

gut wie unlöslich, während die entwässerten Verbindungen stark farbig und in organischen Lösungsmitteln erheblich löslich sind.

Das Isorosindon ist dagegen in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt weder mit Wasser, noch ist es hygroskopisch. Dagegen ist es verhältnissmässig leicht in Benzol löslich. Es würde also etwa der entwässerten Form der oben erwähnten Phenolbetaïne entsprechen.

Vielleicht finden diese Thatsachen in der Annahme einer einfachen Formel für die wasserfreien und gefärbten Körper, einer zwei- oder mehr-molekularen für die wasserhaltigen, heller gefärbten Substanzen ihre Erklärung.

Genf, Universitätslaboratorium.

433. A. Werner: Ueber Triamminchromsalze, ein Beitrag zur Chemie der Hydrate.

V. Mittheilung in der Serie: Zur Kenntniss der Verbindungen des Chroms.

(Eingegangen am 26. Juli 1906.)

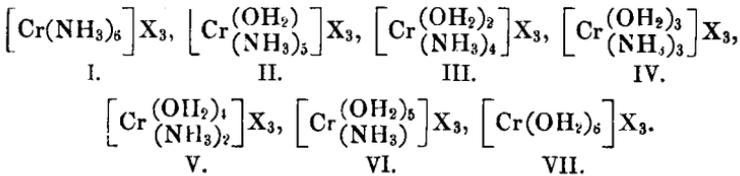
Ich habe in früheren Publicationen<sup>1)</sup> schon häufig betont, dass die Hydrate der Metallsalze als wohl definirte chemische Verbindungen aufzufassen sind, und dass sie in ihrer Constitution den Metallammoniakten entsprechen. Durch eine Reihe von Untersuchungen habe ich diese Auffassung experimentell begründet, sodass berechtigte Zweifel an der principiellen Uebereinstimmung der beiden Verbindungsgruppen nicht mehr bestehen können<sup>2)</sup>. In der im Folgenden mitgetheilten

<sup>1)</sup> Diesbezüglich sei z. B. auf folgende Arbeiten verwiesen: A. Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, 285 [1893]; 8, 161 [1895]; A. Werner und A. Miolati, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 41 u. f. [1893]; A. Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 209 [1899]; A. Werner und Al. Gubser, diese Berichte 34, 1579 [1901]; A. Werner und J. Klien, diese Berichte 35, 277 [1902]; A. Werner und A. Wolberg, diese Berichte 38, 2009 [1905]; A. Werner und R. Huber, diese Berichte 39, 329 [1906], sowie A. Werner und A. Gubser, diese Berichte 39, 1823 [1906].

<sup>2)</sup> Es muss deshalb auffallend erscheinen, dass diese Untersuchungen bei Erörterungen über die Natur der Hydrate und über die Existenz von Hydraten in wässriger Lösung vielfach ohne Beachtung geblieben sind. Wenn dies aber in so eigenthümlicher Weise geschieht, wie in der kürzlich erschienenen Arbeit von Hrn. P. Walden (Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 681 [1906]): Ueber organische Lösungs- und Ionisierungs-Mittel, in der nur Mendelejeff, Abegg, Biltz, Hantzsch und Jones genannt werden, um die verschiedenen Pro-

Untersuchung über Triamminchromsalze werden die innigen Beziehungen zwischen Metallammoniak und Hydraten an einem neuen Beispiel nachgewiesen, und damit wird der experimentelle Beweis für die von mir hervorgehobene Analogie zwischen den beiden Verbindungsklassen vervollständigt.

In einer mit J. Klien<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchung über Chromdiamminsalze habe ich darauf hingewiesen, dass man auf Grund der zwischen Metallammoniak und Hydraten bestehenden Beziehungen bei den Salzen des Chroms folgende Verbindungsreihen, welche einen schrittweisen Uebergang zwischen Metallammoniak und Hydraten ergeben, werde darstellen können:



Der Formel I entsprechen die Hexamminchromsalze, welche schon vor längerer Zeit von S. M. Jörgensen<sup>2)</sup> untersucht wurden. Die Kenntniss von Verbindungen der Formel II, welche Aquopentamminchromsalze oder Roseochromsalze genannt werden, verdanken wir den Arbeiten von Christensen<sup>3)</sup>.

Verbindungen der Formel III, welche man Diaquotetramminchromsalze nennen wird, sind bis jetzt nicht beschrieben worden, können aber, wie Hr. Privatdocent Dr. Pfeiffer gefunden hat, leicht dargestellt werden. Er wird nach Abschluss der Untersuchung Näheres

blemgruppen zu charakterisiren, welche zu einer chemischen Auffassung des Lösungsvorgangs hinübergeleitet haben, so sehe ich mich gezwungen, gegen eine solche einseitige Darstellung des Sachverhaltes Einspruch zu erheben. Die in der Zeitschrift für physikalische Chemie erschienene Abhandlung von Hrn. P. Walden veranlasst mich um so mehr dazu, als in derselben Zeitschrift von P. G. Donnan (Zeitschr. f. phys. Chem. 53, 317 [1905]) auf meinen Antheil an der Klarlegung der Hydratfrage hingewiesen worden ist, und meine diesbezüglichen Arbeiten deshalb auch Hrn. P. Walden bekannt sein müssen. Aus der Abhandlung von F. G. Donnan sei hier nur folgende Notiz angeführt: »In dieser Abhandlung (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 3, 294 [1893]) hat Werner die Frage nach der Hydratation der Ionen und Moleküle eingehend erörtert und die meisten der jetzt als neu auftauchenden Gedanken mit voller Bestimmtheit ausgesprochen. Es dürfte nicht unnöthig sein, besonderen Nachdruck auf diese Thatsache zu legen.«

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 277 [1902].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 25, 427 [1884].

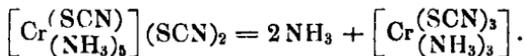
<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 24, 74 [1883].

über die Verbindungsreihe mittheilen. Ebenso waren bis jetzt Verbindungen von der Formel IV, die als Triaquotriamminchromsalze zu bezeichnen sind, unbekannt. Diese Verbindungen habe ich nun darstellen können und zwar, wie nachher gezeigt wird, auf einem recht eigenthümlichen Wege.

Die Verbindungen von der Formel V, die Tetraquodiamminchromsalze, sind in der Arbeit von J. Klien und mir beschrieben worden. Die Pentaquomonoamminchromsalze (Formel VI) sind noch unbekannt. Sie fehlen allein noch zur Vollständigkeit obiger Uebergangsreihe, denn der Formel VII entsprechen, wie ich mit A. Gubser gezeigt habe, die violetten Hexahydrate des Chromchlorids und des Chrombromids.

Dass eine solche, fast lückenlose Reihe von Verbindungstypen, wie wir sie jetzt beim Chrom besitzen, nur bei Annahme der vollständigen Analogie zwischen Metallammoniaken und Hydraten erklärlich ist, wird kaum bestritten werden können. In eine eingehende Darlegung der successiven Verschiebung in den Eigenschaften der durch fortgesetzten Ersatz von Ammoniak durch Wasser aus den Chromhexamminsalzen entstehenden Verbindungen will ich hier nicht eintreten; dazu wird sich hoffentlich Gelegenheit bieten, wenn es mir gelingt, die noch fehlenden Pentaquomonoamminchromsalze darzustellen.

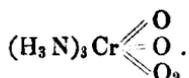
Da Triamminchromsalze bis jetzt überhaupt unbekannt waren, so musste zunächst die Frage geprüft werden, auf welchem Wege man zu solchen Verbindungen gelangen konnte. Am nächstliegenden schien es, sie auf einem analogen Wege darzustellen, wie die Diamminchromsalze d. h. durch Oxydation entsprechender Rhodanverbindungen. Es war deshalb in erster Linie die Gewinnung von Trirhodanatotriamminchrom anzustreben. Diese Verbindungen konnten in der That erhalten werden und zwar durch Erhitzen von Rhodanatopentamminchromrhodanid<sup>1)</sup>:



Bei dieser Operation bildet sich stets ein Gemisch von Dirhodanatotetramminchromrhodanid und Trirhodanatotriamminchrom. Die Gewinnung grösserer Mengen der letzteren Verbindung ist deshalb sehr lästig, und auch die Isolirung der bei der Oxydation gebildeten Producte ist mit Schwierigkeiten verbunden, die bis jetzt nicht vollständig gehoben werden konnten. Ich habe deshalb nach einem anderen Aus-

<sup>1)</sup> Siehe die folgende Abhandlung: A. Werner und J. Halban: Ueber Rhodanatochromammoniaksalze.

gangsmaterial gesucht und ein solches in der zuerst von O. F. Wiede<sup>1)</sup> dargestellten Ammoniakverbindung des Chromtetroxyds gefunden. Schon O. F. Wiede und K. A. Hofmann haben darauf hingewiesen, dass in dieser Verbindung das Ammoniak an Chrom gebunden sein müsse, und bei der Einwirkung von Essigsäure und von Salzsäure auf dieselbe hat K. A. Hofmann die Bildung von Chromamminen beobachtet. Er hat deshalb für das Triamminchromtetroxyd folgende Formel vorgeschlagen:

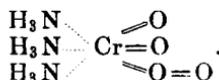


War diese Formel richtig, so durfte man erwarten, durch Reduction der Verbindung unter Bedingungen, unter denen sämtliches Ammoniak mit dem Chrom verbunden bleibt, zu den Triamminchromsalzen zu gelangen. Diese Erwartung hat sich bestätigt, und zwar befindet sich das Ammoniak mit dem Chrom in so fester Bindung, dass bei der Reduction keine besonderen Vorsichtsmaassregeln nothwendig sind. Uebergiesst man z. B. das Triamminchromtetroxyd mit Salzsäure, so löst es sich unter heftiger Sauerstoff- und Chlor-Entwicklung auf, und beim nachherigen Erhitzen entsteht eine intensiv grüne Lösung, aus der sich bei 24 stündigem Stehen reichlich Krystalle abscheiden, die in der Hauptsache aus Dichloroäquotriamminchromchlorid bestehen. Dass bei dieser heftigen Reaction ein Theil des Triamins Zersetzung erfährt, liegt auf der Hand, und ich habe deshalb eine Darstellungsmethode ausgearbeitet, bei der diese Zersetzung möglichst vermieden wird. Sie beruht auf der Einwirkung von concentrirter Salzsäure in Eisessiglösung. Ueber die Einzelheiten der Versuchsanordnung wird im experimentellen Theil berichtet. Man erhält nach diesem Verfahren in sehr guter Ausbeute ein Gemisch von Triamminchromsalzen, in dem neben Dichloroäquodiamminchromchlorid, welches den Hauptbestandtheil bildet, noch andere Salze enthalten sind, die sich wahrscheinlich von Acetatereihen ableiten, deren Untersuchung aber zunächst zurückgestellt wurde.

Der glatte Uebergang des Triammoniakchromtetroxyds im Triamminchromsalze ist eine schöne Bestätigung der von K. A. Hofmann aufgestellten Formel. Im Triammoniakchromtetroxyd liegt somit eine Metallammoniakverbindung des sechswerthigen Chroms vor. Theoretisch bietet der erbrachte Constitutionsbeweis auch für die Auffassung der Constitution von Metallperoxyden Interesse. Da nämlich das Triammoniakchromtetroxyd sicher eine coordinativ gesättigte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2180 [1897].

Verbindung ist, wie aus seiner Unfähigkeit, weitere Componenten additiv aufzunehmen hervorgeht, und die Coordinationszahl des Chroms auf Grund der Zusammensetzung einer ausserordentlich grossen Zahl seiner Verbindungen gleich sechs ist, so muss die Formel des Triammoniakchromtetroxyds folgendermaassen geschrieben werden:

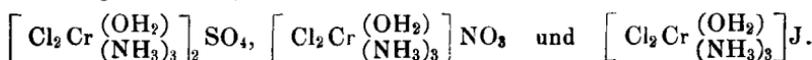


Der in den Peroxyden wirkende molekulare Sauerstoff besetzt somit, wie übrigens auch die Zusammensetzung von Peroxy-Fluomolybdaten, -Wolframat, -Tantalat und ähnlichen Verbindungen lehrt, nur eine Coordinationsstelle, zu welchem Schluss auch K. A. Hofmann schon gelangt ist. Im Sinne der für die Metallammoniake geltenden Nomenclatur wird man deshalb das Triammoniak-chromtetroxyd als Dioxo-peroxo-triammin-chromon bezeichnen.

Das Rohproduct der Triamminchromsalze kann durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser und Zusatz von bei 0° gesättigter Salzsäure in Dichloro-aquo-triammin-chromichlorid übergeführt werden. In dieser Weise dargestellt, ist letztere Verbindung zwar noch nicht analysenrein, eignet sich aber sehr gut zur Darstellung anderer Salze. Analysenrein wird sie erhalten, wenn man zunächst das Nitrat darstellt und dieses wieder in Chlorid verwandelt. Ihre Zusammensetzung ist dann die folgende:  $\left[ \text{Cl}_2 \text{Cr} \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right] \text{Cl}$ , und sie entspricht somit der unter dem Namen Dichrochlorid bekannten Kobaltammoniakverbindung. Ihre Eigenschaften sind in der That solche, dass sie den Namen Dichrochromchlorid in vollem Maasse verdient. Aeusserlich ist sie der entsprechenden Kobaltverbindung zum Verwechseln ähnlich, denn sie zeigt dieselbe Krystallgestalt und einen stark ausgeprägten Dichroismus. Wird sie nämlich mit Salzsäure aus nicht zu concentrirten Lösungen ausgefällt, so entstehen flache, federartig gestreifte, sternartige Krystallaggregate, die eine röthlichbraune Farbe zeigen. Diese Farbe ist aber nicht die Eigenfarbe der Verbindung, denn beim Verreiben der letzteren entsteht ein grünblaues Pulver.

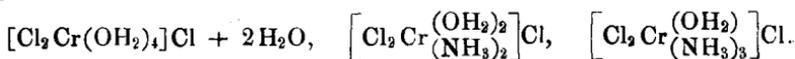
Dementsprechend lösen sich die braunen Krystalle mit blauer Farbe in Wasser auf. Aus stark salzsaurer, warmer Lösung scheidet sich das Salz in blauschwarzen, nadeligen Krystallen ab. Da die anderen Salze der Reihe keinen so starken Dichroismus zeigen, so besitzen sie eine blaue Farbe. Diese Salze können aus der wässrigen Lösung des Chlorids leicht dargestellt werden, das Sulfat und Nitrat durch Zusatz der entsprechenden Säure, das Jodid durch Fällen mit Jodkalium. Diese drei schön krystallisirten Salze zeigen eine

zarte, stahlblaue Farbe, die ihnen ein prachtvolles Aussehen verleiht. Sie entsprechen folgenden Formeln:



In Wasser lösen sie sich mit blauer Farbe auf und können aus frisch bereiteter Lösung durch Zusatz der entsprechenden Reagentien unverändert zurückerhalten werden.

Dieses Verhalten und alle sonstigen Eigenschaften liefern den Beweis, dass die zwei Chloratome intraradical, d. h. nicht ionogen, gebunden sind. Beim Stehen geht die Farbe der wässrigen Lösung in violett über, indem sich wahrscheinlich Chlorodiaquotriamminchromsalze,  $\left[ \text{ClCr} \begin{pmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix}_3 \right] \text{X}_2$ , bilden, auf die ich später zurückkommen werde. Die dargestellten Triamminverbindungen entsprechen constitutionell dem grünen Chromchlorid und den Dichlorodiaquodiamminchromsalzen:

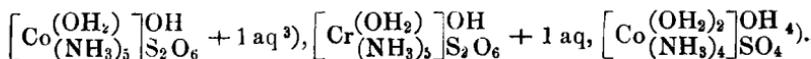


Dichlorotetraquochromchlorid,                      Dichlorodiaquodiamminchromchlorid,                      Dichloroquaotriamminchromchlorid.

Auch die von P. Pfeiffer beschriebenen, Pyridin und Aethylen-diamin enthaltenden Salze:  $\left[ \text{Cl}_2 \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{Py}_2 \end{pmatrix} \right] \text{X}^1$ , und  $[\text{Cl}_2 \text{Cr en}_2] \text{X}^2$ , gehören in dieselbe Klasse von Dichlorochromsalzen.

Löst man das Chlorid oder das Jodid der Dichloroquaodiamminchromreihe in Wasser und setzt Pyridin zu, so erhält man eine dunkelrothe Lösung, aus der auf Zusatz von Jodkalium ein blaurothes basisches Jodid ausfällt, welches der Formel  $\left[ \text{Cr} \begin{pmatrix} \text{OH}_2 \\ \text{NH}_3 \end{pmatrix}_3 \right] \text{J}_2 \text{OH}$  entspricht.

Dieses Jodid löst sich leicht mit blassrother Farbe in Wasser auf und zeigt somit ein analoges Verhalten wie die basischen Salze von Pentammin- und Tetramminmetalliaken, von denen folgende bekannt sind:



In Bezug auf die Natur der basischen Salze besteht somit ein Unterschied zwischen den Triamminsalzen und den Diamminchromsalzen, welche letzteren durch Pyridin und Ammoniak in Form fast unlöslicher basischer Salze gefällt werden, d. h. sich ähnlich verhalten wie die Hydrate von Metallsalzen. Die Triamminchromsalze schliessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1893 [1906].

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, diese Berichte 37, 4255 [1904].

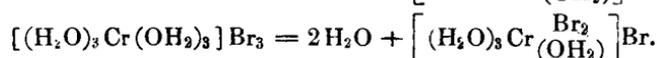
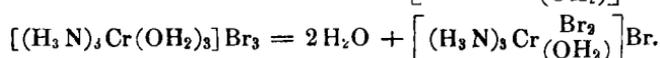
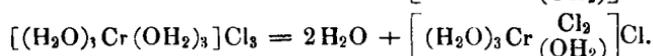
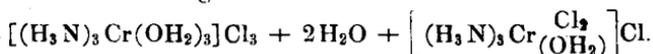
<sup>3)</sup> S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 25, 418.

<sup>4)</sup> S. M. Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 184.

sich hiernach durch den Charakter ihrer basischen Salze den ammoniakreicheren Chromammoniak an, während die ammoniakärmeren Chromverbindungen sich diesbezüglich den Hydraten der Metallsalze an die Seite stellen. Es wird deshalb interessant sein, festzustellen, ob auch bei den Triamminsalzen in einzelnen Eigenschaften schon Anklänge an die Hydrate der Metallsalze nachzuweisen sind.

Das basische Jodid kann als Triaquotriamminchromsalz leicht in das normale Chlorid und Bromid dieser Reihe übergeführt werden. Versetzt man nämlich seine concentrirte wässrige Lösung mit bei 0° gesättigter Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure, so scheiden sich diese Salze als blassroth gefärbte, grosskrystallinische Niederschläge aus. Die Analyse des Bromids hat gezeigt, dass es der Zusammensetzung  $(\text{H}_3\text{N})_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_3\text{Br}_3$  entspricht, und da in seiner frisch bereiteten Lösung sämmtliches Brom direct fällbar ist, so muss ihm folgende Constitution zugeschrieben werden:  $\left[ \text{Cr} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{matrix} \right] \text{Br}_3$ .

Das Bromid gehört somit in die für die Theorie der Hydrate wichtige Reihe der Triaquotriamminchromsalze. In Wasser löst es sich sehr leicht mit prachtvoller Carmoisinfarbe auf, die weniger blauschichtig ist als die Farbe der Tetraquodiamminchromsalzlösungen. Dass die Wassermoleküle im complexen Radical dieser Verbindungen eine ausschlaggebende Rolle spielen, zeigt sich in der Aenderung der Function, welche die Säureradiale erfahren, wenn den Triammintriaquosalzen Wasser entzogen wird. Lässt man z. B. die mit Salzsäure versetzte Lösung des Chlorids stehen, so treten zwei Wassermoleküle aus dem complexen Radical aus, und es entsteht Dichloroquotriamminchromchlorid, in welchem sich nur noch ein Chloratom in ionogener Bindung befindet. Ganz ähnlich verhält sich eine mit Bromwasserstoffsäure versetzte Lösung des Bromids. Dieselbe scheidet blaugrünes Salz ab, welches nach seinem ganzen Verhalten als Dibromoquotriamminchrombromid:  $\left[ \text{Br}_2\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH}_2) \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Br}$ , anzusprechen ist. Triaquotriamminchrom-Chlorid und -Bromid verhalten sich somit wie die ihnen entsprechenden, nur Wasser enthaltenden Salze, d. h. wie die blauen Hexahydrate des Chromchlorids und Chrombromids. Dieses analoge Verhalten findet in folgenden Formeln einen bildlichen Ausdruck:



Damit ist an einem neuen Beispiel überzeugend nachgewiesen, dass Hydrate und Metallammoniakverbindungen derselben Art sind, und dass das Hydratwasser auch in wässriger Lösung mit den Metallionen und complexen Ionen vereinigt bleiben muss, da sich ohne diese Annahme der tiefgreifende Unterschied im Verhalten wasserreicherer und wasserärmerer Hydratformen nicht erklären lässt.

#### Darstellung von Triammin-chromtetroxyd.

Das Triamminchromtetroxyd ist zuerst von O. F. Wiede<sup>1)</sup> aus der blauen ätherischen Ueberchromsäurelösung dargestellt worden. K. A. Hofmann<sup>2)</sup> zeigte dann, dass dieselbe Verbindung durch Sättigen einer 10-proc. Ammoniaklösung mit Ammoniumbichromat bei 0° und Oxydation mit 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

Arbeitet man mit 20-proc. Ammoniak, so entsteht die von K. A. Hofmann als  $\beta$ -Form bezeichnete Modification der Verbindung, die aber nach den Untersuchungen von Riesenfeld<sup>3)</sup> mit der  $\alpha$ -Form identisch ist. Wir haben die Verbindung nach dem von Riesenfeld angegebenen Verfahren dargestellt. Bei der Verarbeitung von je 40 Portionen von 5 ccm 50-proc. Chromsäurelösung haben wir an Triamminchromtetroxyd 10.0, 9.5, 10.5 und 9.7 g erhalten. Die Darstellung grösserer Mengen der Verbindung ist deshalb ziemlich langwierig.

#### Verarbeitung des Triammin-chromtetroxyds.

Uebergiesst man die Triamminverbindung mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so tritt unter Sauerstoff- und Chlor-Entwicklung eine sehr heftige Reaction ein, und es entsteht eine grüngelbe Lösung. Zur vollständigen Umwandlung des Chroms in die dreierwerthige Stufe muss man die Lösung während einiger Minuten zum Kochen erhitzen, wobei sie schliesslich rein grün wird. Beim Stehen scheidet sie fast schwarze, nadelförmige Krystalle ab, die in Wasser mit blauer Farbe löslich sind. Sie wurden nicht analysirt, bestehen aber sicher aus Dichloroäquotriamminchromchlorid. Eine sehr zweckmässige Verarbeitung des Triamminchromtetroxyds ist die folgende, wobei wegen der Kostbarkeit des Materials vorgezogen wurde, immer nur mit 1 g Substanz zu arbeiten. Vielleicht kann man auch mehr auf einmal verarbeiten, aber es stehen uns darüber keine Erfahrungen zur Verfügung.

Das Triamminchromtetroxyd (1 g) wird mit 15 ccm Eisessig überschichtet und dazu auf einmal und unter Umrühren 10 ccm concentrirter Salzsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2180 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 4070 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 3059 [1905].

gegeben. Es findet eine starke Sauerstoff- und Chlor-Entwicklung statt, und es entsteht eine violette Lösung. Aus dieser beginnt sich bald ein grünlich graues Salz abzuscheiden, und nach etwa zehn Minuten ist der Process beendet. Man saugt das Salz ab und wäscht es mit Alkohol und Aether säurefrei. Im Durchschnitt werden 0.8 g desselben erhalten. Die Eisessigmutterlauge ist noch stark gefärbt und scheidet bei längerem Stehen braunviolettes, in federartig miteinander vereinigten Nadeln krystallisirtes Salz aus, dessen Menge bis zu 0.3 g betragen kann. Es wurde für die weitere Verarbeitung mit dem zuerst gewonnenen Product vereinigt. 5 g dieses Rohproducts werden mit 15 ccm Wasser und 4 ccm concentrirter Salzsäure überschichtet und auf freier Flamme so lange erhitzt, bis es sich mit tiefblauvioletter Farbe möglichst vollständig aufgelöst hat. Die rasch filtrirte Lösung wird mit 15 ccm concentrirter Salzsäure vermischt und zur Krystallisation gestellt. Es scheiden sich nach einiger Zeit grauviolette, zarte Blätter aus, die aus federartig vereinigten, flachen Nadelchen bestehen. Nach vollständigem Erkalten werden sie abfiltrirt und mit Alkohol und Aether säurefrei gewaschen. Man erhält etwa 2.3 g an diesem Salz. Aus der stark rothviolett gefärbten Mutterlauge kann man durch Erhitzen bis zum Farbenumschlag nach grünlichblau und weiteren Zusatz von 10 ccm concentrirter Salzsäure noch etwas Salz gewinnen. Die Analyse des in dieser Weise gewonnenen Salzes zeigte jedoch, dass es noch nicht rein war. Es wurde deshalb noch einmal umgefällt. 2 g Salz wurden in 15 ccm kaltem Wasser gelöst. Die tiefviolettblaue, durch rasches Filtriren von etwas ungelöstem Salz getrennte Lösung wurde unter Eiskühlung mit 10 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure vermischt, worauf sich das Chlorid in prachtvoll dichroitischen, braunrothen, glänzenden Blättchen ausschied, die abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Ausbeute 1 g. Die Mutterlauge war noch stark gefärbt. Auch das so dargestellte Salz war trotz seines schönen Aussehens nicht rein, wie aus folgenden Analysendaten hervorgeht:

0.1730 g Sbst.: 0,0574 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1556 g Sbst.: 0.0514 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —  
0.1220 g Sbst.: 0.2154 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1086 g Sbst.: 17.8 ccm N (23°, 721 mm).

$\text{CrN}_3\text{OH}_{11}\text{Cl}_3$  Ber. Cr 22.85, N 18.5, Cl 46.73.  
Gef. » 22.71, 22.61, » 17.48, » 43.65.

Darstellung von reinem Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid,  $\left[ \text{Cl}_2\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}$ .

Um das Dichloroaquatriamminchromchlorid in reinem Zustande zu gewinnen, geht man vom entsprechenden Nifrat aus, dessen Darstellung nachher beschrieben wird.

1 g Dichloroaquotriamminchromnitrat wird mit 10 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure verrieben, die schwach grün gefärbte, saure Lösung vom festen Product abdecantirt und letzteres auf einer Thonplatte mit Alkohol säurefrei gewaschen. Die beschriebenen Operationen werden in gleicher Weise dreimal wiederholt. Die anfangs grünlichblaue Farbe des Salzes geht dabei in eine röthlich-violette über. Das gebildete Chlorid wird hierauf in 10 ccm kaltem Wasser aufgenommen, und aus der filtrirten, gut abgekühlten, blauen Lösung

durch Zusatz 10 ccm rauchender Salzsäure (bei 0° gesättigt) umgefällt. Es scheidet sich in braunvioletten, blättrigen Krystallen ab, die durch Decantiren von der sauren Mutterlauge getrennt und auf einer Thonplatte mit Alkohol säurefrei gewaschen werden. Auch das Umfällen aus wässriger Lösung ist zweimal zu wiederholen. Das gewonnene rothviolette Krystallmehl (0.6 g) wurde vor der Analyse über Schwefelsäure getrocknet:

0.1456 g Stbst.: 0.0486 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1362 g Stbst.: 0.2574 g AgCl (im Rohr bei 120°). — 0.1126 g Stbst.: 19.4 ccm N (24°, 727 mm).

CrN<sub>3</sub>OH<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cr 22.85, N 18.50, Cl 46.73.

Gef. » 22.85, » 18.48, » 46.65.

In Wasser löst sich das Dichloro-aquo-triamminchromchlorid leicht mit blauer Farbe auf.

Dichloro-aquo-triammin-chrominitrat,  $\left[ \text{Cl}_2\text{Cr} \left( \begin{array}{c} \text{(OH)}_2 \\ \text{(NH}_3\text{)}_3 \end{array} \right) \right] \text{NO}_3$

2 g rohes Dichloro-aquo-triamminchromchlorid werden in 15 ccm kaltem Wasser aufgelöst. Die tief violettblaue Lösung wird von wenig ungelöst gebliebenem Salz abfiltrirt, gut abgekühlt und mit 15 ccm concentrirter Salpetersäure versetzt. Das Nitrat scheidet sich sofort in graublauen Nadeln ab, welche die Flüssigkeit vollständig durchsetzen. Ausbeute 1.6 g. Um das Salz analysenrein zu erhalten, fällt man es noch einmal aus wässriger Lösung um. Zu diesem Zweck löst man es in 20 ccm Wasser auf und versetzt die abgekühlte, tiefblaue Lösung mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure, wobei es sich in der schon beschriebenen Form abscheidet. In trockenem Zustande bildet es graublaue, verfilzte Nadeln, die einen schwachen, violetten Stich zeigen. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

0.1338 g Stbst.: 0.0396 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1960 g Stbst.: 0.2194 g AgCl (im Rohr bei 120°). — 0.1324 g Stbst.: 26.9 ccm N (23°, 721 mm).

CrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cr 20.48, N 22.08, Cl 27.88.

Gef. » 20.33, » 21.72, » 27.67.

Dichloro-aquo-triammin-chromisulfat,  $\left[ \text{Cl}_2\text{Cr} \left( \begin{array}{c} \text{(OH)}_2 \\ \text{(NH}_3\text{)}_3 \end{array} \right) \right]_2 \text{SO}_4$ .

Die Darstellung des Sulfats entspricht vollkommen derjenigen des Nitrats. Zur stark abgekühlten violettblauen Lösung von 2 g rohem Chlorid in 20 ccm Wasser setzt man langsam etwa 40 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu. Es ist darauf zu achten, dass keine zu starke Erwärmung eintritt. Das Sulfat scheidet sich in flockenartig vereinigten, blauen Nadeln ab, die von der noch ziemlich stark gefärbten Mutterlauge abfiltrirt und mit Alkohol säurefrei gewaschen werden. Ausbeute 1 g. In trockenem Zustande zeigt das Sulfat eine mehr röthlichblaue Farbe. Aus der in der Kälte bereiteten, rein blau gefärbten Lösung lässt sich durch Schwefelsäure unverändertes Sulfat ausfällen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz lieferte folgende Analysenresultate:

0.0642 g Stbst.: 0.0202 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1872 g Stbst.: 0.2242 g AgCl (im Rohr bei 120°). — 0.1366 g Stbst.: 0.6222 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1066 g Stbst.: 17.2 ccm N (23°, 734 mm).

$\text{Cr}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{S}$ . Ber. Cr 21.68, N 17.53, S 6.66, Cl 29.51.  
Gef. » 21.54, » 17.34, » 6.24, » 29.54.

Dichloro-aquo-triammin-chromijodid,  $\left[\text{Cl}_2\text{Cr}\left(\frac{\text{OH}_2}{\text{NH}_3}\right)_3\right]\text{J}$ .

Zu einer Lösung von 2 g rohem Chlorid in 15 ccm kaltem Wasser setzt man einige Jodkaliumkrystalle zu. Das Jodid scheidet sich sofort als blaugraues Krystallmehl aus. Ausbeute 1.2 g. Die Mutterlauge ist stark rothviolett gefärbt, woraus geschlossen werden darf, dass im rohen Chlorid noch ein zweites Salz enthalten ist. Um die Ausbeute an Jodid zu verbessern, habe ich bei einem zweiten Versuch 2 g rohes Chlorid zunächst mit 8 ccm Wasser überschichtet. Dabei entstand eine tief violettblaue Lösung, aus der nach dem Abfiltriren das Jodid mit Jodkalium gefällt wurde. Das ungelöst gebliebene Salz wurde in weiteren 6 ccm Wasser aufgenommen, wobei eine rein blaue Lösung erhalten wurde, die sich auf Jodkaliumzusatz unter Abscheidung des Jodids fast vollständig entfärbte, während die erste Mutterlauge stark rothviolett geblieben war. Die Gesamtausbeute an Jodid betrug nach diesem Verfahren 1.6 g.

Um das Jodid zu reinigen, löst man 1.2 g desselben in 15 ccm kaltem Wasser auf und versetzt die filtrirte, rein blaue Lösung mit festem Jodkalium. Das Jodid fällt fast quantitativ als blaugraues, grosskrystallinisches Pulver aus.

Zur Analyse wurde das längere Zeit mit Alkohol gewaschene Salz über Schwefelsäure getrocknet.

0.1108 g Sbst.: 13.6 ccm N (24°, 727 mm). — 0.1032 g Sbst.: 0.0244 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1786 g Sbst.: 0.2924 g Halogensilber (im Rohr bei 120°).

$\text{CrN}_3\text{OH}_{11}\text{Cl}_2\text{J}$ . Ber. Cl 16.32, N 13.19, Halogensilber 163.42.  
Gef. » 16.09, » 13.12, » 163.15.

Basisches Triaquo-triammin-chromijodid,  $\left[\text{Cr}\left(\frac{\text{OH}_2}{\text{NH}_3}\right)_3\right]\text{OH}\text{J}_2$ .

Die Darstellung dieses Salzes ist wegen seiner Löslichkeit in Wasser immer mit grossen Verlusten an Substanz verbunden. Am besten hat sich bis jetzt folgendes Verfahren bewährt. 1.6 g rohes Chlorid werden mit einem Gemisch von 10 ccm Wasser und 5 ccm Pyridin überschichtet, wobei sie sich innerhalb etwa 5 Minuten bis auf einen geringen Rückstand mit violettbrauner Farbe auflösen. Die Lösung wird filtrirt und dann so lange mit festem Jodkalium versetzt, bis sich das basische Jodid ausgeschieden hat. Nach dem Abfiltriren wird es mit Alkohol und Aether gewaschen. Ausbeute 1 g. Trotz häufigen Waschens mit Alkohol und Aether haftet dem Salz hartnäckig Pyridin an, welches man nur dadurch entfernen kann, dass man es mit einer gesättigten Jodkaliumlösung, in der es fast unlöslich ist, mehrere Male verreibt. Durch längeres Waschen mit Alkohol entfernt man zum Schluss etwa anhaftendes Jodkalium. Das basische Jodid hat eine blassbläulichrothe Farbe und besteht aus scharf zugespitzten, blättrigen Kryställchen. In Wasser löst es sich mit blassbraunrother Farbe. Die Analyse wurde mit über Schwefelsäure getrocknetem Salz durchgeführt.

0.1394 g Sbst.: 0.0240 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.0960 g Sbst.: 0.1050 g AgJ.

$\text{CrN}_3\text{O}_4\text{H}_{16}\text{J}_2$ . Ber. Cr 12.14, J 59.30.

Gef. » 11.78, » 59.09.

Triaquo-triammin-chromibromid,  $\left[ \text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Br}_3$ .

Zu einer Lösung von 1.5 g basischem Jodid in 6 ccm kaltem Wasser setzt man unter starker Abkühlung portionenweise 12 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein kleinkrySTALLINISCHER, hellbräunlichrother Niederschlag ab, den man, da er sich sehr leicht zu Boden setzt, durch Abgiessen der stark sauren Flüssigkeit isoliren kann. Um ihn säurefrei zu erhalten, bringt man ihn auf eine Thonplatte und wäscht ihn, nachdem er fast trocken geworden ist, mit Aether aus.

Das Salz ist stark hygroskopisch und darf deshalb nicht an freier Luft aufbewahrt werden. In Wasser löst es sich mit prachtvoll leuchtender, bläulichrother Farbe auf. Aus ganz concentrirter, wässriger Lösung lässt sich das Salz durch Zusatz von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure umfällen. Aus 3 g basischem Jodid werden etwa 1.4 g reines Bromid erhalten. Das Salz wurde vor der Analyse über Phosphorsäureanhydrid und Kaliumhydroxyd getrocknet.

0.1324 g Sbst.: 0.0256 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 1.1222 g Sbst.: 0.1728 g AgBr. — 0.1528 g Sbst.: 15.0 ccm N (24°, 723 mm).

$\text{CrN}_3\text{O}_3\text{H}_{13}\text{Br}_3$ . Ber. Cr 13.10, N 10.60, Br 60.39.

Gef. » 13.16, » 10.45, » 60.18.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird durch Silbernitrat schon in der Kälte sofort sämtliches Brom ausgefällt.

Die Untersuchung der Triamminchromisalze soll im nächsten Semester weitergeführt werden, wobei im besonderen auch die Frage zu prüfen sein wird, ob man bei der Reduction des Triammoniakchromtetroxyds nicht auch Verbindungen des vierwerthigen Chroms erhalten kann.

Meinem Assistenten Hrn. G. Jantsch, der mich bei vorliegender Arbeit in ausgezeichnete Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1906.