

Wasserdampf destilliert. Das ins Destillat übergegangene Öl wurde durch Ausäthern isoliert und konnte durch Geruch, Siedepunkt und Schmelzpunkt des Phenylhydrazons leicht als reiner Benzaldehyd identifiziert werden. Dessen Auftreten sowie das Fehlen von Phenylacetaldehyd unter den Spaltungsprodukten beweist, daß dem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{22}$ tatsächlich die oben angegebene Konstitution (II) zukommt.

Genf, 14. März 1912.

115. A. Werner:

Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. II.

(Eingegangen am 18. März 1912.)

In der ersten Mitteilung über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen¹⁾ ist die Spaltung der 1.2-Dichloro-di-äthylendiamin-chromsalze in die aktiven Komponenten beschrieben worden. Um die Frage zu beantworten, welchen Einfluß die Natur des Zentralatoms auf das optische Drehungsvermögen ausübt, erschien es wünschenswert, noch einige andere der beim Kobalt in aktiver Form erhaltenen Verbindungstypen auch beim Chrom in die Spiegelbildisomeren zu spalten. Diesbezügliche Versuche haben wir zunächst mit den von P. Pfeiffer²⁾ zuerst dargestellten Tri-äthylendiamin-chromsalzen durchgeführt. Die Spaltungsversuche mit den Tartraten, Chlorid- und Bromidtartraten, den Bromcamphersulfonaten und den Camphersulfonaten waren erfolglos, weil die Tri-äthylendiamin-chromsalze in wäßriger Lösung so empfindlich sind, daß sie sich beim Eindampfen ihrer Lösungen verändern. In der Regel verfärbten sich die Lösungen von gelb nach violett, und aus diesen läßt sich in den meisten Fällen kein Tri-äthylendiamin-chromsalz mehr gewinnen. Auch beim Versetzen der konzentrierten, wäßrigen Lösungen der leicht löslichen Tri-äthylendiamin-chromsalze mit den Ammoniumsalzen der oben erwähnten aktiven Säuren konnten keine schwerlöslichen Salze der aktiven Komponenten abgeschieden werden. Schließlich wurde aber im Nitrocampher eine Verbindung aufgefunden, die auch in Fällen, in denen andere aktive Säuren zu keinem Resultat führen, die Spaltung ermöglicht. Da die Salze des Nitrocamphers der Konstitution

$$C_8H_{14} \begin{cases} \text{CO} \\ \text{C: NO}_2 \text{ R} \end{cases} \text{ entsprechen, so werden wir sie im Folgenden als campher-nitronsaure Salze respektive Camphernitronate bezeichnen.}$$

¹⁾ B. 44, 3132 [1911]. ²⁾ Z. a. Ch. 24, 296 [1900]; B. 37, 4277 [1904].

Die Möglichkeit, die Tri-äthylendiamin-chromsalze in ihre optisch-aktiven Komponenten zu spalten, beruht auf dem großen Löslichkeitsunterschied der Tri-äthylendiamin-chrom-camphernitronate, die kein partielles Racemat mit einander bilden. Das *d*-Camphernitronat des *d*-Tri-äthylendiamin-chroms ist in Wasser sehr schwer löslich, während das *d*-Camphernitronat des *l*-Tri-äthylendiamin-chroms in Wasser leicht löslich ist. Zur Spaltung der Tri-äthylendiamin-chromsalze versetzt man deshalb eine konzentrierte Lösung des Chlorids oder Bromids mit Natrium-camphernitronat, worauf sich das schwer lösliche Salz der *d*-Reihe ausscheidet. Der Niederschlag und die Lauge werden dann auf Jodide verarbeitet, wie im experimentellen Teil beschrieben wird.

Wir haben bis jetzt die Jodide und Rhodanate der aktiven Tri-äthylendiaminchrom-Reihen genauer untersucht und dabei festgestellt, daß das Drehungsvermögen kleiner ist als dasjenige der entsprechenden Kobaltsalze. Es besteht somit der gleiche Unterschied wie bei den Di-chloro-di-äthylendiamin-kobalti- und -chromsalzen. Es ist wahrscheinlich, daß auch der quantitative Unterschied der Drehungsvermögen derselbe ist, doch sollen hierüber noch genaue Bestimmungen ausgeführt werden.

Experimenteller Teil.

1. Spaltungsversuche mit den Tartraten, Halogenid-tartraten usw.

Das racemische Tri-äthylendiamin-chromchlorid wurde nach der von P. Pfeiffer angegebenen Methode, durch Einwirkung von Äthylendiamin auf entwässerten Chromalaun dargestellt.

11 g $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden in 25 ccm Wasser gelöst, mit der auf 3 Moleküle berechneten Menge *d*-weinsaurem Silber versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert. Da diese Tartratlösung nicht zur Krystallisation zu bringen war, so wurde ihr, zur Darstellung des Chloridtartrats: $[\text{Cr en}_3]\overset{\text{Cl}}{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6}$, die berechnete Menge Tri-äthylendiamin-chromchlorid zugesetzt und die so gewonnene Lösung, da eine Probe derselben beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine violette Farbe annahm, fraktioniert mit Alkohol gefällt. Die verschiedenen Fällungen bestanden aus Chloridtartraten, die eine schwache Dispersion erkennen ließen, für Natriumlicht aber keine Drehung zeigten. Die aus den Chloridartarten durch Lösen in Wasser und Fällen mit Bromammonium gewonnenen Bromide waren inaktiv. Läßt man die Lösung des Chloridtartrats im Vakuum über Phosphorpentoxyd stehen, so färbt sie sich nach einigen Tagen dunkelbraun, ohne daß Krystallisation erfolgt.

3 g Tri-äthylendiamin-chrombromid wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit der berechneten Menge von 1 Molekül *d*-weinsaurem Silber versetzt und

die Lösung vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltriert. Eine Probe der gelben Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wurde violett. Es war somit Zersetzung eingetreten. Aus der Lösung des Bromidtartrats wurde das Salz deshalb durch fraktioniertes Fälln mit Alkohol ausgeschieden. Diese Bromidtartrate zeigten eine ganz schwache Dispersion, aber die aus ihnen dargestellten Bromide waren inaktiv.

Ein gleiches Resultat ergaben die Spaltungsversuche mit dem Jodidtartrat. Auch dieses konnte nicht krystallisiert erhalten werden, und die Lösung nahm beim längeren Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd eine dunkelbraune Farbe an. Es wurde ferner versucht, die Camphersulfonate und Brom-camphersulfonate des Tri-äthylendiamin-chroms durch fraktionierte Krystallisation in die aktiven Komponenten zu zerlegen. Beim Konzentrieren der Lösungen trat aber auch in diesen Fällen Farbumschlag nach violett ein, so daß diese Versuche abgebrochen wurden.

2. Spaltung der Tri-äthylendiamin-chrom-Reihe durch Fällung mit Natrium-camphernitronat.

6 g reines Tri-äthylendiamin-chromchlorid: $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, werden in 20 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit derjenigen von 6 g Natrium-*d*-camphernitronat in 15 ccm Wasser versetzt. Das schwerlösliche *d*-Tri-äthylendiamin-chrom-*d*-camphernitronat setzt sich sofort als lichtgelb gefärbter, pulveriger Niederschlag ab. Ausbeute 4 g. Es wird scharf abgesaugt. Die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von weiterem Natriumcamphernitronat nach zweistündigem Stehen noch kleine, gelbe Krystalle ab, die abfiltriert werden. Die Lauge wird, wie im Folgenden beschrieben wird, auf *l*-Tri-äthylendiamin-chromisalz verarbeitet.

3. Darstellung der aktiven Tri-äthylendiamin-chromjodide.

a) *d*-Jodid, $[\text{Cr en}_3]\text{J}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Das nach oben beschriebener Methode dargestellte Camphernitronat wird gut mit Alkohol und Äther gewaschen, dann in einer Krystallisierschale mit Wasser zu einem dünnen Brei verrieben und mit soviel festem gepulvertem Natriumjodid vermischt, bis der lichtgelb gefärbte Brei zu einer etwas dunkler gelb gefärbten Masse erstarrt ist. Man gibt nun etwas Wasser hinzu, saugt scharf ab und wäscht das Produkt gut mit Alkohol und Äther. Das so gewonnene Jodid wird zur Reinigung aus möglichst konzentrierter wäßriger Lösung mit Natriumjodid umgefällt. Es scheidet sich in goldgelben, flachen, glänzenden Kryställchen aus. Ausbeute 1.5 g.

0.1085 g Sbst.: 0.0131 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 8.24. Gef. Cr 8.26.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T 17^\circ$. $\alpha_D = +0.30^\circ$, $[\alpha]_D = +60^\circ$, $[M] = +378.67^\circ$.

b) *l*-Jodid, $[\text{Cr en}_2]\text{J}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Die bei der Darstellung des *d*-Tri-äthylendiamin-chrom-camphernitronats erhaltene Lauge wurde mit etwa 5 g Natriumjodid versetzt. Es schied sich ein Jodid aus, welches lichter gelbe Farbe hatte, als das soeben beschriebene rechtsdrehende Jodid. Es wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2 g. Dieses zuerst ausgeschiedene Jodid erwies sich als inaktiv.

Die Lauge, aus der das inaktive Jodid ausgefällt worden war, wurde nun noch mit etwa 8 g Natriumjodid versetzt, wodurch ein intensiver gelbes Jodid ausgeschieden wurde. Es wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.5 g. Dieses Jodid erwies sich als die reine Linksform. Im Aussehen entspricht es vollkommen dem *d*-Jodid.

0.1210 g Sbst.: 0.0144 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 8.24. Gef. Cr 8.15.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T 17^\circ$. $\alpha_D = -0.30^\circ$, $[\alpha]_D = -60^\circ$, $[M] = -378.67^\circ$.

Aus den Beobachtungen bei der Darstellung des *l*-Jodids ergibt sich, daß das racemische Tri-äthylendiamin-chromjodid in Wasser weniger löslich ist, als die aktiven Formen. Die Zusammensetzung der aktiven Jodide stimmt mit derjenigen des racemischen Salzes überein.

4. Darstellung der aktiven Rhodanate.

a) *l*-Rhodanat, $[\text{Cren}_2](\text{SCN})_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. 0.5 g *l*- $[\text{Cren}_2]\text{J}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ werden in wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit festem Rhodankalium versetzt, wodurch das *l*-Rhodanat als gelbes, kristallinisches Pulver abgeschieden wird. Man saugt es ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Die Farbe des trocknen Salzes ist wesentlich heller als diejenige des Jodids.

0.1008 g Sbst.: 0.0183 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 12.26. Gef. Cr 12.42.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T 20^\circ$. $\alpha_D = -0.40^\circ$, $[\alpha]_D = -80^\circ$, $[M] = -339.2^\circ$.

b) *d*-Rhodanat, $[\text{Cren}_2](\text{SCN})_3$. Die Darstellung des *d*-Rhodanats erfolgte in derselben Weise aus dem *d*-Jodid wie diejenige des *l*-Rhodanats aus dem *l*-Jodid. Im Aussehen unterscheidet sich das *d*-Rhodanat nicht von der *l*-Form.

0.1056 g Sbst.: 0.0192 g Cr_2O_3 . Ber. Cr 12.26. Gef. Cr 12.44.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung, $l = 10$ cm, $T 20^\circ$. $\alpha_D = +0.39^\circ$, $[\alpha]_D = +78^\circ$, $[M] = +330.72^\circ$.

Die Zusammensetzung der aktiven Rhodanate ist dieselbe wie diejenige des racemischen Salzes.

Frl. Dr. Hedw. Kub, die mich bei obiger Untersuchung in vorzüglicher Weise unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1912.

116. Theodor St. Warunis: Über die Bestimmung des Schwefels in unlöslichen Sulfiden.

[Mitteilung aus dem Warunisschen Privatlaboratorium in Athen.]

(Eingegangen am 1. März 1912.)

Für die Ermittlung des Gesamtschwefels in Steinkohlen habe ich früher¹⁾ eine Methode ausgearbeitet, deren Wesen auf der Verbrennung der Kohlen und der dabei vor sich gehenden Oxydation des Schwefels durch Glühen mit Kupferoxyd und wasserfreier Soda beruhte. Dabei verliert das Kupferoxyd seinen Sauerstoff, um den Kohlenstoff zu verbrennen und den in den Kohlen enthaltenen Schwefel zu oxydieren, während der Sauerstoff der Luft seinerseits das entstehende Kupfer zu Oxyd regeneriert. Die Oxydationsprodukte des Schwefels und der Schwefelverbindungen werden von der Soda aufgenommen und so zurückgehalten. Das dabei gebildete Sulfat wurde durch Zusatz von Bariumchlorid als unlösliches Bariumsulfat ausgefällt und gewogen.

Diese Methode habe ich ebenfalls mit Erfolg benutzt, um den Schwefel in unlöslichen Sulfiden zu bestimmen.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht wie folgt: 0.5 g des äußerst fein pulverisierten Sulfids mischt man in einem geräumigen Porzellantiegel innig mit einem Gemisch von 4 Tln. Soda und 3 Tln. Kupferoxyd, bedeckt mit einer dünnen Schicht der Soda-Kupferoxyd-Mischung, erhitzt anfangs gelinde, steigert allmählich die Hitze und erhitzt schließlich den Tiegel 2 Stunden lang mit der vollen Flamme des Bunsen-Brenners.

Während des Erhitzens muß man öfters die Masse des Tiegels mittels eines starken Platindrahtes umrühren. Nach dem Erkalten laugt man den Tiegelinhalt mit Wasser aus, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalösung²⁾ und wäscht schließlich mit Wasser bis zum

¹⁾ Fr. 1911, 270.

²⁾ Sollte in dem zu untersuchenden Sulfid kein Metall, welches ein schwer lösliches Sulfat liefert, enthalten sein, so empfiehlt sich, den Tiegelinhalt direkt in Salzsäure zu lösen.