Sektion für Chemie

Autor(en): **Billeter, O. / Schaer, E. / Rupe, H.**

Objekttyp: **Protocol**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **87 (1904)**

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

IV. Sektion für Chemie

zugleich Versammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft.

Sitzung: Montag den 1. August 1904.

Präsidenten: Herr Prof. Dr. O. Billeter, Neuenburg.
Herr Prof. Dr. E. Schaer, Strassburg.
Sekretär: Herr Prof. Dr. H. Rupe, Basel.

---

1. Herr Prof. Dr. *A. Werner,* Zürich. *Über einige neue Chromsalze.* Zu Untersuchungen, die angestellt wurden, um die zwischen den beiden bekannten isomeren Chromchloridhydraten zu erwartende Verbindung $Cr\,Cl_3 + 6\,H_2\,O$ mit nur zwei dissoziationsfähigen Chloratomen darzustellen, wurde ein von Recoura dargestelltes, folgendermassen formuliertes Chlorochromsulfat $(Cr\,Cl)\,S\,O_4 + 6\,H_2\,O$ als Ausgangspunkt gewählt. Die Versuche haben gezeigt, dass die Formel von Recoura zu verdoppeln ist und dass das sogenannte Chlorosulfat folgendermassen zu schreiben ist:

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(O\,H_2)_4\end{matrix}\right](S\,O_4)_2\left[Cr\,(O\,H_2)_6\right] + 2\,H_2\,O$$

Man kann somit folgende allgemeine Formel für die Konstitution aufstellen. $R\,(S\,O_4)_2\,[Cr\,(O\,H_2)_6]$. In dieser Formel bedeutet R irgend ein komplexes einwertiges Radikal. Im Falle des Salzes von Recoura ist es $\left(Cr\begin{matrix}Cl_2\\(O\,H_2)_4\end{matrix}\right)$. Wir haben es aber auch ersetzen können durch $\left(Cr\begin{matrix}Br_2\\(O\,H_2)_4\end{matrix}\right)$; denn durch Ein-

wirkung von Bromwasserstoff auf Chromsulfat erhält man ein dem Recoura'schen Chlorosulfat entsprechendes Bromosulfat. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte bewiesen werden durch eine neue synthetische Darstellung aus violettem Chromchlorid und grünem Chromchlorid, respektive Chrombromid durch Zusatz von etwas Schwefelsäure.

$$\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl + [Cr(OH_2)_6]\,Cl_3 + 2\,H_2SO_4 + 2\,H_2O$$

$$= 4\,HCl + \left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right](SO_4)_2\left[Cr\,(OH_2)_6\right] + 2\,H_2O$$

An Stelle des Hexaquochromradikals kann man auch das Hexaquoaluminiumradikal einführen und in dieser Weise Verbindungen von folgender Zusammensetzung erhalten

$$\left[Cr\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right](SO_4)_4\,[Al\,(OH_2)_6] + 2\,H_2O$$

Endlich sei noch erwähnt, dass wir an Stelle der Dihalogenotetraquochromradikale auch Metallammoniakreste einführen konnten, z. B. $\left[\begin{matrix}(OH_2)_2\\Cr\,(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$ und $\left[Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]$ *), so dass z. B. Verbindungen der folgenden Zusammensetzung erhalten wurden:

$$\left[Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right](SO_4)_2\,[Cr(OH_2)_6]\ \text{u.}\ \left[Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right](SO_4)_2\,[Al(OH_2)_6]$$

Wenn man die empirische Formel einer solchen Verbindung, z. B. der letzten aufstellt:

$$Co\,Al\,C_4\,N_4\,Cl_2\,S_2\,H_{16}\,O_{14}$$

und damit den so ausserordentlich einfachen Aus-

*) en bedeutet Aethylendiamin $NH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$.

druck der Konstitutionsformel vergleicht, so überzeugt man sich, wie unrichtig der Ausspruch ist, die Konstitutionsformeln könnten auf anorganischem Gebiete nichts leisten. Man kommt vielmehr zur Überzeugung, dass der Strukturlehre auf anorganischem Gebiete in Zukunft eine ebenso wichtige Rolle zukommen wird, als in der organischen, wenn auch die Basis, auf der sie sich aufbaut, eine wesentlich andere ist, als in der organischen Chemie.

Zur gleichen Ueberzeugung führt auch die Betrachtung der Ergebnisse einer andern Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Javanovits in der Chromreihe durchgeführt habe. Beim Eindampfen von Hexamminchromchlorid oder von Chloropentamminchromchlorid mit Rhodankalium und Essigsäure entsteht ein in Wasser ziemlich leicht lösliches grünes Chromsalz, das wir durch Krystallisation aus Aceton reinigten. Die ausserordentlich komplizierte Zusammensetzung der Verbindung verursachte der Feststellung der Formel ausserordentliche Schwierigkeiten. Es zeigte sich, dass die Verbindung folgende Elemente enthält: Chrom, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff und zwar in einem ganz merkwürdigen Verhältnis. Erst beim Studium der Einwirkung von Silbernitrat konnten wir zu übersichtlicheren Resultaten gelangen. Eine wässrige Lösung des Salzes gibt mit Silbernitrat anfänglich nur eine schwache Trübung, die sich jedoch bald vermehrt, bis sich zum Schlusse ein weisser, käsiger Niederschlag abscheidet, der sich als Rhodansilber erwiesen hat. Aus der schön grünen Salzlösung krystallisiert beim Eindunsten ein Nitrat aus. Um aber

bessere Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir nicht dieses, sondern das prachtvoll krystallisierende Chloroplatinat analysiert. Dabei hat sich gezeigt, dass das Platinchloridsalz eines einwertigen komplexen Chromradikals vorliegt, das folgende Zusammensetzung zeigt:

$$\left[\begin{matrix} (CH_3CO_2)_6 \\ H_3N \end{matrix} Cr_4 \begin{matrix} O_2 \\ OH \\ (OH_2)_2 \end{matrix}\right]^{I}$$

Dieses merkwürdige Radikal zeigt eine bemerkenswerte Beständigkeit, denn trotz wochelangem Stehen in wässriger Lösung wurde an den Salzen nie eine Veränderung beobachtet. Es wird nun Zweck der weiteren Untersuchung sein, in die Konstitution auch dieses komplexen Radikals einzudringen, um auch an ihm zu zeigen, dass es eine wichtige Aufgabe der heutigen anorganischen Chemie ist, eine Konstitutionslehre der anorganischen Verbindungen anzubahnen.

2. M. le Dr. *A. Jaquerod,* Genève, présente un travail effectué en collaboration avec M. *A. Pintza* sur la *densité de l'anhydride sulfureux et le poids atomique du soufre.*

La densité a été déterminée à 0° et à diverses pressions au moyen d'un appareil comprenant deux ballons d'une contenance totale de 3500 cm³ environ, exactement jaugés et reliés à un manomètre à mercure. L'anhydride sulfureux était pesé à l'état *liquide,* dans un petit réservoir cylindrique en verre épais, fermé par un robinet également en verre, et qui pouvait s'adapter au système des ballons jaugés. Par

ce procédé, la pesée de ballons de grande dimension, toujours délicate à effectuer, était éliminée. Les corrections nécessitées par la petite portion de gaz située hors de la glace, la compressibilité de l'anhydride sulfureux, etc., ont été effectuées.

Voir les résultats de ces déterminations:

Pression	Nombre de déterminations	Poids du litre normal de SO^2 à 0°	Ecart maximum avec la moyenne
760	7	2.92664 gr	0.00028
569.28	1	2.17891 „	—
380	4	1.44572 „	0.00041

Ces données permettent de calculer facilement la *densité limite* du gaz sulfureux par rapport à l'oxygène, et, par suite, ainsi que l'ont montré Lord Rayleigh et Daniel Berthelot, le poids moléculaire de ce gaz. En prenant comme poids du litre normal d'oxygène la valeur 1.4290 gr, et en le ramenant à la pression 0 au moyen du coefficient de compressibilité déterminé par Leduc, on arrive, en partant des données ci-dessus à la valeur 64.01 pour le poids moléculaire de SO^2 (système $O = 16$) d'où le poids atomique du soufre $S = 32.01$.

3. M. le prof. Dr. *O. Billeter,* Neuchâtel: La *diméthylxanthogénamide* $SC.OC_2H_5.N(CH_3)_2$, liquide incolore, bouillant à 82,6° sous 10 mm, obtenu par l'action de l'alcool sur la chlorure diméthylthiocarbamique, s'oxyde à l'air humide en répendant d'épaisses fumées et une odeur rappelant celle du phosphore humide exposé à l'air. En présence de la soude, l'oxydation s'opère essentiellement d'après l'équation schématique: $2\,SC.OC_2H_5.N(CH_3)_2 + 2\,O_2 + H_2O \rightarrow 2\,OC.OC_2H_5.N(CH_3)_2 + S_2O_3H_2$.

Il se forme en outre du sulfite et du sulfate. Le thiosulfate se trouve uni à la plus grande partie du sulfite en un anhydride qui agit avec l'iode en donnant du trithionate:

$$S_3 O_5 Na_2 + 2 J + H_2O \rightarrow 2 J H + S_3 O_6 Na_2.$$

Les homologues de la diméthylxanthogénamide se comportent d'une façon analogue.

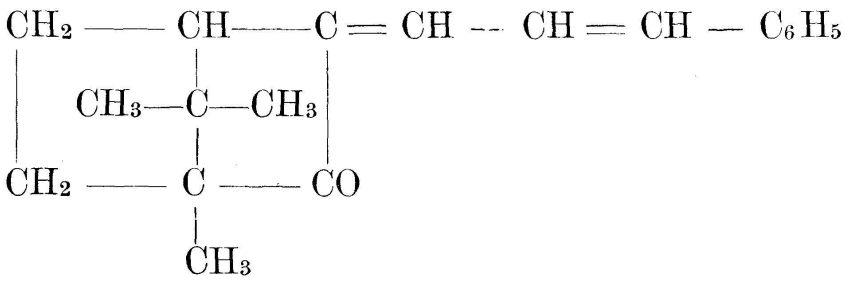
Le travail a été fait en collaboration avec M. H. Berthoud.

4. M. le prof. Dr. *A. Pictet,* Genève, parle des produits d'oxydation qu'il a obtenus en traitant la strychnine par l'eau oxygénée, et en tire quelques conclusions au sujet de la constitution de cet alcaloïde.

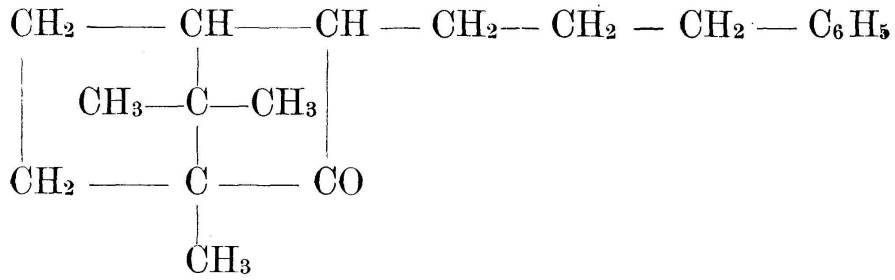
5. Herr Prof. Dr. *Ed. Schaer,* Strassburg, macht einige Mitteilungen über die in seinem Laboratorium durch Hrn. Feder ausgeführten Beobachtungen über die Fehling'sche Lösung, sowie andere Zuckerreagentien hinsichtlich des Ersatzes der kaustischen Alkalien durch schwachbasische anorganische und organische Substanzen, ebenso über analoge bei der Biuret-Reaktion auf Eiweissstoffe obwaltende Verhältnisse.

6. Herr Prof. *H. Rupe,* Basel: Ueber die Reduktion mehrfach ungesättigter Ketone.

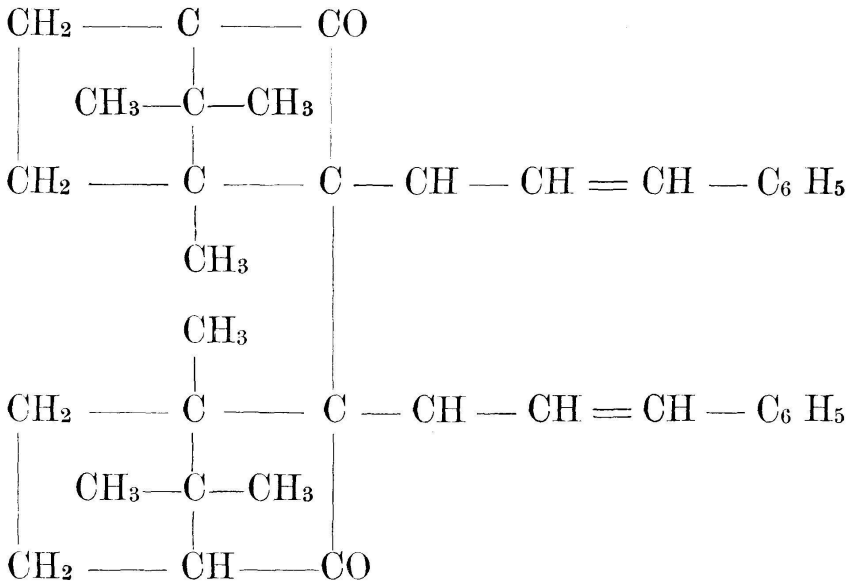
Der Cinnamalcampher



liefert bei der Reduktion mit Natrium-Amalgam in saurer Lösung den Phenylbutancampher.



mit Zinkstaub und Eisessig dagegen 3 weitere Reduktionsprodukte, 2 stereoisomere Di-Phenylbuten-di-Campher



und einer vollständig reduzierten Di-Phenylbutan-di-Campher.

Die ungesättigten Dicampherderivate geben je 2 Bromwasserstoffadditionsprodukte, welche bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2 isomereDi-Phenylbutan-di-Campher bilden.

Die Cinnamal-Lävulinsäure (I) liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam eine ungesättigte

Säure (II), deren Bromwasserstoffadditionsprodukt beim Behandeln mit Kaliumcarbonat eine neue Säure bildet (III).

I. $C_6H_5 — CH = CH — CH = CH — CO — CH_2 — CH_2 — COOH$.

II. $C_6H_5 — CH_2 — CH = CH — CH_2 — CO — CH_2 — CH_2 — COOH$.

III. $C_6H_5 — CH_2 — CH_2 — CH = CH — CO — CH_2 — CH_2 — COOH$.

Die Konstitution dieser beiden neuen Säuren ergiebt sich aus der Stellung des Broms im Hydrobromid, das aus beiden Säuren II und III entsteht, und das beim Behandeln mit Phemylhydrazin ein Pyrazolinderivat liefert.

Das Cinnamalaceton endlich giebt beim Reduzieren mit Natriumamalgam ein $\beta — \gamma —$ ungesättigtes Keton:

$$C_6H_5 — CH = CH — CH = CH — CO — CH_3 = C_6H_5 — CH_2 — CH = CH — CH_2 — CO — CH_3.$$

7. Herr Dr. *P. Pfeiffer,* Zürich. *Über Aquochromsalze.* Es werden die drei Salze: $CrBr_3 + 2\,en$; $CrBr_3 + 2\,en + H_2O$; $CrBr_3 + 2\,en + 3,5\,H_2O$ beschrieben und deren Konstitution eingehend diskutiert; gemäss den Dissoziationsverhältnissen kommen ihnen der Reihe nach folgende Konstitutionsformeln zu:

$$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\Br_2\end{matrix}\right]Br;\left[\begin{matrix}en_2\\Cr\,OH_2\\Br\end{matrix}\right]Br_2;\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]Br_3 + 1,5\,H_2O$$

Das letztere Salz bietet dadurch besonderes Interesse, als es eine erhebliche Lücke unter den Übergangsgliedern zwischen den Hexaminsalzen und den Chromsalzhydraten ausfüllt. Seine Eigenschaften entsprechen durchaus seiner systematischen Stellung. Ferner wird noch auf die verschiedenartige Bindungsweise des Wassermoleküls in den Salzen:

$Cr\,Br_3 + 2\,en + O\,H_2$ und $Cr\,Cl_3 + 2\,en + O\,H_2$

aufmerksam gemacht. Dem Chlorid kommt als Repräsentant der Diacidosalze die Konstitution

$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl + H_2O$ zu.