

Drehungsvermögen. *d*-Form: $\frac{1}{5}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge: $\alpha = +32^\circ$, $[\alpha] = +160^\circ$, $[M] = +630^\circ$. — *l*-Form: $\frac{1}{5}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge: $\alpha = -31^\circ$, $[\alpha] = -155^\circ$, $[M] = -610^\circ$.

Nitrate, $[C_2O_4Coen_2]NO_3 + 1 H_2O$.

Zur Darstellung des Nitrates setzt man das Chlorid oder Jodid mit der berechneten Menge Silbernitrat um, indem man die beiden Salze innig mischt und das Gemisch mit etwas Wasser versetzt. Nach etwa 10 Minuten wird das ausgeschiedene Chlor- und Jodsilber abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert. Das Nitrat scheidet sich beim Abkühlen der konzentrierten Lösung in nadelförmigen Krystallen aus.

100 ccm Wasser von 18° lösen etwa 4 g.

d-Form. 0.1017 g Sbst.: 0.0465 g $CoSO_4$. — *l*-Form. 0.0861 g Sbst.: 0.0396 g $CoSO_4$.

$[C_2O_4Coen_2]NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. Co 17.45. Gef. *d*-Salz 17.40, *l*-Salz 17.50.

Drehungsvermögen. *d*-Form: $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge: $\alpha = +0.50^\circ$, $[\alpha] = +204^\circ$, $[M] = +689^\circ$. — *l*-Form: $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge: $\alpha = -0.51^\circ$, $[\alpha] = -200^\circ$, $[M] = -676^\circ$.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1912.

431. A. Werner und Yuji Shibata:

Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. VII.

(Eingegangen am 30. Oktober 1912.)

Diese Abhandlung beschäftigt sich mit der Darstellung und den Eigenschaften der aktiven 1.2-Diammin-diäthylendiamin-kobaltsalze. Vorausgeschickt werde, daß eine ganze Reihe von Versuchen, welche bezweckten, aus den racemischen Verbindungen der Reihe die aktiven durch Spaltung mit aktiven Säuren zu erhalten, keinen Erfolg gehabt haben. Dagegen war es möglich, die aktiven 1.2-Diamminsalze aus den aktiven 1.2-Bromo-amminsalzen zu gewinnen. Die Umwandlung der Bromo-amminsalze in die Diamminsalze gelingt durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak, und der Reaktionsprozeß vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Da in den Bromo-amminsalzen ein asymmetrisches Kobaltatom enthalten ist, die Diamminsalze dagegen Molekülasymmetrie zeigen, so bedeutet diese Umwandlung einen Übergang von den

asymmetrischen Kobaltverbindungen zu den Kobaltverbindungen mit Molekülasymmetrie I. Die ersten Versuche wurden mit dem aktiven 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid ausgeführt, wobei immer neben dem aktiven 1.2-Diammin-diäthylendiamin-dikobaltibromid inaktives 1.6-Salz entstand. Wir fanden dann, daß merkwürdigerweise die Bildung dieser *trans*-Verbindung vollkommen ausbleibt, wenn an Stelle des Bromids das Bromcamphersulfonat der Bromo-ammin-Reihe als Ausgangsmaterial verwendet wird. Es scheint somit, daß der aktive Säurerest einen bestimmenden Einfluß auf den Verlauf der Einlagerungsreaktion ausübt. Es wird von Interesse sein, diese Frage durch eingehendere Versuche näher zu studieren. Das Reaktionsprodukt von flüssigem Ammoniak auf 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiaminkobalti-*d*-bromcamphersulfonat gibt beim UmkrySTALLISIEREN sofort reines *d*-Diammin-diäthylendiamin-kobalti-*d*-bromcamphersulfonat. In der Mutterlauge bleibt aktives *d*-Bromid zurück, welches beim Konzentrieren leicht gewonnen werden kann. Über die Eigenschaften der aktiven Diammin-diäthylendiaminkobaltisalze ist Folgendes zu bemerken:

Das Drehungsvermögen ist sehr stark abhängig von der Wellenlänge des Lichtes. So finden wir z. B., daß das Chlorid folgende Drehungswerte zeigt: $[\alpha]_C = \pm 15^\circ$, $[\alpha]_D = \pm 50^\circ$.

Diese große Differenz im Drehungsvermögen für die verschiedenen Lichtarten, d. h. die starke Rotationsdispersion bedingt einen großen Unterschied in der Farbe des dreiteiligen Gesichtsfeldes des Polarisationsapparates. Bei den *d*-Salzen sind das Mittelfeld gelb und die Seitenfelder orange, bei den *l*-Salzen ist die Farbenverteilung umgekehrt. Die Größe des Drehungsvermögens stimmt sehr nahe überein mit derjenigen der Dinitro-diäthylendiaminkobaltisalze. Das Chlorid der Dinitroreihe zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \pm 50^\circ$; dagegen wurde $[\alpha]_C = 6^\circ$ gefunden. Vergleichen wir das Drehungsvermögen unserer Verbindungsreihe mit demjenigen der Triäthylendiamin-kobaltireihe, welche als Chlorid ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_C = \pm 45^\circ$; $[\alpha]_D = \pm 153^\circ$ zeigt, so ergibt sich, daß das Drehungsvermögen der Diammin-diäthylendiamin-salze etwa $\frac{1}{3}$ desjenigen der Triäthylendiamin-salze beträgt. Dieses einfache Verhältnis zwischen diesen Drehungsvermögen erscheint noch auffallender, wenn wir berücksichtigen, daß die Bromammin-diäthylendiamin-salze für $[\alpha]_C$ Werte zeigen, die zwischen 45—50° schwanken, d. h. von derselben Größenordnung sind wie das Drehungsvermögen der Triäthylendiamin-kobaltisalze. Es liegt hier möglicherweise der erste Hinweis auf eine Gesetzmäßigkeit in Bezug auf die Größenordnung der Drehungsvermögen der aktiven Kobaltiake vor, und es wird richtig sein, durch

genaue Bestimmungen festzustellen, ob sich ähnliche Regelmäßigkeiten auch bei anderen Kobaltiak-salzen nachweisen lassen. In Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse der Diammin-diäthylendiaminkobaltisalze ist zu bemerken, daß die Löslichkeit der aktiven Salze in der Regel größer ist als diejenige der racemischen Form. Von den Bromcamphersulfonaten sind das *d*-Diammin-diäthylendiaminkobalti-*d*-bromcamphersulfonat und das *l*-Diammin-diäthylendiaminkobalti-*l*-bromcamphersulfonat schwer löslich, während *d*-Diammin-diäthylendiaminkobalti-*l*-bromcamphersulfonat und *l*-Diammin-diäthylendiaminkobalti-*d*-bromcamphersulfonat sehr leicht löslich sind. Die Löslichkeitsverhältnisse sind somit ähnlich wie bei den Bromcamphersulfonaten der aktiven Bromo-ammin-diäthylendiaminkobalti-Reihen und der aktiven 1.2-Dinitro-diäthylendiaminkobalti-Reihen. In Bezug auf die Stabilität der Diammin-diäthylendiaminkobaltisalze ist zu bemerken, daß eine Racemisierung ohne vollständige Zersetzung der Verbindungen bis jetzt nicht beobachtet worden ist. In kalter, wäßriger Lösung können die Verbindungen unbeschränkt lange aufbewahrt werden, ohne daß das Drehungsvermögen eine Einbuße erleidet. So hatte z. B. eine Lösung des *d*-Bromids nach fünftägigem Stehen bei Zimmertemperatur keine Änderung der Aktivität erfahren, und auch beim Erhitzen auf 50° und 80° während einer halben Stunde zeigten 1/2-prozentige Lösungen des *d*-Bromids und des *d*-Nitrats keine Änderungen des Drehungsvermögens. Dagegen trat eine Änderung ein, als die Lösungen der Salze längere Zeit zum Sieden erhitzt wurden; gleichzeitig änderte sich aber auch die Farbe der Lösungen; sie wurden rot, ein Beweis, daß eine tiefgehende Zersetzung eingetreten war. Die nach 1/2-, 1 1/2- und 3-stündigem Kochen des Chlorids und Nitrats beobachteten Drehungswerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

		nach 1/2 Std.	nach 1 1/2 Stdn.	nach 3 Stdn.
Chlorid . .	[α] _C	4°	0°	0°
	[α] _D	40°	16°	0°
Nitrat . . .	[α] _C	8°	0°	0°
	[α] _D	24°	10°	0°

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf die aktiven Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromide.

Für die Darstellung der aktiven Bromo-amminbromide wurden die früher angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten. Die Ein-

wirkung von flüssigem Ammoniak gestaltete sich folgendermaßen: Feingepulvertes, aktives Bromo-amminsalz wurde in kleinen Portionen mit flüssigem Ammoniak übergossen, bis sämtliches Salz in Lösung gegangen war. Die ammoniakalische Lösung wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei die ursprünglich rote Farbe langsam einer gelben bis rotgelben Platz machte. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks blieb ein bräunlich-gelber Rückstand zurück, der in lauwarmem Wasser aufgenommen wurde. Die filtrierte Lösung, nach Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade konzentriert, schied bei genügender Konzentration gelbe Nadelchen ab, die optisch inaktiv waren und als 1.6-Diammin-diäthylendiamin-kobaltibromid erkannt wurden. Weiteres Eindampfen der Mutterlauge, fast bis zur Trockne, ergab eine orangefarbige, feste Masse, die zur Reinigung in das Bromcamphersulfonat umgewandelt wurde. Zu diesem Zwecke wurde sie in möglichst wenig Wasser aufgelöst und die Lösung mit festem *d*- resp. *l*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium versetzt. Sehr bald erstarrte die Flüssigkeit zu einem blaß-gelben Krystallbrei, der scharf abgesaugt und mit Alkohol gut gewaschen wurde. Die so gewonnenen Salze waren reines *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Reihe resp. *l*-Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe.

Drehungsvermögen der Bromcamphersulfonate.

d-d-Salz. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 23.5°.

Für Na-Licht. . . . $\alpha_D = +0.41^\circ$, $[\alpha]_D^{23.5} = +82^\circ$.

Mit rotem Licht. . . . $\alpha_C = +0.205^\circ$, $[\alpha]_C^{23.5} = +41^\circ$.

l-l-Salz.

Für Na-Licht. . . . $\alpha_D = -0.40^\circ$, $[\alpha]_D^{23.5} = -80^\circ$.

Mit rotem Licht. . . . $\alpha_C = -0.20^\circ$, $[\alpha]_C^{23.5} = -40^\circ$.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak
auf *d*-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobalti-*d*-brom-
camphersulfonat und *l*-Bromo-ammin-diäthylendiamin-
kobalti-*l*-bromcamphersulfonat.

18 g fein gepulvertes Bromcamphersulfonat werden mit flüssigem Ammoniak überschichtet, wobei sie sich auflösen. Nach relativ kurzer Zeit hat die Lösung eine gelbe Farbe angenommen, und der nach dem Verdunsten des Ammoniaks zurückbleibende Rückstand zeigt sofort eine spezifische Drehung von etwa 77°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser steigert das Drehungsvermögen bis zum Maximalwert.

d-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 24°.

Für Na-Licht . . . $\alpha_D = +0.405^\circ$, $[\alpha]_D^{24} = +81^\circ$.

l-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 24°.

Für Na-Licht . . . $\alpha_D = -0.40^\circ$, $[\alpha]_D^{24} = -80^\circ$.

Beim Eindampfen der Mutterlauge werden nadelige Krystalle erhalten, die aus den aktiven Bromiden bestehen. Ihr Drehungsvermögen ist etwas geringer als dasjenige der reinen Bromide; es betrug: $[\alpha]_D = \pm 25^\circ$.

Chloride $[(\text{NH}_3)_2\text{Co en}_2]\text{Cl}_3$.

Die Bromcamphersulfonate werden mit Wasser zu einem dicken Brei verrieben und dieser unter fortwährendem Umrühren mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis sämtliches Salz in Lösung gegangen ist. Die Lösungen werden dann im Vakuum konzentriert und mit Alkohol versetzt, bis sich die Chloride in Form von gelben Pulvern abscheiden. Zur Reinigung werden die rohen Chloride in wenig Wasser aufgenommen und mit Alkohol umgefällt.

Sie werden dabei in Form goldgelber Krystallprismen erhalten.

d-Salz: 0.1443 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.0710 g CoSO_4 . — *l*-Salz: 0.768 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.0380 g CoSO_4 .

$[(\text{NH}_3)_2\text{Co en}_2]\text{Cl}_3$. Ber. Co 18.45. Gef. *d*-Salz 18.72, *l*-Salz 18.84.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lg., $l = 10$ cm.

Für Na-Licht . . . $\alpha_D = +0.25^\circ$; $[\alpha]_D^{21} = +50^\circ$; $[M]_D^{21} = +159.8^\circ$.

Mit rotem Filter . . . $\alpha_C = +0.075^\circ$; $[\alpha]_C^{21} = +15^\circ$; $[M]_C^{21} = +47.94^\circ$.

l-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 22°.

Für Na-Licht . . . $\alpha_D = 0.255^\circ$; $[\alpha]_D^{22} = -51^\circ$; $[M]_D^{22} = -162.99^\circ$.

Mit rotem Filter . . . $\alpha_C = -0.08^\circ$; $[\alpha]_C^{22} = -16^\circ$; $[M]_C^{22} = -51.14^\circ$.

Bromide, $[(\text{NH}_3)_2\text{Co en}_2]\text{Br}_3$.

Zur Darstellung der Bromide werden die Bromcamphersulfonate mit Bromwasserstoffsäure überschichtet und das Gemisch mit Wasser versetzt bis zur vollständigen Lösung. Beim Eindunsten krystallisieren die Bromide in Form tiefgelber, nadeliger Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

d-Salz: 0.1156 g Sbst. verloren 0.0024 g Wasser. — *l*-Salz: 0.1156 g Sbst. verloren 0.0018 g Wasser. — *d*-Salz: 0.1156 g Sbst. (wasserhaltig): 0.0403 g CoSO_4 . — *l*-Salz: 0.1217 g Sbst. (wasserhaltig): 0.0430 g CoSO_4 .

$[(\text{NH}_3)_2\text{Co en}_2]\text{Br}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Co 13.31. Gef. *d*-Salz 13.28, *l*-Salz 13.45.

» H_2O 1.99. » » 2.07, • 2.06.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lg., $l = 10$ cm.

Für Na-Licht . $\alpha_D = + 0.185^\circ$; $[\alpha]_D^{23} = + 37^\circ$; $[M]_D^{23} = + 164.00^\circ$.

Mit rotem Filter $\alpha_C = + 0.055^\circ$; $[\alpha]_C^{23} = + 11^\circ$; $[M]_C^{23} = + 48.75^\circ$.

l-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 22° .

Für Na-Licht . $\alpha_D = - 0.185^\circ$; $[\alpha]_D^{22} = - 37^\circ$; $[M]_D^{22} = - 164.00^\circ$.

Mit rotem Filter $\alpha_C = - 0.045^\circ$; $[\alpha]_C^{22} = - 9^\circ$; $[M]_C^{22} = - 39.89^\circ$.

Der große Unterschied in den Werten für $[\alpha]_C$ ist die Folge der kleinen Werte von α für rotes Licht.

Jodide, $[(NH_3)_2Coen_2]J_3$.

Zur Darstellung der Jodide verwendet man die Bromide. Man löst sie in möglichst wenig Wasser auf und versetzt die Lösungen mit Ammoniumjodid. Beim Eindunsten krystallisieren dunkelgelbe Nadeln der Jodide aus. Sie sind recht empfindlich, indem sie sich an der Luft allmählich dunkel färben.

d-Salz: 0.0754 g Subst. (im Vakuum getr.): 0.0202 g $CoSO_4$. — *l*-Salz: 0.1329 g Subst. (im Vakuum getr.): 0.0361 g $CoSO_4$.

$[(NH_3)_2Coen_2]J_3$. Ber. Co 9.93. Gef. *d*-Salz 10.20, *l*-Salz 10.34.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lg., $l = 10$ cm.

Für Na-Licht $\alpha_D = + 0.195^\circ$; $[\alpha]_D^{24} = + 29^\circ$; $[M]_D^{24} = + 172.3^\circ$.

l-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 24° .

Für Na-Licht $\alpha_D = - 0.14^\circ$; $[\alpha]_D^{24} = - 28^\circ$; $[M]_D^{24} = - 166.32^\circ$.

Nitrate, $[(NH_3)_2Coen_2](NO_3)_3$.

Die Nitrate können entweder durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf die Bromcamphersulfonate oder durch Umsetzung der Halogensalze mit Silbernitrat dargestellt werden. Aus der konzentrierten Lösung müssen die Salze wegen ihrer großen Löslichkeit durch Alkohol abgeschieden werden. Sie bilden feine, goldgelbe, flache Krystalle.

d-Salz: 0.0794 g Subst. (getr.): 0.0309 g $CoSO_4$. — *l*-Salz: 0.1362 g Subst. (getr.): 0.0536 g $CoSO_4$.

$[(NH_3)_2Coen_2](NO_3)_3$. Ber. Co 14.77. Gef. *d*-Salz 14.81, *l*-Salz 14.53.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lg., $l = 10$ cm.

Für Na-Licht . $\alpha_D = + 0.23^\circ$; $[\alpha]_D^{21.5} = + 46^\circ$; $[M]_D^{21.5} = + 183.70^\circ$.

Mit rotem Filter $\alpha_C = + 0.07^\circ$; $[\alpha]_D^{21.5} = + 14^\circ$; $[M]_D^{21.5} = + 55.89^\circ$.

l-Salz: $\frac{1}{2}$ -Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 23.5° .

Für Na-Licht . $\alpha_D = - 0.22^\circ$; $[\alpha]_D^{23.5} = - 44^\circ$; $[M]_D^{23.5} = - 175.65^\circ$.

Mit rotem Filter $\alpha_C = - 0.06^\circ$; $[\alpha]_C^{23.5} = - 12^\circ$; $[M]_C^{23.5} = - 47.90^\circ$.

Perchlorate, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2](\text{ClO}_4)_3$.

Zu einer Aufschlammung der Bromcamphersulfonate in wenig Wasser setzt man 70% Überchlorsäure zu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen krystallisieren die Perchlorate in gelben, prismatischen Krystallen aus, die man absaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Auch die Perchlorate sind in Wasser relativ leicht löslich, wenn auch schwieriger als die Halogen-salze. Die ausgeschiedenen Krystalle sind wasserhaltig, verwittern an der Luft und verlieren ihr Wasser vollständig im Vakuum. Die Analyse wurde mit entwässertem Material durchgeführt.

d-Salz: 0.1111 g Sbst.: 0.339 g CoSO_4 . — *l*-Salz: 0.0900 g Sbst.: 0.0292 g CoSO_4 .

$[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2](\text{ClO}_4)_3$. Ber. Co 11.49. Gef. *d*-Salz 11.62, *l*-Salz 11.67.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lsg., $l = 10$ cm.

Für Na-Licht $\alpha_D = + 0.160^\circ$; $[\alpha]_D^{23} = + 32^\circ$; $[M]_D^{22} = + 163.70^\circ$.

l-Salz: $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 22° .

Für Na-Licht. $\alpha_D = - 0.165^\circ$; $[\alpha]_D^{22} = - 33^\circ$; $[M]_D^{22} = - 168.83^\circ$.

Mit rotem Filter $\alpha_C = - 0.035^\circ$; $[\alpha]_C^{22} = - 7^\circ$; $[M]_C^{22} = - 35.81^\circ$.

Dithionate, $[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 3.5\text{H}_2\text{O}$.

Wir haben das Dithionat der *d*-Reihe dargestellt, indem wir die berechneten Mengen von *d*-Bromid und Natriumdithionat in möglichst wenig Wasser auf dem Wasserbad auflösten. Beim Abkühlen schieden sich kleine, würfelförmige Krystalle ab, deren Kobaltgehalt mit dem für Dithionat verlangten übereinstimmte, merkwürdigerweise aber ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen zeigten als erwartet wurde.

d-Salz: 0.1098 g Sbst. verloren 0.0072 g H_2O . — 0.1098 g Sbst.: 0.0350 g CoSO_4 .

$[(\text{NH}_3)_2\text{Coen}_2]_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 3.5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 13.01, H_2O 6.50.

Gef. » 12.99, » 6.56.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: 0.286-proz. Lsg., $l = 30$ cm.

Für Na-Licht $\alpha_D = + 0.070^\circ$, $[\alpha]_D^{23} = + 24^\circ$, $[M] = + 116.86^\circ$.

Worauf dieses abnorme Verhalten zurückzuführen ist, soll noch näher untersucht werden.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1912.