

von ihm stets zitierten Annalen-Arbeit sogar ziemlich ausführlich hingewiesen ist<sup>1)</sup>). Auch Zeitmangel kann nicht zur Entschuldigung für die fehlende Sorgfalt dienen, denn Hr. Bülow hat die Abhandlung, wie er selbst angibt, bereits sechs Jahre lagern lassen<sup>2)</sup>).

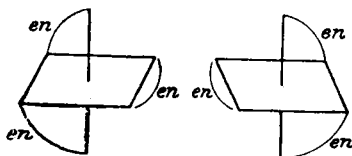
Hr. Bülow schließt seine Ausführungen wie folgt<sup>3)</sup>): »Von nun an werden denn wohl die Buchnerschen Formeln seiner Kondensationsprodukte aus Diazoessigestern und Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung im Sinne der vorstehenden Abhandlung umzuwandeln sein«, d. h. also durch die Bülow'schen gemischten Azinesterformeln ersetzt werden müssen. Mit dieser Aufforderung dürfte Hr. Bülow wenig Glück haben.

### 15. A. Werner:

#### Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. V.

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

In den vier ersten Mitteilungen<sup>4)</sup> sind optisch-aktive Kobalt-Verbindungen mit komplexen Radikalen:  $\left[ \begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix} \text{Coen}_2 \right]$  und  $\left[ \begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix} \text{Coen}_2 \right]$ , beschrieben worden. Die Verbindungen mit komplexen Radikalen der ersten Art enthalten ein asymmetrisches Kobalt-Atom, diejenigen mit komplexen Radikalen der zweiten Art zeigen Molekül-Asymmetrie I. Die Oktaeder-Formel läßt aber auch für den Fall, daß drei gleiche koordinativ zweiwertige Gruppen mit dem Zentralatom verbunden sind, zwei Konfigurationen erwarten, die im Verhältnis von nicht deckbarem Bild und Spiegelbild zu einander stehen. Dies zeigen folgende Formeln, in denen als koordinativ zweiwertige Gruppen Äthylendiamin-Moleküle eingesetzt sind:



Bei Verbindungen dieser Art liegt der denkbar einfachste Fall von Molekül-Asymmetrie vor, der im besonderen dadurch

<sup>1)</sup> A. 273, 231 [1893].

<sup>2)</sup> B. 44, 3710 Anm. 1 [1911].

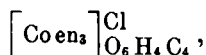
<sup>3)</sup> B. 44, 3716 [1911].

<sup>4)</sup> B. 44, 1887, 2445, 3272, 3279 [1911].

charakterisiert ist, daß sämtliche Koordinationsstellen des Zentralatoms durch strukturidentische Gruppen besetzt sind, so daß die Asymmetrie nur durch die spezielle räumliche Anordnung dieser Gruppen bedingt wird. Ich bezeichne diese Asymmetrie als Molekül-Asymmetrie II.

Verbindungen mit komplexen Radikalen von diesem Typus, also z. B. die Triäthylendiamin-kobaltisalze:  $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$ , sollten somit ebenfalls in Spiegelbild-Isomeren auftreten. Es ist dies jedenfalls in Bezug auf Isomerie-Möglichkeiten die weitgehendste Konsequenz, die sich aus der Oktaeder-Formel ableiten läßt. Allerdings konnte man a priori nicht voraussehen, ob diese Spiegelbild-Isomeren ebenfalls optische Aktivität zeigen würden, denn bekanntlich ist man heute noch allgemein der Ansicht, daß die Natur und das Gewicht der mit dem Zentralatom verbundenen Gruppen für das Auftreten und die Größe der Aktivität bestimmend seien. Aber auch dann, wenn solche Spiegelbild-Isomere keine optische Aktivität gezeigt hätten, so mußte der experimentelle Nachweis ihrer Existenz doch von großer Wichtigkeit sein, denn die experimentelle Bestätigung dieser letzten Konsequenz bedeutete für die Koordinationstheorie den Abschluß der schwierigen Beweisführung für das Oktaeder-Schema, die mich so lange Jahre beschäftigt hat. Ich habe mich deshalb schon seit längerer Zeit mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, anfänglich aber immer ohne Erfolg. Erst kürzlich ist es endlich geglückt, auch die Zerlegung von Verbindungen mit Molekülasymmetrie II in ihre Spiegelbild-Isomeren zu verwirklichen und zwar die Zerlegung der Triäthylendiamin-kobaltisalze. Hierbei hat sich herausgestellt, daß auch diese Spiegelbild-Isomeren optische Aktivität zeigen. Die Aktivität ist sogar viel stärker als diejenige der meisten, bis jetzt untersuchten, einkernigen, optisch-aktiven Kobalt-Verbindungen, worauf später noch zurückzukommen sein wird. Die zuerst unternommenen Spaltversuche mit den Camphersulfonaten,  $\alpha$ -Brom-camphersulfonaten usw. scheiterten daran, daß diese Salze nicht krystallisieren. Man erhält beim Eindampfen der Lösungen dicke Sirupe, die nicht zur Krystallisation zu bringen sind. Dagegen kann man das Triäthylendiamin-kobaltitartrat in krystallisiertem Zustand erhalten. Dieses Tartrat ist ein partielles Racemat, welches durch fraktionierte Krystallisation in geringem Betrage in die verschiedenen drehenden Komponenten zerlegt werden kann. Bei der Feststellung, ob die Spaltungsversuche Erfolg hatten, spielte die besonders starke Rotationsdispersion, welche die aktiven Komponenten auszeichnet, eine wichtige Rolle, indem sie uns stets den Weg wies, auf dem die Spaltung

durchzuführen war. Sobald nämlich Spaltung eingetreten war, so zeigten die Felder des Halbschatten-Apparates verschiedene Farbentöne (hellgelb und rotorange), und aus der Verschiedenheit der Farbentöne ließ sich beurteilen, in welchen Fraktionen die am stärksten aktiven Komponenten hauptsächlich enthalten waren. Dadurch konnte festgestellt werden, daß die beim Umkrystallisieren des partiellen Racemats ausgeschiedenen Krystalle einen Überschuß der Linksform und die letzten Mutterlaugen von der Fraktionierung einen Überschuß der Rechtsform enthielten. Es gelang dann auch, diese aktiven Komponenten zu isolieren, und zwar auf Grund der Beobachtung, daß ihre Bromide in konzentrierter Bromwasserstoffsäure ziemlich leicht löslich sind, während das racemische Bromid darin fast unlöslich ist. Durch Behandeln der ausgeschiedenen Krystalle und der Mutterlauge mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entstanden Lösungen der aktiven Bromide in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, aus denen die festen Salze durch Vermischen mit Alkohol und Äther ausgefällt werden konnten. Die Ausbeuten an aktivem Material waren aber nach dieser Methode so klein, daß es jedenfalls lange gedauert hätte, bis wir zu genügenden Mengen für eine eingehende Untersuchung gelangt wären. Da fanden wir eine neue Spaltungsmethode auf, welche gestattet, innerhalb kurzer Zeit beliebige Mengen der aktiven Salze darzustellen. Diese Methode beruht auf der Beobachtung, daß sich das Chlorid-tartrat:



insofern ganz verschieden als das Tartrat  $[\text{Co en}_3]_2 (\text{O}_6 \text{H}_4 \text{C}_4)_2$  verhält, als es kein partielles Racemat bildet, sondern sich schon durch einmalige Krystallisation in das schwer lösliche *d*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-*d*-tartrat und das sehr leicht lösliche *l*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-*d*-tartrat zerlegen läßt. Aus dem krystallisierten *d*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-*d*-tartrat und der Lösung des *l*-Triäthylendiamin-kobaltitartrats andere Salze darzustellen, begegnete, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, keinen Schwierigkeiten. Die Bromid-tartrate verhalten sich in gleicher Weise wie die Chloridtartrate. Noch sei hinzugefügt, daß das racemische Triäthylendiamin-kobaltichlorid sehr leicht zugänglich ist, und daß sich die Darstellung der optisch-aktiven Triäthylendiamin-kobaltisalze deshalb zu einer außerordentlich einfachen Operation gestaltet.

Über die Eigenschaften dieser aktiven Salze kann Folgendes mitgeteilt werden. Das optische Drehungsvermögen ist recht be-

trächtlich, wie aus folgender Zusammenstellung der beobachteten Werte ersichtlich ist.

	spezifisches Drehvermögen	molekulares Drehvermögen
Chloride . . .	$[\alpha]_D = + 152^\circ$ $[\alpha]_D = - 154^\circ$	$[M]_D = + 552.5^\circ$ $[M]_D = - 560^\circ$
Bromide . . .	$[\alpha]_D = + 117^\circ$ $[\alpha]_D = - 115^\circ$	$[M]_D = + 602.5^\circ$ $[M]_D = - 592^\circ$
Nitrate . . .	$[\alpha]_D = + 132^\circ$ $[\alpha]_D = - 130^\circ$	$[M]_D = + 561^\circ$ $[M]_D = - 552^\circ$

Die aktiven Salze sind außerordentlich beständig. So kann man z. B. ihre Lösungen mit konzentrierter Salzsäure oder konzentrierter Bromwasserstoffsäure eindampfen, ohne daß das Drehungsvermögen der Salze eine Einbuße erleidet. Die aktiven Salze zeigen eine sehr starke Rotationsdispersion, wie sich durch Vergleich der im Folgenden mitgeteilten Drehungswerte für die Fraunhofersche Linie C mit den obigen Werten für die Linie D ergibt.

	spezifisches Drehvermögen	molekulares Drehvermögen
Chloride . . .	$[\alpha]_C = + 45^\circ$ $[\alpha]_C = - 45^\circ$	$[M]_C = + 153.6^\circ$ $[M]_C = - 153.6^\circ$
Bromide . . .	$[\alpha]_C = + 32^\circ$ $[\alpha]_C = - 32^\circ$	$[M]_C = + 165^\circ$ $[M]_C = - 165^\circ$
Nitrate . . .	$[\alpha]_C = + 46^\circ$ $[\alpha]_C = - 44^\circ$	$[M]_C = + 195.5^\circ$ $[M]_C = - 187^\circ$

In der Löslichkeit unterscheiden sich die aktiven Salze sehr stark von den racemischen. Bei den drei bis jetzt untersuchten Salzen sind die aktiven Formen viel leichter löslich als die racemischen.

Als Hauptergebnisse der in dieser Abhandlung mitgeteilten Untersuchung ist Folgendes hervorzuheben: a) Auch Verbindungen, in denen sämtliche sechs Gruppen A des komplexen Radikals  $\text{MeAc}$  durch Nebenvalezen an das Zentralatom gekettet sind, treten, wenn der Bau des komplexen Radikals ein asymmetrischer ist, in optisch-aktiven Spiegelbild-Isomeren auf. Die Spiegelbild-

Isomerie ist somit nun für Verbindungen vom Typus der Hexamminsalze, der Acido-pentamminsalze und der Diacido-tetramminsalze festgestellt.

b) Auch dann, wenn in den komplexen Radikalen ( $\text{MeA}_6$ ) die sechs Koordinationsstellen des Zentralatoms durch drei Moleküle einer symmetrisch gebauten, koordinativ zweiwertigen Verbindung, also sämtliche sechs Koordinationsstellen durch strukturell gleiche Gruppen besetzt sind, tritt infolge des asymmetrischen Baus des komplexen Radikals Spiegelbild-Isomerie auf, und auch diese Spiegelbild-Isomeren zeigen entgegengesetzte optische Aktivität.

Dieser experimentelle Befund ist in dreierlei Richtung von Wichtigkeit. Er stellt erstens die experimentelle Bestätigung der weitest gehenden, aus der Oktaeder-Formel in Bezug auf Isomeriemöglichkeiten abzuleitenden Schlußfolgerung dar und bringt somit die Beweisführung für die oktaedrische Anordnung der sechs Gruppen in den komplexen Radikalen  $\text{MeA}_6$  zum Abschluß; zweitens liefert er den Beweis, daß zur Erzeugung der optischen Aktivität eine Verschiedenheit der um das Zentralatom gelagerten Gruppen nicht notwendig ist, sondern daß der räumlich unsymmetrische Aufbau des Moleküls hierfür genügt; drittens endlich schafft er eine neue Grundlage für die Erklärung der optischen Aktivität und des Krystall-Enantiomorphismus von Mineralien, da zahlreiche Mineralien konstitutionell dem Typus der Triäthylendiamin-kobaltisalze entsprechen, wie ich früher <sup>1)</sup> schon eingehend dargestellt habe.

#### Experimenteller Teil.

Das bei folgender Untersuchung verwendete racemische Salz  $(\text{Co en}_2)\text{X}_3$  war zum großen Teil als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dichloro-diäthylendiamin-kobaltchlorid:  $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}$ , gewonnen worden. Über die Darstellungsmethode der letzteren Verbindungsreihe und die Aufarbeitung zur Gewinnung von Triäthylendiamin-kobaltisalz ist früher schon berichtet worden <sup>2)</sup>. Hinzuzufügen ist, daß man die Triäthylendiamin-Reihe aus der vom Dichloro-diäthylendiamin-kobaltinitrat befreiten Mutterlauge statt durch Zusatz von Jodnatrium auch durch Zusatz von Bromnatrium ausfällen kann, wodurch das Triäthylendiamin-kobaltibromid in reinem Zustand erhalten wird.

Triäthylendiamin-kobaltisalz wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet.

10 g Kobaltochlorid,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ , werden in 150 g 10-proz. Äthylendiamin-Lösung aufgenommen und durch mehrstündiges Durch-

<sup>1)</sup> B. 40, 4441 [1907].

<sup>2)</sup> B. 34, 1733 [1901].

leiten eines Luftstroms oxydiert. Die braune Lösung wird dann mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, bis zur Krystallisation eingedampft, die Krystallmasse in Wasser aufgelöst und mit etwas Ammoniumnitrat versetzt, wodurch 1.6-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltinitrat ausgefällt wird. Von diesem wird die Lösung abgezogen und mit Natriumbromid versetzt. Das Triäthylendiamin-kobaltibromid scheidet sich in vollkommen reinem Zustande aus.

#### Spaltungsversuche mit Triäthylendiamin-kobaltitartrat.

Das Triäthylendiamin-kobaltitartrat,  $(\text{Co en}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ , wurde durch Umsatz der berechneten Mengen von weinsaurem Silber und einem Halogenid der Triäthylendiamin-kobalti-Reihe dargestellt. Es wurde ein hellgelbes Salz erhalten, das in feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen krystallisierte. Durch systematische Krystallisation wurde das Salz in einen schwerer und einen leichter löslichen, in der Mutterlauge verbleibenden Teil zerlegt. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens der Mutterlauge im Halbschattenapparat bei weißem Licht (Nernst-Lampe) erschienen bei dreiteiligem Gesichtsfeld die dunkleren Seitenfelder orangefarbig und das hellere Mittelfeld rein gelb, ein Beweis dafür, daß die Mutterlauge eine rechtsdrehende Verbindung mit starker Rotationsdispersion enthält. Sie wurde deshalb mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt, wodurch ein Bromid mit schwacher Rechtsdrehung ausgefällt wurde. Aus der noch intensiv gelbbraun gefärbten, bromwasserstoffsäuren Lauge schied sich auf Zusatz von Alkohol und Äther ein Bromid aus, welches stark rechtsdrehend war. In 1-proz. Lösung wurde  $\alpha$  zu  $+0.95^\circ$  beobachtet. Das bei der fraktionierten Krystallisation gewonnene Salz wurde nun mit wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben und die abfiltrierte bromwasserstoffsäure Lösung mit Alkohol und Äther gefällt. Das ausgeschiedene Salz zeigte eine schwache Linksdrehung und das dunkle Mittelfeld war orangefarbig, während die hellen Seitenfelder rein gelbe Farbe hatten. Eine Zerlegung in die aktiven Komponenten war auf diesem Weg somit bewirkt worden. Bevor aber unsere Versuche, größere Mengen der aktiven Salze auf diesem Wege darzustellen, beendet waren, wurde die im Folgenden beschriebene Spaltungsmethode aufgefunden.

#### Spaltungsversuche mit Triäthylendiamin-kobaltichlorid-tartrat.

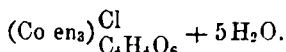
Eine heiße, konzentrierte Lösung von Triäthylendiamin-kobaltichlorid,  $(\text{Co en}_3)\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , in Wasser wird mit der zwei Atomen Chlor entsprechenden Menge weinsaurem Silber versetzt, der Chlor-

silber-Niederschlag abgezogen und mit Wasser ausgekocht, bis er weiß ist. Die vereinigten Lösungen werden konzentriert und dann zur Krystallisation gestellt. Hierbei scheiden sich schön ausgebildete, säulen- und tafelförmige Krystalle aus. Sie werden von der Mutterlauge abgetrennt und letztere weiter konzentriert. Meistens erhält man noch eine zweite Ausscheidung von Krystallen, dann aber erstarrt die konzentrierte Lauge zu einer gallertartigen Masse. Die Krystalle bestehen aus *d*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-tartrat und sind nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser chemisch rein. Die Gallerte besteht aus dem entsprechenden Salz der Links-Reihe, dem aber noch kleine Mengen der *d*-Reihe beigemischt sind. Aus den Chloridtartraten lassen sich die reinen Bromide der *d*- und der *l*-Triäthylendiamin-kobalti-Reihe ohne Schwierigkeiten darstellen.

#### Spaltungsversuche mit Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat.

Eine wäßrige Lösung von 100 g Triäthylendiamin-kobaltibromid;  $(\text{Co en}_3)\text{Br}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wird mit der auf zwei Bromatome berechneten Menge weinsaurem Silber (68.3 g) versetzt und nach Aufkochen vom abgeschiedenen Bromsilber abgezogen. Das Bromsilber wird mit siedendem Wasser ausgezogen, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt. Die vereinigten Lösungen werden eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Sie scheiden eine reichliche Krystallisation von dicken, blätter- bis plattenförmigen Krystallen aus. Aus der noch mehr konzentrierten Mutterlauge erhält man zunächst noch kleine Mengen der Krystalle, dann erstarrt sie zu einer gallertartigen Masse. Die Krystalle sind reines *d*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat; die Gallerte ist *l*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat, das noch kleine Mengen der *d*-Verbindung enthält.

#### *d*-Triäthylendiamin-kobaltichlorid-tartrat,



Die Darstellung dieses Salzes ist schon beschrieben worden. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Salz in großen, prismatischen, schieferartig über einander gelagerten und zentrisch mit einander vereinigten, derben Krystallen. Beim raschen Auskrystallisieren entstehen zuerst filzartig vereinigte Nadelchen, die aber recht bald in die derberen Krystalle übergehen.

In Wasser ist das Chloridtartrat weniger löslich als das Bromidtartrat.

0.100 g Sbst.: 0.0298 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2056 g Sbst.: 0.0589 g AgCl. —  
0.0533 g Sbst. verloren bei 120° 0.0533 g H<sub>2</sub>O.

[Co en<sub>3</sub>] <sup>Cl</sup>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Ber. Co 11.51, Cl 6.93, H<sub>2</sub>O 17.56.  
Gef. » 11.3, » 7.05, » 17.41.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, l = 10 cm,  
T 24°.

$$\alpha_D = +1.01^\circ, [\alpha]_D = +101^\circ, [M]_D = +517.6^\circ.$$

$$\alpha_C = +0.35^\circ, [\alpha]_C = +35^\circ, [M] = +179.4^\circ.$$

*d*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat,



Das nach der schon beschriebenen Darstellungsmethode gewonnene Salz wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Dabei schieden sich beim raschen Abkühlen hellgelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln ab, welche die Flüssigkeit ganz anfüllten. Nach 1–2 Stunden bildeten sich in der Lösung derbe, viel dunklere, plattenförmige Krystalle, welche die feinen Nadeln vollständig aufzehrten. Beim langsamen Krystallisieren erhält man mehr flache, säulenartig und tafelig ausgebildete Krystalle, die zentrisch miteinander verwachsen sind.

0.1034 g Sbst.: 0.0286 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2012 g Sbst.: 0.0653 g AgBr. —  
0.3158 g Sbst. verloren bei 120° 0.0505 g H<sub>2</sub>O.

[Co en<sub>3</sub>] <sup>Br</sup>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Ber. Co 10.59, Br 14.3, H<sub>2</sub>O 16.16.  
Gef. » 10.53, » 13.81, » 15.99.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, l = 10 cm.

$$\alpha_D = +0.98^\circ, [\alpha]_D = +98^\circ, [M]_D = +555^\circ.$$

$$\alpha_C = +0.38^\circ, [\alpha]_C = +38^\circ, [M]_C = +211.7^\circ.$$

Bromide, [Co en<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

*d*-Bromid. Das *d*-Triäthylendiamin-kobaltibromid-tartrat oder -chlorid-tartrat wird mit warmer, konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben und die entstandene Lösung abfiltriert. Sie setzt beim Stehen große, hexagonale Tafeln ab, die wahrscheinlich ein saures Bromid sind. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man große, säulenförmige Krystalle des Bromids.

0.100 g Sbst.: 0.0301 g CoSO<sub>4</sub>.

[Co en<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Co 11.45. Gef. Co 11.52.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, l = 10 cm.

$$\alpha_D = +1.17^\circ, [\alpha]_D = +117^\circ, [M]_D = +602^\circ \text{ (Natriumlicht)}.$$

$$\alpha_C = +0.32^\circ, [\alpha]_C = +32^\circ, [M]_C = +165.0^\circ.$$

Das *d*-Bromid ist in Wasser viel leichter löslich als das racemische.



*l*-Bromid. Das gallertförmige *l*-Chlorid-tartrat resp. Bromid-tartrat wird mit warmer, konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben. Es scheidet sich dabei etwas schwer lösliches, racemisches Bromid aus, von dem die bromwasserstoffsäure Lösung abgezogen wird. Aus letzterer krystallisiert beim Stehen das *l*-Bromid aus, welches aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

0.1008 g Sbst.: 0.0308 g CoSO<sub>4</sub>.

[Coen<sub>3</sub>]Br<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Co 11.45. Gef. Co 11.62.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, l = 10 cm.

$\alpha_D = -1.15^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -115^\circ$ ,  $[M]_D = -592^\circ$ .

$\alpha_C = -0.32^\circ$ ,  $[\alpha]_C = -32^\circ$ ,  $[M]_C = -165^\circ$ .

Chloride, [Coen<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> + 1H<sub>2</sub>O.

*d*-Chlorid. Das *d*-Chlorid ist aus dem *d*-Bromid durch Umsatz mit Silberchlorid dargestellt worden. Eine wäßrige Lösung von 3 g *d*-Bromid wurde mit einem Überschuß von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberchlorid längere Zeit kräftig durchgeschüttelt und die abfiltrierte Lösung dann konzentriert. Zur Beschleunigung der Krystallisation setzt man der Lösung einige Tropfen Alkohol zu.

Das Chlorid krystallisiert in kleinen, goldgelben, nadeligen Kryställchen.

0.1029 g Sbst.: 0.0441 g CoSO<sub>4</sub>.

[Coen<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> + 1H<sub>2</sub>O. Ber. Co 16.2. Gef. Co 16.3.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, l = 10 cm, T 24°.

$\alpha_D = +1.52^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +152^\circ$ ,  $[M]_D = +552.5^\circ$ .

$\alpha_C = +0.45^\circ$ ,  $[\alpha]_C = +45^\circ$ ,  $[M]_C = +153.6^\circ$ .

*l*-Chlorid. Die Darstellung des *l*-Chlorids erfolgte in derselben Weise wie diejenige des *d*-Chlorids, ausgehend vom *l*-Bromid. Es gleicht dem *d*-Chlorid vollkommen.

0.1017 g Sbst.: 0.0432 g CoSO<sub>4</sub>.

[Coen<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> + 1H<sub>2</sub>O. Ber. Co 16.2. Gef. Co 16.1.

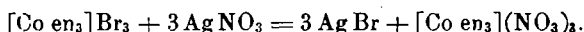
Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung, l = 10 cm, T 25°.

$\alpha_D = -1.54^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -154^\circ$ ,  $[M]_D = -560^\circ$ .

$\alpha_C = -0.45^\circ$ ,  $[\alpha]_C = -45^\circ$ ,  $[M]_C = -153.6^\circ$ .

Nitrate,  $[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$ .

*d*-Nitrat. Das *d*-Nitrat ist durch Umsatz einer Lösung von *d*-Bromid mit der berechneten Menge Silbernitrat dargestellt worden, also nach der Reaktionsgleichung:



Die vom Bromsilber abfiltrierte Lösung wurde konzentriert und dann zur Krystallisation gestellt, worauf sich pyramidenartige Krystalle ausschieden. In Wasser ist das *d*-Nitrat leicht löslich.

0.1035 g Sbst.: 0.0373 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.2007 g Sbst.: 0.1263 g  $\text{CO}_2$ , 0.1079 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$ . Ber. Co 13.9, C 16.95, H 5.65.  
Gef. » 13.72, » 17.1, » 5.9.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung,  $l = 10$  cm,  $T 24^\circ$ .

$$\alpha_D = +1.32^\circ, [\alpha]_D = +132^\circ, [M]_D = +561.0^\circ.$$

$$\alpha_C = +0.46^\circ, [\alpha]_C = +46^\circ, [M]_C = +195.5^\circ.$$

*l*-Nitrat. Aus dem *l*-Bromid läßt sich das *l*-Nitrat in gleicher Weise darstellen, wie das *d*-Nitrat aus dem *d*-Bromid. Das *l*-Nitrat gleicht dem *d*-Nitrat vollständig.

0.1193 g Sbst.: 0.0442 g  $\text{CoSO}_4$ .

$[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$ . Ber. Co 13.9. Gef. Co 14.09.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 1-proz. Lösung,  $l = 10$  cm,  $T 24^\circ$ .

$$\alpha_D = -1.30^\circ, [\alpha]_D = -130^\circ, [M]_D = -552.5^\circ.$$

$$\alpha_C = -0.44^\circ, [\alpha]_C = -44^\circ, [M]_C = -187.0^\circ.$$

Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Dezember 1911.