

Wir sehen also in den von Curtius entdeckten eleganten Reaktionen des Diazoessigesters ein schönes Beispiel, wie die verschiedenen gleichzeitigen Reaktionsbahnen eines Körpers sich sowohl zeitlich als auch bezüglich der Ausbeuteverhältnisse mit Hilfe der chemischen Kinetik und Ionentheorie beeinflussen lassen.

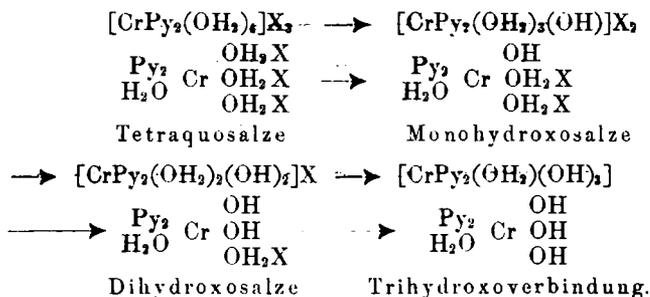
Heidelberg, April 1907. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

**573. P. Pfeiffer: Hydroxopyridinchromsalze.**  
(Beitrag zur Kenntnis der additiven Salzbildung bei Metallhydroxyden.)

[Experimentell bearbeitet von W. Osann.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Wie ich vor kurzem gezeigt habe<sup>1)</sup>, leiten sich von den Tetraquodipyridinchromsalzen,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$ , durch systematischen Entzug von Säuremolekülen drei Reihen von Hydroxokörpern ab: Monohydroxosalze, Dihydroxosalze und eine Trihydroxoverbindung.



Das genauere Studium der Eigenschaften dieser Hydroxoverbindungen ergab vor allem die wichtige Tatsache, daß die Salzbildung mit Säuren bei ihnen kein Substitutionsprozeß ist, sondern einen Additionsvorgang darstellt, bei dem Aquosalze (Oxoniumsalze) entstehen. Mittlerweile ist nun die additive Salzbildung von Werner<sup>2)</sup> und von mir<sup>3)</sup> bei einer größeren Zahl sonstiger Metallhydroxyde aufgefunden worden; außerdem gelang es mir aber auch, das experimentelle Material in der Pyridinchromreihe erheblich zu vermehren, so

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1864 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 272, 468, 2614 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 3126 [1907]; diese Berichte **40**, 3830 [1907].

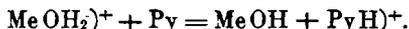
daß unsere Kenntnisse über die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften dieser Verbindungen eine gewisse Abrundung erfahren haben. Im folgenden soll über die neuen experimentellen Ergebnisse berichtet werden.

### I. Darstellungsmethoden der Hydroxo-pyridin-chromsalze.

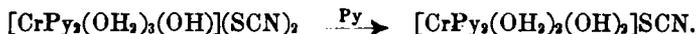
Zur Gewinnung der Hydroxochromsalze stehen uns im wesentlichen drei Methoden zur Verfügung<sup>1)</sup>. Die zuerst aufgefundene Darstellungsweise beruht darauf, daß man den Aquosalzen mit Hilfe von Aminen, wie Pyridin oder Ammoniak, oder auch durch Einwirkung echter Basen Säure entzieht:



(als Ionengleichung geschrieben):

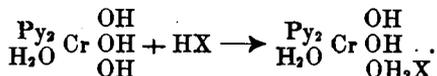


Es sind so bisher von den Monohydroxosalzen das Sulfat, von den Dihydroxosalzen das Chlorid, Bromid, Sulfat und Rhodanid, und außerdem noch die Trihydroxoverbindung dargestellt worden. Neu ist das Dihydroxorhodanid, welches durch Einwirkung von Pyridin auf das Monohydroxorhodanid entsteht:

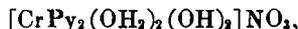


Die zweite Methode zur Gewinnung der Hydroxosalze beruht auf der Erfahrungstatsache, daß Polyhydroxokörper beim Behandeln mit Säuren schrittweise Säuremoleküle addieren, indem so zunächst hydroxylärmere Hydroxoverbindungen und erst zum Schluß die reinen Aquosalze entstehen.

Läßt man z. B. auf das Trihydroxochrom,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]$ , vorsichtig irgend eine Mineralsäure einwirken, so bildet sich primär das Dihydroxosalz,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{X}$ , gemäß der Gleichung:



Unter Benutzung dieser Methode ist es gelungen, ausgehend vom Trihydroxochrom, zwei bisher noch unbekannte Salze, das Dihydroxojodid,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{J}$ , und das Dihydroxonitrat,



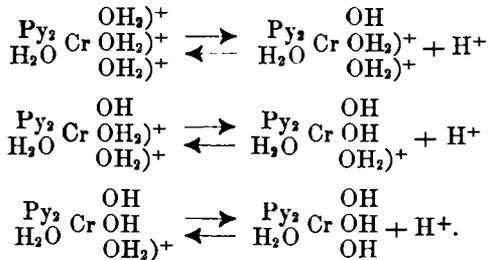
darzustellen, aus welcher letzterer Verbindung durch weitere Einwirkung von Salpetersäure das rote Tetraonitrat,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2](\text{NO}_2)_2$ , gewonnen werden konnte.

<sup>1)</sup> Über die Möglichkeit, innerhalb der Dihydroxoreihe neue Salze durch einfachen doppelten Umsatz zu gewinnen, siehe weiter unten.

Bei der dritten Methode geht man wiederum von den Aquosalzen aus, behandelt dieselben aber in wäßriger Lösung nicht mit Basen, sondern mit Neutralsalzen. In gewissen Fällen erhält man nämlich auf diese Weise statt neuer Aquosalze direkt Hydroxoverbindungen. Diese interessante Tatsache findet ihre Erklärung in folgenden Überlegungen. Die Aquosalze sind in wäßriger Lösung, wie schon ihre saure Reaktion zeigt, bis zu einem bestimmten Grade hydrolytisch gespalten; gemäß der Theorie der additiven Salzbildung werden wir das vorhandene Hydrolysen-Gleichgewicht folgendermaßen formulieren müssen:



woraus folgt, daß in den wäßrigen Lösungen der Aquosalze neben den Aquometallionen auch Hydroxokörper vorhanden sind. Für die Hydrolyse unserer Tetraquodipyridinchromsalze ergibt sich so folgendes Bild:



Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß sowohl die Tetraquosalze, wie auch die Monohydroxosalze sauer reagieren, die Dihydroxosalze hingegen eine neutrale Reaktion zeigen, können wir also schließen, daß in der wäßrigen Lösung der Tetraquosalze neben den Tetraquochromionen in einem bestimmten Betrage auch die Ionen der Monohydroxo- und Dihydroxosalze, dagegen nur in minimaler Menge Trihydroxochrommoleküle zugegen sein werden. Denken wir uns nun zu einer solchen Tetraquosalzlösung ein Neutralsalz, also negative Ionen, hinzugefügt, so wird, da immer dasjenige Salz ausfällt, für welches unter den obwaltenden Bedingungen das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, je nach Umständen ein Tetraquo-, oder aber auch ein Monohydroxo- oder ein Dihydroxosalz auskristallisieren können.

Nach diesen Erörterungen wird die Beobachtung verständlich sein, daß durch Zusatz von Rhodanammonium zur wäßrigen Lösung des Tetraquochlorids das Monohydroxorhodanid,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_3(\text{OH})](\text{SCN})_2$ , ausgefällt wird; ferner findet so die Tatsache ihre Erklärung, daß man aus der wäßrigen Lösung des Monohydroxorhodanids mit Jodkalium einen Niederschlag des Dihydroxojodids erhält, so daß man also

schrittweise vom Tetraquosalz über einen Monohydroxokörper zu einem Dihydroxosalz gelangen kann, ohne bei diesen Vorgängen eine Base anzuwenden zu müssen.

Die Hydrolyse der Tetraquosalze und damit auch die Möglichkeit, durch Zusatz von Neutralsalzen Hydroxoverbindungen auszufällen, wird nun um so größer sein, je schwächer die Säure ist, deren Tetraquochromsalz vorliegt. Dementsprechend hat sich denn auch herausgestellt, daß die Tetraquosalzlösung, welche entsteht, wenn man Dihydroxochlorid in wäßriger Essigsäure löst, so stark hydrolytisch gespalten ist, daß sie sich ganz ausgezeichnet zur Gewinnung der verschiedensten Hydroxosalze eignet. Setzt man zu dieser Lösung, die tiefrot gefärbt ist, Neutralsalze hinzu, so gelingt es, je nach dem angewandten Salz, Monohydroxoverbindungen oder Dihydroxoverbindungen abzuscheiden. So krystallisieren nach Zusatz von Chlornatrium, Bromkalium und Jodkalium die Dihydroxosalze,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Br}$  resp.  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{J}$  aus, während durch Rhodanammonium und Ammoniumsulfat die Monohydroxosalze  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})](\text{SCN})_2$  resp.  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{SO}_4$  ausgefällt werden, und zwar die letzteren beiden Salze in Form schöner, glänzender, großer Krystalle. Da nun das Dihydroxochlorid als Einwirkungsprodukt von Pyridin auf Chromchloridhydrat sehr leicht zugänglich ist, so ist es nunmehr möglich, die wichtigsten basischen Salze der Dipyridinchromreihe bequem darzustellen.

## II. Eigenschaften der Hydroxopyridinchromsalze.

Von Hydroxodipyridinchromsalzen sind nunmehr folgende bekannt: Von Monohydroxoverbindungen das Rhodanid und Sulfat<sup>1)</sup>, von Dihydroxokörpern das Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Nitrat und Sulfat, und außerdem noch das Trihydroxoquodipyridinchrom.

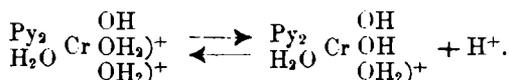
Sämtliche angeführten Verbindungen sind krystallisiert; das Trihydroxochrom bildet glänzende, weißlich-violette Blättchen; die Dihydroxosalze stellen kleine, namentlich in wäßriger Aufschlammung glitzernde Kryställchen dar, und zwar sind das Chlorid, Bromid und Jodid grünstichig grau bis graugrün, das Nitrat hingegen mehr blautstichiggrau gefärbt; das Rhodanid besitzt eine graubraune und das Sulfat eine grauviolette Färbung. Am schönsten krystallisiert sind die beiden bekannten Monohydroxosalze, die nach der oben erörterten »Essigsäuremethode« in dicken, glänzenden, kompakten oder mehr

<sup>1)</sup> In der ersten Mitteilung (Ztschr. f. anorg. Chem. **31**, 401 [1902]) ist noch ein Monohydroxochlorid beschrieben worden, welches aber in diese Zusammenstellung nicht aufgenommen worden ist, da es nur ein Verwitterungsprodukt des Tetraquochlorids darstellt.

tafelförmigen, fast schwarzen Krystallen erhalten werden; die Sulfatkrystalle haben einen grünlichen Farbenton, während die Rhodanidkrystalle braunviolett gefärbt sind. Beim Zerreiben der Krystalle entstehen Pulver von derjenigen Farbennuance, die früher angegeben worden ist.

Über die näheren Eigenschaften der Hydroxochromsalze sei hier folgendes mitgeteilt:

Die beiden Monohydroxosalze sind in Wasser mit graugrüner Farbe löslich; ihre wäßrigen Lösungen reagieren sauer; diese saure Reaktion kommt dadurch zustande, daß die Monohydroxosalze unter Hydrolyse bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand partiell in die Dihydroxosalze übergehen:



Versetzt man die wäßrige Aufschlämmung der Monohydroxosalze mit Ammoniak, so verläuft durch Addition der Wasserstoffionen an die Ammoniakmoleküle die Hydrolyse vollständig von links nach rechts, und es scheidet sich Dihydroxorhodanid resp. Dihydroxosulfat ab; in gewissen Fällen läßt sich die Bildung von Dihydroxosalzen, wie oben auseinandergesetzt worden ist, auch durch Zusatz von Neutralsalzen erreichen. Wird irgend eine Mineralsäure hinzugefügt, so tritt Addition von Wasserstoffionen an die Hydroxoverbindungen ein, und es entstehen die roten Tetraquosalze; in wäßriger Lösung findet so ein Farbenumschlag von graugrün nach rot statt.

Von den Dihydroxosalzen sind die drei Halogenide, das Chlorid, Bromid und Jodid, in Wasser nur minimal löslich. Schüttelt man diese Salze mit Wasser, filtriert sie dann ab und versetzt das farblose Filtrat mit Mineralsäuren, so erhält man eine geringe Rotfärbung — ein Zeichen, daß sich etwas Dihydroxosalz gelöst hat. Dagegen zeigen das Nitrat, Sulfat und Rhodanid der Dihydroxoreihe eine gute Löslichkeit in Wasser; sie lösen sich alle drei, obgleich sie in festem Zustand verschieden gefärbt sind, mit derselben graugrünen Farbe, die in dicken Schichten in rotbraun übergeht. Diese graugüne Farbe ist also charakteristisch für das Ion  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]^+$ . Die wäßrigen Lösungen der Dihydroxosalze zeigen keine saure Reaktion; die Salze sind also nicht erheblich hydrolytisch gespalten. Es wurde aber eine ganz minimale alkalische Reaktion gegen Lackmus konstatiert, jedoch ist die Konzentration der vorhandenen Hydroxylionen so gering, daß aus einer Silbernitratlösung kein Silberoxyd abgeschieden wird. Gibt man zu den festen Dihydroxosalzen Mineralsäuren hinzu, so bilden sich durch Addition von Säuremolekülen sofort die roten

Tetraquosalze. Diese additive Salzbildung findet auch dann statt, wenn man die graugrünen Lösungen der Hydroxokörper mit irgend einer Mineralsäure versetzt; es erfolgt dann momentan Farbumschlag von graugrün nach rot.

Bei den löslichen Dihydroxosalzen wurde nun weiterhin die interessante Tatsache konstatiert, daß man mit ihnen doppelte Umsatzreaktionen ausführen kann, bei denen das Dihydroxochromradikal erhalten bleibt. Gibt man z. B. zu der wäßrigen Lösung des Dihydroxonitrats Chlornatrium, Bromkalium oder Jodkalium, so fallen sofort in sehr reichlicher Menge die entsprechenden Dihydroxohalogenide als graugüne, feinkristallinische Niederschläge aus; mit Rhodan ammonium bildet sich ganz analog der graubraune Niederschlag des Dihydroxorhodanids. Ähnliche Reaktionen zeigen die wäßrigen Lösungen des Dihydroxorhodanids und Dihydroxosulfats. Die Dihydroxosalze  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})]\text{X}$  verhalten sich demnach in dieser Beziehung wie normale Acidosalze; speziell gleichen sie, auch in der Zusammensetzung, den von mir vor kurzem beschriebenen Dichloro- und Dibromosalzen  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]\text{X}$  und  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]\text{X}$ , wobei noch besonders bemerkenswert ist, daß allen drei Salzen, den Dichloro-, Dibromo- und Dihydroxosalzen, eine grüne Lösungsfarbe zukommt, deren Nuance allerdings von Fall zu Fall wechselt. Wie weitgehend die Analogie zwischen Hydroxoverbindungen und Halogenoverbindungen ist, geht sehr schön aus den Untersuchungen von Miolati und Bellucci<sup>1)</sup> hervor, nach denen der Chloroplatinsäure  $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ , die Hydroxoplatinsäure  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$  entspricht, und diese beiden Verbindungsreihen durch zahlreiche Übergangsglieder verbunden sind.

### Experimentelles.

#### 1. Monohydroxo-triaquo-dipyridin-chromrhodanid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_3(\text{OH})](\text{SCN})_3$ .

Die Darstellung des Monohydroxorhodanids durch Zusatz von Rhodan ammonium zu einer wäßrigen Lösung von Tetraquodipyridinchromchlorid ist schon in der früheren Mitteilung angegeben worden. Ergänzend sei hier bemerkt, daß es zweckmäßig ist, das Rhodanid sich auscheiden zu lassen, ohne mit einem Glasstab zu reiben; man erhält so gut ausgebildete Krystalle. Ferner darf das Rhodanid nicht zu lange mit Wasser gewaschen werden, da sonst, bedingt durch die Löslichkeit des Salzes, zu große Verluste entstehen; am besten verwendet man zum Waschen gewöhnlichen Alkohol. Zur Gewinnung des Hydroxorhodanids nach der »Essigsäure-Methode« verfährt man

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Bellucci, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12, II, 635 [1905].

folgendermaßen: Man löst 5 g Dihydroxochlorid in 35 ccm 50-prozentiger Essigsäure, filtriert und gibt eine Lösung von 20 g Rhodan ammonium in 50 ccm Wasser hinzu. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung der Krystalle; man wäscht sie mit Alkohol und trocknet sie an der Luft. Das Monohydroxorhodanid erscheint bei langsamer Krystallisation in glänzenden, kompakten oder mehr tafelförmigen, braunvioletten, fast schwarzen Krystallen, die beim Verreiben ein violettstichig graues Pulver geben. In Wasser löst sich das Salz mit graugrüner Farbe und saurer Reaktion. Gibt man zu der wäßrigen Lösung des Monohydroxorhodanids festes Jodkalium hinzu, so scheidet sich in reichlicher Menge graugrünes Dihydroxojodid ab; das Filtrat der Fällung ist rötlich gefärbt.

Analyse des aus wäßriger Lösung dargestellten Salzes:

0.1660 g Sbst.: 0.1388 g AgSCN.

Ber. SCN 29.21. Gef. SCN 29.26.

Analyse des aus essigsaurer Lösung dargestellten Salzes:

0.2520 g Sbst.: 0.0484 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.5131 g Sbst.: 0.4258 g AgSCN. —  
0.3338 g Sbst.: 0.2746 g AgSCN.

Ber. Cr 13.12, SCN 29.21.

Gef. > 13.15, > 29.04, 28.78.

## 2. Monohydroxo-triaquo-dipyridin-chromsulfat, [CrPy<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)]SO<sub>4</sub>.

Darstellung nach der »Essigsäure-Methode«: Man löst 5 g Dihydroxochlorid in 35 ccm 50-prozentiger Essigsäure, filtriert von etwas Ungelöstem ab und gibt eine Lösung von 10 g Ammoniumsulfat in 30 ccm Wasser hinzu. Es scheiden sich allmählich dunkle, graugüne Blättchen oder dicke, fast schwarze Tafeln ab, die mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. In Wasser etwas löslich mit graustichig grüner Farbe.

0.2734 g Sbst.: 0.1766 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1833 g Sbst.: 0.0370 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. Cr 13.80, SO<sub>4</sub> 25.45.

Gef. > 13.82, > 26.57.

## 3. Dihydroxo-diaquo-dipyridin-chromchlorid, [CrPy<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]Cl<sup>1)</sup>.

Das Dihydroxochlorid besitzt eine minimale Löslichkeit in Wasser. Schüttelt man es einige Zeit mit Wasser und filtriert dann ab, so erhält man ein fast wasserklares Filtrat, welches durch Säuren ganz schwach rot gefärbt wird — ein Zeichen, daß etwas Dihydroxochlorid in Lösung gegangen ist. In Eisessig ist das Dihydroxochlorid ganz unlöslich; dagegen löst es sich mit tiefbordeauxroter Farbe in wasserhaltiger Essigsäure auf. Läßt man die Lösung in 50-prozentiger Essigsäure an der Luft oder im Vakuumexsiccator verdunsten, so krystallisiert allmählich wieder unverändertes Dihydroxochlorid aus und zwar in Form glänzender, graugrüner Blättchen. Setzt man zur essigsäuren Lösung Chlornatrium, Bromkalium oder Jodkalium hinzu, so er-

<sup>1)</sup> Darst. siehe Ztschr. anorg. Chem. 31, 424 [1902].

hält man krystallinische, graugrüne Niederschläge der betreffenden Dihydroxosalze; Rhodan ammonium und Ammoniumsulfat geben Fällungen des Rhodanids bezw. Sulfats der Monohydroxoreihe, bei langsamer Krystallisation in gut ausgebildeten, großen, glänzenden Krystallen; Kaliumnitrat ist ohne fällende Wirkung.

Analyse des durch Verdunstung der essigsäuren Lösung erhaltenen Dihydroxochlorids:

0.0822 g Sbst.: 0.0390 g AgCl.

Ber. Cl 11.25. Gef. Cl 11.73.

#### 4. Dihydroxo-diaquo-dipyridin-chromjodid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{J}$ .

Das Dihydroxojodid stellt man am einfachsten nach der »Essigsäure-Methode« dar. Man löst 5 g Dihydroxochlorid in 50-prozentiger Essigsäure und gibt zur filtrierten Lösung 10 g Jodkalium; beim Reiben mit einem Glasstab (auch bei ruhigem Stehen) scheidet sich dann das Dihydroxojodid in reichlicher Menge als graugrüner, krystallinischer Niederschlag ab, den man mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht und an der Luft trocknet<sup>1)</sup>. Außerdem läßt sich das Dihydroxojodid aus dem Trihydroxochrom,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]$  durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure gewinnen. Verreibt man die glänzend weißlich-violetten Blättchen des Trihydroxochroms mit wenig farbloser Jodwasserstoffsäure, so verwandeln sich dieselben in ein graugrünes Pulver, welches das gesuchte Dihydroxojodid darstellt. Da aber das so erhaltene Jodid leicht mit etwas unverändertem Trihydroxochrom verunreinigt ist, so gibt man zweckmäßig zu dem primär entstandenen graugrünen Pulver noch so viel Jodwasserstoffsäure hinzu, bis sich eine rote Lösung des Tetraquodipyridinchromjodids gebildet hat, filtriert dann und versetzt das klare Filtrat mit Pyridin. Das reine Dihydroxojodid setzt sich bald als grünlich-graues Pulver ab, welches mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das Dihydroxojodid entsteht ferner durch Fällen einer wäßrigen Lösung der gut löslichen Salze der Reihe, z. B. des Sulfats, mit Jodkalium. Das Dihydroxojodid ist in Wasser nur ganz minimal löslich; schüttelt man es mit Wasser, filtriert dann das ungelöst Gebliebene ab und versetzt das wasserklare Filtrat mit einer Mineralsäure, so tritt eine ganz schwache Rotfärbung ein, dadurch bedingt, daß die Spuren in Lösung gegangenen Dihydroxosalzes Säure addiert haben, unter Bildung der roten Tetraquodipyridinsalze. Wird das feste Dihydroxojodid mit Mineralsäuren versetzt, so entstehen sofort intensiv rote Lösungen der betreffenden Tetraquosalze.

Analyse des nach der »Essigsäure-Methode« dargestellten Jodids:

0.1312 g Sbst.: 0.0744 g AgJ. — 0.2346 g Sbst.: 0.1364 g AgJ. — 0.3850 g Sbst.: 0.0743 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ber. Cr 12.80, J 31.20.

Gef. » 13.21, » 30.65, 31.43.

<sup>1)</sup> Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Tetraquodipyridinchromsalz gibt mit Jodkalium überhaupt keine Fällung.

Analyse des aus der Trihydroxochromverbindung dargestellten Jodids:

0.1689 g Sbst.: 0.0323 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1439 g Sbst.: 0.0272 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —  
0.2002 g Sbst.: 0.1141 g AgJ. — 0.1827 g Sbst.: 0.1075 g AgJ. — 0.1097 g  
Sbst.: 6.8 ccm N (22°, 730 mm).

Ber. Cr 12.80, J 31.20, N 6.88.

Gef. » 13.09, 12.94, » 30.81, 31.80, » 6.89.

5. Dihydroxo-diaquo-dipyridin-chromrhodanid,  
[CrPy<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]SCN.

Man schlämmt reines Monohydroxorhodanid in wenig Wasser auf und gibt dann vorsichtig soviel Pyridin hinzu, daß die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Es entsteht so ein graubraunes Pulver, welches nochmals in Wasser aufgeschlämmt und mit Pyridin behandelt wird; dann wäscht man das Salz mit etwas Wasser und trocknet es auf einer Tonplatte an der Luft. Das Dihydroxorhodanid läßt sich auch durch Fällen der wäßrigen Lösung eines gut löslichen Dihydroxosalzes, z. B. des Dihydroxonitrats, mit Rhodanammium darstellen. Das graubraune Dihydroxorhodanid ist in Wasser gut mit graugrüner Farbe löslich; die wäßrige Lösung zeigt gegen Lackmus nur eine minimale alkalische Reaktion; durch Mineralsäuren wird sie, unter Bildung von Tetraquosalzen, sofort rot gefärbt. Auf Zusatz von Rhodanammium fällt aus der wäßrigen Lösung des Rhodanids wieder unverändertes graubraunes Dihydroxorhodanid aus; Jodkalium gibt einen reichlichen Niederschlag von grünlich-grauem Dihydroxojodid.

0.1041 g Sbst.: 0.0238 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1377 g Sbst.: 0.0321 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —  
0.2530 g Sbst.: 0.1260 g AgSCN. — 0.1980 g Sbst.: 0.0981 g AgSCN. —  
0.0749 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 711 mm). — 0.1382 g Sbst.: 15.0 ccm N  
(21°, 731 mm).

Ber. Cr 15.40, SCN 17.16, N 12.45.

Gef. » 15.65, 15.96, » 17.42, 17.33, » 12.31, 12.12.

6. Dihydroxo-diaquo-dipyridin-chromsulfat,  
[CrPy<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>, 12H<sub>2</sub>O.

Den Angaben über das Dihydroxosulfat in der letzten Mitteilung sei noch folgendes hinzugefügt: Das Salz ist in Wasser gut mit graugrüner Farbe löslich; in dicken Schichten nimmt die Lösung einen rotbraunen Ton an. Durch Mineralsäuren wird die Lösung sofort rot gefärbt, indem sich durch Addition von Säuremolekülen die violettstichig roten Tetraquosalze bilden. Gibt man zur wäßrigen Lösung des Dihydroxosulfats Chlornatrium, so entsteht eine reichliche Fällung von graugrünem Dihydroxochlorid; ebenso fällt auf Zusatz von Jodkalium graugrünes Dihydroxojodid aus.

7. Dihydroxo-diaquo-dipyridin-chromnitrat,  
[CrPy<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>.

Zur Darstellung dieses Salzes geht man von dem Trihydroxochromkörper [CrPy<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>] aus. Verreibt man die weißlich violetten, glänzenden Blättchen des Trihydroxochroms mit wenig Salpetersäure, so verwandeln sie

sich in ein bläulich graues Pulver, welches aus dem gesuchten Dihydroxonitrat besteht. Da aber das so gewonnene Nitrat leicht mit etwas unverändertem Trihydroxochrom verunreinigt ist, so gibt man zweckmäßig zu dem primär entstandenen basischen Nitrat noch so viel Salpetersäure hinzu, bis sich eine rote Lösung des Tetraquodipyridinchromnitrats gebildet hat, filtriert und versetzt das Filtrat mit Pyridin. Es scheidet sich dann sofort das reine Dihydroxonitrat als bläulich graues Pulver in guter Ausbeute ab. Es wurde auch versucht, das Dihydroxonitrat direkt ausgehend vom Dihydroxochlorid darzustellen, indem letzteres in Salpetersäure gelöst, mit Pyridin wieder ein basisches Produkt ausgefällt und dieser Prozeß mehrfach wiederholt wurde. Jedoch konnte so kein völlig chlorfreies Präparat erhalten werden. Das Dihydroxonitrat ist in Wasser gut mit graugrüner Farbe löslich; gegen Lackmus reagiert die Lösung nur ganz minimal alkalisch, auf Zusatz von Silbernitrat entsteht keine Fällung von Silberoxyd — ein Zeichen, daß die Konzentration an Hydroxylionen in der Lösung nur sehr gering sein kann. Gibt man zu der graugrünen Lösung irgend eine Mineralsäure, so schlägt die Farbe sofort nach rot um, indem sich das Tetraquodipyridinchromion bildet. Durch Zusatz von Chlornatrium, Bromkalium oder Jodkalium zur wäßrigen Lösung werden graugrüne Niederschläge der betreffenden Dihydroxosalze erhalten und zwar in fast quantitativer Ausbeute; mit Rhodanammonium fällt das Dihydroxorhodanid als graubrauner Niederschlag aus; Ammoniumsulfat gibt keine Fällung. Das Dihydroxonitrat zieht kein Kohlendioxyd aus der Luft an; es läßt sich durch Verreiben mit Ammoniak nicht wieder rückwärts in das Trihydroxochrom verwandeln. Behandelt man es mit Salpetersäure, so entsteht das rote Tetraquonitrat,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_3$ , indem einfach 2 Moleküle Salpetersäure addiert werden.

0.1860 g Sbst.: 0.0420 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1535 g Sbst.: 0.0343 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — \*0.1024 g Sbst.: 0.0230 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1242 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 732 mm). — 0.1993 g Sbst.: 22.4 ccm N (22°, 730 mm).

Ber. Cr 15.23, N 12.28.

Gef. » 15.46, 15.30, 15.38\*, » 12.43, 12.49.

Die mit einem Sternchen versehene Chrombestimmung ist mit einem Produkt ausgeführt worden, welches direkt durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Trihydroxochromverbindung erhalten wurde.

#### 8. Tetraquodipyridin-chromnitrat, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_3$ .

Dihydroxonitrat wird zunächst mit Wasser benetzt und dann in kleinen Portionen mit so viel farbloser, konzentrierter Salpetersäure verrieben, daß eine dickflüssige, rote Lösung entsteht. Nach dem Verdunsten des Wassers und der überschüssigen Salpetersäure im Vakuumexsiccator über Natronkalk erstarrt schließlich das Ganze zu einer hellroten, blättrigen Krystallmasse. Die entstandenen Krystalle preßt man auf einer Tonplatte ab und läßt sie dann, um die adhärerende, freie Säure völlig zu entfernen, etwa 12 Stdn. lang neben Alkali liegen. Das so dargestellte Nitrat bildet rote, schlecht ausgebildete Blättchen, die sehr zerfließlich sind. In Wasser und Alkohol ist das Nitrat sehr leicht mit roter Farbe löslich; dagegen löst es sich nicht in

Äther und Aceton. Es läßt sich nicht aufbewahren, indem es sich schon nach wenigen Tagen, auch in einem geschlossenen Gefäß, zu einer schmutzig grünen, dickflüssigen Masse zersetzt.

0.1903 g Sbst.: 0.0309 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2002 g Sbst.: 0.0320 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1388 g Sbst.: 19.2 ccm N (26°, 724 mm). — 0.1193 g Sbst.: 15.8 ccm N (12°, 729 mm).

Ber. Cr 11.13, N 15.00.

Gef. » 11.12, 10.94, » 15.04, 15.22.

Zürich, Chem. Universitätslaborat., im September 1907.

### 574. P. Pfeiffer: Beitrag zur Theorie der Hydrolyse.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In einer Reihe von Publikationen<sup>1)</sup> ist von mir und auch sehr eingehend von Werner<sup>2)</sup> gezeigt worden, daß aus gewissen Metallhydroxyden, den Hydroxokörpern, die Salze unter Addition von Säuremolekülen und nicht durch eine Substitutionsreaktion entstehen. Erst sekundär gehen die gebildeten, echten Salze, die zur Klasse der Aquosalze gehören, unter Abspaltung von Wassermolekülen in Substitutionsprodukte, die sogen. Acidverbindungen, über, welche letztere aber keinen Salzcharakter mehr haben. In vielen Fällen ist es gelungen, sowohl die primär entstehenden Aquosalze, wie auch die sekundär sich bildenden Acidkörper in gut charakterisierten und scharf von einander verschiedenen Formen zu fassen.

Diese additive Salzbildung erfolgt auf Grund der folgenden allgemeinen Gleichung:



die wir, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der negative Rest X vor wie nach der Salzbildung als Ion vorhanden ist, noch einfacher folgendermaßen schreiben können:



die Salzbildung der Hydroxokörper beruht also auf einer Addition von Wasserstoffionen.

Es fragt sich nun, ob wir es hier mit reversiblen Vorgängen zu tun haben, ob also die Aquosalze wieder rückwärts Säuremoleküle abgeben können, unter Regenerierung der Hydroxokörper. Das ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1864 [1906]; 40, 3126 [1907]; 40, 3830 [1907]; siehe auch die vorhergehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 272, 468, 2614 [1907].