

56. A. Werner und R. Huber: Untersuchungen über Chromsalze.

[III. Mittheilung] in der Serie: Zur Kenntniss der Verbindungen des Chroms ¹⁾]

(Eingeg. am 11. Januar 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

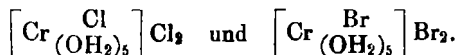
A. Werner und A. Gubser haben bekanntlich nachgewiesen, dass die grünen Hexahydrate vom Chromchlorid und Chrombromid als Diacidotetraquochromsalze anzusprechen und folgendermaassen zu formuliren sind:



Zwischen diesen und den violetten Hexaquo-chromsalzen:



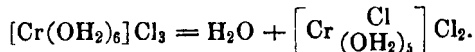
lässt die Coordinationstheorie Verbindungen von beistehender Constitution voraussehen:



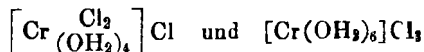
Die Gewinnung dieser bis jetzt noch fehlenden Chloro- und Bromo-Pentaquochromsalze wäre theoretisch von Interesse, und der Eine von uns (Werner) ist deshalb schon seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, dieselben darzustellen.

Die ersten diesbezüglichen Versuche schlossen sich an die bekannte Angabe von Péligot an, dass in dem von ihm untersuchten grünen Chromchlorid $\frac{2}{3}$ des Chlors fällbar seien. Es erschien nämlich nicht unmöglich, dass unter gewissen Bedingungen, statt des von A. Werner und A. Gubser genau charakterisirten grünen Hydrats ein damit isomeres erhalten wird.

Mit G. O. Higley zusammen wurden deshalb zunächst Versuche angestellt, um durch vorsichtiges Entwässern von violetterm Chromchloridhydrat zu der gewünschten Verbindung zu gelangen:



Es zeigte sich jedoch, dass dabei entweder Gemische von



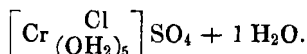
entstehen, oder dass sich bei genügend langem Erhitzen das Erstere allein $\frac{1}{3}$ bildet. Ueber die bezüglichen Versuche liegt eine Veröffentlichung von G. O. Higley vor ²⁾.

¹⁾ Siehe diese Berichte 34, 1579 [1901] und Ann. d. Chem. 322, 336 [1902].

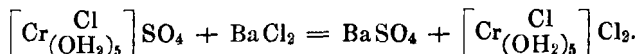
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 26, 622 [1904].

Eine ganze Reihe ähnlicher Versuche, die in der Zwischenzeit mit Hrn. Dr. Bindschedler durchgeführt wurden, und die sich auch auf verschiedene Methoden der Hydratisierung von wasserfreiem Chromchlorid erstreckten, haben kein anderes Resultat ergeben, sodass auf deren Beschreibung verzichtet werden kann.

Nachdem auf dem angegebenen Wege kein günstiges Resultat erreicht werden konnte, schien es möglich, in folgender Weise zum Ziele zu gelangen. Recoura¹⁾ hat ein Chlorosulfat des Chroms von der Formel: $\text{CrClSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben, welches er auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen als monomolekular auffasst und in welchem der SO_4 -Rest ionisierbar ist, nicht aber das Chloratom. Unter Berücksichtigung dieser Angaben lag es nahe, diesem Chlorosulfat folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



Das Chlorosulfat entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf violettes Chromsulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$. Da Letzteres jetzt nach der von Higley ausgearbeiteten Darstellungsmethode aus Chromalaun sehr leicht zugänglich ist, so haben wir das Chlorosulfat von Recoura in sehr grossen Mengen darstellen und eingehend untersuchen können. Bei der Reinigung des Chlorosulfats durch nochmaliges Umfällen mit Schwefelsäure aus wässriger Lösung erhält man es zum Schluss in blaugrünen, blättrigen Krystallen, die beim Stehen im Exsiccator zu einem schiefergrauen Pulver zerfallen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, und sowohl seine salpetersäurehaltigen, als auch seine neutralen wässrigen Lösungen bleiben, mit Silbernitrat versetzt, anfänglich vollkommen klar. Durch Umsatz mit Chlorbaryum hofften wir dieses Chlorosulfat in das entsprechende Chlorid umwandeln zu können.

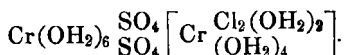


Bei Ausführung des Versuches wurde eine grüne Lösung erhalten, die, nachdem sie concentrirt worden war, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder das ursprüngliche Chlorosulfat ergab. Scheinbar war somit in der gewonnenen Lösung das gesuchte Chlorid enthalten. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte ferner ein Chlorid, welches durch Sättigen der kalten, wässrigen Chlorosulfatlösung mit Salzsäuregas erhalten worden war. Seine concentrirte Lösung gab mit Schwefelsäure Recoura'sches Chlorosulfat. Als wir jedoch versuchten, das vermeintliche neue Chlorid in reinem Zustande darzustellen, stellte es

¹⁾ Bull. Soc. chim. [3] 27, 1155.

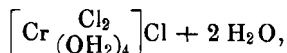
sich heraus, dass es keine einheitliche Verbindung war, sondern aus einem Gemisch von grünem und blauem Chromchloridhydrat bestand. Da aber unter den Bedingungen, unter denen das Salz gewonnen worden war, eine Umwandlung des erwarteten Chloropentaquochromchlorids in violettes Hexaquochromchlorid kaum möglich erschien, so musste man annehmen, dass schon im Chlorosulfat von Recoura ein Hexaquochromcomplex enthalten sei. Diese Auffassung fand in einem eigenthümlichen Verhalten des Chlorosulfats eine weitere Stütze. Lässt man es nämlich in einer feuchten Atmosphäre einige Zeit auf einer Thonplatte liegen, so verändert es seine blaugrüne Farbe, und zum Schluss bleibt ein röthlich-violettes Pulver zurück, welches nichts anderes als violettes Chromsulfat ist.

Aus diesem Verhalten musste man schliessen, dass dem Chlorosulfat nicht die von Recoura angenommene einfache Formel zukommt, sondern dass dasselbe eine polymere, wahrscheinlich eine dimolekulare Verbindung ist, deren Formel sich folgendermaassen constitutionell auflösen lässt:



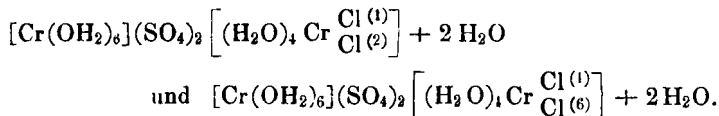
Die Berechtigung dieser Annahme konnte auf synthetischem Wege in folgender Weise bewiesen werden.

Setzt man zu einer Mischung der concentrirten Lösungen von violettem Chromsulfat und grünem Chromchlorid,



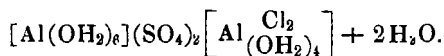
unter Eiskühlung tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu, so scheidet sich sehr bald ein reichlicher Niederschlag von grünen Krystallen aus. Diese Krystalle haben die gleiche Zusammensetzung wie das Recoura'sche Chlorosulfat und verhalten sich auch chemisch vollkommen analog, d. h. ihre frisch bereitete, wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber, während Baryumchlorid sofort Baryumsulfat ausscheidet. Auch in den sonstigen Eigenschaften verhält sich die Verbindung entsprechend dem Chlorosulfat von Recoura, und wir würden nicht zögern, die beiden Chlorosulfate als identisch zu bezeichnen, wenn nicht in Bezug auf Krystallgestalt und Art der Abscheidung der Verbindungen aus den Lösungen gewisse unveränderliche Unterschiede sich bemerkbar machten. Während nämlich Schwefelsäure das Recoura'sche Chlorosulfat aus der wässrigen Lösung in blättrigen, weichen Krystallen ausscheidet, welche die Lösung fast ganz durchsetzen, fällt sie die synthetisch dargestellte Verbindung in körnigen, sandigen Krystallen, und dieser Unterschied verschwindet trotz häufigen Umfällens nicht. Ferner ist das synthe-

tische Product in der Farbe etwas dunkler, als das nach der Methode von Recoura gewonnene. Da nun an der übereinstimmenden Constitution der beiden Verbindungen nicht gezweifelt werden kann, so sind die Unterschiede möglicherweise auf eine räumliche Verschiedenheit in den $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix} \right]$ -Complexen der beiden Salze zurückzuführen, etwa im Sinne folgender Formeln:



Doch möchten wir diese Auffassung nur mit allem Vorbehalt geben. Wichtig erscheint noch die schon hervorgehobene Thatsache, dass das reine Chlorosulfat von Recoura und die synthetische Verbindung in frisch bereiteter, vollkommen neutraler, wässriger Lösung mit Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber geben, denn dadurch gewinnen die von A. Gubser und A. Werner in Bezug auf die Constitution des grünen Chromchlorids abgeleiteten Schlüsse eine wesentliche Stütze. Es wird dadurch nämlich bewiesen, dass die von R. Weinland und A. Koch¹⁾ im Verbalten der Lösungen von grünem Chromchloridhydrat bei wechselndem Salpetersäurezusatz beobachteten Unterschiede nur so zu erklären sind, dass die Salpetersäure einen mit ihrer Concentration wechselnden Einfluss auf die Beständigkeit des complexen Radicals: $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix} \right]$, ausübt. Dasselbe gilt für den von Weinland eingehend untersuchten Einfluss anderer Säuren auf die Fällbarkeit des Chlors aus den Lösungen von grünem Chromchlorid.

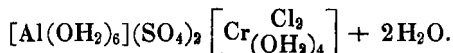
Recoura hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aluminiumsulfat ein dem Chromchlorosulfat analog zusammengesetztes Aluminiumchlorosulfat gebildet wird, dem man auf Grund der beim Chromchlorosulfat gewonnenen Resultate folgende Constitution zuschreiben wird:



Man durfte deshalb erwarten, den Chromsulfatrest des Chromchlorosulfats durch Aluminiumsulfat ersetzen zu können, wodurch die von uns aufgestellte Constitutionsformel eine neue Stütze gewinnen musste. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Mischt man concentrirte Lösungen von Aluminiumsulfat und grünem Chromchlorid, so scheiden sich bei Zusatz von Schwefelsäure kleine, hellgrüne Krystalle aus, die

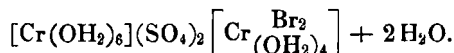
¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 39, 296 [1904].

eine Aluminiumchromverbindung sind und die in ihrer Zusammensetzung folgender Constitutionsformel entsprechen:



Ihre mit Salpetersäure versetzte, frisch bereitete Lösung zeigt auf Zusatz von Silbernitrat nur eine schwache Trübung, und erst nach und nach scheiden sich grössere Mengen von Chlorsilber ab.

Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chromsulfat konnten wir ein dem Chromchlorosulfat entsprechendes Bromosulfat darstellen, das aus seiner wässrigen Lösung durch Schwefelsäure in glänzenden, dunkelgrünen Blättern erhalten wird. Es entspricht der Formel:



Die neutrale, wässrige Lösung scheidet mit Silbernitrat sofort Bromsilber ab, was jedoch nicht überraschen kann, wenn man die von A. Werner und A. Gubser¹⁾ beim grünen Chrombromidhydrat festgestellte leichte Ionisationsfähigkeit der intraradicalen Bromatome berücksichtigt.

Darstellung von Recoura's Chromchlorosulfat.

Zu 50 ccm rauchender, zum Sieden erhitzter Salzsäure fügt man 60 g violette Chromsulfat, welche sich sofort unter Bildung einer grünen Flüssigkeit auflösen. Man lässt eine Viertelstunde kochen und lässt dann die so entstandene Lösung längere Zeit im Vacuum-exsiccator stehen. Nach einigen Tagen verwandelt sich die Flüssigkeit in ein krystallinisches Gemenge, welches man absaugt und mit einem Gemisch von Alkohol und Aceton wäscht. Man gewinnt so ein grünes Pulver, welches in Wasser sehr löslich ist. Zur Reinigung wird das Rohproduct in möglichst wenig Wasser aufgelöst und durch concentrirte Schwefelsäure, die man tropfenweise und unter Kühlung mit Eiswasser zusetzt, wieder ausgefällt. Das Chlorosulfat scheidet sich, wenn die Lösung im Augenblick des Beginns der Krystallbildung sich selbst überlassen bleibt, in ziemlich grossblättrigen, grünen Krystallen aus, die sich leicht absaugen lassen und durch Waschen mit Alkohol und Aether von Mutterlauge und Säure befreit werden.

0.1917 g Sbst.: 0.0503 g Cr_2O_3 .

$\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{O}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2$. Ber. Cr 17.86. Gef. Cr 17.94.

¹⁾ Ann. d. Chem. **322**, 386 [1902].

Einwirkung von Baryumchlorid auf das Chlorosulfat.

In 7.87 ccm einer nahezu gesättigten, kalten Lösung von Chlorbaryum, welche 2.52 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ enthalten, wird das Chlorosulfat (3.01 g) in fester Form eingetragen, wodurch sofort möglichst concentrirte Chloridlösungen entstehen. Nachdem man das Gemisch möglichst innig verrieben hat, lässt man es einige Minuten stehen und filtrirt dann das Baryumsulfat vor der Saugpumpe auf einem aus Asbest und Filtrirpapier bereiteten Filter ab. Das Filtrat wird mit Alkohol vermischt, worauf sich auf Zusatz von Aether eine kleine Menge einer dunkelgrünen, öligen Flüssigkeit abscheidet, welche durch Abgiessen der fast farblosen, alkoholischen Flüssigkeit abgetrennt wird. Das grüne Oel wird dann von neuem in absolutem Alkohol aufgelöst, durch Aether noch einmal ausgefällt und von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Durch diese Arbeitsweise wird eine rasche Isolirung des Umsetzungsproductes erzielt und eine Umwandlung in secundäre Producte vermieden. Lässt man das erhaltene Oel in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd stehen, so scheiden sich nach einigen Stunden Krystallnadeln ab, und nach ein bis zwei Tagen ist das ganze Oel zu einem grünen, sehr hygroskopischen Krystallkuchen erstarrt. Da ein Versuch nachträglich zeigte, dass sich beim langsamen Verdunsten über Phosphorpentoxyd aus dem wässrigen Filtrat vom Baryum-Niederschlag ein mit dem obigen identisches Chlorid bildet, wurden grössere Mengen desselben auch auf folgendem Wege dargestellt. Das Filtrat wurde zunächst einige Stunden stehen gelassen, bis sich das durch die Poren des Filters hindurch gegangene, feine Baryumsulfat abgesetzt hatte; die darüberstehende Lösung wurde dann vorsichtig abpipetirt und auf grossen Uhrschaalen über Phosphorpentoxyd eingedunstet.

Die nach diesen Methoden gewonnenen nadligen Krystalle zerfliessen beim Stehen an der Luft nach sehr kurzer Zeit; sie enthalten kein Chlorbaryum, aber noch Spuren von unzersetztem Sulfat. Aus ihrer concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt auf tropfenweisen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure das Chlorosulfat in der ursprünglichen, blättrigen Form wieder aus, während sich, wie ein Parallelversuch lehrte, unter denselben Bedingungen aus concentrirten Lösungen von gewöhnlichem, grünem Chromchlorid in geringer Menge unverändertes, grünes Chromchlorid abscheidet.

Die Analyse des auf dem soeben beschriebenen Wege gewonnenen Sulfats ergab folgenden Chlorgehalt.

0.0617 g Sbst.: 0.0316 g AgCl.

$\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{O}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2$. Ber. Cl 12.18. Gef. Cl 12.65.

Die Untersuchung des aus dem Sulfat mit Baryumchlorid dargestellten Chlorids führte zu folgendem Resultat:

0.3848 g Sbst.: 0.1175 g Cr₂O₃. — 0.2515 g Sbst.: 0.0768 g Cr₂O₃. —
 0.3635 g Sbst.: 0.1075 g Cr₂O₃. — 0.1694 g Sbst.: 0.2720 g AgCl. — 0.1950 g
 Sbst.: 0.3124 g AgCl. — 0.3179 g Sbst.: 0.5135 g AgCl.

CrCl₃ + 6H₂O. Ber. Cr 19.54, Cl 39.99.
 Gef. » 20.60, 20.90, 20.24, » 39.67, 39.54, 40.23.

Es lag somit thatsächlich ein Chlorid CrCl₃ + 6H₂O vor. Um dessen Natur aufzuklären, haben wir die Menge des direct fällbaren Chlors bestimmt.

Das Chlorid wurde in Wasser gelöst und die mit 5 ccm verdünnter Salpetersäure versetzte, mit Eis gekühlte Lösung mit einem Ueberschuss von Silbernitrat-Lösung vermischt. Das gefällte Chlorsilber wurde sofort abfiltrirt und das nicht gefällte Chlor durch Erwärmen des Filtrats ebenfalls als Chlorsilber abgeschieden.

0.1787 g Sbst.: 0.1378 g AgCl, 0.1560 g AgCl.
 Gef. Cl 19.19 (direct gefällt)
 » 21.76 (nachträglich ausgefallen)
 Summa Cl 40.95

0.2272 g Sbst.: 0.1812 g AgCl, 0.1920 g AgCl.
 Gef. Cl 19.84 (direct gefällt)
 » 20.99 (nachträglich ausgefallen)
 Summa Cl 40.83

Diesen Analysen zufolge wurde etwas weniger als die Hälfte des Chlors direct ausgefällt, was jedoch nicht in Uebereinstimmung mit der für das Chlorid erwarteten Formel: $\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{Cl} \\ (\text{OH}_2)_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, zu bringen war. Nach dieser Formel hätten zwei Drittel des Chlors sofort als Chlorsilber ausfallen sollen. Das Verhalten entsprach vielmehr dem eines nicht ganz reinen, gewöhnlichen, grünen Chromchlorids: $\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{matrix} \right] \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Wir versuchten deshalb, das gesuchte Chlorid auf einem anderen Wege darzustellen.

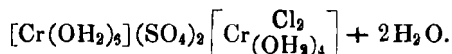
Aehnlich wie man durch Einleiten von Salzsäuregas in Lösungen von Chromsesquisulfat resp. Chromalaun violettes Chromchloridhydrat darstellen kann, welches bei niedriger Temperatur auskrystallisirt, so konnte man erwarten, durch Sättigen der Lösungen des »Chlorosulfats« mit Chlorwasserstoff das gewünschte Chlorid zu erhalten.

Etwa 5 g des grünen »Chlorosulfats« wurden deshalb in möglichst wenig Wasser gelöst und in die mit Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung langsam bis zur vollständigen Sättigung Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich ein krystallinisches Pulver ausschied. Lösung und Krystalle wurden dann auf eine Thonplatte gegossen und in einen Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid und Kalilauge gestellt. Da Proben der so gewonnenen Krystalle noch schwefelsäure-

haltig waren, so wurden sie nochmals in möglichst wenig Wasser gelöst und noch einmal durch Sättigen mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur ausgefällt, wodurch sie schwefelsäurefrei erhalten wurden.

Beim Aufbewahren auf einer Thonplatte an freier Luft zeigt dieses Salz ein eigenthümliches Verhalten. Seine grüne Farbe verschwindet allmählich, indem ein anscheinend sehr hygroskopischer Theil desselben mit grüner Farbe in die Thonplatte geht, während ein violettes Salz zurückbleibt, das sich als violettes Chromchloridhydrat, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, erwies.

Hieraus muss geschlossen werden, dass die durch Chlorwasserstoff ausgefallenen Krystalle nicht einheitlich sind, sondern aus zwei verschiedenen Körpern bestehen, nämlich aus grünem und aus violettem Chromchloridhydrat. Ersteres zerfließt rascher an der Luft und wird von der Thonplatte aufgenommen, während das violette Hydrat zurückbleibt. Die Entstehung von violettem Chromchloridhydrat aus dem Chlorosulfat unter den beschriebenen Bedingungen lässt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, dass sich das Radical: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$ im Chlorosulfat schon vorfindet. Diese Annahme erklärt aber auch noch eine andere Beobachtung, die hier angeführt werde. Wenn man das Chlorosulfat längere Zeit auf einer Thonplatte an freier Luft liegen lässt, so verändert es ebenfalls die Farbe, und es bleibt zuletzt violettes wasserhaltiges Chromsulfat zurück. Alle diese Beobachtungen führen somit übereinstimmend zum Schluss, dass das Chlorosulfat nicht der einfachen Molekularformel entsprechen kann, sondern höchst wahrscheinlich bimolekular ist und zwar im Sinne folgender Constitutionsformel:



Um diese Annahme zu stützen, haben wir versucht, die Verbindung aus den hypothetischen Bestandtheilen zu synthetisiren.

Synthese von grünem »Chlorosulfat« aus violettem Chromsulfat und grünem Chromchlorid.

Wird eine concentrirte gesättigte Lösung von violettem Chromsulfat mit einer solchen von grünem Chromchlorid gemischt, wobei das Mengenverhältniss der beiden Componenten ziemlich gleichgültig ist, denn auf 1 Molekül $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ können 2—6 Moleküle $\left(\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right) \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ angewandt werden, und die Mischung unter Eiswasserkühlung tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein grüner, krystallinischer

Niederschlag aus. Die Krystalle lassen sich leicht abfiltriren und werden mit Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen.

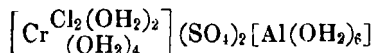
Während das nach Recoura dargestellte Chlorosulfat aus blättrigen Krystallen besteht, die sich unter dem Platinspatel weich und schmiegsam anfühlen, bildet die neue Verbindung mehr körnige Krystalle, die sich unter dem Spatel sandig anfühlen und sich in Folge dessen auch bedeutend leichter filtriren und auswaschen lassen. Ferner ist die Farbe der synthetisch dargestellten Verbindung etwas dunkler und mehr graugrün als diejenige der Recoura'schen Verbindung. Beim Umfällen mit Schwefelsäure durchsetzen die Krystalle von Recoura's Chlorosulfat die Lösung so vollständig, dass ein dichter Krystallbrei entsteht. Die Krystalle der neuen Verbindung scheiden sich dagegen als schwerer Niederschlag ab, und ihre Löslichkeit scheint etwas geringer zu sein, als die der blättrigen Krystalle. Die Analyse für die neue Verbindung ergibt die gleiche Zusammensetzung, wie für das Salz von Recoura:

0.2126 g Sbst.: 0.0551 g Cr_2O_3 . — 0.1711 g Sbst.: 0.0842 g AgCl.

$\text{Cr}_2\text{Cl}_2\text{O}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2$. Ber. Cr 17.86, Cl 12.15.

Gef. » 17.73, » 12.16.

Ueber Dichlorotetraquochromi-hexaquoaluminiumsulfat,



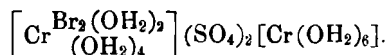
4.8 g Aluminiumsesquisulfat und 2 g grünes Chromchlorid werden in möglichst wenig mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser aufgelöst.

Die filtrirte, abgekühlte Lösung versetzt man tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich Krystalle abzuschneiden beginnen, und lässt sie dann bis zur Beendigung der Krystallisation in Eiswasser stehen. Nach etwa 5 Minuten werden die Krystalle abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Zur Reinigung kann die Verbindung aus wässriger Lösung mit Schwefelsäure umgefällt werden und stellt dann kleine, hellgrüne Krystalle dar. Bei der Analyse wurde das Chrom durch Oxydation mit Chlor in Chromat übergeführt und aus der angesäuerten Lösung das Aluminium durch Ammoniak als Hydroxyd ausgefällt. Die Summe von Chromoxyd und Aluminiumoxyd wurde durch Eindunsten mit etwas Ammoniak im Platintiegel und nachheriges Glühen während 10 Minuten bestimmt.

0.3576 g Sbst.: 0.1842 g AgCl. — 0.2914 g Sbst.: 0.0298 g Al_2O_3 . — 0.1992 g Sbst.: 0.0213 g Al_2O_3 . — 0.2830 g Sbst.: 0.0645 g Cr-Al-Oxydgemisch, daraus: 0.0257 g Al_2O_3 , 0.1554 g PbCrO_4 .

$\text{CrAlCl}_2\text{O}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2$. Ber. Cl 12.69, Al 4.85, Cr 9.33,
Gef. » 12.73, » 5.42, 5.62, 4.80, » 9.38, 8.86.

Ueber Dibromotetraquochromi-hexaquochromsulfat.



Für die Darstellung dieser Verbindung eignet sich folgende Methode:

15 g violetter Chromsulfat werden durch Erwärmen in 5 cem Bromwasserstoffsäure (1.49 spec. Gewicht) aufgenommen. Die entstandene dunkelgrüne Lösung erstarrt beim Abkühlen mit Eis nicht. Wird sie jedoch in einen Vacuumexsiccator gebracht, so geseht sie nach einigen Stunden zu einem Krystallkuchen. Die Krystalle werden auf eine Thonplatte aufgetragen und nach dem Trocknen in möglichst wenig Wasser aufgelöst. Versetzt man diese mit Eiswasser gekühlte Lösung tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von glänzenden, dunkelgrünen Krystallen, und nach kurzer Zeit ist die ganze Masse breiartig erstarrt. Wünscht man grosse Krystallblätter zu erhalten, so überlässt man die Lösung vom Beginn der Krystallisation an sich selbst und giebt keine Schwefelsäure mehr zu. Die Krystalle werden abfiltrirt und durch Waschen mit Alkohol und Aether von der Mutterlauge und von anhaftender Säure befreit. Der Bromgehalt dieser Krystalle erweist sich in der Regel etwas kleiner, als sich nach der aufgestellten Formel berechnet. Setzt man jedoch beim Umfällen zur wässrigen Lösung etwas Bromwasserstoff zu, so kommt man zu einem Product mit richtigem Bromgehalt, wie die letzte Analyse zeigt.

0.2269 g Sbst.: 0.1227 g AgBr. — 0.2008 g Sbst.: 0.1078 g AgBr. —
0.2353 g Sbst.: 0.1300 g AgBr. — 0.2174 g Sbst.: 0.1187 g AgBr. — 0.3222 g
Sbst.: 0.1717 g AgBr. — 0.3292 g Sbst.: 0.1840 g AgBr.

$\text{Cr}_2\text{Br}_2\text{O}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2$. Ber. Br 23.78.

Gef. » 23.02, 22.85, 23.51, 23.23, 22.67, 23.78.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1906.