

Versetzt man das in heissem Alkohol gelöste Bromproduct mit concentrirter Kalilauge, so beginnt sehr bald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadeln. Man fügt zur vollständigen Ausscheidung Wasser hinzu und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielten wir hellgelbe Nadelchen, die bei 189° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe lösten.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.13.
Gef. » 69.47, » 5.21.

Sie erwiesen sich als identisch mit dem aus 3-Methoxy-cumaron und Veratrumaldehyd dargestellten Oxindogenid; die Mischung der beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Körper schmolz bei 189°.

Die Versuche zur Synthese des Fisetols und das Studium der Einwirkung des Bromacetyl bromids auf verschiedene Phenoläther werden fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

615. P. Pfeiffer: Zur Chemie der Tetrammin-chromsalze.
[Experimentell bearbeitet von S. Basci.]

(Eingegangen am 21. October 1905.)

Die Diacido-diäthylendiamin-chromsalze $[en_2CrX_2]X$ existiren, wie ich vor kurzem zeigen konnte¹⁾, in zwei gut charakterisirten, stereoisomeren Formen. Es erscheint nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die analogen, rein anorganischen Ammoniakkörper $[(H_3N)_4CrX_2]X$ ähnliche Isomerieerscheinungen aufweisen. Bevor dieses Problem experimentell in Angriff genommen werden konnte, war es vor allem nothwendig, für die uns durch Frémy²⁾, Cleve³⁾ und Jörgensen⁴⁾ bekannt gewordenen, schwer zugänglichen Tetrammin-chromsalze, speciell für die Chloro-aquo-salze $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]X_2$ eine möglichst bequeme Darstellungsmethode aufzusuchen. Ueber die in dieser Richtung angestellten Versuche soll zunächst berichtet werden. Ferner soll gezeigt werden, wie sich die Chloroaquosalze in die bisher noch unbekanntes Oxalato-tetrammin-chromsalze $[(H_3N)_4CrC_2O_4]X$ überführen lassen. Letztere Körper stehen ihrerseits, wie in anderem Zu-

¹⁾ Diese Berichte 37, 4255 [1904]. ²⁾ Compt. rend. 47, 888.

³⁾ Oefvers. A. S. 1861, 165; Akad. Sv. 6, Nr. 4, 6.

⁴⁾ Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 105: 42, 206.

sammenhang demnächst mitgetheilt werden wird, in naher constitutioneller Beziehung zu dem von Cleve vor längerer Zeit dargestellten Triaminchromoxalat; sie sollen als Grundlage dienen zur Configurationsbestimmung in der Ammoniakchromreihe.

Bei der neu ausgearbeiteten Methode zur Darstellung des Chloroaquatetramminchromchlorids verwendet man als Ausgangsmaterial das käufliche grüne Chromchloridhydrat. Dieses Salz, durch Ersatz der Wassermoleküle durch Ammoniakmoleküle, direct in die Tetramminverbindung überzuführen, ist nicht gelungen. Dagegen entsteht der gewünschte Körper leicht, wenn man zunächst ein Pyridinchromsalz herstellt und Letzteres dann erst mit Ammoniak behandelt.

Trägt man grünes Chromchloridhydrat in Pyridin ein und versetzt die entstandene Lösung mit Wasser, so fällt, wie schon früher mitgetheilt worden ist¹⁾, ein grau-grünes Pulver aus, das in der Hauptsache aus dem basischen Dipyridinchromchlorid, $[\text{Py}_2\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, besteht. Dieses Pulver löst man durch schwaches Erwärmen in concentrirtem Ammoniak und säuert dann unter genauer Einhaltung bestimmter Concentrationsverhältnisse mit concentrirter Salzsäure an; man erhält so im Verlaufe mehrerer Stunden eine reichliche Menge schöner, rother Krystalle, welche durch Analyse und Ueberführung in das charakteristische Chloroaquosulfat als das gesuchte Chloroaquochlorid identificirt werden konnten.

Diese hier kurz skizzirte Methode hat vor der Jörgensen'schen den Vorzug, in sehr kurzer Zeit durchgeführt werden zu können und sofort ein reines Product zu liefern; die Ausbeuten lassen noch zu wünschen übrig. 100 g grünes Chromchloridhydrat gaben im Durchschnitt 7 g reines Tetramminsalz.

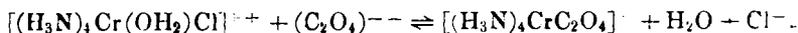
In ganz entsprechender Weise konnte auch das von Cleve zuerst dargestellte Bromoaquobromid, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Br}]\text{Br}_2$, synthetisirt werden.

Giebt man zur wässrigen Lösung des Chloroaquochlorids bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniumoxalat, so scheidet sich allmählich in normaler Umsatzreaction ein rothviolettes Oxalat der Formel $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$ aus, eine Verbindung, in der sich, gemäss der angegebenen Structurformel, der C_2O_4 -Rest als Ion verhält, indem durch Chlorcalciumzusatz momentan Calciumoxalat ausgefällt wird. Erwärmt man aber die Lösung von Chloroaquochlorid mit Ammoniumoxalat, so schlägt die ursprünglich rothviolette Farbe allmählich nach orangeroth um, und aus der so veränderten Lösung lassen sich nunmehr eine Reihe von orangerothern Salzen des Oxalatotetramminchrom-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 401 [1902].

radicals $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{CrC}_2\text{O}_4]^-$ ausfällen¹⁾. Untersucht wurden das Chlorid, Bromid, Jodid und Nitrat der Reihe. Von diesen Salzen besitzt das orangefarbene Chlorid $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{Cl}$ besonderes Interesse; es unterscheidet sich in seiner empirischen Zusammensetzung von dem oben erwähnten violetten Oxalat $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$ nur durch das Fehlen der Elemente eines Wassermoleküls; die Eigenschaften beider Salze sind aber tiefgreifend verschieden. Während in dem violetten Oxalat der C_2O_4 -Rest durch Chlorcalcium momentan als Calciumoxalat ausgefällt wird, bildet sich beim orangen Körper durch Chlorcalcium nicht einmal eine Trübung; erst beim Kochen setzt sich Calciumoxalat ab. Hingegen hat, wie sich mit Silbernitrat zeigen lässt, das violette Salz das Chloratom fest gebunden, während im orangefarbenen Salz das Chloratom momentan mit Silbernitrat reagiert. Diese charakteristischen Unterschiede werden durch die angegebenen Constitutionsformeln klar zum Ausdruck gebracht.

Erwärmt man die Oxalatosalze mit concentrirter Salzsäure, so gehen sie wieder rückwärts in Chloro-aquo-tetramminchromchlorid über, sodass wir also einen reversiblen Process vor uns haben, der durch das folgende Schema veranschaulicht werden mag:



Experimenteller Theil.

1. Darstellung von Chloro-aquo-tetrammin-chromchlorid, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Als Ausgangsproduct zur Darstellung dieses Salzes dient grünes Chromchloridhydrat; dasselbe wird zunächst in das schon früher von dem Einen von uns beschriebene Dipyridinchromsalz, $[\text{Py}_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{OH}_2)]\text{Cl}$, übergeführt, was zweckmässig folgendermaassen geschieht.

100 g Chromchloridhydrat werden auf ein Mal in 155 cem Pyridin unter starkem Umschütteln gelöst, wobei sich die ganze Masse stark erwärmt. Zur noch warmen Lösung giebt man circa 600 cem Wasser und lässt das Ganze etwa 7–10 Stunden stehen. Es scheidet sich dann allmählich ein graulichgrünes Pulver ab, das in der Hauptsache aus dem basischen Dipyridinchromchlorid besteht und direct zur weiteren Verarbeitung verwandt werden kann. Die Ausbeuten an diesem Pulver betragen durchschnittlich etwa 50 g.

Zur Ueberführung desselben in das Tetramminsalz ist eine grosse Zahl von Versuchen angestellt worden, in denen die Mengenverhältnisse der angewandten Materialien vielfach variirt wurden. Es soll

¹⁾ Bei der Darstellung der Oxalatosalze kann das Ammoniumoxalat nicht durch Kaliumoxalat ersetzt werden, da mit letzterem Salz weitergehende Zersetzungen eintreten.

hier aber nur dasjenige Verfahren angegeben werden, welches erfahrungsgemäss die besten Ausbeuten an reinem Product giebt.

10 g frisch dargestelltes, rohes, basisches Dipyridinchromchlorid werden in einem Becherglase mit 56 ccm 25-procentigen Ammoniak versetzt. Man bedeckt das Gefäss dann mit einer Glasplatte und erwärmt es auf eine Temperatur, die 45—48° nicht übersteigen soll; hierdurch löst sich der Pyridinchromkörper allmählich mit tiefrothvioletter Farbe auf. Sobald der Lösungsprocess beendet ist (es bleibt ein krystallinischer, grüner Körper zurück), filtrirt man schnell ab und versetzt das Filtrat in einer Krystallisirschale auf ein Mal mit 68 ccm einer Salzsäure vom spec. Gewicht von etwa 1.19. Lässt man die Krystallisirschale nun 4—5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bedeckt stehen, so scheiden sich schöne, tiefvioletterthe, glänzende Prismen ab, welche leicht durch Decantiren von der Mutterlauge getrennt werden können und reines Chloroaquotetramminchromchlorid darstellen, identisch mit dem hauptsächlich von Cleve und Jörgensen untersuchten Körper. Die Ausbeuten variiren zwischen 1.2—1.7 g und betragen durchschnittlich etwa 1.4 g.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0.1211 g Sbst.: 0.0374 g Cr_2O_3 . — 0.1054 g Sbst.: 0.0329 g Cr_2O_3 . —
 II. 0.0951 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 726 mm). — 0.0874 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 730 mm). —
 III. 0.0951 g Sbst.: 0.1682 g AgCl. — 0.0875 g Sbst.: 0.1550 g AgCl.

Ber. Cr 21.29, Cl 43.47, N 22.95.
 Gef. » 21.13, 21.36, » 43.68, 43.75, » 22.73, 22.58.

2. Chloro-aquo-tetrammin-chromsulfat, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$.

Zur völligen Identificirung des nach der oben angegebenen Methode dargestellten Chloroaquotetramminchromchlorids mit dem Cleve-Jörgensen'schen Körper wurde dasselbe in das zugehörige Sulfat übergeführt, welches nach den Angaben Jörgensen's besonders charakteristisch für die Chloroaquotetramminreihe ist.

1 g Chloroaquotetramminchromchlorid wurde bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Wasser gelöst und 2 ccm einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat zugegeben. Nach 2—3-stündigem, ruhigem Stehen hatten sich schöne grosse, glänzende, dunkelrothviolette Krystalle des gewünschten Chloroaquosulfats abgeschieden und zwar in einer Menge von etwa 0.3 g.

Die Analysen ergaben stimmende Resultate:

0.1387 g Sbst.: 0.0387 g Cr_2O_3 . — 0.2074 g Sbst.: 39.8 ccm N (25°, 730 mm). — 0.1022 g Sbst.: 0.0534 g AgCl. — 0.1350 g Sbst.: 0.1170 g BaSO_4 .

Ber. Cr 19.30, Cl 13.13, SO_4 35.58, N 20.80.
 Gef. » 19.04, » 12.91, » 35.62, » 20.53.

3. Chloro-aquo-tetrammin-chromoxalat, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird 1 g des Chloroaquochlorids in 40 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung mit einer aus 0.8 g Kaliumoxalat und 20 ccm Wasser bereiteten Kaliumoxalatlösung versetzt; dann wird ein Mal umgerührt und die Lösung etwa 2—3 Stunden lang ruhig sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann schöne violette Kryställchen ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer mit violetter Farbe löslich sind, dagegen sich gut in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser lösen.

Aus der wässrigen Lösung fällt mit Calciumchlorid sofort ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat aus. Löst man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in 30-procentiger Salpetersäure und versetzt die frisch bereitete Lösung mit einigen Tropfen einer 10-procentigen Silbernitratlösung, so bleibt die Lösung zunächst völlig klar; erst nach einigen Minuten beginnt sich dieselbe zu trüben. Kocht man nunmehr auf, so scheidet sich der Chlorsilberniederschlag quantitativ aus. In diesen Reactionen unterscheidet sich das »Chloroaquooxalat« charakteristisch von dem weiter unten zu beschreibenden »Oxalatochlorid«.

I. 0.1126 g Sbst.: 0.0332 g Cr_2O_3 . — II. 0.1264 g Sbst.: 24.4 ccm N (17° , 726 mm). — 0.1224 g Sbst.: 24 ccm N (19° , 724 mm). — III. 0.1570 g Sbst.: 0.0860 g AgCl. — 0.1202 g Sbst.: 0.0654 g AgCl. — IV. 0.1347 g Sbst.: 0.0450 g CO_2 , 0.0658 g H_2O .

Ber. Cr 19.90, Cl 13.53, N 21.44, C 9.16, H 5.39.

Gef. » 20.17, 20.23, » 13.53, 13.44, » 21.38, 21.45, » 9.11, » 5.47.

4. Bromo-aquo-tetrammin-chrombromid, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2$.

Die Darstellung dieses zuerst von Cleve beschriebenen Körpers wird ganz analog der des Chloroaquochlorids durchgeführt.

5 g des rohen Dihydroxylodiaquodipyridinchromchlorids werden in einem bedeckten Becherglas mit 30 ccm 25-procentigen Ammoniaks versetzt; die ganze Masse wird dann so lange auf höchstens $45\text{--}48^\circ$ erwärmt, bis der grösste Theil des Salzes mit tief rothvioletter Farbe in Lösung gegangen ist. Zu der noch warmen, filtrirten Lösung giebt man nunmehr 45—48 ccm concentrirte Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) und lässt sie dann 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheiden sich in dieser Zeit schöne, violette, stark glänzende Krystalle ab, die durchaus einheitlich aussehen und gemäss den Ergebnissen der Analyse das gesuchte Bromoaquobromid sind. Die Ausbeute ist schlecht; sie beträgt etwa 0.3—0.5 g.

In Wasser sind die violetten Kryställchen leicht löslich; aus der wässrigen Lösung lässt sich mit Kaliumoxalat ein violetter Niederschlag ausfällen, dessen Analysenzahlen jedoch zeigen, dass keine einheitliche Substanz vorliegt.

0.0905 g Sbst.: 0.0187 g Cr_2O_3 . — 0.1074 g Sbst.: 15.0 ccm N (24°, 732 mm). — 0.1724 g Sbst.: 0.2580 g AgBr.

Ber. Cr 13.78, Br 63.48, N 14.84.

Gef. » 14.14, » 63.63, » 15.06.

5. Oxalato-tetrammin-chromjodid, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{J} + \text{aq}$.

0.5 g Chloro-aquatetramminchromchlorid werden in 8 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und zur Lösung dann 1 g Ammoniumoxalat gegeben. Es bildet sich ein rothvioletter Niederschlag, welcher durch Erhitzen der Flüssigkeit bis fast zum Siedepunkt in Lösung gebracht wird. Durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser kühlt man die orangefarben gewordene Lösung sofort ab und lässt sie dann etwa eine Stunde lang ruhig stehen, filtrirt nunmehr von etwas auskrystallisiertem Ammoniumoxalat ab und setzt 1 g Jodkalium hinzu. Nach einigen Stunden haben sich schöne, glänzende, orangerothe, dicke Prismen des gewünschten Oxalatojodids abgeschieden. Die Ausbeuten betragen etwa 0.15—0.2 g.

In Wasser ist das Oxalatojodid mit schöner Orangefarbe löslich. Im Phosphor-pentoxid-Exsiccator verwittert das Salz; erwärmt man es auf 100°, so findet allmählich Zersetzung statt. Analysirt wurde der lufttrockne Körper.

I. 0.1091 g Sbst.: 0.0235 g Cr_2O_3 . — 0.0990 g Sbst.: 0.0210 g Cr_2O_3 . — II. 0.0938 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 720 mm). — 0.0704 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 724 mm). — III. 0.1170 g Sbst.: 0.0771 g AgJ. — 0.0838 g Sbst.: 0.0560 g AgJ. — IV. 0.2080 g Sbst. verloren neben P_2O_5 0.0106 g H_2O .

Ber. Cr 14.75, J 35.90, N 15.89, H_2O 5.10.

Gef. » 14.74, 14.52, » 35.55, 36.09, » 15.69, 15.78, » 5.09.

0.1052 g neben P_2O_5 getrocknete Substanz gaben 0.0239 g Cr_2O_3 .

Ber. (für wasserfreie Sbst.): Cr 15.54. Gef. Cr 15.49.

6. Oxalato-tetrammin-chrombromid, $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{CrC}_2\text{O}_4]\text{Br} + 1/2 \text{aq}$.

Diesen Körper stellt man zweckmässig ausgehend vom Oxalatonitrat dar. Oxalato-tetramminchromnitrat (0.5 g) wird mit einigen Tropfen concentrirter Bromwasserstoffsäure gut verrieben und die entstandene Masse, die aus einem Gemenge von orangefarbenen und violetten Krystallen besteht, auf der Thonplatte abgepresst. Den festen Rückstand löst man bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 8 ccm Wasser, filtrirt ab und versetzt die Lösung mit 15 Tropfen concentrirter Bromwasserstoffsäure. Nach kurzer Zeit scheiden sich orangefarbene Blättchen aus, die abgesaugt werden. Aus dem Filtrat kann man durch erneuten Zusatz von Bromwasserstoffsäure noch mehr von dem orangefarbenen Salz erhalten. Es ist zweckmässig, die Krystalle nicht zu lange in Berührung mit der bromwasserstoffhaltigen Lösung zu halten, da sich

denselben dann leicht violette Kryställchen beigefellen, die wahrscheinlich aus $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Br]Br_2$ bestehen, aber nicht weiter untersucht wurden. Die orangefarbenen Blättchen stellen das gesuchte Oxalato-bromid dar; die Ausbeute an demselben beträgt etwa 0.2 g.

Es wurden auch Versuche angestellt, das Bromid analog dem entsprechenden Jodid zu gewinnen, indem eine wässrige Lösung von Chloroquochlorid mit Ammoniumoxalat erwärmt und die entstandene orangerothe Lösung mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzt wurde. Es bildet sich jedoch auf diese Weise neben einigen violetten Prismen ein in Wasser unlösliches orangerothes Salz, das identisch ist mit dem Cleve'schen Triamminchromoxalat. Hierüber wird später eingehend Mittheilung gemacht werden.

Das Oxalato-bromid ist in Wasser gut mit Orangefarbe löslich; die entstandene Lösung färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad schön grün.

Das lufttrockne Salz verliert neben Phosphorsäureanhydrid nur minimale Mengen Wasser; die Analysen des Salzes führen aber zur Annahme, dass $\frac{1}{2}$ Molekül fest gebundenes Wasser vorhanden ist.

I. 0.1010 g Sbst.: 0.0260 g Cr_2O_3 . — 0.1078 g Sbst.: 0.0284 g Cr_2O_3 . — 0.1140 g Sbst.: 0.0298 g Cr_2O_3 . — II. 0.0740 g Sbst.: 0.0467 g AgBr. — 0.1392 g Sbst.: 0.0880 g AgBr. — III. 0.1378 g Sbst.: 13.2 ccm N (23.5°, 733 mm). — 0.1000 g Sbst.: 17.2 ccm N (25°, 726 mm). — IV. 0.1396 g pulverisirte Substanz gaben in 8 Tagen neben P_2O_5 0.0004 g H_2O ab; eine andere Substanzprobe veränderte ihr Gewicht neben P_2O_5 überhaupt nicht.

Ber. Cr 17.54,

Br 26.93,

N 18.85.

Gef. » 17.62, 17.99, 17.89, » 26.85, 26.90, » 18.23, 18.30.

7. Oxalato-tetrammin-chromchlorid, $[(H_3N)_4CrC_2O_4]Cl$.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht wie folgt: 0.5 g Oxalato-tetramminchromnitrat werden in 10 ccm lauwarmem Wasser aufgelöst und zur Lösung dann 15 Tropfen concentrirter Salzsäure gegeben. Im Verlaufe von 2—3 Stunden scheiden sich schöne, glänzende, orangefarbene Blättchen ab, die das Oxalatochlorid darstellen; äusserlich gleichen sie völlig den Oxalato-bromidkrystallen. Auch die Löslichkeit des Chlorids in Wasser ist von derselben Grössenordnung wie die des Bromids. Die Ausbeute beträgt etwa 0.11 g.

Im Gegensatz zum Verhalten des weiter oben beschriebenen Chloroquooxalats giebt das Oxalatochlorid in wässriger Lösung mit Calciumchlorid auch bei längerem Stehen keinen Niederschlag, ein Zeichen, dass der Oxalato-rest, gemäss der angegebenen Constitutionsformel, intraradical gebunden ist. Kocht man die Chloridlösung mit Calciumchlorid, so findet völlige Zersetzung statt, und es scheidet sich ein Gemenge von Chromhydroxyd und Calciumoxalat ab, aus dem man

durch Behandeln mit Essigsäure das Calciumoxalat isoliren kann. Das Verhalten des Chloratoms im Oxalatochlorid ist folgendes: Löst man das Salz in stark salpetersäurehaltigem Wasser auf und giebt zur Lösung einige Tropfen 10-procentiger Silbernitratlösung, so trübt sich die Flüssigkeit sofort, und nach wenigen Secunden haben sich die bekannten Chlorsilberflocken abgeschieden. Das Chloratom hat also Ionencharakter.

Gegenüber Fällungsreagentien zeigt eine fast gesättigte Chloridlösung folgendes Verhalten: Eine 10-proc. Platinchlorwasserstofflösung giebt einen reichlichen, gelborangefarbenen, krystallinischen Niederschlag; eine concentrirte Kaliumbichromat- und eine concentrirte Kaliumchromat-Lösung geben in guter Ausbeute glänzende, gelborange Nadelchen; Natriumdithionat giebt fast quantitativ eine ziegelrothe Fällung, die überstehende Flüssigkeit wird nahezu farblos; Jodkalium giebt beim Reiben sofort einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, bei ruhigem Stehen in einigen Minuten ein Haufenwerk orangerother, glänzender Nadelchen; concentrirte Salpetersäure (einige Tropfen) erzeugt einen krystallinischen, orangerother Niederschlag; festes, blaues oxalsaures Chromkalium ruft auch beim Reiben mit dem Glasstab keine Fällung hervor.

Analyse des lufttrocknen Salzes (über P_2O_5 fand keine Gewichtsabnahme statt; bei 100° erfolgte eine allmähliche Zersetzung):

0.9352 g Sbst.: 0.0266 g Cr_2O_3 . — 0.0914 g Sbst.: 0.0278 g Cr_2O_3 . — 0.1016 g Sbst.: 21.4 ccm N (23.5°, 731 mm). — 0.0992 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 727 mm). — 0.0936 g Sbst.: 0.0561 g $AgCl$. — 0.0880 g Sbst.: 0.0519 g As_2C_3 .

Ber. Cr 21.37, Cl 14.53, N 23.03.

Gef. • 21.38, 20.82, » 14.74, 14.54, » 22.74, 22.89.

8. Oxalato-tetrammin-chromnitrat, $[(H_3N)_4CrC_2O_4]NO_3 + aq.$

1 g Chloroquoetetramminchromchlorid wird in 30 ccm Wasser gelöst und zur Lösung 1.5 g festes Ammoniumoxalat gegeben. Man erhitzt dann das Ganze vorsichtig so lange, bis sich der primär gebildete rothviolette Niederschlag von Chloroquooxalat aufgelöst hat. Die entstandene orangerothe Lösung wird sofort durch kaltes Wasser abgekühlt und mit 2 g festem Kaliumnitrat versetzt. Das gesuchte Oxalatonitrat scheidet sich darauf in Form eines orangefarbenen, krystallinischen Niederschlags ab, der abgesaugt und auf der Thonplatte getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 0.4–0.5 g.

Um ein analysenreines Product zu haben, muss man das Nitrat noch einmal umkrystallisiren. Zu diesem Zwecke werden 0.5 g des Rohproducts in etwa 8 ccm lauwarmem Wasser gelöst und dann zur Lösung 2 ccm Wasser gegeben, dem 3 Tropfen concentrirter Salpetersäure zugefügt sind. Lässt man dann die Flüssigkeit ruhig stehen, so

scheiden sich allmählich schöne, glänzende, nadelförmige, orangerothe Krystalle ab, die aus analysenreinem Nitrat bestehen. Ausbeute ca. 0.24 g.

Das Nitrat ist schwerer in Wasser löslich als das Chlorid und Bromid, auch hat die orangefarbene Nitratlösung einen Stich in's Rosa, welcher der Chlorid- und Bromid-Lösung fehlt. Leicht löst sich das Nitrat, und zwar mit blutrother Farbe, in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Giebt man zu einer concentrirten Nitratlösung eine concentrirte Lösung von Kalium-Chromat oder -Bichromat, so erhält man eine Ausfällung von gelborangefarbenen, glänzenden Nadelchen; mit einer Jodkaliumlösung entstehen im Verlaufe von etwa einer halben Stunde schöne, dicke, orangefarbene Krystalle.

Wie die Analysen zeigen, besitzt das Nitrat ein Molekül Krystallwasser. Ueber Phosphorsäureanhydrid werden im Verlaufe mehrerer Wochen etwa $\frac{3}{4}$ des Wassergehalts abgegeben.

Analyse (des lufttrocknen Salzes):

0.1000 g Sbst.: 0.0268 g Cr_2O_3 . — 0.0760 g Sbst.: 0.0200 g Cr_2O_3 . — 0.1450 g Sbst.: 33.2 ccm N (24°, 732 mm). — 0.1173 g Sbst.: 26.6 ccm N (25°, 730 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.0397 g CO_2 , 0.0585 g H_2O .

Ber. Cr 18.08, N 24.30, C 8.33, H 4.86.

Gef. » 18.35, 18.01, » 24.62, 24.26, » 8.25, » 4.99.

0.1168 g lufttrockne Substanz gaben im P_2O_5 -Exsiccator eine Gewichtsabnahme von 0.0054 g. Gef. H_2O 4.62 pCt.: für den Verlust von $\frac{3}{4}$ Mol. H_2O berechnen sich 4.69 pCt. 0.1114 g der über P_2O_5 getrockneten Substanz gaben 0.0309 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 18.97. Gef. Cr 18.98.

Abbau des Oxalato-nitrats.

Die Rückverwandlung des Oxalatonitrats in Chloroaquotetramminchromchlorid gelingt folgendermaassen: Man löst das Oxalatonitrat in concentrirter Salzsäure auf und erwärmt dann schwach, worauf die Farbe von blutroth in tiefviolett übergeht. Beim Erkalten scheidet sich sofort ein kleinkrystallinischer violettrother Niederschlag ab, der, wie die Analyse zeigt, das gesuchte Chloroaquochlorid ist; eine wässrige Lösung des Abbauproducts giebt mit Ammoniumsulfat das charakteristische, schön krystallisirte Chloroaquosulfat: $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{CrOH}_2\text{Cl}]\text{SO}_4$. Aus 0.4 g Oxalatonitrat werden etwa 0.12 g Chloroaquochlorid erhalten.

0.1052 g Sbst.: 0.0330 g Cr_2O_3 . — 0.1035 g Sbst.: 22.0 ccm N (26°, 729 mm). — 0.0926 g Sbst.: 0.1632 g AgCl.

Ber. Cr 21.29, N 22.95, Cl 43.47.

Gef. » 21.47, » 22.58, » 43.53.

Ganz analog wie mit Salzsäure lässt sich das Oxalatonitrat auch mit Bromwasserstoffsäure abbauen. Man löst das Nitrat bei gewöhn-

licher Temperatur in concentrirter Bromwasserstoffsäure und lässt die Flüssigkeit etwa 12 Stunden lang ruhig stehen. Das dann in guter Ausbeute abgeschiedene, fein krystallinische Pulver wird in Wasser aufgenommen und die entstandene Lösung vorsichtig mit Bromwasserstoffsäure versetzt, worauf allmählich schöne, glänzende, rothviolette Blättchen auskrystallisiren. In ihnen liegt der Farbe und den Löslichkeitsverhältnissen nach wahrscheinlich das Cleve'sche Bromo-aquo-bromid, $[(H_3N_4Cr(OH_2)Br)Br_2]$ vor; eine Analyse der Krystalle wurde nicht durchgeführt.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, im October 1905.

616. Otto Ruff und Otto Johannsen:
Die Siedepunkte der Alkalimetalle.

[Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 26. October 1905.)

In der Alkalimetallreihe sind Siedepunktbestimmungen bisher nur am Kalium und Natrium ausgeführt worden. Carnelley und Carleton Williams¹⁾ brachten in die Dämpfe der siedenden Metalle Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt und schlossen aus deren Schmelzen oder Nichtschmelzen auf die Temperatur der Metaldämpfe. Sie fanden nach dieser Methode, dass der Siedepunkt des Kaliums zwischen 719° und 731°, der des Natriums zwischen 861° und 950° liege. Perman²⁾ benutzte ein luftthermometrisches Verfahren. Er führte in die Dämpfe der Metalle kleine, mit Luft gefüllte Glaskugeln mit capillarem Ansatz ein. Letzterer wurde abgeschmolzen, wenn die Kugeln die Temperatur der Metaldämpfe angenommen hatten. Nach dem Erkalten wurden die Kugeln unter Wasser geöffnet; dann wurden die Menge des eingesogenen Wassers und der Voluminhalt der Kugeln bestimmt, und aus diesen Daten schliesslich unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand die betreffenden Siedetemperaturen berechnet. Es ergab sich so für Natrium die Temperatur 743—746°, für Kalium 656—674°³⁾.

¹⁾ Chem. Soc. 35, 563 [1879]. ²⁾ Chem. Soc. 55, 326 [1889].

³⁾ Wir haben diese Bestimmung am Natrium wiederholt, aber keine übereinstimmenden und meist höhere Zahlen erhalten: Die beobachteten Werthe waren: 864, 871, 914, 850, 835, 787, 842, 826, 794, 872, 914, 865, 875°.