

und Verschwinden der neuen Phase ist von keiner merkbaren Wärmetönung begleitet.

Um die Natur der trübenden Phase festzustellen, wurde das Polarisationsmikroskop herangezogen. Hr. Professor The Svedberg, der mir hierbei freundlichst behilflich war, stellte sogleich fest, daß die trübe Lösung anisotrop war.

Bei der Vergrößerung etwa 300 zeigte die Flüssigkeit sehr deutlich die abgerundeten, tropf- und schlierartigen Gebilde einer anisotropen Flüssigkeit, die bei Drehung des Analysators ein sehr schönes Farbenspiel zeigten. Bei Druck auf dem Deckglase konnte man das Fließen der Substanz beobachten. Bei ein wenig stärkerem Druck wurden die »Tropfen« zerquetscht und das Präparat bekam ein völlig anderes, feinkörniges Aussehen. Wenn der Druck aufhörte, flossen die Körner wieder allmählich zu immer größeren »Tropfen« zusammen. Wenn beim Erwärmen der Klärpunkt erreicht wird, verliert die Flüssigkeit zuerst ihre Doppelbrechung, behält aber ihre eigentümliche Struktur, dann zerfallen diese Strukturelemente in eine große Anzahl gleich kleiner, kreisrunder, isotroper Tröpfchen, die ihrerseits verschwinden und der strukturlosen, isotropen Lösung Platz machen.

Sowohl die optischen Eigenschaften der Lösung wie die Existenz von kritischen Punkten (deren Lage von der Temperatur abhängig ist) zeigen, daß hier ein »flüssiger Krystall« vorliegt. Es dürfte das erste Beispiel einer Wasserlösung mit solchen Eigenschaften sein.

Über die elektrische Leitfähigkeit und Viscosität dieser Lösungen im isotropen Gebiet hoffe ich bald berichten zu können. Sie waren schon vor der optischen Feststellung der Anisotropie gemessen.

Upsala, Universitätslaboratorium.

**245. Hj. Mandal: Beitrag zur Kenntnis der Äthylamino-chromverbindungen.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 5. November 1915.)

Unter den vielen bekannten Kobaltiaken und Chromiaken sind ja ziemlich viele Verbindungsreihen, die im Komplex anstatt NH<sub>3</sub> organische Amine enthalten. Es sind aber nur sehr wenige Verbindungen beschrieben, die aliphatische Monamine in dieser Weise enthalten. Soweit ich habe finden können, sind in der Literatur

nur die Verbindungsreihe  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{D}_2\text{H}_2]\text{X}^1)$  (Tschugaeff)<sup>2)</sup> und einige Chromiate erwähnt, die solche Verbindungen darstellen. Die genannten Chromiate sind das »Salz von Lang und Joliffe«,  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{NH}_2$ <sup>3)</sup> und die »Salze von Lang und Carson«<sup>4)</sup>, welche aus  $\text{CrCl}_3$  durch Behandeln mit Äthylamin erhalten wurden. Auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. D. Strömbom habe ich eine Untersuchung begonnen, welche die aminhaltigen Chromiate (event. auch Kobaltiate) behandeln wird. Zunächst sind einige äthylaminhaltige Chromiate untersucht.

Verbindungen, die zur Chloropurpleo-Reihe gehören, also chloropentaäthylamino-chromi-verbindungen, sind auf folgende Weise erhalten worden. Sublimiertes  $\text{CrCl}_3$  wurde unter Kühlung mit Schnee-Kochsalzmischung mit wasserfreiem Äthylamin behandelt, das auch in der Kälte-Mischung vorher gekühlt worden war. Es wurde ein rotes Pulver erhalten. Dieses wird mit Alkohol oder Wasser extrahiert. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösungen krystallisiert eine rote Verbindung aus, deren Zusammensetzung in beiden Fällen der Formel  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  entsprach, die also wasserfrei war.

Chrom wurde durch einfaches Glühen der Substanz als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt, Cl wie gewöhnlich als  $\text{AgCl}$  gefällt,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  durch Destillation mit  $\text{NaOH}$ , Aufnehmen des freien Amins in  $0.1n\text{-H}_2\text{SO}_4$  und Titrieren der Lösung mit Methylorange als Indicator bestimmt.

$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . Ber. Cr 13.55,      3 Cl 58.73, 5  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  27.72.  
Gef. \* 13.57, 13.47,      \* 58.40,      \* 27.67.

0.1394 g Sbst. wurden in Wasser gelöst und die Lösung bei Zimmer-temperatur mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt. So wurden 0.0997 g  $\text{AgCl}$  erhalten, was 18.60 % Cl entspricht, während zwei Drittel des berechneten Chlorgehaltes 18.48 % ergeben würden. Das Filtrat von  $\text{AgCl}$  wurde auf dem Wasserbade erhitzt und nach etwa einer Dreiviertelstunde das ausgeschiedene  $\text{AgCl}$  abfiltriert und gewogen. So wurden noch 0.0486 g  $\text{AgCl}$  erhalten, wodurch also der gesamte Chlorgehalt zu 27.67 % gefunden wird.

Durch dieses Verhalten der drei Chloratome der Verbindung ist diese als Chloro-pentaäthylamino-chromichlorid, analog dem Chloropurpleochlorid, charakterisiert.

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$  ist in Wasser leicht löslich. Die Reaktionen der Lösung sind denen der Purpleochrom-Verbindungen sehr ähnlich.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gibt einen seideglänzenden, chamois gefärbten Niederschlag vom Chloroplatinat.  $\text{HgCl}_2$ , Kaliummercuribromid und -jodid geben

<sup>1)</sup>  $\text{D} = \begin{matrix} \text{CH}_3\text{C:N.O.} \\ \text{CH}_3\text{C:N.O.} \end{matrix}$       <sup>2)</sup> B. 39, 2699 [1906].      <sup>3)</sup> Am. Soc. 26, 417.

<sup>4)</sup> Am. Soc. 26, 758.

Niederschläge von den entsprechenden Doppelverbindungen.  $K_2Cr_2O_7$  fällt das prachtvoll goldgelbe Bichromat der Reihe. Pikrat, Dithionat und Phosphormolybdänat der Reihe sind auch schwer löslich. Dagegen wurde mit  $K_4(CN)_6Fe$ ,  $K_3(CN)_6Fe$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $Na_4P_2O_7$ ,  $(H_4N)_2C_2O_4$  kein Niederschlag erhalten.

Die meisten der angegebenen schwer löslichen Verbindungen sind rein dargestellt und untersucht worden. Durch Fällen einer konzentrierten Chloridlösung mit konzentrierter  $KJ$ - und  $KBr$ -Lösung sind das Jodid und das Bromid dargestellt. Das Jodid gab, bei Zimmertemperatur mit  $AgNO_3$  gefällt, eine Menge  $AgJ$ , die 44.88% J entsprach (ber. 44.80% J) und dann eine 6.14% Cl entsprechende  $AgCl$ -Menge (ber. 6.25%). Aus dem rohen Reaktionsprodukt von  $CrCl_3$  und  $C_2H_5.NH_2$  wurde durch Behandeln mit konzentrierter  $H_2SO_4$  ein saures Sulfat dargestellt. Die Lösung dieses Salzes gibt mit  $KJ_3$  einen Niederschlag von braunen, metallglänzenden Krystallen.

Von dem Chlorid dieser Reihe gelangt man durch Behandeln mit  $Ag_2O$  leicht in die den Roseoverbindungen analoge Aquo-pentaäthylamino-chromireihe. Diese Verbindungen geben u. a. mit  $K_3(CN)_6Fe$  ein krystallinisches, unlösliches Ferricyanid.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und über andere Reihen ausgedehnt, weshalb ich mir das Gebiet vorbehalten möchte.

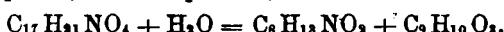
Upsala, Universitätslaboratorium, 30. Oktober 1915.

#### **246. Kurt Hess und A. Suchier: Über den Abbau des Scopolins. Scopolin → Hydroscopolin → Scopolinsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1915.)

Scopolamin<sup>1)</sup>, (Hyoscin<sup>2)</sup>, Duboisin<sup>3)</sup>) zerfällt durch warme Barytlauge in Scopolin<sup>4)</sup> und Tropasäure,



Das basische Spaltprodukt ist heute konstitutionell noch nicht aufgeklärt. Waren durch den hydrolytischen Abbau und durch die

<sup>1)</sup> E. Schmidt, Ar. 228, 189, 435 [1890].

<sup>2)</sup> Ladenburg, B. 13, 910, 1549 [1880]; 14, 1870 [1881]; 17, 151 [1884]; A. 206, 299 [1881]. E. Schmidt, Ar. 230, 207 [1892]; 232, 409 [1894]. O. Hesse, A. 261, 87 [1891]; 271, 120 [1892]; 276, 84 [1893].

<sup>3)</sup> Ladenburg, B. 20, 1661 [1887].

<sup>4)</sup> E. Schmidt, Ar. 230, 224 [1892].