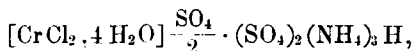


**540. R. F. Weinland und Theodor Schumann:  
Über Verbindungen von Salzen der Dichlorochrombase  
mit Ammoniumsalzen.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Löst man gewöhnliches, grünes Chromchloridhydrat, das nach Werner<sup>1)</sup> als Dichlorochromchlorid,  $[\text{CrCl}_2(4\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , anzusehen ist, in einer 35-prozentigen Lösung von Ammoniumsulfat (ein Molekül Chromchlorid und ein Molekül Sulfat), so scheidet sich nach kurzem Stehen im Exsiccator ein grünes, großplattiges Salz aus der Zusammensetzung  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . In ihm ist ein Chloratom, wie im Dichlorochromchlorid, in wäßriger Lösung dissoziiert; es wird in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat sogleich gefällt. Dem Salze liegt also unverändertes Dichlorochromchlorid zugrunde. Die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium sogleich gefällt. Dieses Salz ist dem von Wells und Boltwood<sup>2)</sup> dargestellten und von Werner<sup>3)</sup> genauer untersuchten, grünen Chromchlorid-caesiumchlorid-doppelsalz,  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sowie dem von Werner und Gubser<sup>4)</sup> erhaltenen grünen Chlorrubidiumsals,  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , an die Seite zu stellen. Nach Werner nehmen die zwei Moleküle Chlorcaesium den Platz jener zwei Wassermoleküle des Chromchloridhydrates ein, die im Vakuum über Schwefelsäure entweichen. In unserem Falle wären zwei Moleküle Ammoniumsulfat anstelle jener zwei Moleküle Wasser getreten. Hiernach müßte dieses Ammoniumsulfatdoppelsalz auch nur vier Moleküle Wasser enthalten. Es enthält aber sechs Moleküle. Man könnte diesen höheren Wassergehalt der Schwefelsäure zuschreiben, denn bekanntlich enthalten die Sulfate häufig mehr Wasser, als die Wernersche Hydrattheorie voraussehen läßt. Dagegen spricht aber einmal die Zusammensetzung des weiter unten zu beschreibenden sauren Sulfates



welches nur vier Moleküle Wasser enthält, was somit der Wernerschen Forderung entspricht, obgleich es mehr Schwefelsäure enthält als obiges Salz. Sodann spricht dagegen die Zusammensetzung eines von uns erhaltenen grünen Chromchlorid-ammoniumchlorid-

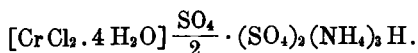
<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 1579 [1901].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **10**, 151 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 1589 [1901].    <sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 1825 [1906].

doppelsalzes, welches sechs Moleküle Wasser enthält:  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Im Sinne der Wernerschen Hydrattheorie wird man daher, wie es Werner beim Rubidiumchloriddoppelsalz tut, die Annahme von Doppelwassermolekülen im Kation machen müssen.

Setzt man zur Lösung des Chromchlorids und Ammoniumsulfates Schwefelsäure, und zwar auf ein Molekül Chromchlorid ein Molekül Ammoniumsulfat und ein Molekül Schwefelsäure, in etwas verdünnterer Lösung, so scheidet sich ein feinnadliges, grünes Salz aus von der oben bereits angegebenen Formel:

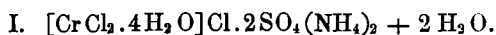


In ihm wird das Chlor in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat nicht sogleich gefällt, dagegen die Schwefelsäure durch Bariumchlorid sofort. Diesem Salz liegt das bis jetzt unbekannte Sulfat der Dichlorochrombase zugrunde:  $[\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \frac{\text{SO}_4}{2}$ .

Findet die Abscheidung der beiden Ammoniumsulfatsalze nicht nach kurzer Zeit statt, so verwandelt sich ein Teil des Dichlorochromchlorids in Hexaquochlorid, und es scheidet sich neben den grünen Salzen violetter Chromalaun aus.

Leitet man in eine konzentrierte, wäßrige Lösung eines der beiden Ammoniumsulfatdoppelsalze Salzsäure unter Abkühlung ein, so scheidet sich ein grünes Chromchlorid-ammoniumchlorid-salz aus von der Formel:  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Bei dieser Darstellung des Salzes erhält man leicht eine Beimengung von Salmiak; diese wird vermieden, wenn man das Salz durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von einem Molekül Chromchlorid und einem Molekül Salmiak darstellt. Dieses Salz ist bis auf den Wassergehalt isomer mit dem von Neumann<sup>1)</sup> dargestellten roten Ammoniumchloriddoppelsalz,  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Im grünen Salz sind von den 5 Chloratomen zwei durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung nicht sofort fällbar.

#### Experimenteller Teil.



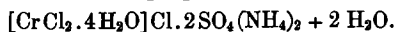
Man löst 5.3 g Ammoniumsulfat ( $\frac{5}{100}$  Mol.) in 10 g Wasser und in dieser Lösung 10.64 g grünes Chromchlorid ( $\frac{5}{100}$  Mol.). Beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure im Vakuum scheidet sich das Salz aus. Durch Zusatz von Alkohol zur Mutterlauge kann man fast das gesamte Salz zur Abscheidung bringen. Zerreibt man in einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat grünes Chromchlorid (je ein

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **244**, 336 [1888].

**Molekül**), so verwandelt es sich vollständig in das Doppelsalz. Andere Verhältnisse liefern das Salz entweder in weniger guter Ausbeute oder unrein. Das Salz bildet vier- oder sechseckige, grüne, dünne Tafeln von bis 1 cm Durchmesser, sie zeigen Ähnlichkeit mit den sechseckigen Tafeln des Chromchloridhydrates. Das Salz ist luftbeständig.

a) 0.2039 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung <sup>1)</sup> 11.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2089 g Sbst.: 0.1644 g AgCl. — 0.2105 g Sbst.: 0.1850 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4548 g Salz brauchten zur Neutralisation des aus ihm mit Kalilauge freigemachten Ammoniaks 14.0 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. Salzsäure.

b) 0.1985 g Salz verbrauchten 11.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2007 g Sbst.: 0.1755 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2165 g Sbst.: 0.1700 g AgCl. — 0.5202 g Sbst. brauchten zur Sättigung des Ammoniaks 15.5 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. Salzsäure.



Ber. Cr 9.85, Cl 20.08, SO<sub>4</sub> 36.18, NH<sub>4</sub> 13.61.

Gef. » 9.95, 10.24, » 19.46, 19.41, » 36.16, 35.98, » 13.85, 13.46.

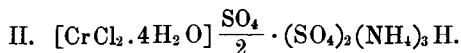
Die Untersuchung der Fällbarkeit des Chlors mit und ohne Zusatz von Salpetersäure, ausgeführt bei 0°, ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Chlorfällungen im Chromchlorid-ammoniumsulfat-doppelsalz durch für 4.5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat in neutraler und salpetersäurehaltiger Lösung; Gesamtflüssigkeit 40 ccm; Temperatur 0°; Fällungen sofort auf Gooch-Tiegeln abfiltriert.

[CrCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O]Cl. 2SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	Mol. NO <sub>3</sub> H auf 1 Mol. Salz	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt- chlor in %
		AgCl	Cl	AgCl	Cl	
g		g	%	g	%	
0.1061	0	0.0771	17.97	0.0081	1.89	19.86
0.1135	10	0.0336	7.32	0.0558	12.15	19.47
0.1089	20	0.0301	6.83	0.0579	13.15	19.88

Man sieht aus der Tabelle, daß, wenn die Lösung auf 1 Molekül Chromchlorid-ammoniumsulfat-doppelsalz 10—20 Moleküle Salpetersäure enthält, etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmenge des Chlors sofort gefällt wird.



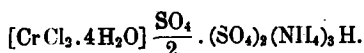
Man löst grünes Chromchloridhydrat in einer 35-prozentigen Lösung von Ammoniumsulfat (je ein Molekül) und fügt 1—3 Mol.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **49**, 156 [1906].

Schwefelsäure hinzu; das Salz scheidet sich bald in langen, feinen, grünen Nadeln aus. Es ist luftbeständig. Fügt man zur salpetersauren Lösung des Salzes Silbernitrat, so wird das Chlor nicht sofort gefällt.

a) 0.2091 g Salz verbrauchten zur Chrombestimmung 12.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2079 g Sbst.: 0.1171 g AgCl. — 0.1993 g Sbst.: 0.2376 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4591 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation des mit Kalilauge freigemachten Ammoniaks 11.2 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. Salzsäure.

b) 0.2016 g Sbst. verbrauchten 12 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.1989 g Sbst.: 0.1117 g AgCl. — 0.1972 g Sbst.: 0.2339 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.4624 g Sbst. verbrauchten zur Bestimmung des Ammoniaks 10.7 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. Salzsäure.



Ber. Cr 10.63, Cl 14.46, SO<sub>4</sub> 48.97, NH<sub>4</sub> 11.06.

Gef. » 10.60, 10.36, » 13.93, 13.89, » 49.05, 48.91, » 11.02, 10.5.

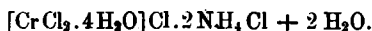
### III. $[\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Man löst 13.3 g Chromchloridhydrat und 2.7 g Salmiak (je ein Molekül) in 13.3 g Wasser und leitet in einer Eis-Kochsalz-Mischung Salzsäure ein; sobald die Abscheidung des Salzes beginnt, hört man mit dem Einleiten von Salzsäure auf, damit nicht grünes Chromchloridhydrat auskrystallisiert. Das Salz wird auf der Nutsche abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, dann auf Ton ausgebreitet und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet.

Es bildet dicke, grüne, vierseitige, rechtwinklige Tafeln. Alkohol zerlegt das Salz in sich abscheidendes Chlorammonium und in grünes Chromchloridhydrat, das sich löst. Das Salz ist hygroskopisch; beim Liegen auf Ton an der Luft verschwindet das grüne Chromchloridhydrat, und es hinterbleibt Salmiak. Bei ganz geringem Erwärmen wird das Salz rot, hierzu genügt schon Sonnenwärme.

a) 0.2110 g Sbst. verbrauchten zur Chrombestimmung 17.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2151 g Sbst.: 0.4102 g AgCl. — 0.5093 g Sbst. verbrauchten zur Ammoniakbestimmung 10.55 ccm  $\frac{1}{4}$ -n. Salzsäure.

b) 0.2032 g Sbst. verbrauchten zur Chrombestimmung 16.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung. — 0.2078 g Sbst.: 0.3977 g AgCl.



Ber. Cr 13.94, Cl 47.38, NH<sub>4</sub> 9.66.

Gef. » 14.19, 13.91, » 47.15, 47.32, » 9.36.

Die Chlorfällung, in der gleichen Weise ausgeführt wie oben beim Chromchlorid-ammoniumsulfat-doppelsalz, zeigt, daß bei Gegenwart von

20 Mol. Salpetersäure das ionisierte Chlor zum maskierten Chlor in dem Verhältnis von 3:2 steht.

0.1061 g Salz	lieferten sofort	gefälltes AgCl	0.1241 g = 28.92 % Chlor,
0.1061 » » »	» im Filtrat » »	0.0800 » = 18.64 » » ,	
			Gesamtchlor 47.56 %.

Tübingen, 12. August 1907.

#### 541. Amé Pictet und G. Court: Über einige neue Pflanzenalkaloide.

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Nach einer von dem einen von uns aufgestellten Hypothese <sup>1)</sup> wäre die Bildung der Alkaloide in den Pflanzen auf zwei einander folgende Phänomene zurückzuführen:

1. den Zerfall der komplexen stickstoffhaltigen Gewebebestandteile, wie Eiweiß, Nucleine, Chlorophyll usw., wobei relativ einfach konstituierte basische Produkte entstehen würden,

2. die nachträgliche Komplikation der Moleküle dieser Produkte durch Kondensation mit anderen Verbindungen, die sich neben ihnen in der Pflanze vorfinden.

So würde sich eine Analogie zeigen zwischen den Desassimilationsvorgängen in den Pflanzen und denjenigen, die sich innerhalb des tierischen Organismus abspielen. Im letzteren sehen wir nämlich gewisse Abfallstoffe (Phenole, Skatol, Glykokoll, Cholsäure) mit anderen Körpern, wie Schwefel-, Benzoe- oder Glucuronsäure, in Reaktion treten, und erst dann durch die Nieren oder die Leber in Gestalt komplizierterer, aber offenbar weniger giftiger oder leichter diffusionsfähiger Kondensationsprodukte eliminiert werden. Unserer Meinung nach dürfen die Alkaloide mit hohem Molekulargewicht und von bisweilen äußerst verwickelter Struktur, die man bisher aus einer großen Anzahl Pflanzen isoliert hat, ebensowenig wie das Harn-Indikan, die Hippursäure oder die Gallensäuren, als primäre Desassimilationsprodukte angesehen werden. Sie stellen vielmehr die Ergebnisse der sekundären, mannigfaltigsten Umformungen und Umwandlungen dar, welchen die ursprünglichen Zerfallstoffe nach ihrer Entstehung in den vegetabilischen Geweben unterliegen.

<sup>1)</sup> A. Pictet, Vortrag vor der Société Chimique de Paris am 2. Juni 1906, und Pharmazeutische Zeitung 1905, Nr. 85 und 86.