J. VAN NIEUWENBURG en G. P. DE GROOT¹⁾. Bij de zuivere stoffen deed ik soms een duplo-bepaling zonder voorafgegane reductie, hetgeen in dit geval dezelfde resultaten oplevert.

4e. H-bepaling: Daar een directe waterbepaling niet mogelijk is, deed ik als controlebepaling een waterstofbepaling volgens TER MEULEN-HESLINGA²⁾ waarbij de gevormde NH_3 en lucht over MnO_2 worden geleid, terwijl PbO_2 zwavel- en stikstofoxyden tegen houdt en het water aan chloorcalcium wordt gebonden. De resultaten kwamen goed met de andere analyses overeen.

De samenstelling der volledig gezuiverde zouten was als volgt:

cisdiaquosulfaat	gev.	ber.	verh.
Co	18.0 %	17.6 %	1
NH_3	20.8 %	20.3 %	3.99
SO_4	43.9 %	43.1 %	1.49 ³
H_2O	17.1 %	18.9 %	3.1
<hr/>			
totaal	99.8 %		

In deze tabel zijn de gevonden waarden vergeleken met die, welke volgens JÖRGENSEN aan het zout toekomen. De onderlinge verhouding van Co, NH_3 en SO_4 is in orde, het kristalwater klopt niet met de door JÖRGENSEN gevonden 3 aq. De formule van mijn zout correspondeert met $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot 2.2 H_2O$. Een nadere bespreking van deze afwijking volgt in de volgende paragraaf.

¹⁾ Chem. Weekbl. 24 202 (1927).

²⁾ Nieuwe Methoden voor elementair analysen. Delft 1930.

Transdiaquosulfaat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	gev.	ber.	verh.
Co	18.7 %	18.6 %	1
NH ₃	21.5 %	21.5 %	3.99
SO ₄	45.7 %	45.6 %	1.50
H ₂ O	14.2 %	14.2 %	2.49
<hr/>			
totaal	100.1 %		

3. OPLOSBAARHEID.

Alvorens in te gaan op de oplosbaarheid zelf, zocht ik de oorzaak van de afwijking van het kristalwatergehalte van het cisdiaquosulfaat. Wanneer we de litteratuur nagaan, dan blijkt daar eenige oneenigheid over te bestaan. VORTMANN, de oorspronkelijke bereider van het zout, gaf twee mol kristalwater op. Volgens JÖRGENSEN bevatte het er drie. JOB vond dat zijn preparaat $2\frac{1}{2}$ mol bevatte en LIU QUI TAO eveneens. Tenslotte geeft BENRATH weer 3 aq op. Mijn eigen preparaat bevat 2.2 mol. Het ligt dus dicht bij de waarde van VORTMANN. Om nu te zien, wat het werkelijk goede gehalte was, liet ik de bodemstof eenige dagen met water in aanraking staan, filtreerde ze af en perste ze tusschen filtreerpapier droog. Het zoo behandelde zout bevatte 3.05 mol kristalwater, zoodat er dus inderdaad JÖRGENSEN's formule aan toekomt.

Van het cisdiaquosulfaat heeft JÖRGENSEN de oplosbaarheid bepaald bij kamertemperatuur en 2.8 % gevonden. EPHRAIM bepaalde de oplosbaarheid bij 22° en geeft daarvoor op 0.175 mol per l, d. i. 10.8 g per l of ongeveer 10 %, welke waarde dus belangrijk hooger ligt. Ik deed eenige bepalingen bij 25°. De thermostaat was voorzien van een toluolkwikreguleteur en een geijkte thermometer, die in 0.1° verdeeld was. De schommelingen in de temperatuur bedroegen 0.05° C. Bij het monsternemen gebruikte ik een op 25° voorgewarmde pipet, voorzien van een watje, hetgeen meestal voldoende was om het neerslag tegen te houden. De oplossing werd steeds afgewogen in een porceleinen kroesje, drooggedampt, en met H₂SO₄ afgerookt. Het percentage werd berekend als kristalwatervrij diaquotetrammiensulfaat. (Tabel I). Ik vond een steeds stijgende oplosbaarheid, die tenslotte bij 31.4 % constant

werd, een bedrag, dat dus nog weer veel hooger ligt dan dat van EPHRAIM. Deze stijging is niet te wijten aan een geringe oplosnelheid, want ik precipiteerde het opgeloste zout met alcohol en bepaalde daarop opnieuw de oplosbaarheid; reeds na enkele uren was de zoo gevonden waarde nog hooger, nl. 33 %. Er vinden dus blijkbaar omzettingen plaats in oplossing. De waarde, die JÖRGENSEN geeft, wordt gevonden, wanneer men de stof één kwartier met de oplossing schudt, zoodat er dan nog niet veel is omgezet. Deze ligt dus vermoedelijk dicht bij de beginoplosbaarheid van het zout als zoodanig, terwijl het bedrag, dat EPHRAIM opgeeft, een willekeurige waarde is tusschen de beginoplosbaarheid en de evenwichtswaarde, welke slechts na een week ongeveer wordt bereikt.

TABEL I.

De oplosbaarheid van diaquosulfaat bij 25°.

tijd	cis	trans
1 dag	19.7 %	20.8 %
2 dagen	26.5 %	24.9 %
3 „	30.5 %	27.1 %
6 „	31.0 %	33.1 %
8 „	31.4 %	(34.9 %)
13 „	31.2 %	(34.5 %)
16 „	31.4 %	—

De oplosbaarheid van transdiaquosulfaat is grooter dan die van cis. Door bv. $\frac{1}{2}$ uur te schudden, lost er ca. 10 % op. De oplosbaarheid stijgt langzamer, maar langer, zoodat tenslotte een hooger waarde wordt bereikt dan bij cis (Tabel I). De waarden, die boven 33 % liggen, zijn echter niet geheel juist meer, want na eenige dagen begint zich in de oplossing een uiterst fijn neerslag af te zetten, dat niet wil bezinken en door filters heen loopt, zoodat ik niet meer behoorlijk een monster kon nemen. Er blijkt nu al wel, dat cis en trans inderdaad twee verschillende zouten moeten

zijn. Ook in de transplossing vinden omzettingen plaats. Wanneer we nagaan, welke omzettingen er al zoo mogelijk zijn, dan zijn dit:

- 1e. Een totale ontleding van het complex.
- 2e. De hydrolyse van de aquozouten (overgang in hydroxo).
- 3e. De SO_4 -groep kan in den kern dringen (aquotisatie-evenwicht).
- 4e. Een overgang van cis in trans of omgekeerd.
- 5e. Condensatiereacties van hydroxocomplexen, veroling genaamd.

Alvorens nu verder in te gaan op deze mogelijkheden, bekijken we eerst, wat de geleidbaarheidsbepalingen opleveren.

4. GELEIDBAARHEID.

Voor het meten van de geleidbaarheid gebruikte ik een vaatje van Jenaglas, waarvan het onderste gedeelte, waarin zich de electroden bevinden, vernauwd was. De electroden waren van blank platina, aangezien geplatineerde electroden een snelle ontleding van het kobaltcomplex geven. Als nulinstrument gebruikte ik een telefoon, als meetdraad een geijkte draad van V I I A-staal. Voor het bereiden van de oplossingen woog ik de juiste hoeveelheid van het zeer fijn gepoederde preparaat af en loste het op in een geijkt kolfje van 100 cm^3 in geleidbaarheidswater van 25° . Als begintijd koos ik het oogenblik, waarop ik het kolfje omschudde. De hoofdzaak van het sulfaat lost snel op, maar ondanks alle voorzorgen vormen zich steeds weer korreltjes, die er de oorzaak van waren, dat ik soms pas na 20 à 25 minuten een aflezing kon doen.

Wanneer we nu de geleidbaarheid van cisoplossingen nagaan (Tabel II, fig. 2), dan bemerken we, dat er eerst een daling optreedt van 10 à 15 % in ca. 6 uur, die gevolgd wordt door een langzame stijging, tot de geleidbaarheid ruim twee maal zoo groot geworden is. Bij de meest verdunde oplossingen begon na eenige weken kobaltoxyde neer te slaan. Ik vermoedde dus, dat deze stijging veroorzaakt werd door ontleding. Aangezien de kobaltcomplexen over het algemeen nogal gevoelig zijn voor alkalizouten, zou dus een spoortje alkali uit het glas van de weliswaar uitgestoomde, fleschjes, waarin deze oplossingen bewaard werden, de oorzaak van deze ontleding kunnen zijn. Daarom herhaalde ik deze proef,

TABEL II.

Geleidbaarheid van cisdiaquosulfaat bij 25°.

tijd	<i>K</i>	tijd	<i>K</i>	tijd	<i>K</i>
A. $V = 128$					
d u min		d u min		d u min	
18	0.001680	3 2	0.001512	3	0.001476
25	0.001669	3 20	0.001500	5 6	0.001548
39	0.001651	3 54	0.001487	8 6	0.001605
48	0.001638	4 47	0.001469	12	0.001647
1 —	0.001618	5 18	0.001463	16	0.001708
1 45	0.001582	5 46	0.001450	26	0.001813
2 12	0.001546	6 16	0.001448	44	0.002028
2 32	0.001530	1	0.001447	62	0.002235
B. $V = 256$					
24	0.001008	2 48	0.000910	3	0.000948
37	0.000995	3 48	0.000900	5 6	0.000977
42	0.000991	4 14	0.000895	8 6	0.001034
49	0.000981	4 43	0.000890	12 2	0.001083
1 9	0.000966	5 15	0.000888	16	0.001141
1 36	0.000948	5 42	0.000886	26	0.001247
1 59	0.000931	1	0.000899	44	0.001451
2 24	0.000922	2	0.000919	62	0.001699
C. $V = 512$					
22	0.000605	2 42	0.000554	2	0.000573
27	0.000603	3 8	0.000548	4 6	0.000600
36	0.000599	4 27	0.000543	6 5	0.000622
45	0.000593	5 8	0.000542	11 3	0.000682
1 —	0.000585	6 7	0.000541	15	0.000728
1 47	0.000567	6 55	0.000543	26	0.000852
2 18	0.000559	1	0.000551	43	0.001082
D. $V = 1024$					
20	0.000368	3 19	0.000335	5 6	0.000397
27	0.000364	4 41	0.000334	8 6	0.000434
46	0.000355	5 16	0.000335	15	0.000557
1 18	0.000346	1	0.000342	26	0.000697
2 5	0.000339	2	0.000357	43	0.000791

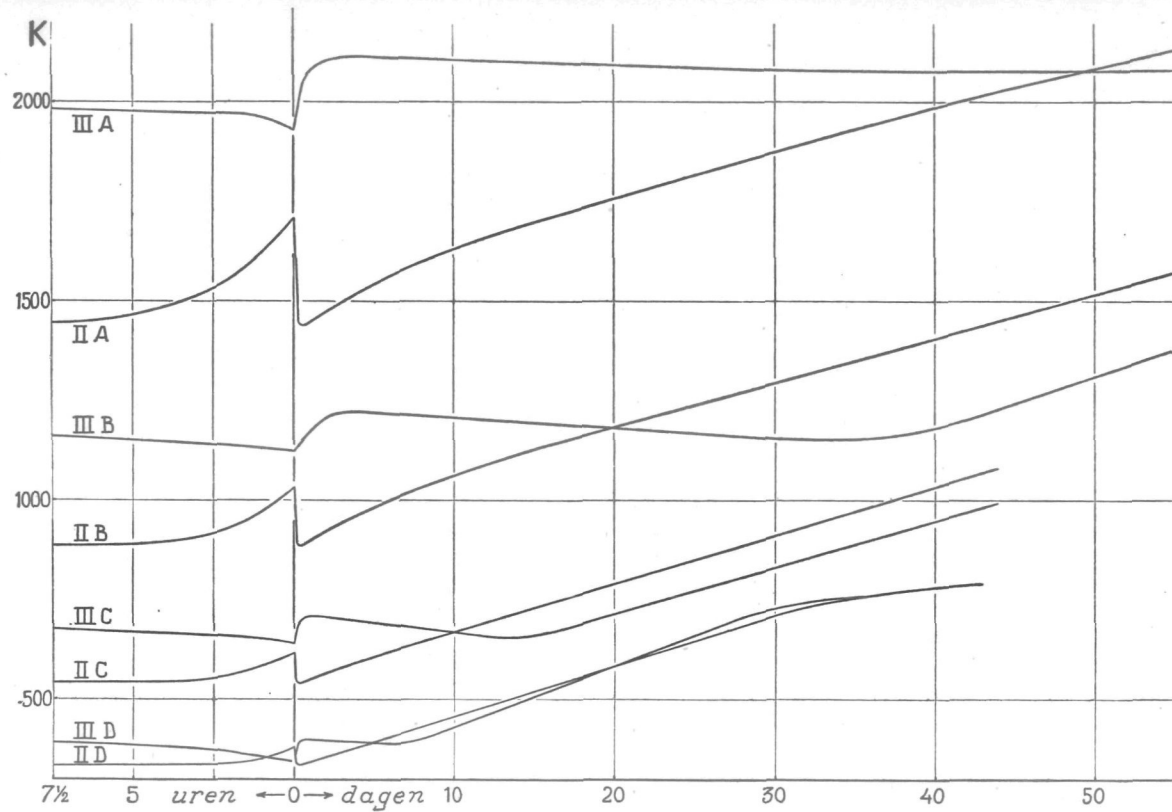


Fig. 2.

Geleidbaarheid van cis- en transdiaquosulfaat bij 25°.

II. ciszout. III. transzout.

A V = 128 B V = 256 C V = 512 D V = 1024

TABEL III.

Geleidbaarheid van transdiaquosulfaat bij 25° C.

tijd	K	tijd	K	tijd	K
A. V = 128					
d u min		d u min		d u min	
23	0.001947	1 5	0.002092	20	0.002087
30	0.001951	2 5	0.002091	26	0.002087
54	0.001959	5 3	0.002112	30	0.002080
1 45	0.001971	7	0.002110	44	0.002078
3 22	0.001969	9	0.002107	55	0.002082
4 37	0.001968	13	0.002105	58	0.002090
6	0.001977	14	0.002103	104	0.002259
B. V = 256					
26	0.001126	2 5	0.001213	26	0.001161
39	0.001127	5 3	0.001210	30	0.001157
1 15	0.001132	7 3	0.001211	37	0.001173
3 8	0.001138	9	0.001206	44	0.001226
4 24	0.001146	14	0.001198	55	0.001375
1 5	0.001178	20	0.001183	64	0.001519
C. V = 512					
25	0.000646	3 3	0.000665	12	0.000658
40	0.000648	22	0.000708	18	0.000694
1 25	0.000653	1 2	0.000708	22	0.000745
1 49	0.000656	2	0.000708	29	0.000812
2 19	0.000660	6	0.000686	47	0.001069
D. V = 1024					
19	0.000348	3 35	0.000376	1	0.000399
28	0.000349	4 7	0.000380	5	0.000392
48	0.000352	4 37	0.000382	11	0.000444
1 18	0.000358	5 33	0.000385	21	0.000600
1 44	0.000364	6	0.000387	35	0.000753

maar bewaarde de oplossing in een kwartsvatje, waarin tevens gemeten kon worden. Het maakte evenwel geen verschil, de oplossing begon na denzelfden tijd als de vorige maal weer ontledingsverschijnselen te vertoonen. In elk geval hebben we hier bij het ciszout met minstens twee reacties in oplossing te doen.

De geleidbaarheid van transdiaquosulfaat vertoont een gansch ander beeld (Tabel III, fig. 2). We hebben hier te maken met een stijging, die gevolgd wordt door een zeer langzame daling, welke geleidelijk weer in een stijging overgaat. Wanneer deze tweede stijging gedurende eenige dagen bij de meest verdunde, gedurende eenige weken bij de meer geconcentreerde oplossingen, aan den gang is, begint er weer kobaltihydroxyde neer te slaan. Uit de figuur blijkt wel heel duidelijk, dat inderdaad cis en trans twee geheel verschillende zouten moeten zijn.

In tabel IV zijn vereenigd de juiste waarden van de verdunningen, de uit de grafische voorstelling afgelezen waarden voor begin-, maximum- en minimum geleidbaarheid en de hieruit berekende molaire geleidbaarheden. Wanneer we de molaire geleidbaarheid van cis en trans voor $V = 128$ vergelijken met een ander zout, dat zich in vijf ionen splitst, bv. $K_4[Fe(CN)_6]$, dan zien we dat zij voor beide zouten ongeveer de helft bedraagt van wat we zouden

TABEL IV.

Molaire geleidbaarheden.

No.	V	$\sqrt[3]{C}$	K_{begin}	$K_{\text{max.}}$	$K_{\text{min.}}$	λ_{min}	$\lambda_{\text{max.}}$	$\lambda_{\text{min.}}$
IIA	127.8	0.199	0.001710	—	0.001447	219	—	185
IIB	255.9	0.158	0.001045	—	0.000886	267	—	227
IIC	512.2	0.125	0.000622	—	0.000541	319	—	277
IID	1012	0.0996	0.000381	—	0.000334	386	—	338
IIIA	128.0	0.198	0.001945	0.002112	< 0.002078	249	270	< 266
IIIB	256.4	0.157	0.001123	0.001211	0.001150	288	311	295
IIIC	510.6	0.125	0.000641	0.000708	0.000650	327	362	332
IIID	1024	0.0992	0.000344	0.000399	0.000392	352	409	401

verwachten (Tabel V). Eerder wijst de geleidbaarheid op een drie-ionige verbinding (K_2SO_4 , $BaCl_2$). Zij verandert echter zeer sterk met de verdunning. Wanneer we de sulfaten van driewaardige ionen bekijken, eveneens vijfionige zouten, dan blijkt het, dat cis- en transdiaquosulfaat daar zeer goed mee overeenstemmen. Deze sulfaten zijn over het algemeen niet sterk gedissocieerd.

TABEL V.

Vergelijking van molaire geleidbaarheden.

	V= 128	V= 256	V= 512	V= 1024	V= 2048	V= 4096
$K_4[Fe(CN)_6]$	432	477	520	558	—	—
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	—	433	485	523	—	—
K_2SO_4	246	257	265	273	—	—
$BaCl_2$	224	237	248	260	—	—
$K_3[Fe(CN)_6]$	372	397	418	425	—	—
$AlCl_3$	342	371	393	413	—	—
$Cr_2(SO_4)_3$	302	—	401	490	570	638
$Al_2(SO_4)_3$	233	—	321	373	453	558
cisdiaquo	219	267	319	386	—	—
transdiaquo	249	288	327	352	—	—

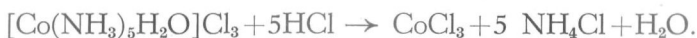
5. ONTLEDING.

Over de ontleding in waterige oplossing van de kobaltamminen en de producten, die daarbij kunnen optreden, is heel weinig bekend. LAMB en MARDEN ¹⁾ hebben bij hun onderzoek over de bepaling van het evenwicht chloropentammin-aquopentamminchloride ook eenige proeven over de ontleding daarvan gedaan. Zij bepaalden o. a. de invloed van het H-ion. Een bepaalde hoeveelheid chloropentamminchloride werd telkens opgelost in verdund zoutzuur van wisselende concentratie, waarna het bij 100°

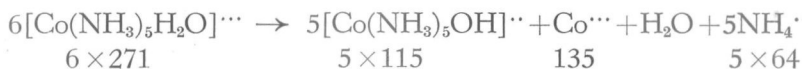
¹⁾ J. Am. Ch. Soc. 33 1873 (1911).

verhit werd. Zij namen den tijd waar, bij welke er kobaltoxyd begon neer te slaan. Om deze waarden goed te kunnen vergelijken, verminderden ze deze tijden met het bedrag, dat een zoutzuurvrije oplossing noodig heeft om Co-hydroxyde te gaan neerslaan, en deelden dit getal door het aantal toegevoegde aequivalenten HCl. Hierbij bleek, dat de tijd per aeq. HCl toenam naarmate de HCl concentratie hooger werd. In zure oplossing wordt de ontleding dus vertraagd. Of hier werkelijk de invloed van het zoutzuur merkbaar is, is m. i. moeilijk te zeggen. De vertraging kan zeer goed het gevolg zijn van concentratievermindering van de reageerende stof. Wanneer de oplossing eenmaal het neutralisatiepunt bereikt heeft, dan ontleedt de rest heel snel. Dit laatste komt overeen met het feit, dat vele kobaltcomplexen in alkalisch milieu snel ontleden.

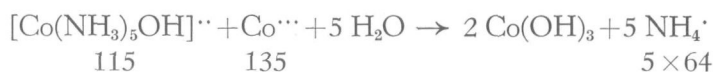
Vervolgens deden ze dezelfde proeven, maar maten tevens de geleidbaarheid. Hierbij trad eerst een sterke regelmatige daling op, gevolgd door een nog sterkere stijging. Bij het minimum was de oplossing juist neutraal, terwijl op dit punt ook Co hydroxyde begon neer te slaan. De vorm van de kromme is zeer goed te verklaren. Bij de ontleding in zure oplossing kunnen we verschillende stadia onderscheiden. Gedurende de eerste fase is er vrij HCl aanwezig. De daling op dit traject is hoofdzakelijk het gevolg van de vervanging van het snelle H-ion door het veel minder beweeglijke NH₄-ion.



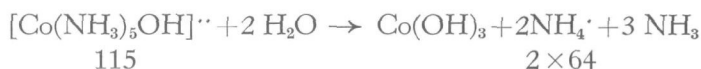
Tijdens het volgende gedeelte is er nog aquozout in de oplossing. In neutraal milieu bevat de oplossing hoofdzakelijk hydroxozout. Het Co begint dus pas neer te slaan, wanneer zoo niet alle, dan toch het overgrootste deel van het aquozout in hydroxozout is omgezet.



Ook hierbij treedt dus een belangrijke daling in de geleidbaarheid op. Het derde gedeelte is het ontleden van hydroxo, waarbij gelijktijdig de volgens bovengenoemde vergelijkingen gevormde Co^{...} wordt neergeslagen.

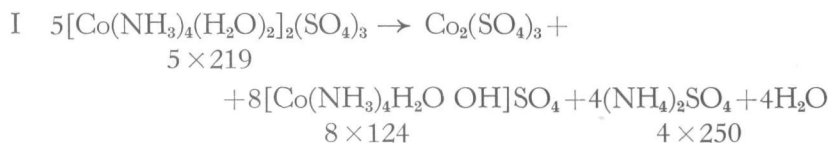


Hierbij stijgt de geleidbaarheid. Op het laatste gedeelte ontleedt het hydroxo volgens de vergelijking:

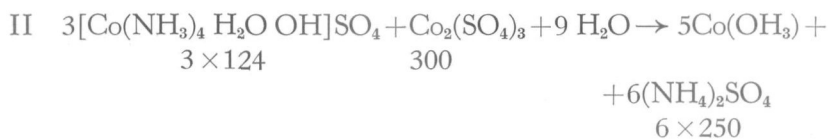


Ook tijdens deze laatste reactie stijgt de geleidbaarheid. Als we volgens de bovenstaande vergelijkingen de geleidbaarheid als functie van den graad van ontleding berekenen, dan blijkt, dat zelfs in de zoutzuurvrije oplossing de eindgeleidbaarheid aanzienlijk minder is, dan die van het niet ontlede zout, ook, wanneer we deze voor 100° berekenen. Het is dus volkomen onverklaarbaar, dat L. en M. herhaalde malen waarden op de stijgende tak vinden, die boven de begingleidbaarheid liggen.

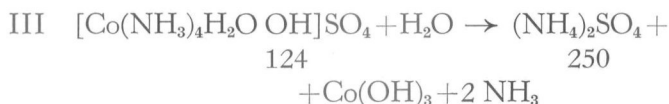
Wanneer we nagaan, of in de cisdiaquoreeks het gevonden minimum van geleidbaarheid verklaard kan worden door de ontleding van dit zout, dan blijkt dit niet het geval te zijn. Het minimum in de geleidbaarheid valt bovendien niet samen met het alkalisch worden van de oplossing en het precipiteeren van het $\text{Co}(\text{OH})_3$. In het geval van het cisdiaquozout kunnen we zelfs met groote waarschijnlijkheid afleiden, dat de geleidbaarheid door ontleding steeds zal stijgen. Ook hier zijn eenige stadia te onderscheiden.



Het blijkt, dat de geleidbaarheid van het hydroxo en het ammoniumsulfaat elk op zich zelf al bijna even groot zijn als die van het oorspronkelijke zout. Er zal dus zeker stijging optreden, zelfs al zou men de bijdrage van het kobaltisulfaat verwaarloozen. Dit zal ook het geval zijn bij de volgende reacties:

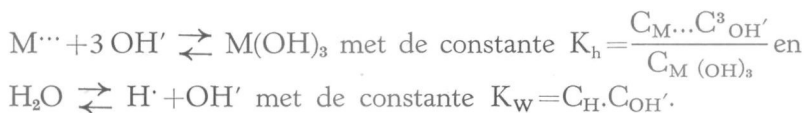


De geleidbaarheid van $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ is niet bekend; aan de hand van die van sulfaten van driewaardige metalen schatten wij ze op ongeveer 300. In elk geval blijft ze beneden 700, de waarde voor totale splitsing. Zelfs in dit laatste geval zal er toch nog stijging optreden.



De stijging van geleidbaarheid, die bij cisdiaquosulfaat optreedt, evenals de tweede stijging in de geleidbaarheid van het transzout, is een gevolg van de totale ontleding. In verband met de zeer ingewikkelde samenstelling van een transoplossing, speciaal ten gevolge van de merkbare hydrolysegraad, is het niet gemakkelijk, uit te maken, of trans misschien in den aanvang der ontledingsreactie een daling zal geven.

Het is eigenaardig, dat de ontleding, die we toch minstens monomoleculair zouden willen beschouwen, zich in de meest verdunde oplossing het eerst kenbaar maakt. De oplossing $V=1024$ precipiteert na 11 dagen, $V=512$ na 4 weken en $V=256$ na 4 maanden. Tendeel kan dit veroorzaakt worden door het feit, dat het mogelijk is, dat een moeilijk oplosbaar hydroxyde van een driewaardig metaal bij verdunning van de oplossing van een zout in overmaat zuur precipiteert. Om deze mogelijkheid in te zien, kiezen we als voorbeeld een oplossing van een zout MZ_3 , dat volledig gesplitst is in zijn ionen. In deze oplossing zullen de volgende evenwichten optreden.



We veronderstellen verder dat in een volumen V B gram-moleculen zout en A grammoleculen van het sterke zuur HZ

voorkomen. Stellen we nu de hoeveelheid $M(OH)_3$, welke gevormd wordt y en de hoeveelheid water die zich splitst x , dan wordt de concentratie van de H-ionen $\frac{A+x}{V}$, van de OH-ionen $\frac{x-3y}{V}$, van de M-ionen $\frac{B-y}{V}$ en van het ongesplitste hydroxyde $\frac{y}{V}$.

In de zure oplossing is x t.o.v. A en y t.o.v. B te verwaarloozen. We kunnen dus de volgende vergelijkingen opstellen:

$$\frac{B}{V} \cdot \left(\frac{x-3y}{V} \right)^3 = K_b \cdot \frac{y}{V}$$

$$\frac{A}{V} \cdot \left(\frac{x-3y}{V} \right) = K_w.$$

Uit deze twee vergelijkingen volgt door eliminatie van x :

$$\frac{y}{V} = \frac{K_w^3}{A^3} \times \frac{B}{K_b} V^2 \text{ of } \frac{y}{V} = CV^2,$$

waarin C een constante voorstelt. Hieruit volgt:

$$\frac{d \frac{y}{V}}{dV} = 2 CV$$

We concludeeren derhalve, dat in dit geval niet alleen de hoeveelheid y , maar zelfs de concentratie $\frac{y}{V}$ van het ongesplitste hydroxyde toeneemt, dat dus bij verdunning precipitatie kan optreden.

Wanneer we nu ons geval van de kobaltzouten hier mee vergelijken, dan zouden we ons kunnen voorstellen, dat de ontleding volgens een enkelvoudige monomoleculaire reactie plaats had. In dat geval zou de procentische ontleding in elk der oplossingen op denzelfden tijd dezelfde zijn; de Co^{+++} concentratie zou dan omgekeerd evenredig zijn met de verdunning en het product van Co^{+++} en OH^3 , dat de concentratie van het $Co(OH)_3$ bepaalt, zal dus met de verdunning toenemen, indien de OH' -concentratie evenredig is met een macht van V , welke grooter is dan $1/3$; dit zal dus tevens het geval zijn, als de H-ionenconcentratie om-

gekeerd evenredig is met een macht van V , grooter dan $1/3$. Het sneller precipiteeren in de verdunde oplossing lijkt dus zeer goed mogelijk. Dit wordt nog meer plausibel, wanneer men bedenkt, dat alle oplossingen (de sterkste heeft een concentratie gelijk aan 8 maal die van de meest verdunde) een ongeveer even snel stijgende geleidbaarheid bezitten. De reactiesnelheid blijkt dus vrijwel onafhankelijk van de concentratie te zijn, wat het precipiteeren in verdunde oplossing bevordert.

6. SULFATOVORMING.

In de literatuur zijn enkele sulfatotetrammienverbindingen bekend, door JOB het eerst verkregen, door EPHRAIM en BENRATH later op andere en betere wijze nogmaals bereid. Volgens JOB bevat de oplossing van dit sulfatozout ca. 5 % diaquo-zout. Evenals het bekende voorbeeld van de pentammienaquo-pentammienchloro-reeks, zal ook dit een kwestie van evenwicht zijn. In een diaquo-oplossing zal er sulfaat in den kern kunnen dringen en dit zal vermindering in de geleidbaarheid geven, die des te sterker zal zijn, naarmate de oplossing meer SO_4 -ionen bevat. Fig. 3 geeft een paar voorbeelden, waarbij aan een cisdiaquooplossing verschillende hoeveelheden H_2SO_4 en Na_2SO_4 toegevoegd zijn. Op de grootte van de daling van de geleidbaarheid met den tijd heeft het Na_2SO_4 niet veel invloed. Het bedrag blijft ongeveer gelijk. Op de grootte er van heeft ook H_2SO_4 weinig invloed. Het dalen duurt hier echter langer en de bij het zuivere cis waargenomen stijging zet hier niet onmiddellijk in. Tusschen beide deelen is hier een vrijwel horizontaal stuk aanwezig, des te langer, naarmate er meer H_2SO_4 is toegevoegd. Het lijkt mij het waarschijnlijkst toe, dat we hiervoor de verklaring te zoeken hebben in de vertraging van de ontledingsreactie door zuurtoevoeging.

Het is nu mogelijk om door directe analyse het H_2SO_4 , dat zich in den kern bevindt, te bepalen, door het neer te slaan met benzinelinechloride volgens RASCHIG en het benzineline-sulfaat daarna zoo snel mogelijk af te filtreren. Wanneer we zorgen bij 0° te werken en niet al te groote hoeveelheden vloeistof te nemen, kan de analyse worden uitgevoerd zonder dat merkbare aquotisatie van de sulfatoverbinding optreedt. Ik controleerde eerst het zuivere cisdiaquo op het SO_4 in den kern.

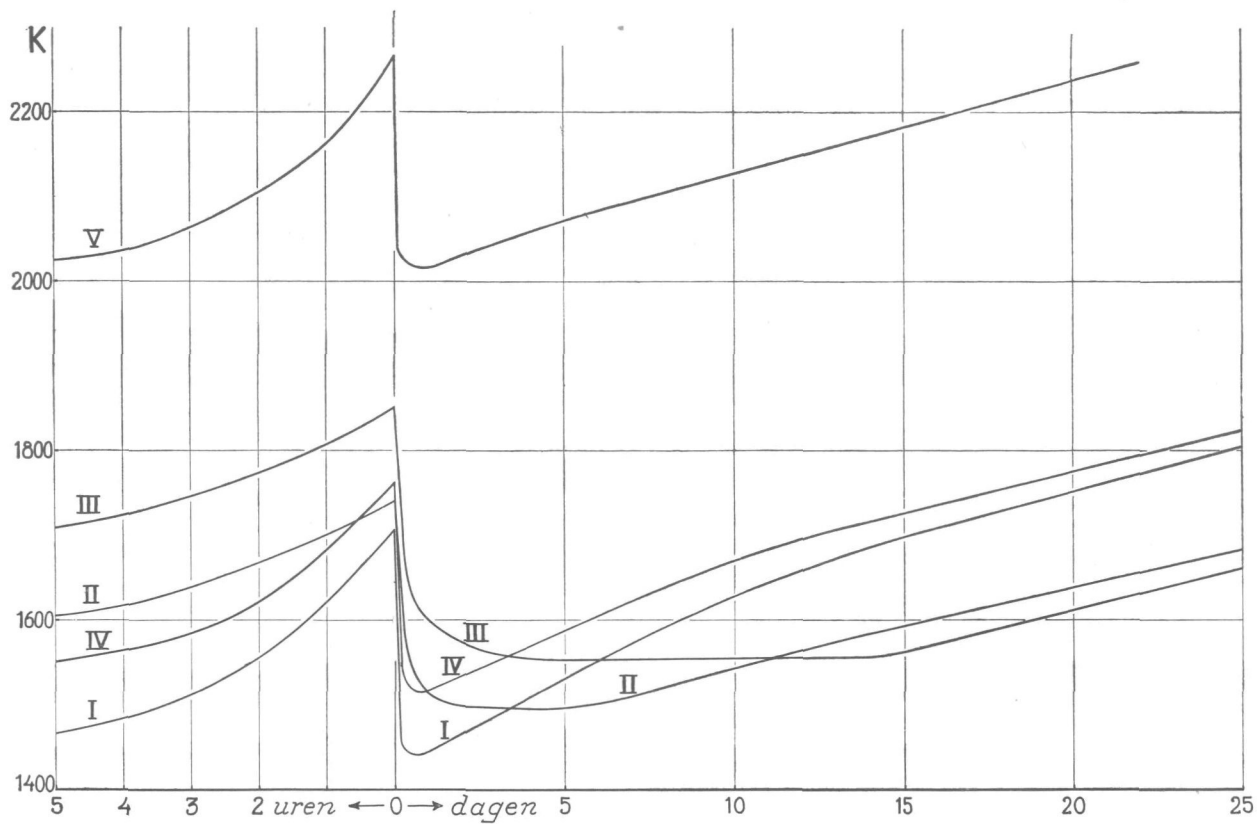


Fig. 3.

Geleidbaarheid van cisdiaquosulfaat voor $V = 128$ bij 25° .

I. in water	IV. in Na_2SO_4 0.001 N.
II. in H_2SO_4 0.0004 N.	V. in Na_2SO_4 0.006 N.
III. in H_2SO_4 0.0008 N.	

0.0993 g cisdiaquosulfaat (94.1 % kristalwatervrijzout) k. o. m. 9.30 cm³ loog 0.0982 N. Het bevat dus $9.30 \times 0.0982 \times 0.5$ millimol SO₄.

$$\text{Totaal SO}_4\text{-gehalte} \frac{0.0993}{614.47} \times 3 \times 0.941 \text{ mol SO}_4.$$

$$\text{In de oplossing vrij aanwezig: } \frac{9.30 \times 0.0982 \times 0.5 \times 614.47}{0.0993 \times 3 \times 0.941 \times 10^3} = 1,001$$

Het cisdiaquosulfaat bevat derhalve alle SO₄ buiten den kern.

Hierna bepaalde ik, of zich nu werkelijk SO₄ in den kern begeeft. Tot dit doel nam ik een cisoplossing, die drie dagen bij 25° met bodemstof geschud was, en bepaalde hierin het H₂SO₄ volgens RASCHIG en als BaSO₄.

3.380 g oplossing gaven 1.0315 g BaSO₄.

0.6945 g oplossing volgens RASCHIG k.o.m. 12.54 cm³ loog 0.0982N

Buiten den kern bevindt zich:

$$\frac{12.54 \times 0.0982}{0.6945 \times 2 \times 10^3} : \frac{1.0315}{3.380 \times 233.4} = 0,678$$

Er heeft dus werkelijk in oplossing sulfatvorming plaats.

Met transdiaquosulfaat deed ik een geleidbaarheidsproef in H₂SO₄-oplossing (fig. 4). Op de grootte van de stijging heeft het H₂SO₄ al weer geen invloed, het werkt alleen iets vertragend. De daaropvolgende daling wordt sterk beïnvloed. Hij wordt dieper, sneller, langer. Hoewel in zure oplossing de mogelijkheid van daling door de ontleding bestaat, door wegnemen van H-ionen, is het toch niet waarschijnlijk, dat er dan een geleidbaarheid zou ontstaan, welke kleiner was dan die van de oplossing, waaraan geen H₂SO₄ werd toegevoegd. De mogelijkheid bestaat echter, dat een andere reactie, die vermindering van de geleidbaarheid met zich brengt, wordt beïnvloed door de H-ionen concentratie (trans—cis).

De controlebepaling van het vrije SO₄ volgens RASCHIG leverde: 0.1004 g diaquotetrammiensulfaat (97.6 %) k. o. m. 4.87 cm³ 0.0982 N loog.

$$\text{Vrij H}_2\text{SO}_4: \frac{4.87 \times 0.0982}{2} \text{ millimol.}$$

$$\text{Totaal H}_2\text{SO}_4: \frac{0.976 \times 0.1004}{614.47} \times 3 \times 10^3 \text{ millimol.}$$

Buiten den kern bevindt zich $\frac{4.87 \times 0.0982 \times 614.47}{0.976 \times 0.1004 \times 3 \times 2} = 0.500$ of

juist de helft. De hier verkregen transverbinding is dus *in geen geval diaquozout*. Nu zij evenwel SO_4 in den kern bevat, is het

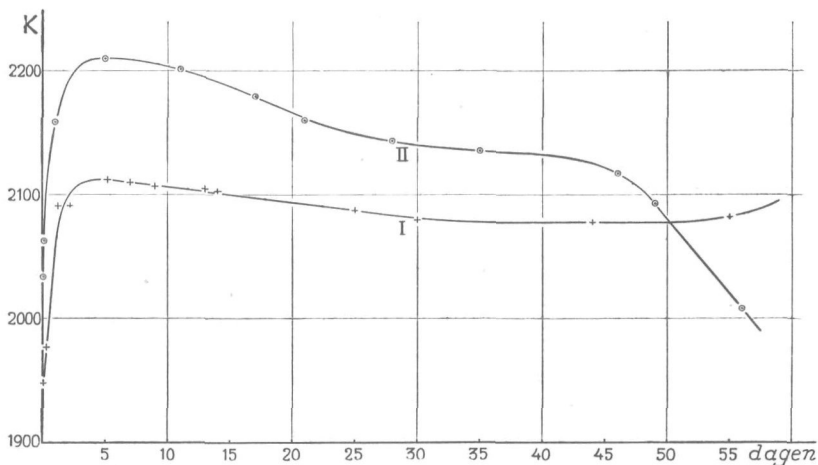


Fig. 4.

Geleidbaarheid van transdiaquosulfaat voor $B = 128$ bij 25° .

I. in water.

II. in $0.0004 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

mogelijk, dat de stof in oplossing aquotiseert en dus hierdoor toename van de geleidbaarheid veroorzaakt. Daarom analyseerde ik een sterke transoplossing (1 maand oud) op het SO_4 gehalte buiten den kern.

1.0269 g oplossing k. o. m. 15.50 cm^3 loog 0.0982 N .

2.8498 g oplossing gaf 0.6911 g BaSO_4 .

$$\text{SO}_4 \text{ buiten den kern } \frac{15.50 \times 0.0982}{1.0269 \times 2 \times 10^3} : \frac{0.6911}{2.8498 \times 233.4} = 0.713$$

Daar de oorspronkelijke stof slechts 0.500 van het H_2SO_4 buiten den kern bevatte, kunnen we de eerste stijging in de geleidbaarheid inderdaad verklaren door aquotisatie van het sulfatoion. Later bleek, dat in een oude transsulfaatoplossing, die lang met bodemstof gestaan heeft, behalve aquotisatie nog een nevenreactie optreedt. Er slaat dan een stof uit neer, die minder

dan 3SO_4 op 2 Co bevat, waardoor het SO_4 gehalte, en juist het vrije SO_4 -gehalte, van de oplossing te hoog wordt. Ik woog dus een hoeveelheid trans af, loste het op in 100 cm^3 water en liet het 24 uur bij 25° staan. De verdunning lag tusschen 256 en 512. De stijging is dan na ongeveer 1 dag afgelopen.

De analyse op vrij SO_4 gaf:

Afgewogen 0.1993 g k. o. m. 13.24 cm^3 loog 0.0982 N.

$$\text{Vrij H}_2\text{SO}_4 \frac{13.24 \times 0.0982}{2} \text{ millimol.}$$

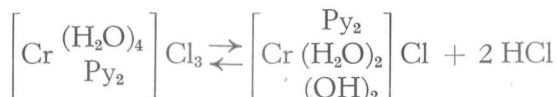
$$\text{Totaal H}_2\text{SO}_4 \frac{0.976 \times 0.1993 \times 3}{614.47} \text{ mol.}$$

$$\text{Buiten den kern} \frac{13.24 \times 0.0982 \times 614.47}{0.976 \times 0.1993 \times 3 \times 2 \times 10^3} = 0.685$$

Inderdaad aquotiseert trans in oplossing, maar zelfs in verdunde oplossing is in één dag nog lang niet volledig. Daar bij langer staan ontleding optreedt, kan ik dus nooit door oplossen in water en weer precipiteeren met alcohol diaquosulfaat verkrijgen.

7. HYDROXOVORMING.

In 1906 heeft P. Pfeiffer het eerste hydroxozout ontdekt en wel:



Sindsdien zijn er vele bereid, ook in zoutreeksen van andere metalen. Zij reageeren alle alkalisch. Toch bevindt zich de OH-groep in den kern. WERNER heeft dit op de volgende wijze verklaard. In 't algemeen zijn de Co-complexen sterke basen en hun zouten, afgeleid van sterke zuren reageeren neutraal.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ reageert neutraal.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2$ „ „

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$ „ zuur.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{X}_2$ „ alkalisch.

Zure reactie treedt op, wanneer er water in den kern aanwezig is. Blijkbaar speelt dit H_2O een zeer bijzondere rol. WERNER neemt

nu aan, dat deze H_2O -groep zich in oplossing voor een deel splitsen kan.



en een evenwicht kan vormen met een hydroxoion. Dit brengt echter met zich mee, dat in de oplossing van een hydroxozout zich een evenwicht moet instellen met aquoionen.



Hierdoor wordt dus de alkalische reactie van het hydroxo en de zure van het aquozout verklaard. Al naar gelang van den zuurgraad zullen we uit zulk een oplossing aquozout of hydroxozout kunnen neerslaan. Dat er werkelijk een evenwicht aanwezig moet zijn, bewijst wel het volgende. De oplossing van $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$ reageert zoals te verwachten was, zuur. Voegen we hieraan NaNO_3 toe, dan slaat diaquonitrat neer, maar doen we bij dezelfde oplossing KBr , dan precipiteert er hydroxobromide. De oplossing kan dus reageren, alsof ze zowel hydroxo als aquozout bevat.

In 1921 heeft P. JOB¹⁾ eveneens de hydroxoverbindingen bestudeerd. Hoewel er steeds werd aangenomen, dat de hydroxogroep in den kern zit, evenals de aquogroep, wilde JOB dit nog nader onderzoeken en trachten dit te bevestigen. Omdat over het algemeen de sulfaten slecht bekend waren, koos hij deze voor zijn onderzoek; bovendien had hij dan het voordeel, dat het een gemakkelijke bepalingwijze had in de conductometrische titratie met bariet. Bij deze bepaling treedt in het algemeen de volgende reactie op:



Hebben we te maken met het zout van een sterke oplosbare base, dan zullen de SO_4 -ionen vervangen worden door de snellere OH -ionen. Er treedt dus een stijging van de geleidbaarheid op. Als al het SO_4 is neergeslagen, wordt er een sterke geleidende vloeistof toegevoegd. We krijgen dan een nog sterkere stijging (zie fig. 5, I). Als we λ uitzetten tegen het aantal mol Ba op 1 SO_4 dan treedt bij N_1 richtingsverandering op. De knik in de lijn

¹⁾ Thèses. Paris 1921. Recherches sur quelques cobaltamines.

is echter niet heel scherp. Hebben we te maken met een oplosbaar sulfaat van een zwakke base, welke laatste zelf onoplosbaar in water is, dan daalt de geleidbaarheid tot vrijwel nul, om daarna snel te stijgen door de overmaat bariet (zie fig. 5, II). In dit geval vormen de rechten een zeer scherpe knik.

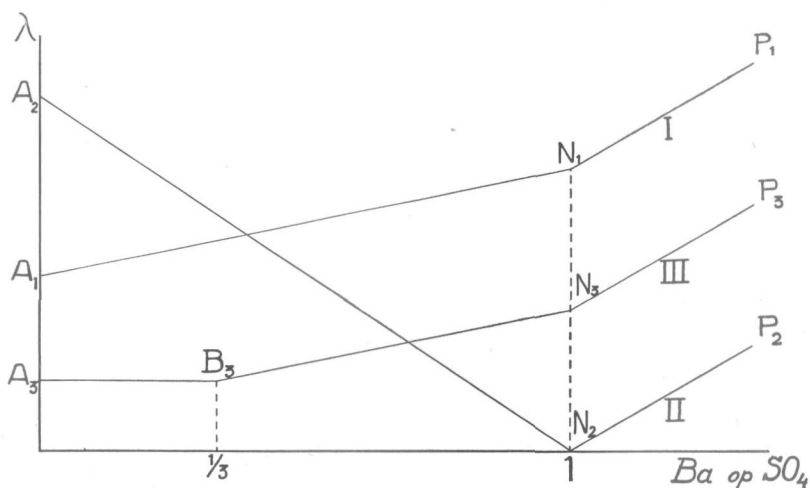
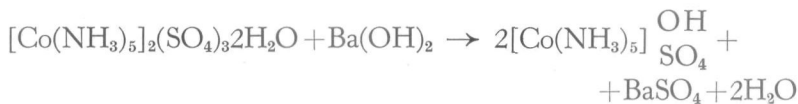
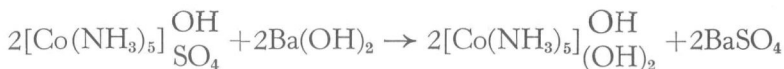


Fig. 5.

Titreert men nu hexammiensulfaat met bariet, dan krijgen we een figuur, gelijk aan die van K_2SO_4 (zie fig. 5, I). Hexammiensulfaat is dus een sterke base. Wanneer we aquopentammiensulfaat titreeren, krijgen we een lijn van heel ander type (fig. 5, III). Ze bestaat nu uit drie rechten, n.l. A_3B_3 , B_3N_3 en N_3P_3 . Gedurende A_3B_3 blijft de geleidbaarheid constant. Bij B_3 is juist $1/3$ van het SO_4 geprecipiteerd. Na B_3 treedt stijging der geleidbaarheid op tot N_3 , waar al het sulfaat is neergeslagen. De knik bij B_3 is scherp, die bij N_3 niet. Voor de tak A_3B_3 geldt:



waarbij we voorloopig veronderstellen, dat het molecuul H_2O buiten den kern zit. Op de tak B_3N_3 heeft de reactie plaats:



De geleidbaarheid van het monohydroxyde en het aquozout (eerste vergelijking) zijn van dezelfde orde van grootte¹⁾. Dit is alleen mogelijk, wanneer de eerste, in tegenstelling met de meeste complexe hydroxyden, een zwakke base is. Immers, daar de geleidbaarheid van de SO_4 -ionen veel kleiner is dan die van de OH-ionen, moeten de hydroxylionen voor een klein bedrag afgesplitst zijn. De di- en trihydroxyden (2de vergelijking) hebben een veel grootere geleidbaarheid; zij zijn geheel van het type van de sterke basen, dus sterk gesplitst. Het kan dus niet anders, of de eerste OH-groep moet op een zeer bijzondere wijze gebonden zitten, anders is het sterke verschil in dissociatiegraad van deze OH-groepen niet te verklaren; het ligt dus voor de hand, aan te nemen, dat de eerste OH-groep in den kern zit en dat dus ook de H_2O -groep in den kern gezeten moet hebben. In deze titraties hebben we dus een middel om te ontdekken of een stof water in den kern bevat.

JOB heeft deze methode eveneens toegepast op de tetrammienreeks (fig. 6). Bij 25° (I) kreeg hij een kromme A_1B_1 tot ongeveer $\frac{1}{3}$ van het SO_4 was neergeslagen, en een rechte BC tot $\frac{2}{3}$ van het SO_4 was geprecipiteerd, terwijl daarna de geleidbaarheid sterk stijgt. Bij dit stuk C_1D_1 treedt echter al ontleding van de stof op. Het complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{OH}$ is dus zeer onbestendig. De eigenaardige gedaante van AB schrijft JOB toe aan nevenreacties. Teneinde deze zooveel mogelijk te vermijden, herhaalde hij de titraties bij 0° . Hierbij kreeg hij stukken, welke meer recht waren en duidelijke hoekpunten B_2 en C_2 . De redeneering van JOB is nu de volgende. De geleidbaarheid op A_2B_2 blijft ongeveer constant. De gevormde aquohydroxoverbinding is dus een tamelijk zwakke base. Op B_2C_2 vormt zich het dihydroxozout. Gedurende dit traject vermindert de geleidbaarheid aanzienlijk. Het is nu niet erg waarschijnlijk, dat een oplossing van dihydroxo minder geleidend zou zijn dan de oorspronkelijke diaquoooplossing. Deze bevat drie tweewaardige en twee driewaardige ionen, terwijl de

¹⁾ Zie noot p. 49.

correspondeerende oplossing van aquohydroxo slechts vier twee-waardige ionen bevat. Wanneer dus de geleidbaarheid constant is gebleven gedurende de eerste fase van de precipitatie, dan moet dit zijn, omdat het aquohydroxoion meer geleidend is dan het diaquoion. Men zou dus verwachten, dat het dihydroxoion nog

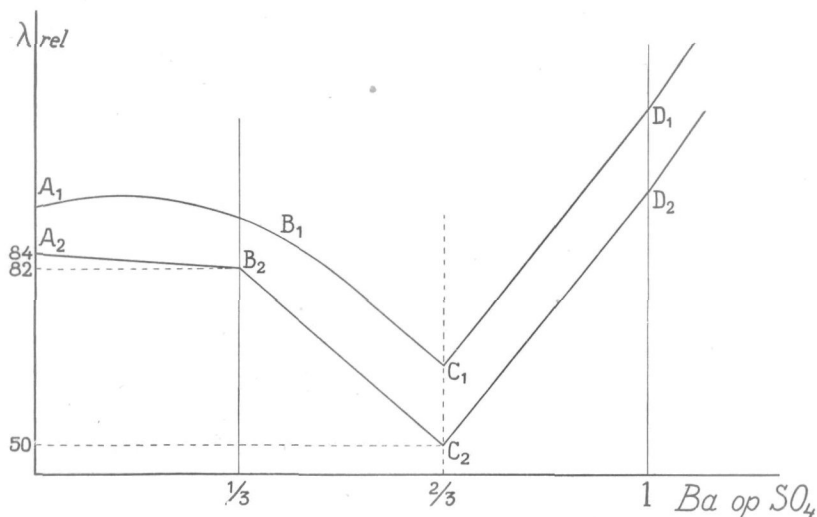


Fig. 6.

Titratiekromme van cisdiaquosulfaat met bariet.
 $A_1B_1C_1D_1$ bij 25° . $A_2B_2C_2D_2$ bij 0° .

weer grootere geleidbaarheid zou bezitten. De eindgeleidbaarheid zou dus van dezelfde grootte moeten zijn als in het begin. Duidelijker gezegd: om de groote relatieve geleidbaarheid van het aquohydroxoion te verklaren, moeten we aannemen, dat het zich dissocieert en OH-ionen afsplitst. Nu blijkt uit de zwakke geleidbaarheid van het dihydroxoion, dat dit veel minder gesplitst moet zijn, hoewel het twee maal zooveel OH-groepen bevat. Het is dus waarschijnlijk, dat het product van de tweede reactie geen dihydroxo is, en dat het ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ niet bestaat. Waarschijnlijk leidt de tegenwoordigheid van 2 OH's binnen den kern tot een condensatie, waarbij een gepolimeriseerd ion optreedt, zooals er meer bekend zijn bij de tetrammienen.

Deze conclusie van JOB berust evenwel op foutieven grond. JOB heeft niet de concentratie opgegeven, bij welke hij gewerkt heeft en de geleidbaarheden, die hij vermeldt zijn alleen de relatieve. Ik kan zijn bepalingen dus niet direct met de mijne vergelijken. Het uitgangspunt van zijn redeneering was: de relatieve geleidbaarheid van aquohydroxotetrammienkobaltisulfaat is abnormaal hoog. Dit is echter niet waar. In werkelijkheid is de geleidbaarheid van diaquotetrammienkobaltisulfaat abnormaal laag. In tabel VI

TABEL VI.

*Vergelijking van aquohydroxosulfaat met andere sulfaten.
Molaire geleidbaarheden bij 25°.*

	V= 128	V= 256	V= 512	V= 1024	Relatieve geleid- baarheid volgens JOB
$\text{cis}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$	219	267	319	386	84
$2[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O OH}]\text{SO}_4$	248	286	330	376	82
2CoSO_4	306		384	420	
2NiSO_4	298		364	414	
Li_2SO_4	201		216	225	
Na_2SO_4	216		236	241	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \left(\frac{5}{9} [\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OOH} \} \text{SO}_4]_2 \right)$	(156)	(179)	206	235	50

heb ik de molaire geleidbaarheden van enkele sulfaten van één, twee en driewaardige ionen vereenigd. Bij kleinere verdunningen is de geleidbaarheid van het aquohydroxo grooter dan die van diaquosulfaat. Zij is echter volstrekt niet buitengewoon hoog. Wanneer we ze vergelijken met andere sulfaten van tweewaardige ionen, dan blijkt ze zelfs aan den lagen kant te liggen. Over de geleidbaarheid van dihydroxosulfaat bezit ik geen gegevens. Ik ging daarom uit van de verhouding, die JOB vindt bij 0° van de

molaire geleidbaarheden van diaquo en aquohydroxo nl. 84 : 82. Nu heb ik bij 25° voor de verdunning $V=1024$ diezelfde verhouding gevonden. Ik neem dus aan, dat JOB ongeveer bij die verdunning gewerkt heeft. Voor de verhouding aquohydroxo-dihydroxo vond JOB ongeveer $\frac{5}{8}$. Ik vermenigvuldigde, om de waarde voor dihydroxo bij 25° te vinden, de getallen van aquohydroxo met $\frac{5}{8}$. Voor de verdunningen $V=1024$ en $V=512$ kloppen de waarden heel goed met die van andere sulfaten van éénwaardige ionen. Voor de lagere verdunningen echter minder, hetgeen trouwens te verwachten is, aangezien de verhouding zich met de verdunning wel zal wijzigen. In geen geval ligt er in deze waarden een bevestiging van de veronderstelling, dat dihydroxo gepolimeriseerde ionen zou leveren ¹⁾. De werkelijke waarden voor de geleidbaarheid van dihydroxo zullen nog van de gegeven getallen afwijken, doordat ik geen rekening heb gehouden met het verschil in temperatuurcoëfficiënt van de geleidbaarheid der verschillende zouten.

In 1928 heeft BRÖNSTED ²⁾ voor verschillende complexe aquoionen de dissociatieconstante bepaald. Zijn metingen berusten op de katalytische invloed van de H^+ op verschillende reacties. Met behulp van de theorie van DEBIJE-HUECKEL leidt hij voor eenige ionen een formule af, waarmee we de zuurgraad bij verschillende verdunningen kunnen berekenen. Om nu te zien, hoever transdiaquosulfaat gesplitst is, mat ik bij 20° de p_H met behulp van een wig van BJERRUM. (Directe bepaling door meting van de E.M.K. is niet mogelijk, daar onmiddellijk ontleding optreedt, wanneer de oplossing met geplatineerde Pt elektroden in aanraking wordt gebracht). Ik vond voor een oplossing van $\frac{1}{64}$ molair $p_H=2.0$, voor $\frac{1}{128}$ molair $p_H=2.1$. Ik heb nu voor enkele zouten de p_H volgens BRÖNSTED's formule bij dezelfde concentraties berekend. (Tabel VII). (Bij deze concentraties gaat de formule niet heelemaal meer door, de werkelijke waarden vertoonen dus een kleine afwijking van de berekende). Omgekeerd heb ik uit

¹⁾ Door dezelfde oorzaak is de geleidbaarheid van $2[Co(NH_3)_5OH]SO_4$ ongeveer gelijk aan die van $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_4)_3$. Hydropentammiensulfaat is in werkelijkheid een veel zwakker base dan uit fig. 5 blijkt.

²⁾ Z. phys. Ch. 130 699 (1927).
id. 134 97 (1928).

TABEL VII.

Vergelijking van de hydrolyse van transdiaquosulfaat met andere zouten.

	Ko bij 15°	a K ₂₀ voor C=1/64 M μ=0.234	b K ₂₀ voor C=1/128 M μ=0.117	a p _H C= 1/64 M	b p _H C= 1/128 M	a C= 1/64 M	b C= 1/128 M
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]···	2.04 × 10 ⁻⁶	5.6 × 10 ⁻⁷	8.3 × 10 ⁻⁷	3.9	3.9	0.004	0.008
1.2[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]···	6.2 × 10 ⁻⁶	1.7 × 10 ⁻⁶	2.5 × 10 ⁻⁶	3.6	3.7	0.008	0.013
1.6[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]···	a 2.1 × 10 ⁻²	4.7 × 10 ⁻³	—	2.0	—	0.32	—
	b 2.0 × 10 ⁻²	—	8.0 × 10 ⁻³	—	2.1	—	0.51
[Cr(H ₂ O) ₆]···	1.26 × 10 ⁻⁴	1.76 × 10 ⁻⁴	1.15 × 10 ⁻⁴	2.6	2.9	0.080	0.081
[Co(NH ₃) ₃ (H ₂ O) ₃]···	2.0 × 10 ⁻⁵			3.0	3.2	0.031	0.044
[Co(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₄]···	4.0 × 10 ⁻⁴			2.8	3.0	0.044	0.060
[Rh(NH ₃) ₅ H ₂ O]···	1.38 × 10 ⁻⁶			3.6	3.7	0.008	0.012
[Al(H ₂ O) ₆]···	1.3 × 10 ⁻⁵			3.1	3.3	0.026	0.035
[Fe(H ₂ O) ₆]···	6.3 × 10 ⁻³			1.9	2.1	0.42	0.53

de bepalingen van het trans de hydrolyseconstante bij oneindige verdunning berekend, waarbij ik nog aangenomen heb, dat trans dezelfde temperatuurfactor bezit als de andere aquokobaltizouten, nl. $K_{20} : K_{15} = 1.5$ en dat ook de formule $\log K_0 = \log K - 2V\mu + \mu$ voor dit zout geldig was. (Bij chroom is de factor van μ 4, bij de kobaltzouten 1). Aangezien echter de genoemde betrekkingen alleen geldig zijn voor de splitsing van een ion in één tweewaardig complexion en een H-ion, hier echter tevens de complicatie optreedt van sulfatovorming en misschien nog van polymerisatie van de gevormde ionen, heeft deze K niet zoo heel veel waarde. Om de getallen nog op een andere manier te vergelijken, heb ik uitgerekend de splitsingsgraad, uitgedrukt in OH per atoom Co. Voor de laatste vijf stoffen heb ik alleen temperatuurcorrectie aangebracht op K_0 , zoodat deze getallen vermoedelijk te hoog zijn. Uit alle getallen blijkt, dat trans buitengewoon ver gesplitst is. Het is te vergelijken met het ferriion. Hier moeten we m. i. dan ook de oorzaak in zoeken van het feit, dat de polymerisatie van de hydroxoionen, de z.g. veroling, bij trans aan te toonen is.

8. SULFATOTETRAMMIENKOBALTISULFATEN.

A. Cissulfaten.

In 1921 heeft JOB een cissulfatotetrammienkobaltisulfaat bereid ¹⁾. Zijn doel was, te weten te komen, hoe het H_2SO_4 hier gebonden zat, als één- of als tweewaardige groep. Wanneer de SO_4 -groep in sulfatopentammiensulfaat één plaats bezet, dan is het heel goed mogelijk, dat dat ook gebeurt in de tetrammienreeks. De bereidingswijze, die hij voor het zout aangeeft is niet erg goed. Hij lost het diaquosulfaat op in verdund H_2SO_4 en dampft daarna boven H_2SO_4 in. Het is echter louter toeval, of we een zuiver preparaat krijgen. De kans is heel groot, dat het diaquohoudend is. Dit blijkt o. a. uit JOB's bewering, dat uit carbonatozout opgelost in verdund H_2SO_4 en verder op dezelfde manier behandeld, alleen diaquozout ontstaat. EPHRAIM ²⁾ heeft later wel degelijk uit carbonato sulfatozout gemaakt. Zelf heb ik JOB's bereiding nagedaan, en kreeg een product, dat maar 40 % sulfato bevatte. JOB verkreeg

¹⁾ Thèses. Paris 1921 p. 99.

²⁾ Helv. Chim. Acta 7 736 (1924).

uit de oplossing een zuur zout van de bruto formule $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Hieruit bereidde hij door oplossen en precipiteeren met alcohol het neutrale zout. Met behulp van de benzidinmethode volgens RASCHIG bepaalde hij het SO_4 buiten den kern. Er was slechts $\frac{1}{3}$ in ionogenen toestand aanwezig. De SO_4 treedt dus alvast niet als brug op $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Om te zien, of er soms H_2O in den kern aanwezig is, paste hij de titratie met bariet toe, en wel het eerst op het zure zout bij 25° (fig. 7, I). Hierbij kreeg hij een kromme, die afhankelijk was van de snelheid, waarmee hij werkte. Het stuk A_1B_1 komt overeen met de neutralisatie van het vrije zuur. Bij B bevat de oplossing dus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$. Als nu de formule van WERNER juist was, dan zou, mits geen aquotisatie optrad, vanaf dat punt toename der geleidbaarheid moeten optreden. De geleidbaarheid wordt echter des te lager, naarmate vlugger gewerkt wordt. Dit wijst dus op een afwijking. Teneinde nog een beter inzicht te

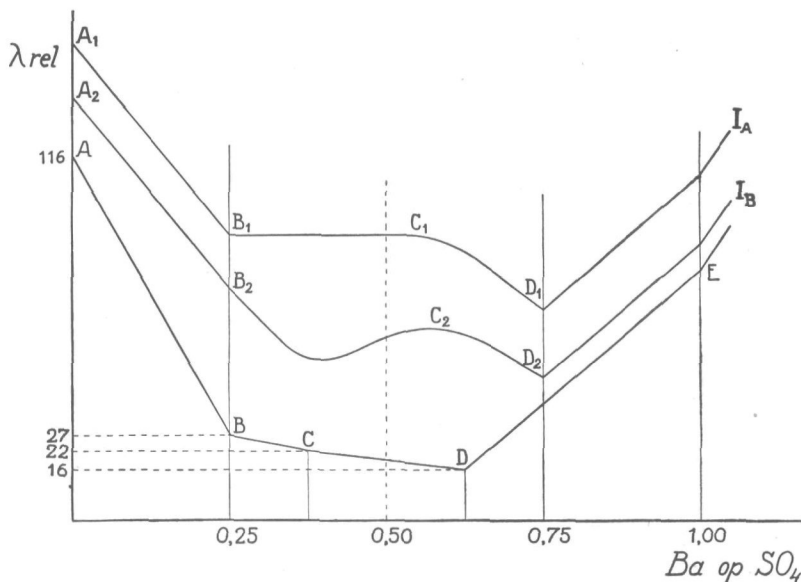


Fig. 7.

Titratiekromme van het zure cissulfatosulfaat met bariet.

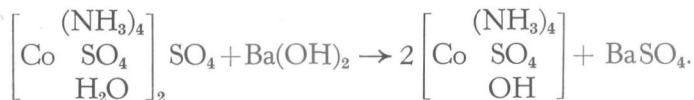
IA bij 25° en langzaam werken.

IB bij 25° en snel werken.

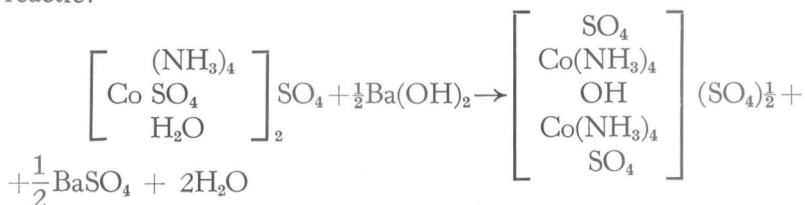
ABCDE bij 0° .

krijgen herhaalde hij de titratie bij 0°. Het punt B geeft juist aan, wanneer al het vrije H₂SO₄ geneutraliseerd is. Vervolgens bevat de lijn een flauwe knik als 1.5 mol Ba(OH)₂ op 1 mol zure zout is toegevoegd, d.w.z. wanneer ³/₈ van de SO₄-groepen van het zure, ¹/₆ van die van het neutrale zout zijn geprecipiteerd. De geleidbaarheid gaat sterk stijgen, nadat 2¹/₂ mol Ba(OH)₂ is toegevoegd of nadat ⁵/₈ van het sulfaat in het zure zout, corresponderend met de helft van dat in het neutrale zout, is neergeslagen.

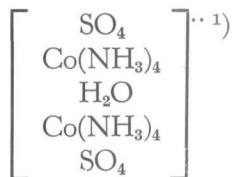
JOB verklaart de lijn op de volgende manier. Vermindering van geleidbaarheid treedt op, wanneer aquo in hydroxozout overgaat. (Er wordt verondersteld, dat het zure zout reeds in normaal is overgegaan).



Na toevoeging van 1 mol Ba(OH)₂ zouden we een niet geleidende oplossing verkrijgen. De oplossing behoudt echter steeds nog een behoorlijke geleidbaarheid. Bovendien zou de knik dan bij de abscis 0.50 moeten liggen. De knikpunten C en D corresponderen met de invoering van 1 en 3 OH op 2 Co. Op BC geschiedt de reactie:

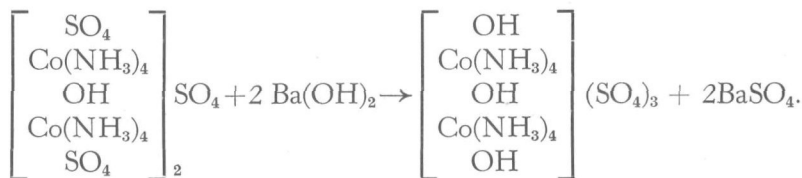


Het oorspronkelijke sulfatoion zouden we derhalve voor kunnen stellen door:

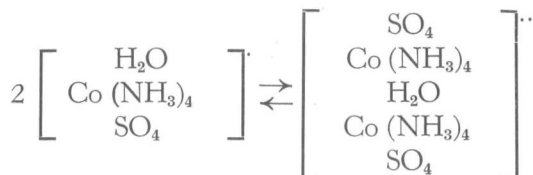


¹⁾ Deze verbinding is niet mogelijk bij WERNER's opvattingen van de valenties (zie de inleiding). Dit is waarschijnlijk de oorzaak, dat JOB in zijn conclusies over de structuurformules met aquobruggen niet beslist is.

De reactie op het traject CD zouden we dan voor kunnen stellen door:



Na D treedt toename op door precipitatie van het vrije SO_4 . Uit de waargenomen verschijnselen concludeert JOB derhalve, dat cissulfatozout waarschijnlijk constitutiewater bevat, terwijl het in overeenstemming daarmee voor de verklaring der verschijnselen noodzakelijk is, om gepolimeriseerde ionen aan te nemen. JOB veronderstelt verder nog, dat er tusschen de beide vormen



een evenwicht zou kunnen bestaan. Bij 0° zou het gepolimeriseerde ion optreden, bij 25° het gesplitste, daar bij de titratie bij 25° de sterke stijging begint, wanneer $\frac{2}{3}$ van het zwavelzuur in het neutrale zout is neergeslagen.

EPHRAIM¹⁾ heeft in 1924 eveneens sulfatotetrammiensulfaat bereid. Zijn bereidingswijze is veel logischer dan die van JOB en is analoog aan die voor sulfatopentammiensulfaat volgens JÖRGENSEN. Hij verwarmt diaquo of carbonatozout eenige uren met sterk H_2SO_4 op een waterbad, waardoor een diep violette oplossing ontstaat. Daarna verdunt hij de oplossing, waarbij de kleur in roodpaars overgaat. Door precipitatie met alcohol krijgt hij hetzelfde zure zout als JOB. Hij geeft een formule op met H_2O in den kern. In 1928 heeft K. ANDREAS²⁾ een onderzoek gepubliceerd over bestendigheid van bodemstoffen in zure oplossing. Boven

¹⁾ Helv. Chim. Acta 7 736 (1924).

²⁾ Dissertation Aachen, 1928. Z. an. Ch. 177 286 (1928).

80 % H_2SO_4 kreeg hij uit diaquozout ook weer een zuur sulfatozout, waarvan hij opgeeft de formule met tweewaardige SO_4 -groep, in een tegelijkertijd gepubliceerd artikel echter de eenwaardige SO_4 -groep.

Geen van de methoden geeft echter zekerheid op een zuiver preparaat, doordat in de zwavelzure oplossing met alcohol een scheiding in twee lagen ontstaat, waarvan de onderste heel moeilijk vast wordt. Hierbij is groote kans, dat het oorspronkelijke diaquozout, dat nog aanwezig is in de oplossing in evenwicht met sulfatozout, mee precipiteert. Nu heeft JÖRGENSEN indertijd droogproeven gedaan bij 100° . Volgens zijn opgaven ontwijkt dan $3\frac{1}{2}$ van de 4 mol H_2O op 2 Co. Hij kreeg dan een stof, waarvan hij alleen vermeldt, dat het geen diaquo meer was. Langs dezen weg heb ik nu geprobeerd sulfato te bereiden, terwijl ik tevens wilde nagaan, of het SO_4 zich dan ook tweenevenvalent zou gedragen. Zeer fijn gepoederd diaquosulfaat werd bij 25° boven sterk H_2SO_4 in vacuo gedroogd. Dit duurt eenige maanden. Ik nam echter deze lage temperatuur om te beletten, dat de stof totaal zou gaan ontleden. Het bleek mij, dat het mogelijk was, om *al* het water uit den kern te verwijderen. Het verkregen zout is zelfs in fijnverdeelden toestand donker violet en het is sterk hygroskopisch.

Het eerst bepaalde ik de geleidbaarheid bij 25° . Bij het oplossen vloeide de stof samen tot een strooperige massa, die maar langzaam oploste. Er heeft daarna een zeer sterke toename van de geleidbaarheid plaats, waarbij de donkergekleurde oplossing overgaat in de veel lichtere van de diaquo. Na verloop van eenige uren is de geleidbaarheid identiek geworden aan die van een diaquosulfaatoplossing van dezelfde sterkte (Tabel VIII, fig. 8). Kromme I is de gevonden kromme voor het sulfatosulfaat. Kromme II is berekend voor een oplossing van cisdiaquosulfaat van dezelfde sterkte. Zetten we van Tabel IV de waarden van $\sqrt[3]{C}$ uit tegen die van de molaire begingeleidbaarheden, dan vinden we voor de verdunning $V=144.2$ een molaire λ van 228. Hieruit vinden we voor de specifieke geleidbaarheid $\frac{228 \pm 1}{144.2 \times 10^3} = 0.001580 \pm 0.000007$.

Op dezelfde wijze vinden we voor de minimumgeleidbaarheid resp. waarden van 193 en 0.001340 ± 0.000007 . Uit fig. 2 blijkt, dat dit punt na ongeveer 6 uur bereikt zal zijn, terwijl het grootste

TABEL VIII.

Geleidbaarheid van cissulfatosulfaat bij 25°.

tijd	<i>K</i>	tijd	<i>K</i>	tijd	<i>K</i>
d. u. min.		d. u. min.		d. u. min.	
8 ¹ / ₂	0.000682	49	0.000998	2 19	0.001250
10	0.000700	1 5	0.001075	2 40	0.001288
14	0.000747	1 16	0.001117	2 54	0.001299
17 ¹ / ₂	0.000792	1 30	0.001162	3 11	0.001312
22	0.000833	1 43	0.001189	23	0.001365
33	0.000917	1 57	0.001216	3	0.001405
41	0.000959				

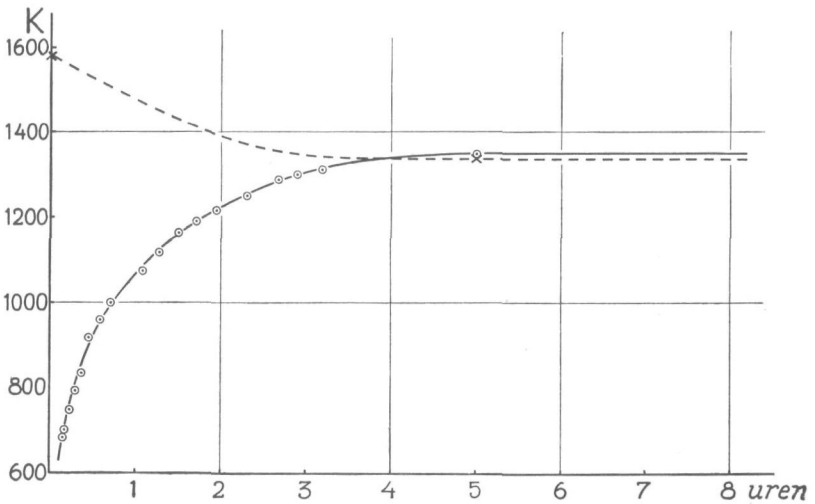


Fig. 8.

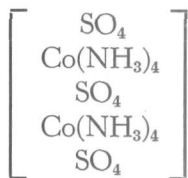
Geleidbaarheid van cissulfatosulfaat.

I ⊙ Waargenomen kromme voor $V = 144.2$.

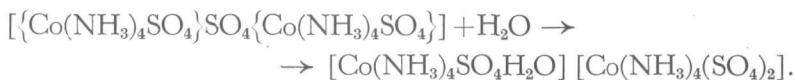
II × Berekende kromme voor een diaquooplossing van dezelfde sterkte.

deel na 4 uur reeds is afgelopen. Voor de waarde na 1 dag maakte ik gebruik van het feit, dat het oplopende stuk gemiddeld 0.000020 per dag stijgt. Voor 17 uur wordt dit 0.000014. De te verwachten geleidbaarheid is dus 0.001354 ± 0.000007 . De in werkelijkheid gevonden waarde bedroeg 0.001365. De fout hierin bij aanname van een fout van 1 mm in de aflezing is 0.000005. Uit deze getallen blijkt dus wel, dat de oplossingen weer gelijk zijn geworden. Wanneer we voor de berekeningen van de begingeleidbaarheid van het sulfato afgaan op de drie eerste bepalingen, dan vinden we hiervoor een waarde van ongeveer 0.000580 en de molaire geleidbaarheid zou dan 84 zijn, hetgeen meer op een tweeionige dan op een drieionige verbinding zou wijzen. Evenwel is de bepaling ervan niet erg nauwkeurig; daarom herhaalde ik de waarnemingen bij 0° . Hier nam de geleidbaarheid maar weinig toe. Ik vond voor $V = 190$ een molaire geleidbaarheid van 41. De stof is dus nog wel degelijk een electrolyt.

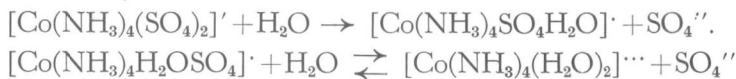
Daarna volgde de bepaling van het H_2SO_4 buiten den kern. Ik loste het bij 0° op en voegde de eveneens tot 0° C afgekoelde benzidinechloride oplossing erbij. Gedurende de eerste drie minuten bleef de oplossing volkomen helder. Daarna begon er iets te precipiteeren. Na 10 minuten heb ik de oplossing afgefiltreerd. Er bleek nu slechts 0.029 van het sulfaat buiten den kern aanwezig te zijn. Na anderhalf uur herhaalde ik het affiltreeren. Er was toen 0.148 van het SO_4 buiten den kern. De oplossing van het watervrije sulfatotetrammiensulfaat bevat dus direct na oplossen alle SO_4 in den kern. Toch is de stof een electrolyt. We zouden het kunnen verklaren op de volgende wijze. De *vaste* stof heeft zeker alle SO_4 in den kern. De derde SO_4 -groep zal zich hierbij tweenevenvalent als brug gedragen.



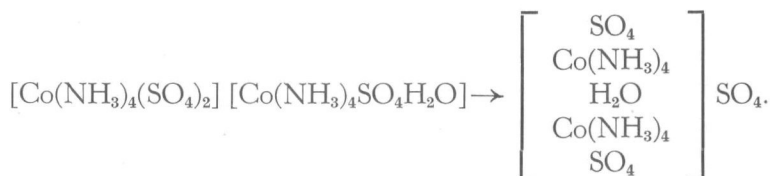
We hebben hier te maken met een meerkernig niet-electrolyt. Bij oplossen gaat de stof eerst over in een strooperige massa en lost daarna pas op. Dit zou een gevolg *kunnen* zijn van de reactie:



In deze verbinding bevindt zich nog alle SO_4 in den kern, terwijl zij toch splitsbaar is in ionen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]'$ en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]''$. In oplossing zullen de volgende reacties plaats vinden:



Het door Job in zijn oplossingen gevonden ion zou door inwendige omlegging hieruit kunnen ontstaan:



Uit het bovenstaande blijkt, dat de SO_4 -groep zich éénnevenvalent gedraagt, indien zij in slechts één kern een plaats inneemt. Tweenevenvalent kan zij slechts zijn, wanneer zij in twee verschillende kernen een plaats bezet, dus wanneer zij als brug optreedt. In het bovengenoemde watervrije sulfatozout zijn dus twee der SO_4 -groepen éénnevenvalent, de derde groep is tweenevenvalent. In de sulfatoverbinding door Job beschreven, is de SO_4 -groep steeds eenwaardig.

Nu blijft er nog na te gaan, hoe de oplossing van het watervrije sulfaat zich gedraagt ten opzichte van de titratie met bariet, voornamelijk, om te zien of mijn opvatting van de structuur van dit zout aannemelijk is (fig. 9). De verkregen kromme bestaat uit drie deelen.

1e. Het deel AB, waarvan punt B vrijwel samenvalt met de invoering van 1 OH op 2 Co. Gedurende het traject AB blijft de oplossing helder. *Er precipiteert dus geen BaSO_4 .*

2e. De kromme BC, waarvan C overeenkomt met het punt, waarop 2 OH op 2 Co is toegevoegd. Tijdens dit gedeelte precipiteert BaSO_4 . Op het stuk tusschen a en b loopt de geleidbaarheid tijdens de metingen vrij hard terug. Ik vermoed, dat bij lang-

zame titratie de *rechte* BC zou verkregen worden, indien er dan geen andere complicaties optraden. Uit den aard der zaak moet de geheele titratie zoo snel mogelijk geschieden.

3e. De lijn CD, die weinig van een rechte verschilt.

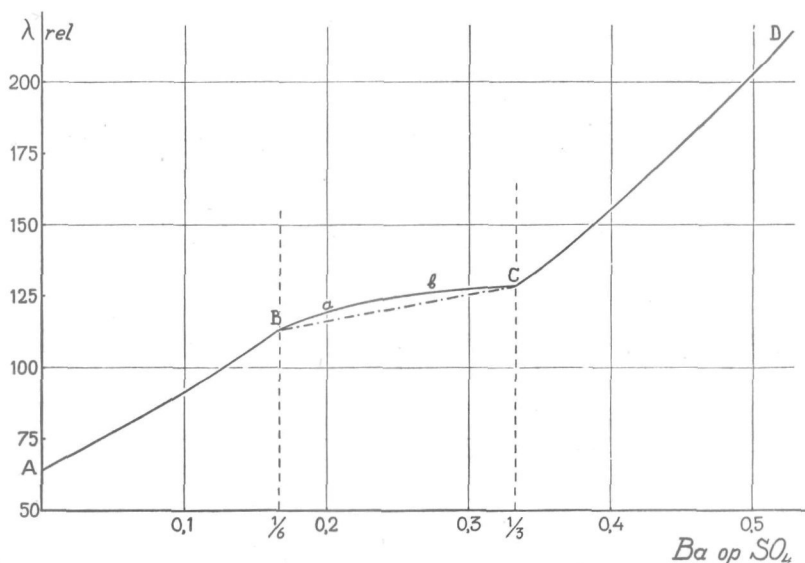


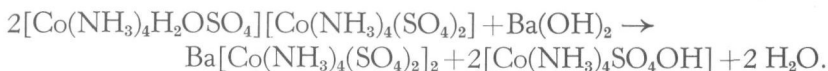
Fig. 9.

Titratiekromme van cisaquosulfatotetrammienenkobalti-cisdisulfatotetrammienenkobaltiaat met bariet.

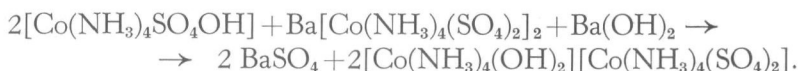
De kromme ABCD is totaal verschillend van die, welke Job voor de beide sulfatosulfaten verkreeg. De punten B en C zullen dus waarschijnlijk andere tusschenproducten weergeven, dan die welke bij Job optreden. Uit de ligging van de punten B en C is op te maken, welke het zullen zijn. Van het uitgangspunt A heb ik verondersteld, dat het de verbinding $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}][\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]$ aangaf. In het punt B was op 2 Co 1 OH in den kern ingevoerd. De reactie op het stuk AB kan slechts plaats vinden aan het positieve ion.

1e. omdat, wanneer er aan het negatieve ion OH in den kern zou treden, de oplossing zich daarna analoog aan die van Job zou gedragen.

2e. omdat er alleen in het positieve ion een OH kan intreden zonder daaruit een SO₄ te verdrijven. De reactie zal dus zijn:



In het punt C is de oplossing nog steeds van die van JOB verschillend. Gedurende het traject BC heeft uittreding van SO₄ plaats. Zou dit uit het disulfatoion zijn, dan zou de oplossing de eigenschappen krijgen van die van JOB, hetgeen niet het geval is. De SO₄ moest dus uittreden uit het [Co(NH₃)₄SO₄OH] en de reactie luidt dus:



Op het stuk CD zal dus door toevoeging van bariet geen precipitatie van BaSO₄ optreden. De sterke stijging van CD wijst hierop en naar de troebeling van de oplossing te oordeelen, sloeg er ook inderdaad geen BaSO₄ neer. Ik heb van een nader onderzoek daarvan afgezien, daar uit den aard der zaak de toestand van de oplossing alleen bij snel werken en bij lage temperatuur te bepalen is. Ik wil hier nog de aandacht vestigen op het typische verschil tusschen de precipitatie met BaCl₂, waarbij geen BaSO₄ neerslaat en die met Ba(OH)₂, waarbij 1/3 van het SO₄ precipiteert. Het schijnt dus, dat de SO₄-groepen in het ion [Co(NH₃)₄(SO₄)₂]' bij 0° stevig gebonden zitten.

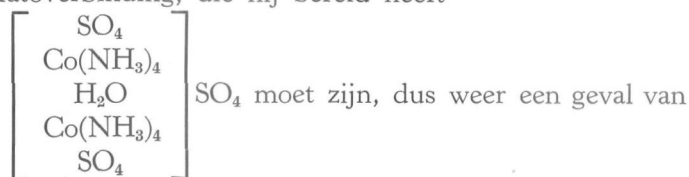
In verband met de ligging van de punten B en C is de structuur van het zout dus heel goed te verklaren. Nu wilde ik nagaan, of de veranderingen in de geleidbaarheid hiermee in overeenstemming zijn. Op het traject AB neemt de geleidbaarheid met 75 % toe. Twee moleculen [Co(NH₃)₄H₂OSO₄][Co(NH₃)₄(SO₄)₂] worden hierbij vervangen door één mol. Ba[Co(NH₃)₄(SO₄)₂] en twee mol van het niet geleidende [Co(NH₃)₄SO₄OH]. Nu heeft over het algemeen 1 mol van een drieionig zout een geleidbaarheid, ongeveer gelijk aan die van 2 mol van een tweeionig zout. De groote geleidbaarheidsstijging wordt echter eenigszins verklaard, wanneer we naar de molaire geleidbaarheid van het oorspronkelijke zout zien. WERNER geeft voor een tweeionig zout bij 0° en V=125 λ=77. Voor het bedoelde zout werd gevonden bij 0° en V=190 λ=41.

De lage geleidbaarheid van het oorspronkelijke zout is dus waarschijnlijk de oorzaak van de groote toename der geleidbaarheid.

Op het traject BC treedt een toename van 10 % op. 1 mol van het drieionig $\text{Ba}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]$ wordt vervangen door 2 mol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]$. De geleidbaarheid zou dus weer ongeveer gelijk moeten blijven. De afwijking is m. i. uit het verschil in geleidbaarheid der verschillende ionen te verklaren. Het is dus zeer waarschijnlijk dat de door mij aangegeven formules juist zijn en dat het $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)\}_2\text{SO}_4]$ bij oplossen een molecuul H_2O opneemt.

Eén opmerking wil ik nog maken en wel in verband met de hydroxozouten, die bij deze titratie ontstaan. Ik heb n.l. aangenomen, dat het ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ zou ontstaan, terwijl volgens Job bij 0° het ion $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}\}\text{OH}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}\}]^{\dots}$ bestendig zou zijn, terwijl het andere wel bij 25° zou optreden.

Ook bij de titratie van diaquosulfaat nam Job een gepolimeriseerd hydroxo ion aan. Het is echter reeds gebleken, dat in dat geval zijn opvatting niet juist is (zie blz. 48). Het gepolimeriseerde trihydroxoion wordt bij 0° slechts verkregen, wanneer in de oorspronkelijke stof een overeenkomstig ion aanwezig is. Wanneer Job dus bij 0° het trihydroxozout vindt, is dit een stellig bewijs, dat de sulfatoverbinding, die hij bereid heeft



een aquobrug. Bij 25° vindt, mogelijk onder invloed van OH, een intermediaire overgang plaats in moleculen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]_2\text{SO}_4$.

Resumeerende, zou ik willen zeggen: er bestaan bij de cis-sulfatotetrammienen minstens drie verschillende verbindingen.

1e. $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\}\text{H}_2\text{O}\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\}]\text{SO}_4$, vast en in oplossing bestaanbaar.

2e. $[\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\}\text{SO}_4\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\}]$ alleen in vasten toestand bestaanbaar.

3e. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}][\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]$ in oplossing bekend, terwijl er de mogelijkheid nog is van een vierde, n.l. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}]_2\text{SO}_4$, dat bij 25° uit 1 zou ontstaan.

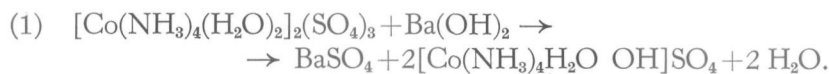
Ik liet het watervrije zout aan de lucht 1.82 H₂O op 2 Co opnemen. Wij zouden daarbij verwachten, dat, wanneer deze wateropname gaat via het eerste zout, minstens één SO₄-groep buiten den kern zou komen. (het zout heeft immers slechts 1 H₂O voor vorming noodig). Is het derde zout tusschenproduct, dan zou dit zout weder door opname van 1 H₂O gevormd zijn en zou daarna door de overblijvende 0.82 H₂O 0.82 SO₄ buiten den kern komen. Bij de analyse van het SO₄ bleek, dat van de 3 SO₄-groepen er 0.93 buiten den kern zitten. Dat dit bedrag iets grooter is dan het theoretische 0.82 is duidelijk, daar de oplossing snel aquotiseert, wat bleek, doordat tijdens het filtreren benzidine-sulfaat uitkristalliseert. Indirect zie ik hierin een bevestiging van de verschijnselen bij de titratie met bariet.

B. Transsulfaten.

In de litteratuur is er geen transsulfatozout bekend. In § 6 is reeds ter sprake gekomen, dat de verbinding, waarvan we verwachten, dat het diaquosulfaat zou zijn, in werkelijkheid een sulfatoverbinding was, althans sulfatozout bevatte. Er dient allereerst te worden nagegaan, of hier werkelijk een verbinding, dan wel een mengsel verkregen is. Daartoe loste ik het nog eens op in 4 N.H₂SO₄. Voor het geval, dat de stof een mengsel was van de twee sulfaten, dat ongeveer het evenwicht in 4 N.H₂SO₄ aangaf, nam ik overmaat bodemstof, waardoor de meest oplosbare, waarschijnlijk het sulfato, meer oploste. Daarna liet ik het eenige uren bij kamertemperatuur staan. De mogelijkheid bestaat nu, dat het sulfatogehalte van de oplossing hooger is dan met het evenwicht overeenkomt, en dat dus een omzetting van sulfato in diaquozout plaats heeft. Daarna precipiteerde ik met alcohol en waschte met verdunde en 96 % alcohol uit. Het SO₄ gehalte in den kern bleek nu werkelijk gedaald en wel van 0.500 op 0.405, hetgeen er op wijst, dat we hier met een mengsel te maken hebben. Berekend op diaquo- en aquosulfatozout zou het gehalte aan het sulfato van 75 % op 61 % zijn gedaald. In een verdunde oplossing van het zout in water vond ik na één dag een voortzetting van daling tot 47 % sulfato. De bereiding van zuiver diaquo is dus vrijwel onmogelijk; gebruikt men voor de bereiding een niet zwavelzuur-

houdende oplossing, dan treedt een OH-groep in de kern en wordt het met alcohol geprecipiteerde zout hydroxohoudend. Neemt men een H_2SO_4 -houdende oplossing, dan blijft het zout een merkbaar bedrag aan sulfato behouden.

Op de oorspronkelijke stof heb ik nog de titratie met $Ba(OH)_2$ volgens Job toegepast bij 0° . Ook hier kreeg ik den indruk, met een mengsel te maken te hebben. De kromme is ook niet geheel reproduceerbaar (fig. 10, I en II). De sterke daling AB komt m. i. overeen met de volgende reactie:



Het diaquozout is immers vrij ver gehydrolyseerd en het stuk AB is dus het wegnemen van H_2SO_4 uit de oplossing. Op het volgende stuk BG, waarvan vooral het eerste stuk BF van de snelheid van

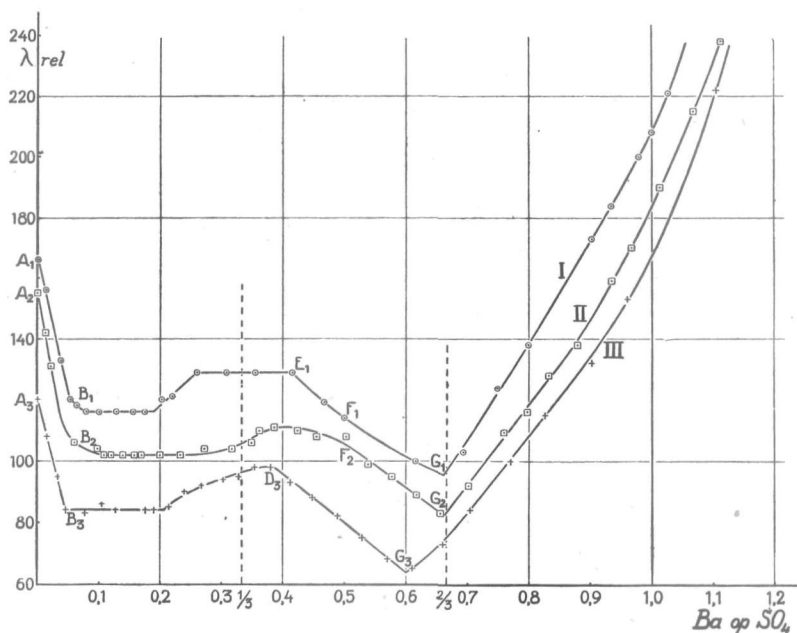
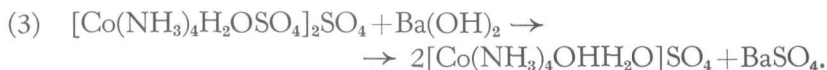
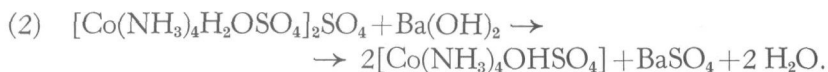


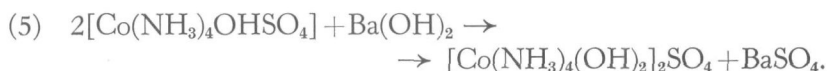
Fig. 10.

Titratiekromme van transsulfatopreparaten met bariet bij 0° . Voor de juiste ligging moeten de rel. geb. voor kromme I met 20, die van kromme II met 10 verminderd worden.

titreeren afhankelijk is, zullen verschillende reacties naast elkaar plaats vinden.



Het blijkt dat deze reacties echter niet gescheiden worden gevonden van de later optredende; er treedt immers geen knik op, wanneer $\frac{1}{3}$ van de hoeveelheid $\text{Ba}(\text{OH})_2$ is toegevoegd. Op BG heeft dus tevens de verdere substitutie plaats, nl.:



Zijn al deze reacties afgelopen, dan is $\frac{2}{3}$ van het SO_4 geprecipiteerd. Dit uit zich in het punt G. Reactie (4), de aquotisatie van de SO_4 -groepen, is de oorzaak van de tijdafhankelijkheid van de kromme. Bij II is veel sneller gewerkt; er bevindt zich na toevoegen van $\frac{1}{3}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ veel meer SO_4 in den kern dan bij I. Dientengevolge zet de daling F_2G_2 er langzamer in dan bij I (EFG). Fig. 11 geeft

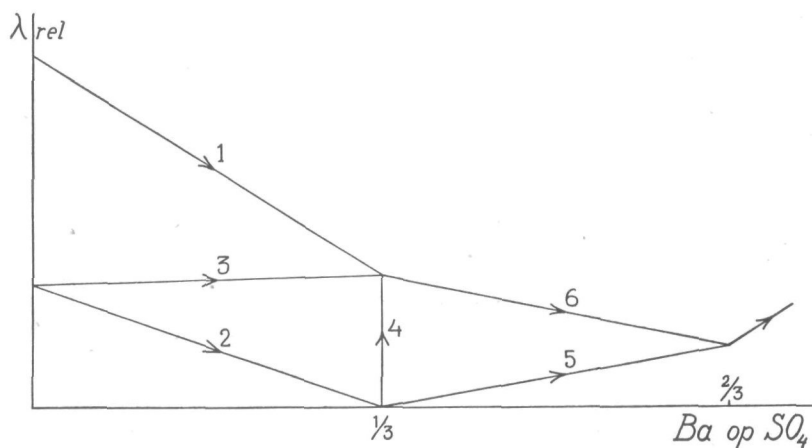


Fig. 11.

de vorm weer van de kromme, wanneer de reacties (1), (2), (3) enz. elk alleen plaats vinden.

In het punt G_1 waar $\frac{2}{3}$ van het $Ba(OH)_2$ is toegevoegd, blijkt de kern aan OH-groepen verzadigd te zijn. Dit wijst er op, dat de sulfatoverbinding, die in de oplossing aanwezig was, waarschijnlijk $[Co(NH_3)_4SO_4H_2O]_2SO_4$ was. Indien in de oorspronkelijke oplossing een gepolimeriseerd product aanwezig was, is dit bij de titratie verdwenen.

Uit het oorspronkelijke product, dat reeds 75 % aquosulfatozout bevatte, wilde ik probeeren, zuiver sulfato te maken en wel op dezelfde manier als bij cis, nl. door drogen. Dit ging hier veel langzamer. De brutoformule $[\{Co(NH_3)_4\}_2(SO_4)_3]_{10}H_2O$ daalde tot $[\{Co(NH_3)_4\}_2(SO_4)_3]_{25}H_2O$. Zelfs gedurende maanden in hoogvacuum boven sterk H_2SO_4 gelukte het niet om meer H_2O aan de stof te onttrekken. Van deze gedroogde stof bepaalde ik:

1e. *De geleidbaarheid.* Deze was lager dan van het oorspronkelijke zout. Zij stijgt gedurende enkele uren tamelijk snel, om dan langzamerhand gelijk te worden aan de geleidbaarheid van het oorspronkelijke zout (berekend op dezelfde wijze als reeds voor cis is aangegeven) fig. 12.

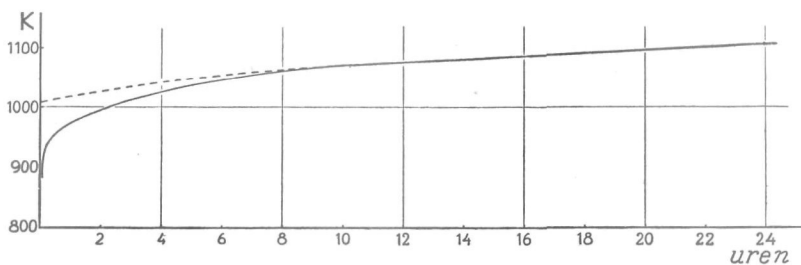


Fig. 12.

Geleidbaarheid van transsulfatosulfaat.

- I (—) Waargenomen kromme voor het gedroogde zout.
 II (- - -) Berekende kromme voor het oorspronkelijke zout.

2e. *Het H_2SO_4 -gehalte in den kern.* Dit bleek van 50 % op 60 % te zijn gestegen. Het gehalte van transaquosulfatosulfaat stijgt daarmee van 75 % op 90 %. Het is mogelijk, dat door omhulling het restant zich niet in sulfatozout kan omzetten, hoewel een zeer fijn preparaat is gebruikt. Dit 90 % zout zou zonder kristalwater

een H_2O -gehalte moeten hebben van 1.1 mol per atoom Co, terwijl het werkelijke bedraagt 1.25.

3e. *Conductometrische titratie volgens JOB*. Ook deze wijst nog op het bestaan van een mengsel (fig. 10, III). Nog steeds is de sterke daling AB aanwezig, zij het in verminderde mate. Gedurende B_3D_3 liggen de punten onregelmatig. Hier treden weer verschillende reacties op. Toch is hier meer veranderd dan met de overgang van 15 % diaquo in aquosulfato zou overeenkomen. Het punt G_3 is ongeveer 10 % verschoven. Er heeft zich waarschijnlijk aan de oppervlakte van de korreltjes een tweede sulfatoverbinding gevormd met minder water. Over de structuur van deze sulfatoverbinding valt geheel niets te zeggen.

9. HYDROXOAQUOTETRAMMIENSULFAAT.

A. Cis.

Voor de bereiding van cisaquohydroxosulfaat heb ik de aanwijzingen van WERNER¹⁾ gevolgd, nl. door oplossen van cisdiaquosulfaat en hierbij pyridine te druppelen. Het cisaquohydroxo kristalliseert dan uit, waarna het afgefiltreerd en met verdunde alcohol en later met 96 % uitgewassen wordt. Het lukt niet om het preparaat van de pyridinelucht te bevrijden.

Analyse:	Co	21.8 %	of	1
	SO ₄	37.6 %		1.05.

Het preparaat bevat nog 5 % SO_4 groepen te veel, vermoedelijk ten deele als pyridine- en ammoniumsulfaat aanwezig. Mogelijk is ook het diaquozout nog niet geheel omgezet. Ik heb het echter niet willen zuiveren, omdat in NH_4OH oplossing de stof snel ontleedt, waarbij $(NH_4)_2SO_4$ vrijkomt, dat bij precipitatie met alcohol mee neerslaat, waardoor de zuivering minder kans van slagen heeft.

Een andere bereiding, door WERNER aangegeven, nl. door diaquosulfaat in ammoniak op te lossen, en dan met alcohol te precipiteeren, waarvan W. zegt, dat hij er een zuiver sulfaat mee verkregen heeft, zal niet tot dit doel leiden, door de onoplosbaarheid van $(NH_4)_2SO_4$ in alcohol. Een voorschrift van JÖRGENSEN²⁾ duidt

¹⁾ Ber. **40** 4116, 4820 (1907).

²⁾ Z. an. Ch. **16** 184 [1898].

daar dan ook op. Deze verwarmt de ammoniakale oplossing zwak en voegt dan alcohol toe, onder de nadrukkelijke vermelding, dat er vooral niet gekoeld mag worden.

De oplossingen van cisaquohydroxosulfaat ontleden vrij snel. De geleidbaarheid stijgt dientengevolge voortdurend, maar geeft geen aanleiding tot bijzondere opmerkingen. De begingeleidbaarheden voor 25° zijn:

V	127.8	253.2	511	1008.
λ	124	143	165	188.

B. Trans.

Voor transhydroxozout heb ik geen der bovenstaande bereidingen gekozen. Zij leiden geen van allen tot een zuiver sulfaat. Ik nam daarom de volgende bereidingswijze: Transdiaquosulfaat wordt met precies de benodigde hoeveelheid zuiver $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en enkele dr. H_2O samengewreven, daarna snel met water van 0° uitgetrokken, afgefiltreerd en met alcohol geprecipiteerd. In verband met de snelle ontleding van dergelijke zouten moet er natuurlijk zeer vlug gewerkt worden; de geheele bereiding tot aan het affiltreeren van het met alcohol geprecipiteerde zout duurt slechts 10 minuten en de oplossingen worden op 0° C gehouden. Er werd een zeer goed oplosbare stof verkregen, die dezelfde kleur had als de isomere cisverbinding.

Analyse	Co	21.2 %	1
	SO_4	36.3 %	1.05.
	SO_4 buiten den kern	31.2 %	0.90.

Wat de zuiverheid betreft, is deze methode niet beter dan de andere. Ook hier is het totaal SO_4 -gehalte te hoog, waarschijnlijk door gedeeltelijke ontleding en ontstaan van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Met het oog op de bereiding uit het sterk sulfatohoudende product is het hier noodzakelijk om het SO_4 -gehalte in den kern te bepalen. Dit bedraagt 0.15 SO_4 op 1 Co. Er is derhalve nog 15 mol % sulfatohydroxozout aanwezig. Om dezelfde reden als bij cis, heb ik mij hier van verder zuiveren onthouden.

Daar het transdiaquozout bij de bereiding (zie blz. 62) 75 % aquosulfatozout bevatte, heb ik geprobeerd uit dit hydroxozout

met 15 % SO_4 in den kern een eenigszins beter, hoewel geen zuiver diaquozout te bereiden, met minimaal 15 % sulfatozout. Ik loste het daartoe op in op 0° afgekoelde H_2SO_4 4 N. Dit is noodzakelijk, omdat, wanneer het sterk gehydrolyseerde transdiaquosulfaat in water wordt opgelost, en met alcohol geprecipiteerd wordt, het SO_4 -gehalte veel te laag wordt. Dan sloeg ik het diaquo neer met afgekoelde alcohol. Het hier verkregen zout gedraagt zich al heel anders. Het heeft nu dezelfde kleur als het cisdiaquosulfaat, levert met alcohol geen twee lagen meer en precipiteert bijna even snel als het cizout.

Analyse	Co	17.5 %	1.
	SO_4	44.4 %	1.56.
	SO_4 buiten den kern	39.4 %	1.38.

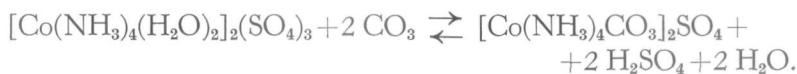
Het verkregen diaquozout bevat weer te veel totaal SO_4 , waarschijnlijk als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, terwijl het 18 % sulfatozout bevat. Bij zuivering zou het sulfatogehalte verder stijgen. Om nu te zien, wat het gedrag van de geleidbaarheid is, heb ik toch van dit onzuivere sulfaat bij $V=256$ en 25° een bepaling gedaan. In 24 uur daalde zij 14 %, wat op intrede van SO_4 -groepen in den kern wijst. De verdere gedaante van deze kromme was gelijk aan die van een transzout. De begingleidbaarheid was echter niet hoger, maar eer iets lager (ongeveer 1 %) dan bij het 75 % sulfato. Dit moet waarschijnlijk geweten worden aan de sterke hydrolyse van het transdiaquozout. Het preparaat bevat dan ook nog hydroxo-aquosulfaat. Dat dit ondanks het H_2SO_4 4 N kan voorkomen, bewijst volgende serie van analyses, telkens met twee maal omkristalliseeren er tusschen.

Aantal zuiveringen	Co	NH_3	SO_4
III	1	4.01	1.39
V	1	3.99	1.44
VII	1	4.00	1.49

Na dit herhaald kristalliseeren, is het SO_4 -gehalte het theoretische geworden; gelijktijdig is echter het diaquozout verminderd ten koste van aquosulfatozout. Dat bij de bereiding (zie blz. 23) het sulfaatgehalte moeilijkheden gaf, is nu volkomen verklaarbaar. Door de sterke hydrolyse is het zuivere diaquozout heel lastig te maken.

10. DE OVERGANG VAN TRANS IN CIS.

Wanneer we de litteratuur nagaan over het diaquoion, dan is er bij de sulfaten in het geheel geen aanwijzing over het bestaan van trans. De bestaande diaquoverbinding wordt als cisverbinding opgevat. De twee isomere dichlorochloriden zijn bekend, maar de aquochloriden, die in waterige oplossing als bodemstof hieruit ontstaan, worden algemeen identiek beschouwd en evenzoo de diaquoverbindingen, die in hoofdzaak in de oplossing aanwezig zijn. Volgens de litteratuur is cis de bestendige vorm en de omzettingen vinden blijkbaar snel plaats. Het lag dus voor de hand, om na te gaan, of ook bij de diaquosulfaten het trans in het cis zou overgaan. Aanvankelijk trachtte ik een bepalingsmethode uit te werken voor cis en trans naast elkaar. Daar directe bepaling niet mogelijk is, heb ik de oplossing gezocht in het quantitatief overvoeren van één van beiden in een andere verbinding. Wanneer men zich op het standpunt stelt dat een tweewaardige groep slechts twee plaatsen naast elkaar kan bezetten, zou koolzuur slechts met cisdiaquo kunnen reageeren en ciscarbonato zout leveren. Met transdiaquo zou dan geen carbonatoverbinding ontstaan (voor de waarde van deze plaatsbepaling zie de inleiding en § 1, blz. 21). A. USPENSKY en K. TSCHIBISOFF¹⁾ beschrijven een proef, waarbij ze de verandering van de lichtabsorptie bepalen van een (cis) diaquosulfaat-oplossing bij doorleiden van koolzuur. We krijgen dan de volgende reactie:



Bij deze reactie komt H_2SO_4 vrij. Hierin hebben we dus een maat voor de hoeveelheid cisverbinding in de oplossing aanwezig. Volgens U. en T. werkt echter het vrijgekomen H_2SO_4 de reactie tegen. Het gelukte hun echter, de reactie te laten afloopen door BaCO_3 aan de oplossing toe te voegen. Ook met K_2CO_3 of Na_2CO_3 konden ze dit bereiken. Nu is het mogelijk om H_2SO_4 in koolzuurmilieu in sterk gekleurde oplossingen te bepalen door stippelen op methyloranjepapier²⁾. De reactie is nog gevoelig voor 0.0001 N

¹⁾ Z. An. Ch. **164** 335 (1926).

²⁾ GLASER, Indicatoren.

H_2SO_4 . Wanneer nu tijdens de reactie het ontstane H_2SO_4 met KOH voortdurend wordt weggenomen, moet al het diaquozout in carbonatozout overgevoerd kunnen worden. Het is mij echter niet gelukt om, op deze wijze werkende, van een oplossing met een bekende hoeveelheid cisverbinding meer dan 1 % om te zetten, terwijl ongetwijfeld bij gelijktijdige aanwezigheid van trans de hoge zuurgraad daarvan in dezen storend zal werken.

Vervolgens deed ik uitgebreide proeven over de invoering van NO_2 -groepen in den kern. De twee dinitroverbindingen zijn zeer goed bekend en heel bestendig, zoodat, wanneer het lukt om de diaquogroepen in hun bijbehorende dinitro over te voeren, door een oplosbaarheidsbepaling hun verhouding bepaald kan worden. In hoofdstuk III zal deze poging uitvoerig worden beschreven, daar bij de substitutie van water door NO_2 complicaties optreden door vorming van nitrito-zouten. Tevens zal daarbij blijken, dat tusschen deze laatste een cis-transovergang optreedt.

Uit de oplosbaarheden van de stof zelf kunnen we nog iets te weten komen. Als één der stoffen in de andere overgaat, dan moeten de oplosbaarheden tenslotte gelijk worden. In water is de oplosbaarheid van beide stoffen zeer groot (Tabel I), mogelijk gaan ze wel naar denzelfden toestand. Om het werken met sterke oplossingen te vermijden, nam ik alcohol-watremengsels van verschillende concentratie als oplosmiddel. Cisdiaquosulfaat bleek stabiel te zijn als bodemstof. Stof, die reeds één maand met oplossing in aanraking geweest was, werd opnieuw met hetzelfde alcohol-watremengsel ingezet en leverde een oplosbaarheidskromme, identiek aan de oorspronkelijke. Wat we nu, voor het geval werkelijk trans in cis overgaat, van de oplosbaarheid kunnen verwachten, is het volgende.

1e. Daar de trans-cis-omzetting in elk geval langzaam verloopt t. o. v. de sulfato-aquo-omzetting in de trans- en in de cis-oplossingen, zal de oplosbaarheid van trans veranderen, waarschijnlijk stijgen, tot een bepaald punt, hierop eenigen tijd constant blijven en daarna weder veranderen tot het bedrag, waartoe de cisoplossing gestegen is.

2e. Een oplossing van cis en trans samen als bodemstof zal na eenigen tijd (sulfato-aquo-omzetting) de tijdelijk constant

blijvende oplosbaarheid leveren. Tenslotte zal de oplosbaarheid weer naderen tot de cisoplosbaarheid.

3e. Wanneer aan een tijdelijk constant geworden oplossing van trans met deze laatste als bodemstof cis wordt toegevoegd, mag dit geen invloed hebben op de oplosbaarheid.

Ik heb mijn proeven met 4 verschillende alcohol-watmengsels gedaan en ze eenige maanden lang vervolgd. In tabel IX heb ik

TABEL IX.

Oplosbaarheid van cis en trans diaquosulfaat in alcoholische oplossingen bij 25°.

	Opl. Cis na 1 dag	Opl. Cis constant (3 weken)	Opl. Trans na 1 dag	Opl. Trans na 3 dagen	Opl. Cis + Trans	Daling van de opl. van Trans
alcohol I	0.44	0.47	0.58	0.64	0.64	—
„ II	0.54	0.60	0.73	0.74	0.73	—
„ III	0.51	0.76	0.91	1.05	—	+
„ IV	1.10	[1.26]	1.29	1.38	1.38	+

verzameld de beginoplosbaarheden, de gemiddelden van de zeer weinig uiteenlopende waarden van de tijdelijk constante oplosbaarheid met cis en trans als bodemstof en de waarden, welke van cis uitgaande werd bereikt. Aan de hand hiervan wilde ik de volgende opmerkingen maken.

1e. Cis stijgt tot constante oplosbaarheid. Van de vier keeren heb ik dit drie maal gevonden. Bij alcohol IV bleef de oplosbaarheid steeds zwak stijgen. Zelfs na drie maanden was zij nog niet constant. Waar de oplosbaarheid van cis in water zelf ook constant wordt, veronderstel ik, dat deze afwijking door andere oorzaken ontstaan is.

2e. Trans stijgt tot een constant punt. Dit is in alle vier proeven het geval. In proef II was de oplossing reeds na één dag constant.

3e. Cis en trans samen als bodemstof geven dezelfde maximum oplosbaarheid als trans alleen. In drie gevallen heb ik de oplosbaarheid van cis en trans te zamen bepaald, in I en II door trans eerst

constant te laten worden en daarna cis toe te voegen, in IV door cis en trans samen op te lossen. In alle gevallen was de oplosbaarheid gelijk aan de maximum oplosbaarheid van trans.

4e. Het moment, waarop na het maximum een daling van de oplosbaarheid optreedt, hangt af van de hoeveelheid bodemstof. In III en IV heb ik dit waargenomen, bij IV zelfs twee maal (trans en trans+cis). Wat IV betreft, hier kon ik niet controleren of de oplosbaarheid tot die van cis daalde, aangezien van deze laatste de oplosbaarheid nog niet constant geworden was. In geval III daalde de oplosbaarheid van 1.05 % op 0.83 %. De bodemstof werd toen afgezogen en opnieuw met alcohol III ingezet. Na 4 dagen was de oplosbaarheid 0.77 %, d. i. hetzelfde als het cismaximum. Voor II heb ik nog de volgende proef gedaan. Een sterke cisoplossing werd geprecipiteerd en de stof, daarna met alcohol II ingezet, gaf direct de cismaximumoplosbaarheid 0.64 % (iets te groot, oorzaak in § 11). Hiernaast werd precies dezelfde hoeveelheid bodemstof en alcohol genomen, maar hieraan op 100 cm³ 50 mg trans toegevoegd, d. i. 0.05 %. De gevonden oplosbaarheid is 0.68 % en daalt langzaam weer op 0.64 %.

Al deze proeven wijzen er op, dat trans in oplossing in cis overgaat. Nu heb ik reeds in § 3 vermeld, dat in een sterke transoplossing (33 %) na verloop van tijd een heel fijn neerslag ontstaat. Later zal blijken, dat dit volstrekt geen cisdiaquo is, maar een verbinding met een SO₄-groep minder. De oplossing wordt daardoor zuurder. Deze afscheiding heb ik echter alleen in de sterke oplossingen in water kunnen waarnemen; in de alcoholische oplossingen heb ik deze vorming nooit geconstateerd. Dat de mogelijke vorming van deze stof de bovengenoemde conclusies betreffende de omzetting van trans in cis zou beïnvloeden, lijkt mij uitgesloten, daar het dan onbegrijpelijk zou zijn, waarom de oplosbaarheid van cis-transmengsels direct identiek wordt aan de maximale oplosbaarheid van trans en trouwens de maximale oplosbaarheid van trans eveneens onverklaarbaar zou zijn. De overgangsreactie van trans in cis is in elk geval een zeer langzame. Bij alcohol IV had ik weinig trans als bodemstof genomen, 400 mg op 100 cm³ (oplosbaarheid 1.4 %), en het duurde ongeveer 3½ maand, voordat de daling begon.

Wanneer we nagaan, hoe de geleidbaarheid door de trans-cis-

omzetting wordt beïnvloed, dan blijkt dat deze zal dalen, voornamelijk door afnemende H-ionen concentratie. Toch kunnen we niet verwachten, dat de geleidbaarheden snel identiek zullen worden, want hiervoor zou o. a. de totale ontleding van cis en trans met gelijke snelheid moeten verlopen, terwijl de p_H , die hierop van invloed is, bij beiden zeer verschillend is. Wat betreft de geleidbaarheid van trans in H_2SO_4 -oplossing (fig. 4), ook hier bestaan geen bezwaren tegen de overgang trans—cis. De daling kan in zwavelzure oplossing sterker zijn dan in water, omdat de invloed van de ontledingsreactie, die een stijging teweeg brengt, verminderd is, terwijl niet is buitengesloten, dat ook de p_H zelf van invloed is op de isomerisatie.

Is dus de overgang trans—cis betrekkelijk gemakkelijk aan te toonen, de omgekeerde reactie en ook het bestaan van niet eenzijdig gelegen evenwichten geeft meer moeilijkheden. Het is gewoonlijk lastig uit te maken, welke verschijnselen aan deze omzetting, dan wel aan nevenreacties moeten worden toegeschreven. De gewenste omzetting zou bv. stijging van de oplosbaarheid van ciszout ten gevolge hebben. Dit kan evenwel ook worden toegeschreven aan de vorming van sulfatozout, welke zonder twijfel eveneens plaats heeft. Wij zouden kunnen nagaan, of het precipitaat van een oude cisoplossing met alcohol de maximale oplosbaarheid van trans zou willen geven. Ik heb deze proef reeds onder 4 beschreven. Daarbij is gebleken, dat de oplosbaarheid niet gelijk wordt aan de maximale van trans, maar dat deze slechts weinig van die van cis verschilt. Tevens volgt uit de genoemde proef, dat door toevoeging van een kleine hoeveelheid trans de oplosbaarheid met dit toegevoegde bedrag wordt verhoogd en dat ze daarna weder tot de cisoplosbaarheid daalt. Was in de door alcohol geprecipiteerde stof trans aanwezig geweest, dan zou de oplosbaarheid bij gebruik van relatief weinig oplosmiddel hooger moeten zijn dan de eindoplosbaarheid van cis en zou deze daarna tot die van cis moeten dalen. Dit is niet het geval, wel blijkt een toegevoegde hoeveelheid trans in cis om te zetten. Wij meenen, daaruit te moeten concluderen, dat de oplossing van cis geen merkbare hoeveelheid trans bevat. De omzetting cis—trans heeft dus onder de genoemde omstandigheden niet plaats.

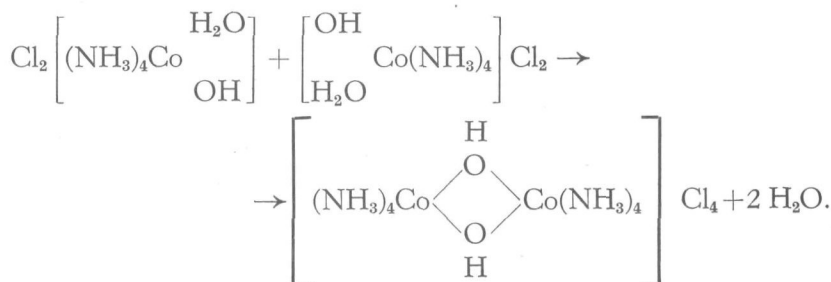
11. VEROLING.

Onder veroling wil ik, in analogie met de in de chroomlitteratuur gebruikelijke uitdrukking, verstaan het vormen van OH-bruggen tusschen twee of meer kobaltkernen. De OH-groep krijgt daardoor andere eigenschappen en wordt dan ol-groep genoemd. Ter toelichting diene het volgende.

Wanneer we aquopentammienchloride verhitten, treedt er water uit den kern, terwijl één der drie chlooratomen in den niet ionogenen toestand overgaat:



Verhitten we aquohydroxotetrammienchloride, dan treedt er eveneens water uit, maar al het chloor blijft ionogeen:



De bovenstaande formule is afkomstig van WERNER en PFEIFFER. In de verdund zure oplossing wordt de OH-groep niet meer in aquo omgezet. De stof reageert niet meer alkalisch. De rol van de OH-groep als brug is reeds in de inleiding besproken.

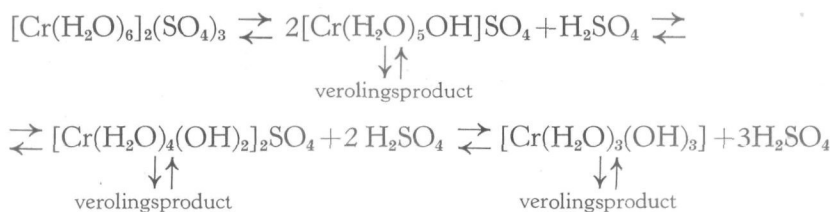
In de tetrammienreeks zijn verschillende meerkernige kobalt-ammoniakcomplexen gemaakt. Mede door de geringe stabiliteit van de hydroxozouten is er evenwel over hun eigenschappen betrekkelijk weinig bekend. Veel meer gegevens zijn te vinden in de reeks der chromiccomplexen, waarvan er vele toepassing vinden bij het looien van leer met chroomzouten.

E. STIASNY en O. GRIMM hebben hierover een uitgebreid onderzoek gepubliceerd ¹⁾. De hexaquo-chromizouten splitsen zich als volgt:

¹⁾ E. STIASNY u. O. GRIMM, Collegium 691 505 694 49.

„ u. D. BALÁNYI, Collegium 694 72.

W. SCHINDER u. K. KLANFER, Collegium 694 97.

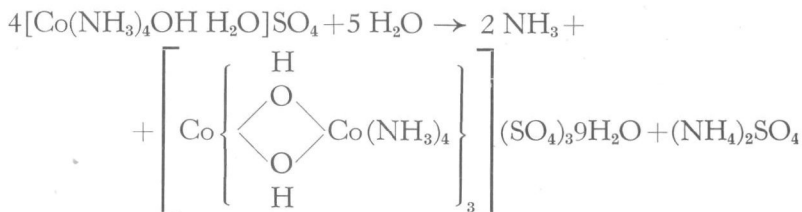


In hoeverre de hydrolyse voortschrijdt, hangt af van de zuurgraad der oplossing. Dit hydrolyse-evenwicht stelt zich onmiddellijk in. Wanneer we de oplossing laten staan, of sneller, wanneer zij verwarmd wordt, treedt er een toename van de H-ionenconcentratie op, welke verklaard wordt door de instelling van de verolings-evenwichten der hydroxoïonen, waardoor verschuiving van het hydrolyse-evenwicht optreedt, onder vorming van H-ionen. De veroling is hier reversibel. Wanneer we door lang verhitten de veroling zeer ver gedreven hebben en daarna bij kamertemperatuur de oplossing laten staan, waarbij zich dus het evenwicht bij lage temperatuur moet instellen, dan loopt de C_{H} weer terug. De verbinding onttoolt weer. Dit laatste gebeurt ook bij toevoeging van zuur. Het is vanzelfsprekend, dat, wanneer we loog aan de oplossing toevoegen, deze een sterke invloed op de veroling heeft. Er kunnen meerdere groepen in één molecuul verolen, hetgeen aanleiding geeft tot zeer groote moleculen, welke colloïde eigenschappen vertoonen (o. a. Tyndall-effect). Een eigenaardigheid is, dat de zuurrest van invloed is op de veroling. De veroling van chroomchloriden is veel bestendiger dan die van de sulfaten. Bij de ol-chloriden bevindt zich geen chloor in den kern, terwijl in een oplossing, waaraan bv. $\frac{1}{3}$ van het benodigde KOH is toegevoegd de SO_4 -groep voor het grootste gedeelte in niet-ionogenen toestand verkeert. De stabiliteit van de ol-groep schijnt af te nemen, naarmate de zuurrest steviger in den kern zit.

A. Ciszouten.

Ook in de reeks der tetrammiekobaltcomplexen zijn eenige van deze verbindingen bekend. Het cisaquohydroxosulfaat verkleurt in oplossing snel van rood tot paarsbruin, en daarna slaat er een stof neer van dezelfde tint, die echter na een dag over-

gègaan is in de bruinzwarte van het Co-hydroxyde Volgens WERNER moeten we de oorzaak zoeken in de reactie:

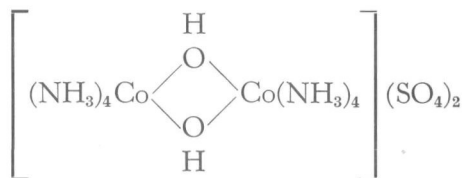


Dit is hetzelfde zout, dat reeds in § 1 tersprake gekomen is. Daar de zes beschikbare plaatsen van het centrale Co-atoom hier ingenomen zijn door drie tweenevenvalente groepen, kan hier optische isomerie optreden en het is WERNER gelukt, het zout te splitsen. Behalve hierop steunt de formule ook nog op de volgende feiten.

1e. Wanneer het zout eenigen tijd met verdund H_2SO_4 verhit wordt, ontstaan er drie groepen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$ op 4 Co.

2e. Bij deze verhitting komt $\frac{1}{4} \text{O}_2$ op 4 Co vrij. Het vierde Co-atoom wordt daarbij tot kobaltosulfaat opgelost.

Een tweede verolingsproduct wordt langs drogen weg verkregen. Er zijn zoowel het chloride als het sulfaat van gemaakt door verhitten van aquohydroxotetrammienchloride resp. sulfaat in een CO_2 vrije droge luchtstroom op 100° . Hierbij ontstaat het reeds vermelde



Aan de lucht neemt dit zout $2 \text{H}_2\text{O}$ op. Het bevat volgens de litteratuur alle SO_4 buiten den kern en wordt door sterk HCl gesplitst in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$. Ik heb de diolverbinding nagemaakt. Het bleek mij echter niet mogelijk om het SO_4 in den kern te bepalen, daar het zout in water geheel onoplosbaar is. Toen ik bij de suspensie de zoutzure benzidine-oplossing voegde, ging het neerslag voor het grootste gedeelte onmiddellijk in oplossing en het benzidinesulfaat precipiteerde

direct. Het is echter niet geschikt voor titratie; het heeft het Co-zout gedeeltelijk geoccludeerd. De uitspraak, dat alle SO_4 buiten den kern zit, berust dus waarschijnlijk op de overeenkomstige chloorverbinding. Indien aan een oplossing van octammien- μ -diol-kobaltchloride H_2SO_4 wordt toegevoegd, precipiteert het sulfaat.

Of in de geconcentreerde cisoplossing veroling plaats vindt, heb ik niet kunnen uitmaken. Een sterke oude cisoplossing werd geprecipiteerd en uitgewassen met alcohol. De verhouding $\text{Co} : \text{SO}_4$ was hierin 1 : 1.39. De oorspronkelijke oplossing bevatte dus hydroxozouten en het vrije H_2SO_4 komt bij het precipiteeren in de alcoholaag. Er behoeven volstrekt geen olproducten in de oplossing aanwezig te zijn. De geleidbaarheid van het met alcohol neergeslagen zout daalt iets, heeft hetzelfde minimum als de diaquo zelf, maar stijgt dan veel langzamer, door het tekort aan H_2SO_4 , waarbij meer NH_3 i. p. v. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ontstaat. De bodemstof van een cisoplossing is na twee maanden nog geheel cisdiaquosulfaat. Behalve de vorming van de hexolverbinding, die m. i. voldoende zeker is geconstateerd is er geen reden, om in oplossing het ontstaan van een tweede ol-verbinding aan te nemen.

B. Transzouten.

Ik heb allereerst geprobeerd, of er aanwijzingen zijn, dat transhydroxoquosulfaat zich tot een verbinding laat drogen, welke een of meer ol-groepen bezit. De brutoformule na het drogen is $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{OH}]$. De werkelijke formule heb ik niet kunnen vaststellen. De stof is geheel onoplosbaar. Nu is reeds uit de analyse van transaquohydroxozout gebleken, dat zich sulfatohydroxokobalt in het mengsel moest bevinden. Deze stof is goed en in zijn geheel oplosbaar. Het is dus niet te veronderstellen, dat hydroxosulfatokobalt onoplosbaar zou zijn. Dit verschil in gedrag wijst misschien op een olverbinding. Het is stellig een andere verbinding dan die, welke uit cis ontstaat. Voegen we bij de suspensie van het transzout een oplossing van benzidinechloride, dan gaat de stof *niet*, zoals bij cis, in oplossing. Er ontstaat ook geen neerslag van benzidinesulfaat. Aan de lucht en onder water neemt deze verbinding per atoom Co 1 H_2O op, zonder daarom oplosbaar te worden. De formule moet ik opgeven als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]_n (\text{SO}_4)_n (\text{H}_2\text{O})_n$ met de opmerking dat het H_2SO_4 niet geheel buiten

den kern behoeft te zitten. Ik analyseerde een preparaat, dat met water uitgewassen was. Dit had een moleculairgewicht van 271 per atoom Co, terwijl voor bovenstaande formule 268 nodig zou zijn.

Wanneer we een sterke transoplossing precipiteeren met alcohol, krijgen we, als bij cis, een neerslag, dat te weinig SO_4 bevat. Hoofdzakelijk zal dit te wijten zijn aan het sterk gesplitste transdiaquozout. De bodemstof van een oude oplossing bevat echter ook te weinig H_2SO_4 . Bij een oplossing, die een maand lang bewaard was, was de equivalentverhouding tusschen Co en SO_4 1 : 1.44. Ook de bodemstof is dus hydroxohoudend. Reeds in § 3 heb ik vermeld, hoe in de sterke transoplossing een fijn neerslag ontstaat dat niet door filters wordt tegengehouden. Na affiltreeren van de bodemstof door een Jenaglasfilterkroes G_3 , kreeg ik een troebele oplossing, welke na eenige dagen staan herhaaldelijk door een barietfilter werd gefiltreerd. Het gelukte me, eenige mg van een in water onoplosbare stof te verkrijgen, welke na uitwassen met water en alcohol werd geanalyseerd. De Co en SO_4 bepalingen van deze kleine hoeveelheid stof, waarbij zeer nauwkeurig werd gewogen, leverde:

Afgewogen 5.7 mg stof, gewicht CoSO_4 3.2 mg, gewicht BaSO_4 4.9 mg. Equivalent verhouding $\text{Co} : \text{SO}_4 = 1 : 1.03$. Uit de Co-bepaling volgt een mol-gewicht van 276 per atoom Co, uit de SO_4 bepaling 271. De formule $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\text{OH})\text{H}_2\text{O}]_n$ zou 268 per atoom Co vereischen. De afwijking, welke de Co-bepaling van dit laatste getal geeft, kan verklaard worden door een weegfout van 0.1 mg. Hoewel dus de hoeveelheden eigenlijk te klein zijn om de juiste hoeveelheid H_2O in het molecuul te bepalen, blijkt uit de analyse zonder twijfel, dat we hier met een hydroxoverbinding te doen hebben. Dit zout, uit een sterke transoplossing afgescheiden, lijkt in eigenschappen op de bovenbeschreven verbinding, welke uit aquohydroxosulfaat langs drogen weg verkregen werd.

Het blijft nu echter de vraag of de twee bovenbeschreven verbindingen, welke waarschijnlijk identiek zijn, als olverbindingen moeten worden beschouwd. Het eigenaardige van de „ol”-verbindingen komt immers in de Cr-reeks vooral tot uiting in het gedrag van de oplossingen. Deze criteria ontbreken hier door het onoplosbaar zijn. Dit laatste feit is het eenige, dat op een verschil met verbindingen met éénnevenvalente OH-groepen wijst.

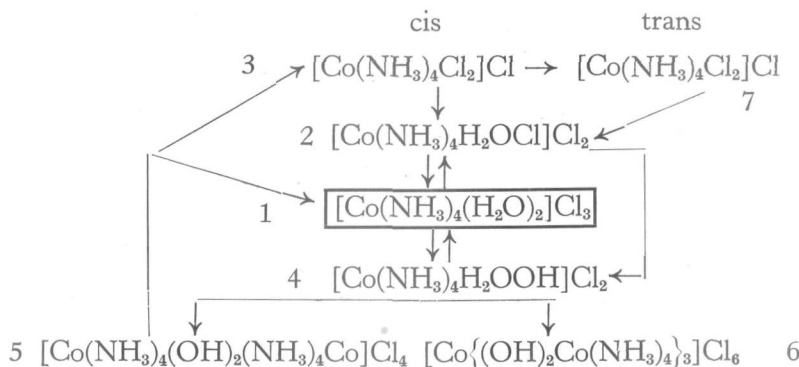
HOOFDSTUK II.

DIAQUOTETRAMMIENCHLORIDE.

1. INLEIDING LITTERATUUR.

In het vorige hoofdstuk is gebleken, dat er twee verschillende diaquotetrammiensulfaten bestaan, waarvan de transvorm in oplossing langzaam in den cisvorm overgaat. Daar echter uit de litteratuur blijkt, dat meerdere onderzoekers meenen, dat de overgang van de corresponderende aquochloriden zóó snel plaats heeft, dat de transvorm zelfs als onbestaanbaar wordt beschouwd, heb ik gemeend, enkele onderzoekingen te moeten doen, om de juistheid van deze opvattingen te controleren.

Terwijl van de sulfaten de geheele transreeks nog onbekend was, vindt men in de litteratuur beschreven het transdichlorochloride (praseochloride) isomeer met het cisdichlorochloride (violeochloride). Van de corresponderende diaquochloriden is alleen de cis-vorm bekend. Brengt men dit zout in water, dan dringt Cl in den kern en gaat de bodemstof over in cisaquochlorozout. Het cisdiaquozout is dus niet naast waterige oplossing bestendig. Verzamelt men de gegevens uit de litteratuur dan kunnen deze worden weergegeven door het volgende schema:



Aan de hand van dit schema wilde ik nu de verschillende eigenschappen en reacties bespreken, die plaats kunnen vinden. Het cisdiaquochloride 1 zelf wordt verkregen door carbonatozout in verdund HCl op te lossen en het daarna met sterk HCl te precipiteeren. Het wordt zuurvrij gewasschen met alcohol. Bij staan aan de lucht gaat het evenals in water, in enkele weken over in het cisaquochlorochloride 2.



Het cisaquochlorochloride 2 is meer violet getint dan de diaquoverbinding 1. De constitutie van 2 volgt uit het feit, dat zich hier slechts $\frac{1}{3}$ van het chloor in ionogenen toestand bevindt, want met AgNO_3 precipiteeren er twee van de drie Cl-atomen als AgCl.

Het cisdichlorozout 3 is zeer lastig te bereiden; het kan verkregen worden uit carbonatozout met sterk HCl bij de temperatuur van vloeibare lucht en ook met gering rendement naast 1 uit de diolverbinding 5 door splitsing met sterk HCl. Het hydroxozout 4 kan uit 1 verkregen worden door verschuiving van het hydrolyse-evenwicht tusschen beide door toevoeging van NH_3 . De diolverbinding 5 en de hexolverbinding 6 worden uit 4 verkregen, resp. door verhitten van het droge zout, resp. uit de geconcentreerde oplossing.

Het transdichlorochloride 7 kan direct uit ciscarbonatochloride verkregen worden door het op te lossen in sterk H_2SO_4 en er daarna sterk HCl aan toe te voegen. Blijkbaar heeft hier een omzetting van de cisreeks in de transreeks plaats²⁾. Deze overgang is ook langs directen weg aangetoond door het cisdichlorozout 3 met sterk HCl te behandelen, waardoor zout 7 verkregen wordt. Deze stof aquotiseert (evenals de corresponderende cisverbinding) onder water zeer snel en gaat daarbij over in 2, waarbij dus een trans-cisomlegging zou plaats hebben. Deze bewering, welke algemeen wordt vermeld, zelfs nog in 1928 door K. ANDREAS³⁾,

¹⁾ Dit gedrag is geheel analoog aan dat van de overeenkomstige verbinding uit de pentamminenreeks. Ook deze levert zoowel aan de lucht als onder water de chloroverbinding $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. In de tetramminenreeks verlopen de reacties echter sneller.

²⁾ Dat het praseozout vroeger als ciszout werd beschouwd, is reeds op blz. 20 besproken.

³⁾ Dissertation Aachen 1928.

schijnt gebaseerd te zijn op het feit, dat het aquotisatieproduct veel gelijkenis met 2 vertoont. Eenige poging tot constitutie bepaling ontbreekt. Wel is door JÖRGENSEN de constitutie van een aquochloroverbinding bepaald door overvoeren in een dinitroverbinding, welke tot de cis-reeks bleek te behooren; daar echter gegevens ontbreken, op welke wijze de aquochloroverbinding werd bereid, is dit geen voldoende bewijs voor de directe overgang van 7 in 2. Uit mijn in de volgende § beschreven onderzoek zal blijken, dat deze beweerde overgang zeer langzaam verloopt via het *trans* aquochlorozout. In dit verband is het wel merkwaardig, dat WERNER het bestaan van het diaquo en het aquochlorozout van de *trans*reeks in een verhandeling van 1895 ¹⁾ uitdrukkelijk heeft vermeld, ze zelfs als de meest bestendige beschouwde, doch in latere publicaties (o. a. in 1912) ²⁾ het bestaan van deze zouten ontkent.

2. ENKELE PROEVEN OVER DE CIS- EN TRANSISOMERIE.

Voor dit onderzoek heb ik verschillende preparaten gemaakt.

1e. *Cisdiaquochloride*, door carbonatozout in verdund HCl op te lossen en neer te slaan met sterk zoutzuur.

2e. *Aquochlorochloride*. Voor aquochlorochloride zijn in de literatuur diverse voorschriften bekend. Voor een deel wordt daarbij gegaan van transzouten, van de anderen zijn ciszouten het uitgangspunt. Veelal werden deze zouten daarna nog omgekristalliseerd. Daar ik de stof zoo min mogelijk bewerkingen wilde laten ondergaan, heb ik zeer eenvoudige bereidingswijzen gekozen, die niet beschreven staan.

Preparaat A: *cisdiaquochloride* werd aan de lucht bij 40° gedroogd.

Preparaat B: Ik liet een zeer sterke *cisdiaquooplossing* één maand staan en filtreerde daarna de ontstane bodemstof af.

Preparaat C: *Praseochloride* werd gedurende een dag bij 25° met iets water geschud en de stof, mooi kristallijn en heel donkerpaars van kleur, afgefiltereerd.

Preparaat D: Een zelfde hoeveelheid *praseo* liet ik eenige

1) Z. an. Ch. 8 183.

2) LIEBIG'S Ann. 386 46

maanden met water staan. Na verloop van enkele weken zette zich naast de violette kristallen een stof af, waarvan de kristalletjes iets kleiner en veel meer rood van kleur waren dan de oorspronkelijke stof. Na 5 maanden waren de violette kristallen verdwenen. Daarna heb ik de stof afgefiltreerd.

3e. *Cisdichlorozout* (violeochloride). Dit zout heb ik verkregen door drogen van cisdiaquozout boven sterk H_2SO_4 in een hoogvacuum bij 40° . Het eerste molecuul water gaat er snel uit; de kleur van de stof is dan veranderd van de roode van het diaquo in de violette van het aquochloro. Het tweede H_2O molecuul gaat er in het begin nog met redelijke snelheid, op het eind (laatste 30 %) echter uiterst langzaam uit. Ik heb de reactie afgebroken, toen er nog 15 % van de tweede H_2O -groep aanwezig was. De stof is nu blauw geworden. Nadat er 10 % van de tweede H_2O -groep uit was, was er al een duidelijke kleursverandering merkbaar.

4e. *Transdichlorochloride* (praseochloride), door carbonato sulfaat in sterk H_2SO_4 op te lossen en daar sterk HCl bij te druppelen. Na enkele dagen is al het praseo neergeslagen.

De bereiding van *transdiaquochloride* zou misschien mogelijk zijn door behandeling van *transdiaquosulfaat* in oplossing met BaCl_2 . Daar echter blijkens het vorige hoofdstuk een zuiver diaquosulfaat in de transreeks niet is te verkrijgen, heb ik deze poging niet gedaan. De kans is immers te groot, dat in het product SO_4 in den kern blijft.

Alle verbindingen zijn gecontroleerd op hun Co-gehalte en de verhouding van Cl binnen en buiten den kern. Voor de bepaling van het ionogene Cl voegt men AgNO_3 bij 0°C aan de oplossing toe en filtreert snel. Het Cl in den kern wordt bepaald door stukken van het filtraat. Van de *dichloroverbindingen* is de verhouding niet te bepalen; de aquotitatie gaat zelfs bij 0°C in tegenwoordigheid van AgNO_3 veel te snel (1e trap 1 minuut). Voor de aquochlorozouten werd eveneens te veel Cl buiten den kern gevonden, maar de afwijkingen bedroegen hier ongeveer 10 %, zoodat hier toch wel uit de analyses kon worden geconcludeerd, dat er $\frac{1}{3}$ van het Cl in den kern aanwezig was.

Om te beslissen of er twee isomere aquochlorozouten bestaan, heb ik verschillende proeven uitgevoerd. Oplosbaarheidsbepalingen van praseochloride, resp. van cisdiaquochloride, gecombineerd met

Cl bepalingen in den kern, lieten zien, dat er in de oplossingen omzettingen plaats hadden, welke voerden naar een evenwicht tusschen ongeveer 25 à 30 % aquochloro en 70 à 75 % diaquotionen; een volkomen constante oplosbaarheid werd echter niet bereikt. De oplosbaarheid van beide soorten oplossingen schommelt om hetzelfde bedrag aan opgelost Co ($\pm 4.7\%$ berekend als aquochlorozout). De mededeeling van WERNER en MIOLATI¹⁾, dat aquochloride in waterige oplossing totaal geaquotiseerd zou zijn, is dus niet juist. Gezien de weinig scherpe conclusies, welke uit deze proeven volgen, lijkt het mij overbodig, de resultaten van de reeksen oplosbaarheidsbepalingen uitvoerig weer te geven. Dit is eveneens het geval met de bepalingen van de geleidbaarheid, welke evenmin een beslissing opleverden betreffende het al of niet bestaan van twee isomeren. De chlorozouten aquotiseeren snel en de geleidbaarheden naderen tot ongeveer dezelfde waarden.

Een positief antwoord op de vraag betreffende het bestaan van isomeren, heb ik verkregen door het drogen der verschillende preparaten. Cisdichlorochloride is blauw van kleur en transdichloro helgroen. Het ligt voor de hand, de structuur der aquochlorozouten te bepalen, door de H₂O-groep er uit te verwijderen. Ik gebruikte daarvoor een wijde \cap buis; aan elk der beenen was met een slijpstuk een rondkolfje verbonden, terwijl er tevens in de bocht een zijbuis met kraan was aangesmolten, waardoor het toestelletje geëvacueerd kon worden. In het eene kolfje deed ik sterk H₂SO₄, in het andere de fijngepoederde stof. Ik kon nu door gewichtscntrole de omzetting volgen. De proeven duurden echter te lang om ze tot constant gewicht voort te zetten. De resultaten waren de volgende:

Aquochlorozout A, B en D veranderden reeds na één dag van kleur; onder gewichtsafname trad steeds na ongeveer een week de blauwe kleur van het violeochloride duidelijk op. De gewichtsaftamen bedroegen na een maand 60 à 100 mg.

Twee preparaten van aquochloro C heb ik bij 40° gedroogd; het eerste gedurende een maand, het tweede zelfs drie maanden. Er was geen gewichtsverlies te constateeren. Tenslotte voerde ik de temperatuur tot 80° op; ook toen was geen omzetting merkbaar.

¹⁾ Z. phys. Ch. 14 506 (1894).

De conclusies zijn de volgende:

De preparaten A, B en D zijn cisaquochlorochloride. Cisdiaquo-chloride levert dus bij drogen aan de lucht cisaquochlorochloride (preparaat A). In de oplossing van cisdiaquozout ontstaat cisaquochloro als bodemstof (preparaat B). In de oplossing zelf bestaat een evenwicht tusschen cisdiaquo en cisaquochlorochloride. *Trans*dichlorochloride geeft bij aquotisatie eerst *trans*aquochloro als bodemstof (preparaat C). In de oplossing bestaat dan een evenwicht tusschen *trans*aquochloro en *trans*diaquochloride. Laat men oplossing en bodemstof lang met elkaar in aanraking, dan verandert de laatste in *cisaquochloro*. Onder deze omstandigheden heeft dus *trans-cis*omzetting plaats. Uit deze proeven is dus ondubbelzinnig gebleken, dat er twee verschillende aquochloro-verbindingen bestaan. Het cisaquochlorochloride is de bestendige vorm. De overgang van de *trans*verbinding in het *cis*zout is een *zeer langzame*, evenals bij de sulfaten. Uit het litteratuuroverzicht is reeds gebleken, dat ook de omgekeerde reactie mogelijk is. Uit violeochloride 3 ontstaat met sterk HCl praseochloride 7.

In de reeks der diaethyleendiammienen komt iets dergelijks voor. 't Constateeren of we *cis* of *trans* hebben, is hier eenvoudiger, doordat in dit geval de dichlorozouten als bodemstof optreden en niet, als bij de tetrammienen, de aquochlorozouten. Tusschen deze dichlorozouten bestaat hetzelfde sterke kleurverschil als in de tetrammienreeks. *Trans* $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ gaf bij bewaren *cis* $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Het *cis* $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ontstaat ook als bodemstof, hetzij men van de *cis*- of de *trans*verbinding uitgaat. Wordt *cis* echter met sterk HCl verwarmd, dan gaat het over in het groene *trans* $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. K. ANDREAS¹⁾ heeft gevonden, dat beneden een bepaalde HCl concentratie het *cis*zout, daarboven het *trans*zout als bodemstof bestendig is.

Er is dus blijkbaar naast het aquotisatieevenwicht in de oplossingen van de zouten van deze diaethyleendiammienreeks ook een *cis-trans*evenwicht aanwezig. Ik vermoed dat dit ook het geval zal zijn in de oplossingen van de zouten van de tetrammienreeks. Ik heb echter geen gelegenheid gevonden, de tijdroovende proef uit te voeren om na te gaan of cisaquochlorochloride onder invloed van sterk HCl overgaat in *trans*aquochlorochloride.

¹⁾ Dissertation Aachen 1928.

3. ENKELE PROEVEN IN VERBAND MET DE VEROLING.

In de sulfaatreeks heb ik niet uit kunnen maken of in de diolverbinding werkelijk al het sulfaat buiten den kern aanwezig was, doordat deze verbinding, zoowel van cis als van trans, onoplosbaar was. Ik heb dus getracht de overeenkomstige chloriden te maken, en na te gaan of daarin al het Cl buiten den kern aanwezig was. Hiertoe moest ik eerst de hydroxozouten maken. Het cisaquo-hydroxozout 4 heb ik bereid door cisaquochlorochloride 2 met precies de benodigde hoeveelheid versch geprecipiteerd en goed uitgewassen zilveroxyd samen te wrijven, het snel op te lossen, af te filteren en het daarna met alcohol te precipiteeren. Door dit aquohydroxochloride bij 100° in een CO₂ en H₂O-vrije luchtstroom te verwarmen, krijgt men het octammien- μ -diolchloride. In dit chloride, dat oplosbaar bleek, heb ik het Cl buiten den kern bepaald. Geheel overeenkomstig met wat er van in de litteratuur bekend is, bevat dit alle Cl buiten den kern. Wanneer aan een oplossing hiervan H₂SO₄ wordt toegevoegd, slaat het diolsulfaat neer. Dit sulfaat heeft dus vermoedelijk ook alle SO₄-groepen buiten den kern.

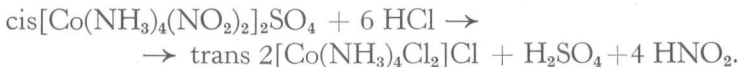
Op dezelfde wijze als het cishydroxo heb ik geprobeerd het transhydroxo te bereiden. Het gelukte mij niet om dit zout te precipiteeren en na enkele minuten scheidde zich reeds kobalthydroxyde af; ik ben er dus niet in geslaagd om langs dezen weg opheldering te verkrijgen over de structuur van het veroolde transsulfaat, dat in het vorige hoofdstuk werd beschreven.

HOOFDSTUK III.

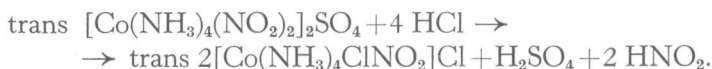
DE IDENTIFICATIE VAN CIS- EN TRANS- VERBINDINGEN DOOR HET INVOEREN VAN NITRIET- GROEPEN IN DEN KERN.

1. DE NITRIET-ZOUTZUURREACTIE, TOEGEPAST OP DE DIAQUOZOUTEN.

Een manier om cis- en transzouten van elkaar te onderscheiden, bestaat hierin, dat de betreffende groepen door andere vervangen worden, zoodat er twee goedgekende isomeren ontstaan. Niet alleen in de tetrammienreeks, maar ook in vele andere reeksen zijn de dinitroverbindingen de aangewezenen. In de tetrammienreeks zijn het cis- en het transzout beide bekend¹⁾. Zij zijn gemakkelijk zuiver te bereiden, bezitten een groote stabiliteit en de beide isomeren gaan in het geheel niet in elkaar over. Volgens JÖRGENSEN²⁾ kunnen de beide dinitro's onderscheiden worden, door ze te koken met sterk zoutzuur.



Cisdinitrozout („flavo"-sulfaat) geeft een groen neerslag met een blauwe oplossing, beide van transdichlorochloride. Dat hier trans ontstaat, komt door de reeds in het vorige hoofdstuk beschreven omzetting van cisdichlorochloride in het transzout onder invloed van sterk HCl.

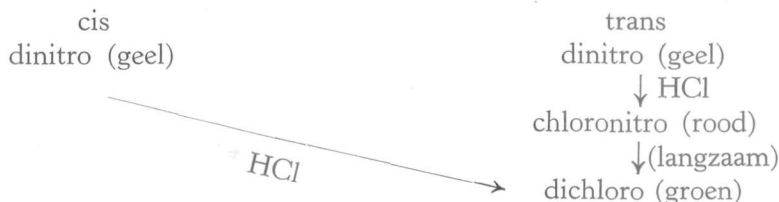


Transdinitrozout („croceo"-sulfaat) geeft een rood neerslag van transchloronitrochloride en een groene oplossing, groen, omdat een deel van het opgeloste zout in transdichloro is overgegaan.

¹⁾ Z. an. Ch. **17** 468 e.v. (1898).

²⁾ Z. an. Ch. **5** 196 (1894).

We kunnen het bovenstaande samenvatten in het volgende schema:



Deze reacties gelden ter onderscheiding van alle trans- en cis-dinitroverbindingen, b.v. voor die uit de aethyleendiammienreeks¹⁾. Een aardig voorbeeld geven ook de zouten $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ (waarin X = zuurrest, Py = pyridine)²⁾. Hiervan is slechts één reeks bekend. Alle zouten hiervan geven met sterk HCl een rood neerslag van de overeenkomstige chloronitroverbinding, zoodat men hieruit concludeerde, dat in deze reeks de NO_2 -groepen in transstelling staan.

Ik heb deze zoutzuurreactie ook bij kamertemperatuur met de dinitrotetrammienzouten geprobeerd, waarbij bleek:

1e. dat trans ook koud vrij snel met HCl reageert (5 à 10 min), waarbij ontstaan een rood neerslag en een roode oplossing (dit in tegenstelling met de groene oplossing, die bij verhitting ontstaat).

2e. dat wanneer we niet verhitten, cis daarentegen slechts langzaam reageert. Na ongeveer een half uur is kleursverandering in de oplossing merkbaar. Het neerslag is dan nog onaangetast.

Teneinde nu de beide aquogroepen door nitrogroepen te vervangen, liet ik allereerst vloeibaar N_2O_3 op cisdiaquosulfaat inwerken. Na drie dagen liet ik de vloeistof verdampen. Het diaquozout kwam er onveranderd weer uit te voorschijn.

Volgens JÖRGENSEN³⁾ wordt cisdinitrozout bereid uit diaquozout door inwerking van NaNO_2 . Dus voegde ik aan de verdunde oplossingen van beide zouten NaNO_2 toe. De kleur veranderde vrij snel van donkerrood tot lichtgeel. Het ciszout levert na 3 uur zeer weinig neerslag, bij het transzout is al spoedig een flinke hoeveelheid neergeslagen. Nu deed ik op deze oplossingen en neerslagen de bovenvermelde zoutzuurreactie bij kamertemperatuur. Er bleek nu:

¹⁾ WERNER, Ber. **40** 780, 784 (1907).

²⁾ id. 785.

³⁾ Z. an. Ch. **17** 472 (1898).

1e. Het neerslag van de transoplossing werd rood. Hier was dus transdinitro aanwezig.

2e. De oplossing van het transzout gaf na ± 2 min. een groene kleur.

3e. Het neerslag van het ciszout werd rood. Ook hier was de neergeslagen stof dus *trans*.

4e. De oplossing van het ciszout gaf na twee minuten eveneens een groene kleur.

Dit was dus niet geheel, zooals we zouden verwachten. Ik trachtte allereerst de oorzaak te vinden, waarom hier blijkbaar steeds vorming van het groene transdichlorochloride plaats had. Van de beide zuivere dinitroverbindingen uitgaande, gelukte het mij niet, de groene kleur te verkrijgen, ook niet, wanneer ik aan de oplossing Na_2SO_4 en NaNO_2 (de twee bijgemengde stoffen) toevoegde. Voor het optreden dezer kleur moet dus een andere reden gezocht worden. Volgens WERNER is de stikstof in de dinitroverbindingen direct aan het kobalt gebonden. We hebben

hier te maken met een *nitro*groep, die $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ of $-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ als

structuur heeft. Daarentegen bevat de nitrietgroep de driewaardige stikstof door middel van een zuurstofatoom aan de rest van het molecuul gebonden: $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$.

F. RASCHIG ¹⁾ vond, dat, wanneer salpeterigzuur of natriumnitriet gereduceerd wordt door SnCl_2 , er in hoofdzaak NO ontstaat, echter steeds ook wat $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ en NH_2OH . Hij voerde de reductie uit onder zeer uiteenlopende omstandigheden van temperatuur en zuurgraad, en vond daarbij dat de verhouding tusschen $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ en NH_2OH sterk varieert, terwijl hun som vrijwel gelijk blijft. Steunende op het reeds bekende feit, dat bij behandeling van aethylalcohol met HCl en NaNO_2 zoowel aethylnitriet als nitroaethaan ontstaan, veronderstelde RASCHIG, dat de oorzaak hierin gezocht moet worden, dat er in oplossing een evenwicht tusschen

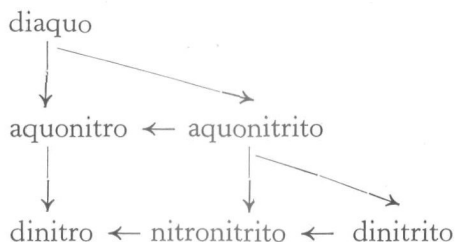
$-\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ en $\text{O}=\text{N}-\text{O}'$ bestaat. De nitrietionen zouden dan bij

¹⁾ Z. an. Ch. 155 225 (1926).

reductie NO leveren, terwijl de nitroionen al naar de omstandigheden in hoofdzaak $H_2N_2O_2$ of NH_2OH zouden geven.

Nu kent men bv. bij de pentammiencobaltcomplexen twee isomere reeksen van NO_2 -zouten¹⁾. De eene reeks ontstaat door inwerking van $NaNO_2$ op chloropentammiencobaltchloride. De zouten zijn echter vrij onbestendig en gaan in oplossing in een dag, in drogen toestand in enkele weken, over in de isomere reeks, de bestendige nitroverbindingen. Deze twee isomere reeksen zijn slechts te onderscheiden door een verschil in aantastbaarheid van de NO_2 -groepen. De nitritoconfiguratie is wat gemakkelijker te vervangen dan de nitro. Ook is volgens de litteratuur de kleur der nitroverbindingen meer naar de roode kant; die der nitro's is geel. In de reeks der diaethyleendiammienvbindingen zijn zoowel de cis- en transdinitro als de dinitritozouten bekend²⁾. Ook hier bestaat het bovengenoemde kleursverschil en het verschil in bestendigheid. De verschillende nitritozouten gaan zelfs in drogen toestand in 2 uur tot 2 dagen in de nitro's over. Verder zijn er nog zouten $[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]X$ ²⁾ bekend, die in drogen toestand vrij bestendig zijn, maar in oplossing toch weer in de isomere nitroreeks overgaan, welke reeds boven werd genoemd (zie blz. 87).

In dit verband gezien, is het dus niet vreemd, om bij het verklaren van de groenkleuring aan te nemen, dat hier eveneens nitroverbindingen in het spel zijn. De inwerking van nitrieten op diaquozouten heeft blijkens het bovenstaande waarschijnlijk plaats volgens het volgende schema:



Terwijl dus het bestendige eindproduct dinitro is, ligt het voor de hand, dat met de mogelijkheid rekening moet worden ge-

¹⁾ Z. an. Ch. 5 168 (1894).

²⁾ WERNER, Ber. 40 780—785 (1907).

houden, dat alle in het schema aanwezige stoffen in het reactiemengsel voorkomen. Gaan we nu na, welke stoffen oorzaak kunnen zijn van het ontstaan van het groene praseochloride bij de zoutzuurreactie, dan blijkt, dat dit alleen kunnen zijn cis- en transdinitrito en cisnitronitrito-zout. Immers, zoowel in de cis als de transreeks zijn diaquo en dinitro blijkens het bovenstaande uitgesloten. Dat ook in de cisreeks aquonitro en aquonitrito niet in aanmerking komen, blijkt uit de volgende proef.

0.5 g ciszout + 1.5 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ met enkele cm^3 water werden gedurende eenigen tijd in een reageerbuis in een waterbad op 90° verwarmd. Telkens na 1 minuut werd er een hoeveelheid uitgenomen, in ijs snel afgekoeld, en de zoutzuurreactie toegepast. Daarbij bleek het volgende: Na 1 en 2 minuten geen groenkleuring. De oplossing verandert echter van rood tot donkerbruin. Na 3, 4 en 5 minuten treedt wel groenkleuring op. De oplossing is dan echter lichtgeel geworden en er is al een lichtgele stof neergeslagen. Na 6 minuten en langer krijgen we het neerslag van de dinitroverbindingen en bij de zoutzuurreactie roodkleuring. Soms begint na 8 minuten de oplossing sporen van ontleding te vertoonen. Wordt deze zelfde proef bij kamertemperatuur gedaan, dan treedt de groenkleuring met HCl eerst na $2\frac{1}{2}$ à 3 uur op, terwijl het mengsel reeds na 10 minuten zichtbaar van kleur is veranderd. Wij concludeeren hieruit dat de groenkleuring eerst optreedt, nadat het cisdiaquozout reeds vrijwel geheel is verdwenen; de direct hieruit gevormde cisaquonitro en cisaquonitrito-zouten kunnen dus evenmin oorzaak zijn van de groenkleuring. Van de cisreeks blijft dus alleen nitronitrito en dinitrito over.

In de transreeks geeft aquonitro met HCl het roode chloronitrozout. Daar de nitritogroep over het algemeen gemakkelijk vervangbaar is, zullen we zoowel van aquonitrito als van nitronitrito moeten verwachten, dat de nitritogroep door Cl wordt vervangen, terwijl het dan gevormde aquochloro en nitrochloro onder de proefomstandigheden geen verdere omzetting geven (zie ook blz. 86 en de juistgenoemde transreactie).

Vervolgens trachtte ik deze nitrito-zouten te isoleeren, door resp. 1 g cis en 1 g transzout met NaNO_2 samen te wrijven. Als een druppel water toegevoegd werd, reageerde de massa veel sneller. Daarna werd de overmaat nitriet uitgewassen en ik hield een

heldergele stof over, die met koud sterk zoutzuur groenkleuring gaf, zoowel bij cis als bij trans. Daarna wilde ik de zouten in wat grooter hoeveelheid bereiden. Ik ging uit van 10 g cisdiaquozout en wreef het samen met 20 g NaNO_2 + enkele druppels water. Na ongeveer 2 uur schijnt de reactie beëindigd te zijn. Dan wiesch ik het mengsel uit met in totaal 30 cm^3 water in 4 keer. Eerst is de waschvloeistof donkerbruin, later meer lichtgeel. De rest wordt gedroogd. Bij de analyse blijkt echter, dat de stof een flink percentage Na_2SO_4 bevat, dat lastig van de nitritoverbinding te scheiden is.

Teneinde nu een oplosbaar sulfaat te vermijden, ging ik uit van $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ en nam hiervan een hoeveelheid aequivalent aan het sulfaat in het cisdiaquozout. Na het afloopen van de reactie (± 2 uur) werd het neerslag herhaalde malen met water uitgetrokken. Eerst werd een donkerbruine oplossing verkregen, later werden de oplossingen geel. Aan de bruine oplossing werd $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ toegevoegd en daarna met alcohol neergeslagen. Er werd 3 g stof verkregen. De kleur was nu geel, iets naar de roode kant, terwijl het bij de vorige proef verkregen neerslag zuiver geel was. Toen ik nu op het laatst bereide zout de HCl reactie bij gewone temperatuur deed, bleek het, dat het cisdinitrozout was en geen nitritozout bevatte. Het achtergebleven mengsel van BaSO_4 met nog wat zout gaf wel de groenkleuring, dus dit bevatte nog wel nitritozout. Ook de bovengenoemde lichtgele oplossingen gaven de nitritreactie. Het gelukte mij echter niet, hierin met alcohol en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ een neerslag te verkrijgen. Wel bleek uit deze proef, dat de oplosbaarheid in water van de stabiele verbinding 't grootst is, iets wat JÖRGENSEN ook vermeldt van de verbindingen uit de pentammienreeks.

Om nu tenminste het directe ontstaan van nitrozouten te ontgaan, zou ik van een stof uit kunnen gaan, die zelf alleen de nitritgroep heeft. De keus hiervoor viel op het aethylnitriet (kp. 17°), dat door destillatie gemakkelijk van het nitroaethaan (kp. 114°) te scheiden is. Ik liet een hoeveelheid vochtig cisdiaquozout gedurende drie dagen in aethylnitriet staan. Een zelfde proef deed ik, terwijl wat verdund H_2SO_4 toegevoegd was. In geen van de beide gevallen kreeg ik eenige reactie. Daar er dus langs dezen weg geen zuivere nitritoverbinding te bereiden is, en het zich liet aanzien, dat ze

ook niet op een andere eenvoudige methode te verkrijgen zou zijn, heb ik deze zouten verder laten rusten.

2. CIS-TRANSOVERGANG BIJ NITRITOTETRAMMIENZOUTEN.

A. Methode van bepaling.

Terwijl dus in de vorige § is gebleken, dat bij de behandeling van diaquozouten met nitrieten naast nitro tevens nitritozouten optreden en deze de oorzaak zijn van het abnormale verloop van de zoutzuurreactie bij kamertemperatuur, bevatten de resultaten van de resultaten van deze laatste (zie blz. 88) nog een merkwaardig feit. Immers, uitgaande van cisdiaquo werd met nitriet een product verkregen, dat blijkens de HCl reactie tot de transreeks behoort. Dit wijst dus op een cis-transovergang, welke veel sneller verloopt dan die, welke in de vorige § werd beschreven en die dus aan de nitritoverbindingen moet worden toegeschreven. Deze overgang kan op de volgende wijze worden nagegaan. Bij behandeling van bijvoorbeeld cisdiaquozout met een nitriet zou, indien geen omlegging plaats had in de transreeks, via nitritozouten tenslotte cisdinitro moeten ontstaan. Eveneens zou transdiaquozout uiteindelijk transdinitrozout moeten leveren. Heeft echter tusschen de tusschenproducten omzetting plaats, dan zal dit zich op het eindproduct zoodanig moeten uiten, dat mengsels van cis- en transdinitrozouten ontstaan. Gaat men oorspronkelijk uit van een mengsel van diaquozouten, dan zal de samenstelling van de verkregen dinitrozouten van het oorspronkelijke moeten afwijken. Het constateeren van deze overgang is dus mogelijk, indien het gelukt het reactiemengsel zoodanig te behandelen, dat het nitritovrij wordt en alleen uit nitrozouten bestaat. Het product is dan stabiel en de samenstelling ervan kan door fysisch-chemische bepaling, bijv. oplosbaarheidsbepaling, worden vastgelegd. Om beneden nader aan te geven redenen werd hier met nitraten gewerkt.

De oplosbaarheid van cis- en transdinitronitrat en van hun mengsels is schematisch in fig. 13 weergegeven. HL en KL zijn resp. de oplosbaarheidslijnen voor den trans- en cisvorm. In het punt P geeft de lijn PD de hoeveelheid cisdinitrozout aan, de lijn PE de hoeveelheid transzout, AF echter de totale hoeveelheid opgeloste stof. Daar een directe analyse van de oplossing van de

twee isomeren niet eenvoudig uitvoerbaar is, werd fig. 13 bepaald door allereerst de punten H en K te bepalen en vervolgens aan

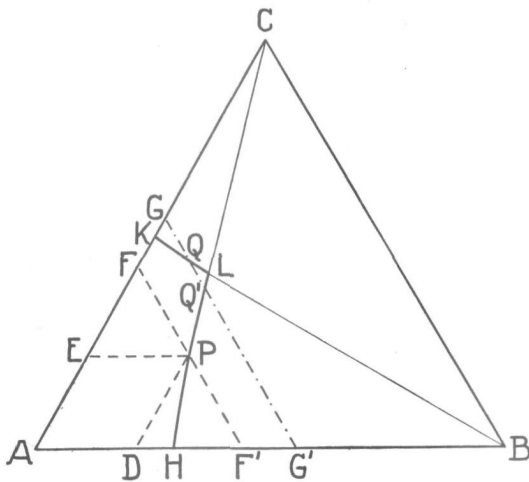


Fig. 13.

Schematische voorstelling van de oplosbaarheid van *trans*- en *cis*-dinitronitraat.

A. water, B. *trans*zout, C. *cis*zout.

verdunde oplossingen van *cis*zout van bekende samenstelling zoveel *trans* toe te voegen, dat ze daaraan verzadigd werden. Door bepaling van de totale oplosbaarheid waren aldus een reeks punten van HL te bepalen (zie tabel X). De samenstelling van de aan beide zouten verzadigde oplossing L werd gevonden onder de veronderstelling, dat de eigen oplosbaarheid van *cis* niet door de zeer geringe oplosbaarheid van het *trans*zout werd beïnvloed. Fig. 14 geeft de resultaten van tabel X op schaal weer.

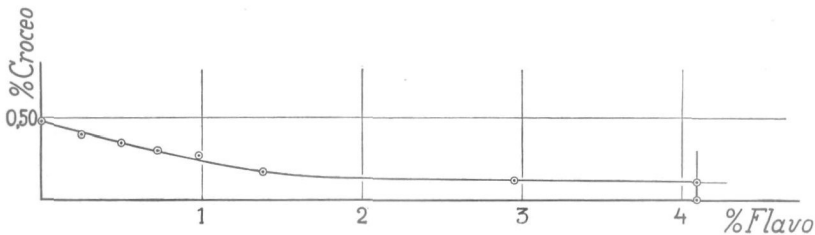


Fig. 14.

TABEL X.

Oplosbaarheidskromme flavonitraat croceonitraat bij 25°.

Bodemstof	totale oplosbaarheid in %	% flavo	% croceo
croceonitraat	0.48	—	0.48
id.	0.65	0.25	0.40
id.	0.85	0.50	0.35
id.	1.02	0.72	0.30
id.	1.25	0.98	0.27
id.	1.55	1.38	0.17
id.	3.07	2.95	0.12
croceonitr. + flavonitr.	4.20	4.09	0.11
flavonitraat	4.09	4.09	—

Het blijkt dat flavonitraat inderdaad een constante oplosbaarheid geeft. Croceonitraat aanvankelijk ook, later echter een langzaam stijgende oplosbaarheid. Deze is echter een kwestie van weken. Wat de aard ervan is, is niet gemakkelijk uit te maken, mogelijk is het een aquotisatie. In elk geval heeft het geen invloed op deze bepalingen. Om nu de samenstelling van een onbekende oplossing te vinden, zet men de gevonden totale oplosbaarheid langs AB of AC af (fig. 13) trekt vervolgens een lijn //CB, waardoor P gevonden wordt en daarmee de percentages PD en PE. In een weinig voorkomend geval als dat van GG' moeten we bovendien nog weten, wat de bodemstof is (zoutzuurreactie).

Zooals reeds werd opgemerkt, is voor de toepassing van deze methode vereischt, dat het te bepalen mengsel niet anders dan nitrozouten bevat. Het ligt dus voor de hand, te trachten de omzetting volledig te laten verlopen, zoodat de intermediair gevormde nitritozouten totaal zijn omgezet en tevens de andere stoffen, welke in de oplossing ontstaan te verwijderen. Bij gebruik van nitrieten blijft uit den aard der zaak het kation gewoonlijk in de oplossing. Om dit te vermijden, gebruikte ik $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, zoodat bij aequivalente hoeveelheden de oplossing bariumvrij werd.

Wat de omzetting van de nitritozouten zelf aangaat, het volgende:

Transnitrito-zout gaat bij kamertemperatuur vrij snel in het nitro-zout over, maar zelfs bij heel lang staan bij gewone temperatuur heeft de cisnitrito zich nog niet geheel in de nitro-vorm omgelegd; bij 90° gaat de overgang in de stabiele configuratie snel. Het gevaar is echter groot, dat hierbij ontleding begint. Ik heb daarom de massa minstens 5 uur bij kamertemperatuur laten reageeren en daarna 2 à 3 minuten bij 90° verwarmd. Aldus werkende zal blijken, dat de oplosbaarheidsbepalingen niet meer door nitrito-zouten worden gestoord.

Daar bij de proeven steeds een bekende overmaat nitriet werd gebruikt, werd daarna een dusdanige hoeveelheid H_2SO_4 toegevoegd, dat de oplossing zoowel zwavelzuur- als bariumvrij werd. Na de reactie was dus een hoeveelheid vrij HNO_2 aanwezig, dat door de gemakkelijke ontleding niet vooraf berekenbaar was. Voor de hand lag dus, dit zuur te verwijderen en, daarna, daar door oxydatie in de oplossing zeker iets HNO_3 ontstaan is, het zout door H_2O_2 geheel in nitraat om te zetten. Het verwijderen van het HNO_2 bleek mogelijk door extractie met aether, waarin de kobaltcomplexen onoplosbaar zijn.

B. Proefbeschrijving.

Daar we extracties moesten uitvoeren van een vluchtige stof uit een mengsel, moest het gewone model extractieapparaat eenigszins gewijzigd worden. In de eerste plaats is het noodzakelijk, dat aetherdamp en extract van elkaar gescheiden worden gehouden en tevens moet er voor gezorgd worden, dat het extract van HNO_2 bevrijd wordt, vóórdat het in de kookkolf terugkomt. Dit bereiken we met het volgende toestel (zie fig. 15), waarin A extractievat is, B sterke KOH-oplossing bevat, C een veiligheidsbuisje voorstelt en D de kookkolf. De afmetingen van A zijn zóódanig gekozen, dat daarin ca. 10 cm³ oplossing kunnen worden geëxtraheerd (doorsnede buis 16 mm, hoogte tot G 70 mm, tot F 120 mm).

De uitvoering van de proef ging nu als volgt: 0.5 g cisdiaquo-sulfaat werd met ca. 1.5 g $Ba(NO_2)_2$ van bekend bariumgehalte samengepoederd en daarna quantitatief overgebracht in het afzonderlijke extractievat A, vervolgens werden enkele druppels water toegevoegd. Het mengsel liet ik, zooals boven reeds vermeld, min-

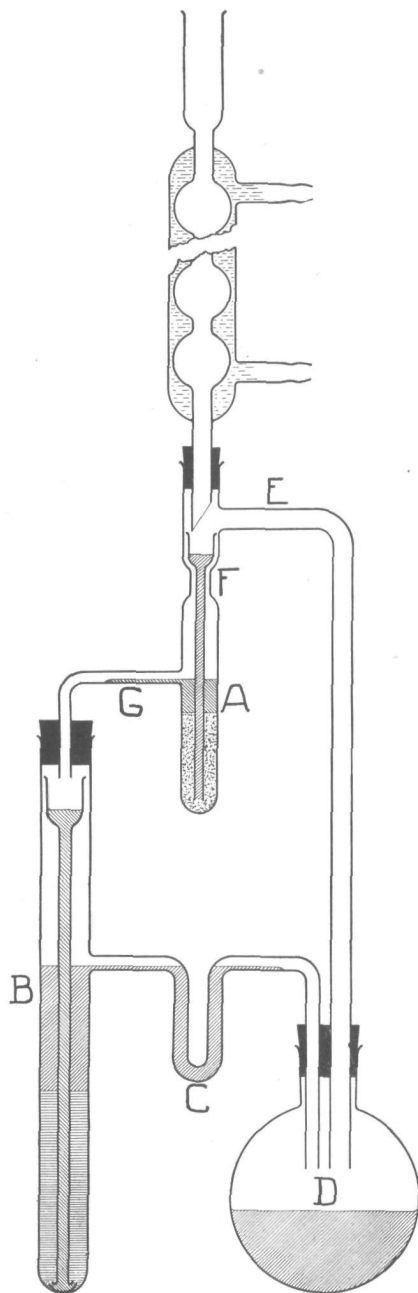


Fig. 15.

stens 5 uur inwerken; de kleursverandering was dan afgelopen. Vervolgens werd het dan nog 2 à 3 minuten in een waterbad van 90° gehouden. Daarna werd een nauwkeurig berekende en afgewogen hoeveelheid H_2SO_4 2 N toegevoegd en tenslotte het vaatje bij E aan het toestel gelascht, het trechttertje erin geplaatst, waarna de extractie kon beginnen. Na ± 1 uur blijkt het extract bij G HNO_2 vrij te zijn. Dan wordt het vaatje bij E losgesneden en wordt door plaatsen in water van 40° en voorzichtig doorblazen van lucht alle aether uit de oplossing verwijderd. Dan wordt het trechttertje er uitgehaald en goed afgespoeld, waarbij er echter op gelet moet worden, dat de hoeveelheid vloeistof niet te groot wordt. Dan wordt ter oxydatie nog 0.5 cm^3 H_2O_2 30% toegevoegd, waarvan de overmaat op de oplosbaarheidsbepaling geen invloed heeft. Daar het volumen der vloeistof 10 à 12 cm^3 bedraagt, is het raadzaam de oplosbaarheidsbepaling in het vaatje zelf te doen, waartoe het bij F en G wordt toegesmolten en 24 uur bij 25° in een thermostaat gehouden. Teneinde het totaal gewicht van den inhoud te kennen, wordt het buisje na het dicht smeltengewogen en naafloop van de bepaling weer teruggewogen.

C. Waarnemingen (Tabel XI).

Als voorbeeld geef ik de berekening van proef I. Van de verschillende stoffen was te voren nauwkeurig het gehalte bepaald en wel bevatte het cisdiaquosulfaat 94.1 % $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_3$ het bariumnietriet 55.50 % Ba en het zuur 8.72 % H_2SO_4 . Afgewogen werden:

1e. 0.5004 g cissulfaat. Dit gebruikt $0.941 \times 1.5 \times \frac{0.5004}{307,24}$ mol Ba of 2.299 millimol Ba. Ze worden omgezet in $\frac{0.5004}{307,24} \times 0.941 \times 281.12$ g dinitronitrat of 0.4308 g (kol. 1).

2e. 1.5013 g bariumnietriet. Dit bevat $\frac{1.5013}{137,4} \times 555.0$ millimol Ba of 6.064 millimol Ba. Dit wordt omgezet in $\frac{1.5013}{137,4} \times 0.5550 \times 233.5$ g BaSO_4 of wel 1.416 g BaSO_4 .

3e. Aan H_2SO_4 moet dus afgewogen worden: $6.064 - 2.299 = 3.765$ millimol H_2SO_4 of wel: $\frac{3.765 \times 98.07}{0.0872 \times 10^3}$ g = 4.233 g zwavelzuur. (Afgewogen werd 4.2332 g).

Het totale gewicht bedroeg 11.727 g (kol. 2). Aan water was dus aanwezig $11.727 - (1.416 + 0.431)$ g = 9.880 g (kol. 3). Voor de oplosbaarheidsbepaling waren afgewogen 3.4680 g oplossing en daaruit verkregen 0.0750 g CoSO_4 . De oplosbaarheid was dus per gram $\frac{0.0750}{3.4680} \times \frac{281.12}{155.0}$ of 3.92 % (kol. 4). In de oplossing bevond zich dus: $\frac{3.92}{(100 - 3.92)} \times 9.880$ g = 0.403 g Co-zout (kol. 5), terwijl als bodemstof bleef 0.028 g (kol. 6), welke blijkens reactie met sterk zoutzuur „trans” was (kol. 7).

In de grafische voorstelling van het systeem flavonitrat-croconitrat-water lezen we af, dat een oplossing van 3.92 % in evenwicht is met vast croceo en hiervan in oplossing 0.11 % (kol. 8) bevat; in de oplossing bevindt zich dus nog $\frac{0.11}{3.92} \times 0.403$ g = 0.011 g trans-

TABEL XI.

Proeven over de invoering van nitrietgroepen in den kern.

No.	1 Diaquo- nitraat in g.	2 Totaal gewicht van het mengsel in g.	3 Gewicht van het water in g.	4 Dinitro- nitraat in de oplossing %	5 Totale hoeveelh. opgeloste stof in g.	6 Dinitro- zout als bodemstof in g	7 Bodem- stofreactie met sterk zoutzuur	8 g trans- zout per g. opl. (afl. graf. voorst.)	9 Totaal transzout in de oplossing in g.	10 Totale hoeveelh. transzout in g.	11 Transzout in het mengsel %	12 Tijd van inwerking in uren
I	0.4308	11.727	9.880	3.92	0.403	0.028	trans	0.0011	0.011	0.039	9.0	5 à 6
II	0.4310	11.713	9.868	4.08	0.420	0.011	trans	0.0011	0.011	0.022	5.1	5 à 6
III	0.4300	37.725	35.880	1.01	0.365	0.065	— ¹⁾	0.0029	0.108	0.173	40.2	24
IV	0.4306	12.073	10.227	3.07	0.325	0.106	trans	0.0012	0.013	0.119	27.6	24
V	0.4311	12.877	11.031	1.94	0.218	0.213	trans	0.0015	0.017	0.230	53.4	52
VI	0.4306	12.605	10.759	2.14	0.236	0.195	trans	0.0014	0.015	0.210	49.0	52
VII	0.4302	18.248	16.403	0.70	0.116	0.324	trans	0.0039	0.065	0.379	88.2	—

¹⁾ Trans was hier extra als bodemstof toegevoegd; deze is in de kolommen 2 en 6 afgetrokken van de gevonden gewichten.

zout (kol. 9). Totaal is aan transzout dus aanwezig 0.039 g (kol. 10), wat dus correspondeert met $\frac{0.039}{0.431} \cdot 100 = 9\%$ transzout in het mengsel. Tenslotte bevat kol. 12 den tijd gedurende welken het cissulfaat en het $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ op elkaar inwerkten, voordat ze verhit werden.

Uit de tabel blijkt, dat, hoewel de eerste twee proeven onder schijnbaar gelijke omstandigheden werden genomen, toch de hoeveelheid gevormde transverbinding merkbaar uiteenloopt. Teneinde althans den invloed van den tijd eenigszins te kunnen nagaan, heb ik bij twee bepalingen (III en IV) den inwerkingstijd verlengd tot 24 uur, waarop weder gedurende enkele minuten werd verwarmd. Voor deze twee bepalingen onderling waren tijd in temperatuur weer gelijk; ook hier blijkt een aanmerkelijk verschil tusschen de gevormde hoeveelheden van het transzout op te treden. De opbrengst is tevens veel grooter dan bij de eerste twee proeven. Bij proef III is het vaatje bij het dichtsmelten gesprongen. Ik heb toen den inhoud quantitatief in een fleschje overgebracht en teneinde te vermijden, dat de oplossing aan beide stoffen onverzadigd zou worden, 500 mg croceonitrat toegevoegd, hetgeen echter tenslotte niet noodig bleek. Daarna herhaalde ik de proeven met een inwerkingstijd van 52 uur. Ook hier is de onderlinge overeenstemming niet volkomen. Proef VII vermeldt dan nog de uitkomst, gekregen door het mengsel van de beide stoffen met water onmiddellijk gedurende 7 minuten op 90° te verhitten, waardoor de nitrito's geheel verdwijnen, zooals blijkt uit de proeven vermeld op p. 90. Van ontleding, welke zich onmiddellijk door kleursverandering zou toonen, was hier nog geen sprake.

D. Bespreking van de resultaten.

Wanneer we nu de resultaten van dit onderzoek nader bekijken, valt allereerst het buitengewoon hooge bedrag aan transzout in proef VII op. Hier kan er geen twijfel bestaan, of er heeft inderdaad een overgang van den cis- in den transvorm plaats gehad, en dat zelfs ongeveer quantitatief, in aanmerking genomen, dat de mogelijkheid bestaat, dat er steeds een beetje flavozout gevormd wordt door directe substitutie van NO_2 -groepen. Aan den anderen kant blijkt uit de proeven I en II, dat de inwerking ook zoodanig kan

verloopen, dat uit cisdiaquozout bijna quantitatief cis-dinitrozout ontstaat. Deze laatste reactie is zelfs onder eenigszins gewijzigde omstandigheden de bereidingswijze van cisdinitrozouten volgens JÖRGENSEN, hetwelk als volgt luidt:

10 g zuiver carbonatotetrammienkobaltinitraat worden in een koud mengsel van 100 cm³ water en 14 cm³ verdund salpeterzuur (sg. 1.244 bij 15°) opgelost. Aan de heldere oplossing voegt men bij gedeelten 20 g NaNO₂ toe. Als alles is opgelost, verwarmt men 7 à 8 minuten op een kokend waterbad tot de vloeistof donkerbruin geworden is. Dan wordt de oplossing snel afgekoeld en aan de koude oplossing 130 cm³ verdund salpeterzuur (sg. = 1.244). Er kristalliseert dan een zuur zout uit.

Uit JÖRGENSEN's beschrijving volgt, dat hij een rendement kreeg van 70 à 80 %. Dit zal in werkelijkheid nog grooter zijn, daar altijd bij de bereiding wat stof in oplossing blijft. Ik heb dit voorschrift herhaaldelijk gevolgd; het is mij echter niet gelukt meer dan 60 % rendement te krijgen. Wanneer we nu JÖRGENSEN's bereiding vergelijken met de resultaten van tabel XI, dan blijkt, dat het uitgangspunt niet verschillend is, daar uit het carbonatotetrammiennitraat door oplossen in precies de benodigde hoeveelheid salpeterzuur quantitatief diaquozout ontstaat. Aan nitriet gebruikt hij vier maal de benodigde hoeveelheid. Daar bij mij een gedeelte van het nitriet ter vervanging van het sulfaat dient, is mijn hoeveelheid ruim drie maal de voor substitutie benodigde. Ik werkte bij een concentratie, ongeveer vijf maal zoo groot als die van JÖRGENSEN. Het komt mij voor, dat deze verschillen te klein zijn om te verklaren, dat JÖRGENSEN geen omzetting van cis in trans verkrijgt, terwijl bij mijn proeven die omzetting in zoo sterke mate optreedt. Dit blijkt al heel duidelijk uit het feit, dat JÖRGENSEN na het invoeren van het nitriet de vloeistof 7 minuten in een kokend waterbad verwarmt en daarna cis krijgt, terwijl bij proef VII, waar ook 7 minuten verwarmd werd, mijn opbrengst aan trans de maximale is. Alles wijst er op, dat hier een invloed werkzaam is, welke bij de proeven I tot VII niet door de proefgegevens wordt bepaald. De tegenstrijdigheid tusschen de bereidingswijze van JÖRGENSEN en proef VII moet m. i. als volgt worden verklaard. De 2 cm³ van mijn reactiemengsel VII waren gedurende de 7 minuten vrijwel steeds op 90°, dank zij de dunne

glaswand van het reactievat. Dit is niet het geval bij de bereiding volgens JÖRGENSEN. Om eenigermate een indruk te krijgen van de temperatuur gedurende de verwarming, heb ik een bekglas met 150 cm³ water in kokend water gedompeld; de temperatuur bedroeg na 4 min. ruim 50° C, na 5 min. 60° C, na 7 min. 70° C. Hieruit blijkt dus, dat JÖRGENSEN de temperatuur van 90° niet bereikt. Op blz. 90 heb ik aangetoond, dat voor het volledig omzetten der nitritoverbindingen verhitting op 90° gedurende 7 min. noodzakelijk is. In JÖRGENSEN's reactiemengsel zijn dan nog nitritozouten aanwezig. Hij koelt na de verwarming snel af en voegt salpeterzuur toe, zoodat zijn oplossing ongeveer 20 % zuur bevat. Deze zure oplossing laat hij een nacht staan, gedurende welke een zuur flavonittraat uitkristalliseert. Onder deze omstandigheden gaan dus de cisnitritozouten in cisdinitrozout over.

Wanneer we nu de proeven I tot VII van tabel XI onderling vergelijken, dan blijkt, dat de verhitting bij VII plaats heeft gehad in *alkalische* oplossing (overmaat bariumnitriet) en dat de verhitting alle nitritozout heeft doen omzetten. In de overige proeven heeft de omzetting hoofdzakelijk bij lage temperatuur in *alkalische* oplossing plaats, en was de verhitting op 90° slechts kort. We hebben steeds na afloop van de oplosbaarheidsbepalingen geconstateerd, dat geen nitritozouten meer aanwezig waren (zoutzuurreactie). Toch bestaat de mogelijkheid, dat de omzetting van nitrito en nitrozouten slechts gedeeltelijk was verlopen, ook na de korte verwarming, en dat ze pas volledig werd in de salpeterig-zure oplossing, ontstaan na toevoeging van H₂SO₄. In deze oplossing bleef het reactiemengsel steeds een nacht staan.

Uit deze gegevens komt het mij voor, dat de omzetting van cis in trans voor een groot deel door de zuurgraad wordt bepaald. In zure oplossing gaan de nitritozouten over in cisdinitro, terwijl in alkalisch milieu een cis-trans-omlegging plaats vindt. Door deze veronderstelling is ook den invloed van den tijd te verklaren bij de proeven I—VI. Immers langer inwerkingstijd geeft meer omzetting in trans, het nog niet omgezette wordt daarna in de zure oplossing omgezet in cis. De onderlinge verschillen tusschen de proeven I en II, resp. III en IV, en V en VI moeten toegeschreven worden aan een klein verschil tusschen den korten tijd van verhitting in het alkalisch milieu.

Tenslotte voeg ik hier nog aan toe, dat deze opvatting tevens verklaart, waarom er bij de oxydatie van de ammoniakale $\text{CoCl}_2\text{—NH}_4\text{NO}_2$ -oplossing, croceozouten ontstaan. Immers, al zouden wij primair cisdinitritozouten krijgen, dan zouden deze toch in deze alkalische oplossing overgaan in den transvorm. Uit het bovenstaande is dus gebleken, dat de nitritozouten zeer gemakkelijk den overgang van cis in trans vertoonen.

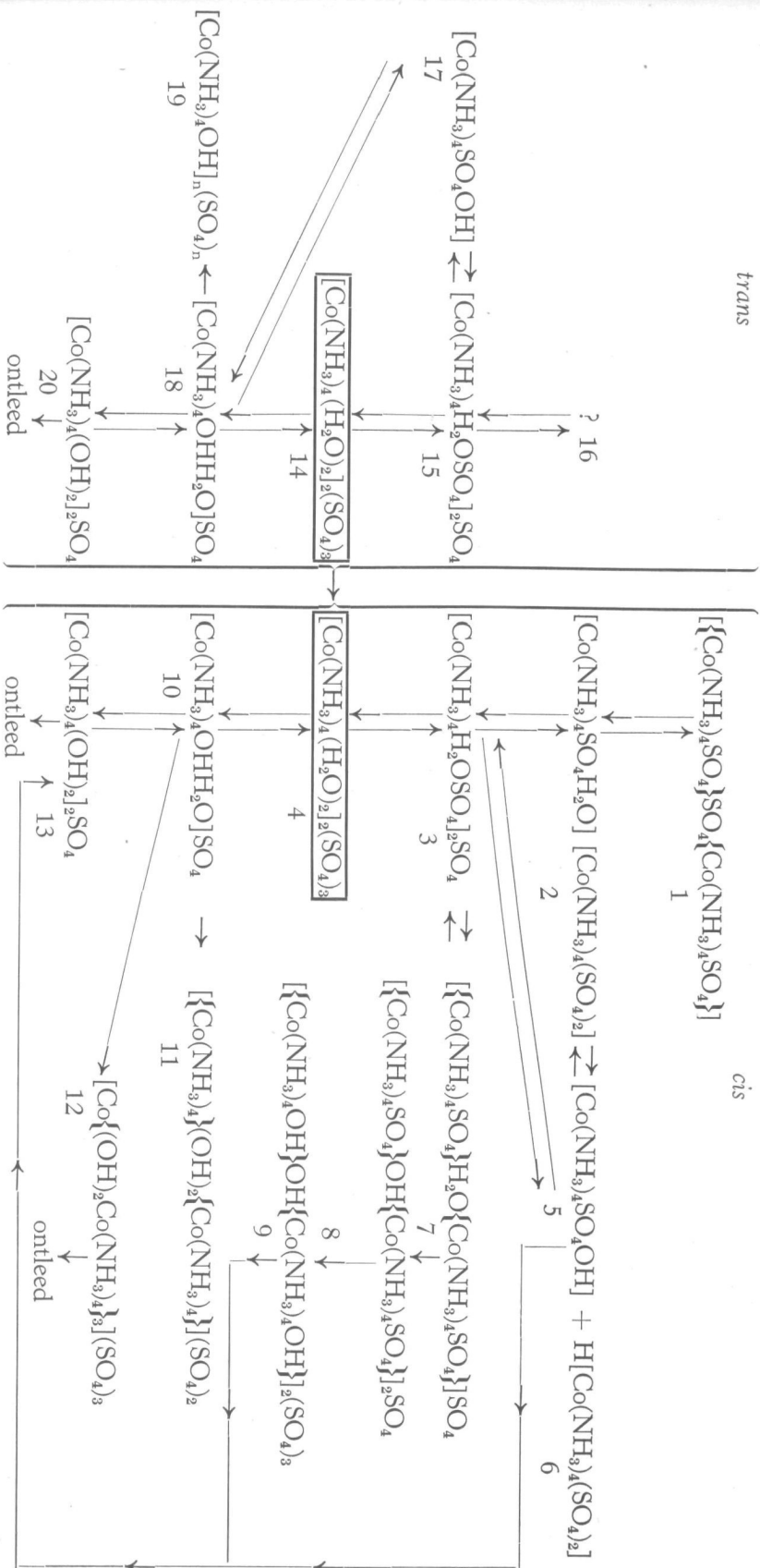
De bovenvermelde proeven zijn alle uitgevoerd met zuiver cisdiaquozout als uitgangspunt. Ze leverden hoeveelheden trans, die sterk afhankelijk zijn van de wijze van werken. Ik heb er daarom van afgezien eventueel optredende evenwichten te bepalen; hoofddoel was immers aan te toonen in de eerste plaats, dat de nitritogroepen gemakkelijk van plaats kunnen wisselen, in de tweede plaats, na te gaan of invoeren van nitrogroepen voor plaatsbepaling kon dienen. De sterke neiging van overgang der nitritogroepen maakt de invoering van nitrogroepen voor plaatsbepaling totaal ongeschikt.

OVERZICHT.

De verbindingen, welke in hoofdstuk I zijn beschreven, zijn in haar onderling verband weergegeven in het hierbijgaande reactieschema (tabel XII). Het cisdiaquosulfaat 4 gaat door drogen, waarschijnlijk via de sulfatoverbindingen 3 en 2 over in het water-vrije sulfatozout 1. Wordt dit laatste in water opgelost, dan wordt de tegengestelde weg gevolgd. In de oplossing van het cisdiaquosulfaat 4 komt een zekere hoeveelheid sulfatozout 3 voor (aquotisatieevenwicht), terwijl door hydrolyse eveneens in gering bedrag zout 10 optreedt. Daar in het algemeen geldt, dat de hydrolyse evenwichten zich snel instellen, de aquotiseeringsreacties daarentegen tijd noodig hebben, volgt men bij oplossen van zout 1 in water en titreeren bij 0° C met bariet den weg 1 → 2 → 5 + 6 en daarna 5 → 13, waarna spoedig ontleding optreedt. Zout 6 is daarbij als bariumzout aanwezig. Tusschen 3 en 5 bestaat een hydrolyseevenwicht. Door indampen van een zwavelzure oplossing van 4 is door JOB zout 7 verkregen, dat door titratie met bariet bij 0° via 8 in 9 overgaat, terwijl bij 25° via 13 ontleding optreedt. Zout 7 gaat in waterige oplossing weer in 4 over. Indien het diaquosulfaat 4 zelf met bariet wordt behandeld, gaat het via 10 in 13 over, waarop weer ontleding volgt. Zout 11 werd door WERNER verkregen door verhitting van 10, terwijl 12 zich afscheidt uit een geconcentreerde oplossing van 10.

Van de transreeks was geen enkele verbinding bekend. Door mijn onderzoek is het volgende gebleken. Het transdiaquosulfaat 14 gaat door drogen via het aquosulfatosulfaat 15 over in een stof 16, welke echter steeds met de uitgangsstoffen vermengd blijft. De structuurbepaling levert daardoor moeilijkheden. In een oplossing van 14 komen 15 en 18 beide in groote hoeveelheid voor (sterke sulfatovorming 15 en sterke hydrolyse 18) zoodat ook zout 17 in merkbare hoeveelheid aanwezig is. Uit 18 ontstaat 19 door verhitting, maar ook uit een geconcentreerde van 14 kan 19 zich

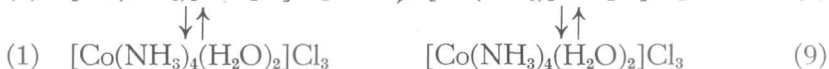
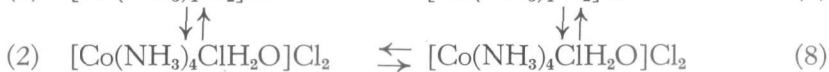
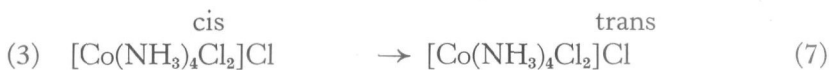
TABEL XII.
Reactionschema.



afschieden. Deze verbinding zal waarschijnlijk als een olverbinding moeten worden beschouwd. Bij titreeren met $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gaat 14 via 18 en 20 ontleden. Tenslotte heb ik geconstateerd, dat 14 in oplossing langzaam in 4 overgaat, terwijl de omgekeerde reactie onder de door mij gebruikte omstandigheden niet plaats heeft.

Uit het onderzoek der sulfatoverbindingen is gebleken, dat de SO_4 -groep in éénkernige zouten steeds éénnevenvalent optreedt. Tweenevenvalent kan de SO_4 -groep slechts zijn, wanneer ze als brug optreedt.

In hoofdstuk II werd een reeks proeven beschreven, waardoor het mogelijk werd het reactieschema, dat uit de literatuur kon worden afgeleid (blz. 79) te corrigeren.



In dit meer volledige schema zijn behalve de reeds in hoofdstuk II beschreven bekende omzettingen weergegeven de navolgende nieuwe. Het is gebleken dat het transdichloro 7 door aquotisatie snel in het transaquochloro 8 overgaat. Deze stof, waarvan het bestaan onbekend was, lijkt in uiterlijk veel op zijn isomeer 2, gaat ook bij langdurige aanraking met water hierin over. Deze langzame omzetting heeft echter ten gevolge, dat de beweerde snelle overgang van 7 in 2, welke in de literatuur algemeen wordt aangetroffen, onjuist is. In de oplossingen, welke transaquochlorozout bevatten, bestaat een aquotisatieevenwicht met transdiaquozout 9. Dit werd aangetoond door oplosbaarheidsbepalingen, gecombineerd met Cl-bepalingen in den kern. Bovendien is in het schema opgenomen de overgang van 2 in 3 door drogen in vacuo. Door deze waarnemingen is het waarschijnlijk geworden, dat in oplossing een evenwicht bestaat tusschen cis en transaquochloro en cis en transdiaquochloride.

In hoofdstuk III zijn enkele proeven vereenigd, welke betrekking hebben op het invoeren van nitrogroepen in den kern door middel

van KNO_2 . Voornamelijk werd bestudeerd de overgang van cis-diaquosulfaat in dinitrozout. Het bleek, dat zich bij deze reactie als tussenproduct nitritozouten vormden. In zure oplossing gaan deze dinitritozouten over in de cisdinitroverbinding; in alkalische oplossing geven zij het transdinitrozout. Er vindt dus een cis-transovergang plaats, wanneer de oplossing alkalisch is. Er werd aangetoond, dat zich bij invoeren van NO_2 -groepen in het trans-diaquozout eveneens nitritozouten als tussenproducten vormen. Het is niet mogelijk gebleken de nitritozouten te isoleren. Ze gaan vrij snel in de stabiele nitroverbindingen over.

Uit het bovenstaande volgt, dat het invoeren van NO_2 -groepen, in tegenstelling met verschillende gegevens uit de literatuur, voor plaatsbepaling onbruikbaar is.

STELLINGEN.

I.

Het aantal nevenvalenties van een Co-atoom is onafhankelijk van de complexvormende groepen.

Inleiding proefschrift.

II.

De SO_4 -groep is in éénkernige verbindingen éénnevenvalent.

Proefschrift Hoofdstuk I, § 8.

III.

Het is gewenscht de begrippen hydrolyse en aquotisatie duidelijk te onderscheiden.

IV.

De bereidingswijze, door JÖRGENSEN voor sulfatopentammienkobaltisulfaat aangegeven, is verre te verkiezen boven die welke JOB heeft beschreven.

JÖRGENSEN, Journ. pr. Ch. [2] 31 264 (1885).
JOB, Thèses. Paris 1921.

V.

In zijn publicatie over aquopentammienkobaltichloride verwisselt BENRATH de begrippen „evenwicht” en „evenwichtsconstante”.

Z. anorg. Ch. 177 289 (1928).

VI.

Het is niet waarschijnlijk, dat de oplosbaarheid van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in verdunde NH_4Cl -oplossingen geweten moet worden aan de vorming van Mg-NH_3 -complexen.

HOLLEMAN, Leerb. der Anorg. Ch., blz. 413.

VII.

Noch K. SCHRÖDER, noch B. REINITZER en H. POLLET hebben een afdoende verklaring gegeven voor de te lage waarden, die steeds verkregen worden bij de titratie van HCNS met KMnO_4 .

REINITZER en POLLET, Z. anal. Ch. **81** 286 (1930).

SCHRÖDER, Z. anal. Ch. **81** 308 (1930).

VIII.

Het is niet bewezen, noch waarschijnlijk, dat de gezamenlijke vetzuren eener gepolimeriseerde houtolie na verestering gedepolimeriseerd zouden zijn.

MORRELL, J. Soc. Ch. Ind. **37** 181 (1918).

MORRELL en WOOD, The Chemistry of drying oils 157 (1925).

IX.

Noch uit de evenwichtsmetingen, noch uit het onderzoek over eutectica in het stelsel $\text{Fe}-\text{N}_2$ door LEHRER, mag geconcludeerd worden, dat er een eutecticum in de ε -phase optreedt bij 650° .

LEHRER, Z. Electr. Ch. 1930, blz. 390, 468.

EISENHUT en KAUPP, Z. Electr. Ch. 1930, blz. 394.

X.

De verstrekkende conclusies van CHAPIN over de waschwerking van zeep worden niet door zijn waarnemingen gerechtvaardigd.

J. Ind. Eng. Chem. **18** 1313 (1926).

XI.

De door TROPSCH en PHILIPPOWITCH aangegeven quantitative bepaling van aethyleen en propyleen is niet aan te bevelen.

Brennstoffchemie **4** 149 (1923).

XII.

A. W. GAUGER en H. S. TAYLOR geven een foutieve berekening van de adsorptiewarmte van H_2 aan nikkel.

J. Am. Ch. Soc. **45** 920 (1923) **46** 50 (1924).

XIII.

De berekening van ADÈR over de inwerking van $C_{17}H_{35}COOH$ op $C_6H_5CCl_3$ berust niet op juisten grondslag.

Proefschrift Delft 1931, blz. 32.

XIV.

In verband met het mogelijk optreden van sublimatie is het aan te bevelen, bij de opgave van het smeltpunt eener organische stof tevens te vermelden of de bepaling geschiedde in open of toegesmolten buis.
