das kommt bei Gleichgewichtstudien, wie diejenigen von Schenck und Heller, vollkommen auf dasselbe hinaus.

Weiter folgt hieraus, dass, wenn man nur das Gleichgewicht:

studirt, man bei Benutzung von amorpher Kohle resp. Diamant für das Verhältniss $\frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$ Werthe bekommen muss, welche, z. B. bei 641°, 5.4 resp. 4.2 Mal so gross sind als bei Graphit. Wir dürfen hier aber nicht vergessen, dass wir zu diesem Resultate gelangt sind unter der Annahme, dass der Quotient $\frac{P_{\text{FeO}}}{P_{\text{Fe}}}$ bei dem Versuche mit den verschiedenen Kohlenstoffmodificationen denselben Werth hat, und dieses ist sicher nicht der Fall. Jedenfalls wird also das Studium des Gleichgewichtes (1) uns mit grösserer Sicherheit etwas über die Dampfspannungen der Kohlenstoffmodificationen aussagen, als es die Untersuchung von Schenck und Heller vermag. Das Gleichgewicht (1) wird von mir in dieser Richtung untersucht.

Amsterdam. Anorg.-chem. Laboratorium der Universität.

703. A. Werner und A. Grün: Ueber gemischte, Aethylen-diamin und Ammoniak enthaltende Triamminkobaltsalze.

(Eingegangen am 30. November 1905.)

Zur Klärung bestimmter structureller und stereochemischer Fragen bei Coordinationsverbindungen erschien es wünschenswerth, an Stelle der nicht sehr beständigen, nur Ammoniak enthaltenden, reinen Triamminsalze analoge, vielleicht beständigere, aminsubstituirte Verbindungen zu gewinnen. Wir haben deshalb einige äthylendiaminhaltige Vertreter der Triamminkobaltreihe dargestellt, die wir im Folgenden beschreiben wollen. Die Untersuchung hat aber gezeigt, dass der Eintritt von Aethyldiamin den Chemismus und die physikalischen Eigenschaften von Triamminsalzen mehr ändert, als es bei Tetraamminsalzen der Fall ist, und dass, im Gegensatz zum Verhalten der Tetraamminsalze, die Beständigkeit des Kobaltiakradicals der Triamminsalze durch den Eintritt von Aethyldiamin nicht erhöht, sondern erniedrigt wird. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung unserer Verbindungen diente ein Trinitrito-äthylendiamin-ammin-kobalt, das sich, neben anderen Producten, bei der Einwirkung von Aethyldiamin auf tetra-

nitritodiamminkobaltsaure Salze: $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]\text{R}$ (Erdmann'sches Salz) bildet. Es kommt ihm die Formel

zu, und seine Bildung aus dem Erdmann'schen Salz lässt sich folgendermaassen formuliren:

Das Trinitritoäthylendiaminamminkobalt ähnelt in seinen Eigenschaften dem Trinitritotriamminkobalt, dem es auch constitutionell an die Seite zu stellen ist:

Trinitritoäthylendiaminamminkobalt.

Triamminkobalt.

Wie das Triamminkobalt zeigt es die Eigenschaft, in zwei so sehr von einander verschiedenen und beständigen Krystallgestalten aufzutreten, dass man an isomere Formen denken könnte. Da aber einschlägige Versuche gezeigt haben, dass die Ansicht von Jörgensen¹⁾, die von dem Einen von uns [Werner²⁾] als isomer bezeichneten Formen des Trinitritotriamminkobalts seien auf Dimorphie zurückzuführen, wahrscheinlich richtig ist, so sollen auch die beiden Formen des Trinitritoäthylendiaminamminkobalts vordrhand nur als dimorphe Modificationen aufgefasst werden.

Durch Einwirkung von kochender Salzsäure verwandelt sich die neue Trinitritverbindung in ein schwarzes Salz, welches nach Krystallisation aus salzsäurehaltigem Wasser grünschwarze Nadeln bildet und sich durch seine Zusammensetzung und sein Verhalten als äthylendiaminhaltiges Dichrosalz erweist.

Es kommt ihm folgende Constitutionsformel zu:

Nur ein Chloratom dieses Salzes zeigt den gewöhnlichen doppelten Umsatz, wie die Einwirkung von Salpetersäure lehrt, welche folgendes Nitrat liefert:

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 13, 180 [1896].

²⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 8, 174 [1895].

In wässriger Lösung erfährt ein intraradicales Chloratom, infolge von Hydratation, sehr rasch elektrolytische Dissociation, sodass die anfänglich grüne Lösung blau wird. Ein Salz des dann in der Lösung vorhandenen Chloro-diaquo-äthylendiamin-ammin-kobaltradicals, nämlich das Oxalat:

in welchem sich Oxalsäure durch analytische Reagentien sofort, Chlor dagegen erst nach längerem Kochen nachweisen lässt, ist schwer löslich und kann deshalb leicht isoliert werden.

Wird die blaue Lösung des Chlorids mit Bromwasserstoffsäure versetzt, so scheiden sich olivengrüne Nadeln aus. Die so gebildete Verbindung zeigt in ihrem complexen positiven Radical die grösste, bis jetzt in complexen Ionen beobachtete Variation von Componenten, denn sie ist als Chloro-bromo-aquo-äthylendiamin-ammin-kobaltibromid zu bezeichnen, d. h. in directer Bindung mit dem Kobaltatom befinden sich: ein Chloratom, ein Bromatom, ein Wasser, ein Ammoniak- und ein Aethylendiamin-Molekül. Die Formel der Verbindung ist folgendermaassen zu schreiben:

Wirkt Bromwasserstoffsäure auf eine in der Wärme bereitete Lösung von Dichloro-aquo-äthylendiaminamminkobaltchlorid ein, so werden sämtliche Chloratome durch Brom ersetzt, und man gelangt zu dem stark dichroitischen Dibromo-aquo-äthylendiamin-ammin-kobaltibromid:

Die Krystalle dieser Verbindung erscheinen, je nach der Krystallaxe, blauschwarz oder braun; zerdrückt man sie, so geben sie ein grünes Pulver.

Sowohl die beschriebene leichte Ersetzbarkeit der Chloratome als auch die leichte Bildung von Diaquooxalat u. s. w. zeigen, dass der Eintritt von Aethylendiamin in das Triamminkobaltradical die Beweglichkeit der an Kobalt gebundenen Säurereste begünstigt, sodass die innere Stabilität der in Form von Salzen nachgewiesenen complexen Kobaltradical wesentlich geringer ist als bei den gewöhnlichen Triamminsalzen. Infolgedessen sind auch die einzelnen Verbindungstypen bei den äthylendiaminhaltigen Verbindungen weniger charakteristisch als bei den gewöhnlichen Triamminsalzen. Es wird aber erst durch

eine eingehendere Untersuchung der einzelnen Salze, speciell in physikalisch chemischer Richtung, möglich sein, den Unterschied in den Stabilitätsverhältnissen genauer festzustellen.

Experimenteller Theil.

Trinitrito-äthylendiamin-ammin-kobalt, $\left[(\text{O}_2\text{N})_3\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3) \\ (\text{en}) \end{smallmatrix} \right]$.

Fügt man zu einer Lösung von Tetranitritodiamminkobaltnatrium bei 60° Aethylendiamin (Monohydrat) und zwar 1.4 g auf 5 g des Salzes, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag¹⁾ aus, während in der braungefärbten Mutterlauge eine Anzahl leichter löslicher Reactionsproducte enthalten ist.

Dampft man die Mutterlauge auf ungefähr die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens ein, so scheidet sich nach dem Erkalten Trinitritoäthylendiaminamminkobalt als gelber Krystallbrei aus, dem aber noch andere Salze beigemischt sind. Nach drei- bis vier-maligem Umkrystallisiren aus essigsäurehaltigem Wasser erhält man es rein, in Form hellbrauner Blättchen, welche in Wasser schwer löslich sind.

0.0878 g Sbst.: 0.0508 g CoSO_4 . — 0.0773 g Sbst.: 0.0447 g CoSO_4 . — 0.0765 g Sbst.: 0.0442 g CoSO_4 . — 0.0974 g Sbst.: 0.0562 g CoSO_4 . — 0.0787 g Sbst.: 22.2 ccm N (13.5°, 720 mm). — 0.0763 g Sbst.: 20.2 ccm N (13°, 722 mm). — 0.1518 g Sbst.: 0.0482 g CO_2 .

$\text{CoN}_6\text{C}_2\text{O}_6\text{H}_{11}$. Ber. Co 21.78, N 30.65, C 8.84.
Gef. » 21.94, 21.98, 21.99, 22.00, » 31.45, 29.97, » 8.66,

Dieser Zusammensetzung entspricht folgende Formel:

Die Nitritgruppen verhalten sich nicht als Ionen, und dementsprechend kann man das Salz mit kalter Salzsäure überschichten, ohne dass eine Entwicklung von salpetriger Säure bemerkbar wäre. Natürlich wirkt die Salzsäure in der Wärme darauf ein. Hierbei entsteht ein schwarzes Salz, welches, nach allen seinen Eigenschaften zu schliessen, das Analogon des Dichloroäquotriamminkobaltchlorids (Dichrosalz) ist. Damit ist bewiesen, dass unsere Verbindung einer Triamminreihe angehört.

Das Trinitritoäthylendiaminamminkobalt wurde gelegentlich auch in einer anderen Krystallform erhalten, obwohl die Darstellungsweise in keiner Weise von der bereits angegebenen abwich.

¹⁾ Dieser Niederschlag besteht aus: $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{en})_2] \cdot [(\text{O}_2\text{N})_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt wird

Es krystallisirte in ungefähr 2 cm langen, breiten, federartig gestreiften Nadeln. Nach Analyse und Verhalten hat diese Modification dieselbe Zusammensetzung wie die Blättchenform.

0.0807 g Sbst.: 0.0464 g CoSO_4 . — 0.0978 g Sbst.: 28.4 ccm N (14^0 , 713 mm).

Gef. bei der Modification in Blättchen: Co 21.94, N 29.27.

» » » » » Nadeln: » 21.88, » 29.18.

Dichloro-aquo-äthylendiamin-ammin-kobaltchlorid,

Die Darstellung dieses Salzes aus dem Nitritsalz erfolgt analog der von S. M. Jörgensen¹⁾ angegebenen Darstellung von Dichloro-aquotriamminkobaltchlorid aus Trinitritotriamminkobalt.

10 g Nitrit werden mit 80 ccm concentrirter Salzsäure verrieben und kurze Zeit (3 Minuten) auf dem Wasserbade erhitzt, wobei lebhaft Entwicklung von salpetriger Säure eintritt. Sofort beginnt die Ausscheidung eines schwarzen Salzes, welche beim Stehen des Reactionsgemisches in der Kälte nach einigen Stunden beendet ist.

Den abgesaugten, durch Waschen mit Alkohol von Säure befreiten Niederschlag löst man in so wenig Wasser, dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt, und filtrirt. Das Filtrat versetzt man sofort mit 25 ccm concentrirter Salzsäure und fügt nach Ablauf einer Stunde noch einmal 25 ccm und nach 2 Stunden noch 50 ccm hinzu. Das Salz scheidet sich dabei in Form kleiner, grünschwärzter Nadeln aus, welche schwachen Dichroismus zeigen. Gewinnt man das Salz durch Einleiten von Salzsäuregas in die wässrige Lösung, so bildet es ein graues Pulver, aber die Ausbeuten sind grösser.

Die auf einem Saugfilter gesammelten und mit säurehaltigem Wasser und Alkohol gewaschenen Krystalle ergaben bei der Analyse:

0.0886 g Sbst.: 0.0532 g CoSO_4 . — 0.1774 g Sbst.: 0.0505 g CO_2 . — 0.1774 g Sbst.: 0.0826 g H_2O . — 0.2308 g Sbst.: 0.3845 g AgCl . — 0.1274 g Sbst.: 18.7 ccm N (15^0 , 720 mm).

$\text{CoN}_3\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_{13}\text{O}$. Ber. Co 22.64, N 16.16, C 9.20, H 5.04, Cl 40.81.

Gef. » 22.84, » 16.25, » 7.76, » 5.17, » 41.17.

In eiskaltem Wasser löst sich das Salz mit grüner Farbe, welche bald in blau umschlägt; bei weiterem Verdünnen wird die Lösung roth, und dann fällt auf Zusatz von Silbernitrat sämmtliches Chlor als Chlorsilber aus. Erhitzt man die neutrale Lösung des Salzes, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Kobalthydroxyd ein. Wird mit

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 418—419.

Salzsäure erhitzt, so erhält man als Zersetzungsproduct blaue blättrige Krystalle, welche sich in Wasser mit rother Farbe lösen. Diese Lösung wird bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure blau und scheidet beim Umrühren salzsaures Aethylendiamin aus, während Kobaltchlorür in Lösung bleibt. Die blauen Krystalle sind demnach das bekannte Chlorokobaltoat des Aethylendiamins.

Auf Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit wird die schwach saure Lösung des Chlorids gelb gefärbt und scheidet nach einiger Zeit Trinitritoäthylendiaminamminkobalt in den charakteristischen Formen aus.

Wird fein gepulvertes, angefeuchtetes Chlorid mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 in solcher Menge verrieben, dass ein dünnflüssiger Brei entsteht, so wird die Masse nach einiger Zeit ziemlich zähflüssig. Man wäscht sie dann mit Wasser, um die Salpetersäure zu entfernen, hierauf mit Alkohol und trocknet. Der Process wird dreimal wiederholt, worauf das Nitrat rein ist. Es wird in wenig kaltem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzt. Bei langsamem Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz in grünen, metallisch glänzenden Flittern.

In Wasser ist es äusserst leicht löslich.

0.1021 g Sbst.: 0.0553 g CoSO_4 . — 0.2048 g Sbst.: 0.2018 g AgCl . — 0.1485 g Sbst.: 26.2 ccm N (15°, 723 mm).

$\text{CoC}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. Co 20.58, N 19.59, Cl 24.73.

Gef. » 20.61, » 19.61, » 24.36.

Chloro-diaquo-äthylendiamin-ammin-kobaltoxalat.

5 g Chlorid werden mit einer Lösung von 5 g Oxalsäure in 50 ccm Wasser, sowie mit 50 ccm Alkohol versetzt und eine Minute erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz aus. Es bildet blaue, silberglänzende Krystallblättchen, die auf dem Filter durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol gereinigt werden. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leichter löslich; in Alkohol ist es fast unlöslich. Die wässrige Lösung giebt mit Salzsäure wieder Dichlorochlorid. Aus ammoniakhaltiger Lösung entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium sofort ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat. Mit Silbernitrat giebt die wässrige Lösung anfänglich nur eine schwache

Trübung, und erst nach längerem Stehen fällt das Chlor vollständig aus — ein Beweis dafür, dass das Chlor nicht als Ion wirkt.

0.1063 g Subst.: 13.7 ccm N (17°, 723 mm). — 0.2834 g Subst.: 0.1398 g AgCl. — 0.1260 g Subst.: 0.0525 g H₂O. — 0.1260 g Subst.: 0.0765 g CO₂. — 0.0864 g Subst.: 0.0150 g CoSO₄.

CoC₄N₃ClO₆H₁₅. Ber. Co 19.96, N 14.02, Cl 11.97, H 5.11, C 16.23.

Gef. » 19.81, » 14.20, » 12.19, » 4.63, » 16.56.

Beim Erhitzen erleidet die über Schwefelsäure getrocknete Substanz einen Gewichtsverlust, der einem Molekül Wasser entspricht.

0.1717 g Subst. wogen nach 1-stdg. Erhitzen auf 105° nurmehr 0.1617 g. Gewichtsverlust = 0.01 g = 5.82 pCt. H₂O.

Ber. für obige Formel: 1 Mol. H₂O = 6.05 pCt.

Chloro-bromo-aquo-äthylendiamin-ammin-kobaltbromid,

Löst man das Chlorid in der eben nothwendigen Menge Wasser auf und setzt das gleiche Volumen Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.49 zu, so scheiden sich sofort kleine, olivengrün gefärbte Nadeln aus, die mit Alkohol gewaschen und neben Natronkalk getrocknet werden. Die Zusammensetzung entspricht dem auch in der reinen Triamminreihe sich bildenden Chlorobromobromid.

Chlor und Brom wurden in der Weise bestimmt, dass ein Theil des Halogensilbers eine Stunde lang im Chlorstrom erhitzt und die in Folge der Ueberführung des Bromsilbers in Chlorsilber entstandene Gewichtsverminderung auf die ganze Halogensilbermenge umgerechnet wurde.

0.2033 g Subst.: 0.3024 g Halogensilber. — 0.2034 g Subst.: 0.3022 g Halogensilber. — 0.2825 g Halogensilber ergaben, im Chlorstrom erhitzt, eine Gewichtsabnahme von 0.0479 g; dem entspricht für 0.3022 g eine Abnahme von 0.0512 g, woraus sich 0.21584 g AgBr und 0.08636 g AgCl berechnen. — 0.106 g Subst.: 0.0468 g CoSO₄. — 0.115 g Subst.: 12.4 ccm N (13°, 703 mm).

CoBr₂ClC₂N₃H₃O. Ber. Co 16.88, N 12.05, Br 45.74, Cl 10.14.

Gef. » 16.80, » 11.75, » 45.14, » 10.49.

Eine noch nicht näher untersuchte Veränderung erleidet die Verbindung durch Erhitzen:

0.1518 g Subst. wogen nach einstündigem Erhitzen im Trockenschrank 0.1437 g; Abnahme = 0.0081 g = 5.34 pCt. Ber. für 1 Mol. H₂O = 5.15 pCt.

Dabei war die Substanz zusammengesintert und bildete eine gelbe Kruste, die sich in Wasser leicht mit gelber Farbe löste.

Aus der Lösung des Chlorobromobromids fällt Jodkaliumlösung ein schwer lösliches Jodid, und durch Verreiben des trocknen Salzes mit concentrirter Salpetersäure bildet sich ein sehr leicht lösliches, hellgrünes Nitrat.

Dibromo-aquo-äthylendiamin-ammin-kobaltbromid,

Zur Darstellung dieses Salzes löst man das soeben beschriebene Chlorobromobromid in etwas mehr als der nöthigen Menge Wasser auf, erwärmt die Lösung schwach auf dem Wasserbade und setzt nach erfolgter Abkühlung das gleiche Volumen Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) hinzu. Nach 12 Stdn. ist das Salz auskrystallisirt. Es bildet kleine, aber wohlausgebildete, sternförmige Nadelaggregate und zeigt einen viel ausgeprägteren Dichroismus als das entsprechende Dichlorochlorid. Die Krystalle erscheinen blauschwarz oder braun gefärbt und geben beim Zerreiben ein grünes Pulver. In Wasser löst sich das Salz mit brauner Farbe.

0.1102 g Sbst.: 0.0443 g CoSO_4 . — 0.1060 g Sbst.: 10 ccm N ($11\frac{1}{2}^0$, 711 mm). — 0.1466 g Sbst.: 14.2 ccm N ($14\frac{1}{2}^0$, 724 mm). — 0.2003 g Sbst.: 0.2872 g AgBr.

$\text{CoBr}_3\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_{13}\text{O}$. Ber. Co 14.92, N 10.69, Br 60.91.

Gef. » 15.29, » 10.47, 10.80, » 61.01.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1905.

704. H. Kiliani: Ueber Digitoxose.

[Aus der medic. Abth. des Univers.-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 5. December 1905.)

Meine früheren Beobachtungen hatten es zweifelhaft gelassen, ob die Digitoxose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$, als Aldehyd oder als Keton zu betrachten sei¹⁾. Jetzt habe ich sicher festgestellt, dass der Zucker eine Aldose ist. Diese enthält ein CH_3 (s. l. c.), folglich muss, wenn eine normale Kohlenstoff-Kette vorliegt, gemäss obiger Formel ein CH_2 vorhanden sein, das wahrscheinlich die α -Stellung zur Aldehydgruppe einnimmt, weil es nicht gelungen war, ein Osazon zu gewinnen²⁾. Damit ergab sich aber sofort für die drei Hydroxyle die Stellung am β -, γ - und δ -Kohlenstoff, d. h. die Constitution der Digitoxose musste sein:

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2197 [1899].

²⁾ Arch. f. Pharm. **234**, 487 [1896].