

wäßrige, kalte Lösung mit etwas Ammoniak, so wird sie nicht momentan, aber doch sehr rasch fuchsinrot und scheidet bei genügender Konzentration ebensolche Flocken aus. Nach einigem Stehen in der Kälte oder nach dem Aufkochen verschwindet die rote Farbe; es entsteht eine fast farblose Lösung oder es fallen farblose Flocken aus, die sich in Äther leicht lösen und nach dessen Verdunsten in farblosen Nadelchen herauskommen. In verdünnten Säuren lösen sich diese farblosen Krystalle wieder unter Rückbildung der gelben Salze des Diacetyl-rosamins auf. Wir behalten uns vor, diese Vorgänge genau zu verfolgen und dann auf deren theoretische Bedeutung zurückzukommen.

Kocht man die mit überschüssiger Mineralsäure versetzte, wäßrige Lösung des Diacetyl-Phenorosamins kurze Zeit, so entstehen unter Abspaltung beider Acetyle die in Wasser sehr leicht löslichen, orangefarbenen Salze des einfachsten Rosamins, welches tannierte Baumwolle blautichig orange anfärbt. Auch diese Verbindung wird noch genauer studiert werden.

Mülhausen i. Els., 15. August 1908, Städt. Chemieschule.

550. A. Werner: Zur Kenntnis der organischen Metallsalze.

I. Mitteilung. Über Ameisensäure und Essigsäure Salze des Chroms.

[Experimentell bearbeitet von J. Jovanovits, G. Aschkinasy und J. Posselt.]

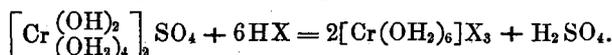
(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitget. in der Sitzung von Hr. R. J. Meyer.)

Während wir über die Fähigkeit anorganischer Salze zur Komplexbildung schon weitgehend orientiert sind, trifft dies für die Metallsalze organischer Säuren nicht zu. Ich habe deshalb eine systematische Untersuchung dieser Verbindungen begonnen und teile im Folgenden die bis jetzt bei der Untersuchung einiger Chromsalze gewonnenen Resultate mit.

In der Literatur finden sich verschiedene neutrale und basische Formiate und Acetate des Chroms beschrieben, deren Existenz wir nur zum Teil haben bestätigen können. Inwieweit die in der Literatur sich vorfindenden Angaben zuverlässig sind, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die von uns dargestellten Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich a) normale Salze und b) komplexe Salze.

Als normale Salze bezeichne ich die Verbindungen der Hexaquo-chrom-Reihe. Davon haben wir die folgenden darstellen können: $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O.COH})_3$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O.CO CH}_3)_3$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O.COC}_2\text{H}_5)_3$ und $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O.COC}_3\text{H}_7)_3$. Mit Ausnahme des Acetats waren diese Salze bis jetzt unbekannt, und auch das Acetat ist von Recoura mit unrichtigem Wassergehalt, nämlich mit 5 Mol., beschrieben worden. Sämtliche Hexaquochromsalze sind aus einem Dihydroxotetraquo-chromsulfat: $[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{OH})_4 \end{matrix}]_2 \text{SO}_4$, welches durch Einwirkung von Pyridin auf Chromsulfat erhalten wird, dargestellt worden. Das Dihydroxo-sulfat setzt sich sowohl mit Mineralsäuren als auch mit organischen Säuren im Sinne folgender Gleichung um:



Mit Mineralsäuren entstehen die bekannten Hexaquochromsalze, also z. B. das blaue Hexaquochromchlorid, -bromid usw.

Mit organischen Säuren erhält man entsprechende organische Salze in schön krystallisierter Form. Bemerkenswert ist, daß diese Hexaquochromsalze je nach dem organischen Säurerest ganz verschiedene Farben zeigen. Das Formiat ist graugrün, das Acetat blauviolett, das Propionat zart türkisblau, das Butyrat silbergrau. Die Beständigkeit nimmt mit der Größe des Fettsäurerestes ab; das Butyrat ist schon so unbeständig, daß es sich nach einigen Tagen spontan zersetzt. Mit dem nach der beschriebenen Methode gewonnenen Hexaquochromacetat ist, wie wir uns überzeugt haben, die von A. Recoura¹⁾ durch Einwirkung von Eisessig auf frisch gefälltes Chromhydrat gewonnene Verbindung, die er als $\text{Cr}(\text{O.CO CH}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ formuliert hat, identisch. Die so dargestellte Verbindung enthält nicht fünf, sondern sechs Moleküle Wasser.

Sämtliche fettsauren Hexaquochromsalze lösen sich in viel Wasser mit blaugrüner Farbe auf, weil sie in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten sind. Setzt man zu diesen grünen Lösungen Natriumsulfat zu, so fällt grünes Dihydroxo-tetraquo-chromsulfat aus. Verreibt man die fettsauren Salze mit Mineralsäuren, so erhält man die entsprechenden mineral-sauren Hexaquochromsalze, wodurch bewiesen wird, daß sich sämtliche Säurereste in ionogener Bindung befinden.

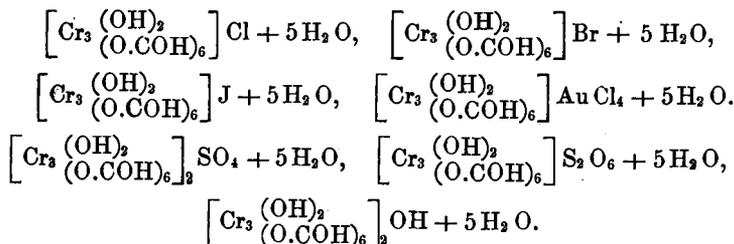
Außer den im Vorhergehenden charakterisierten fettsauren Chromsalzen bestehen noch solche, in denen sich die Fettsäurereste durch die gewöhnlichen analytischen Reaktionen nicht nachweisen lassen. Beim Formiat hat als Ausgangsprodukt zur Darstellung einer solchen

¹⁾ Compt. rend. 129, 159 [1899].

Verbindungsreihe ein zuerst von C. Häussermann¹⁾ dargestelltes basisches Chromformiat gedient. Wird nämlich feuchtes Chromhydrat mit Ameisensäure vom spez. Gewicht 1.15—1.20 solange erhitzt, bis alles gelöst ist, so krystallisieren beim Erkalten dunkelgrüne, mattglänzende Nadeln aus, denen Häussermann die Formel $\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O}.\text{COH})_7 \end{matrix} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zuerteilt hat. Wir haben diese Verbindung in großen Mengen und sehr rein dargestellt und dabei gefunden, daß sie 5 Mol. Wasser enthält, somit der Formel $\text{Cr}_3(\text{O}.\text{COH})_7(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Die Untersuchung dieses Formiats hat nun zum interessanten Ergebnis geführt, daß von den 7 Formiatresten nur einer ionogene Funktion hat. Trägt man das Salz unter Kühlung in rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich zunächst auf, und nach einiger Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen. Das ausgeschiedene Salz entspricht folgender Zusammensetzung: $[\text{Cr}_3(\text{O}.\text{COH})_6(\text{OH})_2]\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Aus dem Nitrat können mit Mineralsäuren oder durch doppelten Umsatz mit Metallsalzen die verschiedensten anderen Salze erhalten werden. Dargestellt wurden die folgenden:

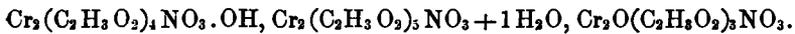


Chlorid, Bromid und Jodid geben beim Trocknen bei 70° ein Mol. Wasser ab, ebenso auch das Sulfat und Dithionat. In den letzten beiden Fällen bleiben somit 2 Mol. Wasser pro Trichromradikal fester gebunden. Das Formiat verliert bei 100° 4 Mol. Wasser, so daß nur noch ein Mol. Wasser zurückbleibt.

Über die Konstitution des komplexen Trichromformiato-Radikals läßt sich bis jetzt nur aussagen, daß sowohl die Formiatreste als auch die Hydroxylgruppen komplex gebunden sein müssen, denn die ersteren sind durch analytische Reaktionen nicht nachweisbar, und die letzteren wirken nicht mehr salzbildend, so daß sie jedenfalls in Form von Olgruppen vorhanden sind. Man wird die Verbindungen deshalb vorzüglich als Hexaformiato-diol-trichromisalze bezeichnen können. Unter Berücksichtigung der komplizierten Zusammensetzung dieser

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 383 [1894].

Salze erscheint es höchst auffallend, daß das Chrom eine ausgesprochene Tendenz zeigt, auch mit anderen Fettsäuren analog gebaute komplexe Verbindungen zu bilden. Die entsprechenden Acetato-Verbindungen haben wir erhalten, als wir einige der von Schützenberger¹⁾ vor langer Zeit beschriebenen essigsäurehaltigen Salze des Chroms darzustellen versuchten. Schützenberger hat folgende Salze beschrieben:



Ich muß leider bemerken, daß wir bis jetzt, trotz zahlreicher Versuche, keine dieser Verbindungen haben erhalten können. Immer sind wir bei unseren Versuchen auf die prachtvoll krystallisierenden Salze der den beschriebenen Formiatverbindungen entsprechenden Hexacetato-diol-trichromisalze gestoßen, die der allgemeinen Formel $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_6 \end{matrix} \right] \text{X} + x\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Die Salze haben dunkelgrüne Farbe, sind in Wasser gut bis leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln meist unlöslich. Die Acetatreste sind maskiert und werden durch Mineralsäuren nicht ersetzt. Die Hydroxylgruppen wirken nicht salzbildend, denn auch beim Ausfällen der Salze aus den Lösungen mit Mineralsäuren haben wir bis jetzt nur einsäurige Salze erhalten können. Bei höherer Temperatur kann sämtliches Wasser entfernt werden. Es sei noch hinzugefügt, daß wir in gleicher Weise auch eine Propionato-Reihe dargestellt haben, die der allgemeinen Formel $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{COC}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right] \text{X}$ entspricht und in der die Propionsäure-Reste komplex gebunden sind. Ferner haben wir festgestellt, daß ähnlich zusammengesetzte Salze erhalten werden mit Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Isocapronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure, Nonylsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Mono- und Tribromessigsäure. Durch diese Versuche ist somit festgestellt, daß eine ganze Gruppe von Chromverbindungen der allgemeinen Formel $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ \text{Ac}_6 \end{matrix} \right] \text{X}$ besteht, in denen die Fettsäurereste und Hydroxylgruppen komplex gebunden sind. Über die spezielle Konstitution der komplexen Radikale läßt sich vor der Hand nichts aussagen, da die Versuche zum systematischen Abbau derselben bis jetzt zu keinen verwertbaren Resultaten geführt haben. Immerhin wird es vielleicht gelingen, durch Untersuchung einer anderen von uns aufgefundenen Verbindungsreihe einen Einblick in die Konstitution dieser merkwürdigen Verbindungen zu gewinnen. Durch

¹⁾ Bull. Soc. chim. (2) 4, 86 [1865].

Einwirkung von Essigsäure und Rhodankalium auf Chloro-pentamminchromchlorid haben wir nämlich eine Verbindung erhalten, deren Untersuchung gezeigt hat, daß sie das Rhodanid einer komplexen stickstoffhaltigen Acetatochromreihe ist. Am einfachsten erscheint es, sie als Monoammoniakverbindung der Hexacetato-diol-trichromreihe aufzufassen. Sie entspricht folgender Formel: $\text{H}_3\text{N Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O.COCH}_3)_6 \end{matrix} \cdot \text{NCS}$.

Der Rhodanrest steht in direkter Bindung mit dem Chrom, denn aus der wäßrigen Lösung des Salzes wird durch Silbernitrat nicht sofort, sondern erst nach einigem Stehen Rhodansilber abgeschieden. Sowohl durch Umsetzung mit Silbernitrat als auch durch Eintragen in rauchende Salpetersäure läßt sich das Rhodanid in Nitrat umwandeln, welchem die Formel: $\left[\begin{matrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O.COCH}_3)_6 \end{matrix} \right] \text{NO}_3$ zukommt. Ferner haben wir noch das Jodid der Reihe dargestellt. Allgemein erweisen sich die Salze der ammoniakhaltigen Reihe in Wasser als viel löslicher als diejenigen der ammoniakfreien. In den chemischen Eigenschaften ist kein wesentlicher Unterschied zu konstatieren, denn auch in der neuen Reihe sind die Acetatreste nicht direkt nachweisbar und ist die Hydroxylgruppen nicht mehr salzbildend. Das theoretisch Wichtige, das sich aus den ammoniakhaltigen Acetatosalzen für die Konstitution dieser komplexen fettsauren Salze ableiten läßt, ist, daß an den Chromatomen des komplexen Radikals zwei Koordinationsstellen durch Ammoniak und einen nicht ionogen gebundenen Säurerest besetzt sein können, ohne daß eine Änderung im Bau oder eine Schwächung in der Beständigkeit der komplexen Radikale eintritt. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß in den ammoniakfreien Salzen diese beiden Koordinationsstellen durch Wassermoleküle besetzt sind.

Es erscheint mir verfrüht, jetzt schon bestimmte Vorstellungen über die Konstitutionsmöglichkeiten dieser merkwürdig beständigen komplexen Salze entwickeln zu wollen, da man zu einem definitiven Urteil doch erst auf Grund eingehender Untersuchungen einfacher gebauter Verbindungen wird gelangen können. In welcher Beziehung die von uns untersuchten Salze zu den von R. Weinland¹⁾ vor einiger Zeit beschriebenen stehen, bleibt noch festzustellen.

Experimenteller Teil.

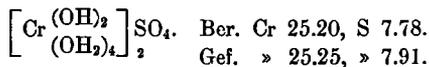
1. Dihydroxo-tetraquo-chromsulfat, $\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{matrix} \right]_2 \text{SO}_4$.

Zu einer Lösung von 20 g Chromalaun und 30 g Natriumsulfat in 300 ccm Wasser werden unter gutem Umrühren tropfenweise 10 g

¹⁾ Chem.-Ztg. 32, 812 [1908].

Pyridin zugesetzt. Dabei scheidet sich ein seidenglänzendes, feinkrystallinisches, hellgrünes Salz ab, das in Wasser fast unlöslich ist. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen, wobei sich das Salz absetzt, wird es abfiltriert, gut mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 6—8 g.



2. Hexaquo-chromsalze, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{X}_3$.

Hexaquo-chromformiat, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{O.COH})_3$.

Feuchtes Dihydroxo-tetraquo-chromsulfat wird in einer kleinen Porzellanschale mit Ameisensäure vom spez. Gewicht 1.2 versetzt und damit innig verrieben. Es tritt dabei ziemlich starke Erwärmung ein, während ein Teil des Salzes in Lösung geht. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein graugrünes, krystallinisches Salz ab, und bald darauf erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Die breiige Masse wird nun in kaltem Wasser aufgelöst, die Lösung abfiltriert und unter Kühlung mit Natriumformiat versetzt, wobei sich reichliche Mengen des Formiats in kleinen Kryställchen abscheiden. Um ganz reines Salz zu erhalten, fällt man es aus wässriger Lösung so oft mit Natriumformiat um, bis es keine Schwefelsäure-Reaktion mehr zeigt. In Wasser ist das Salz schwerer löslich als das Acetat; die konzentrierte Lösung zeigt im auffallenden Licht blaue, im durchfallenden Licht rote Farbe; die verdünnte Lösung ist grün. Aus 5 g feuchtem Sulfat erhält man 3.4 g Formiat.

0.1350 g Sbst.: 0.0344 g Cr_2O_3 — 0.1176 g Sbst.: 0.0524 g CO_2 , 0.0560 g H_2O .

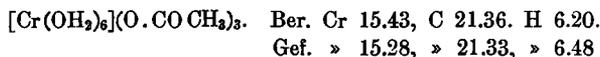
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{O.COH})_3$. Ber. Cr 17.65, C 12.20, H 5.12.
Gef. » 17.45, » 12.10, » 5.28.

Hexaquo-chromacetat, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{O.COCH}_3)_3$.

Scharf abgesaugtes, aber noch feuchtes Dihydroxo-tetraquo-chromsulfat wird in einer Schale mit Eisessig übergossen und mit dem Spatel gut verrieben, wobei sich die Mischung stark erwärmt. Sie verwandelt sich dabei in eine grauviolette Krystallmasse, die durch Aufstreichen auf Tonplatten von der Mutterlauge befreit wird. Hierauf löst man sie in kaltem Wasser, filtriert die Lösung und versetzt sie unter Kühlung mit entwässertem Natriumacetat. Das Acetat scheidet sich in feinen nadeligen Krystallen aus. Aus 5 g Sulfat werden etwa 3 g Acetat erhalten. Zur vollständigen Reinigung wird das Salz in möglichst wenig essigsäurehaltigem Wasser aufgenommen und durch

Zusatz von Natriumacetat wieder ausgefällt. Nach zweimaligem Umfällen ist das Salz rein. Es wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es besteht aus blauviolett, flachen, nadeligen Krystallen. In Wasser ist es leicht löslich, die konzentrierte Lösung zeigt im auffallenden Licht blaue, im durchgehenden rote Farbe.

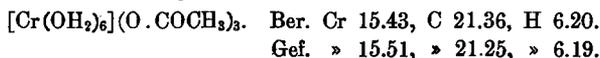
0.1173 g Sbst.: 0.0262 g Cr_2O_3 . — 0.1176 g Sbst.: 0.0920 g CO_2 , 0.0687 g H_2O .



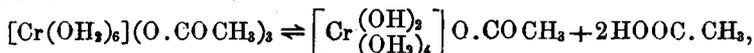
Das Hexaquo-chromacetat ist identisch mit der von A. Recoura¹⁾ durch Einwirkung von Eisessig auf Chromhydroxyd dargestellten Verbindung.

Frisch gefälltes, scharf abgesaugtes Chromhydroxyd wurde mit der berechneten Menge Eisessig verrieben und der entstandene graulilafarbige Brei auf der Tonplatte abgepreßt. Hierauf wurde das Salz in gleicher Weise, wie oben beschrieben, gereinigt.

0.1186 g Sbst.: 0.0269 g Cr_2O_3 . — 0.127 g Sbst.: 0.0996 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .



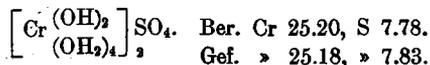
In verdünnter, wäßriger Lösung ist das Hexaquo-chromacetat hydrolysiert, worauf die saure Reaktion der Lösung beruht. Zu einem gewissen Betrag ist diese Hydrolyse durch folgende Gleichung auszudrücken:



denn auf Zusatz von Natriumsulfat scheidet sich Dihydroxo-tetraquochromsulfat aus.

Eine frisch bereitete, verdünnte Lösung des Acetats wurde mit Natriumsulfat versetzt, worauf sich ein hellgrünes, seidenglänzendes Salz in mikroskopischen Krystallen abschied, das abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Ausbeute an diesem Salz war eine recht gute.

0.1006 g Sbst.: 0.0370 g Cr_2O_3 . — 0.1243 g Sbst.: 0.0709 g BaSO_4 .



Beim längeren Stehen verändert sich die Farbe der Flüssigkeit von gelbgrün nach violett, und die Lösung gibt dann keinen Niederschlag mehr mit Natriumsulfat.

¹⁾ Compt. rend. 129, 159 [1899].

Hexaquo-chrompropionat, $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O}.\text{CO C}_2\text{H}_5)_3$.

Feuchtes Dihydroxo-tetraquo-chromsulfat wird mit Propionsäure übergossen und mit derselben innig verrieben. Das gebildete, auf der Tonplatte abgepreßte Salz wird in Wasser aufgenommen und aus der wäßrigen Lösung mit Natriumpropionat in türkisblauen, feinblättrigen Kryställchen abgeschieden. Zur vollständigen Befreiung von Schwefelsäure muß es öfters aus Wasser umgefällt werden.

Aus 5 g Dihydroxosulfat erhält man etwa 2 g reines Salz.

0.1318 g Sbst.: 0.0264 g Cr_2O_3 . — 0.1410 g Sbst.: 0.1462 g CO_2 , 0.0904 g H_2O .

$[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O}.\text{CO C}_2\text{H}_5)_3$. Ber. Cr 13.75, C 28.49, H 7.18.

Gef. » 13.71, » 28.27, » 7.12.

Hexaquo-chrom-butyrat, $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O}.\text{CO C}_3\text{H}_7)_3$.

Feuchtes Dihydroxochromsulfat wird in kleinen Mengen tropfenweise mit Buttersäure versetzt und mit dem Spatel möglichst gleichmäßig vermischt. Das gebildete Butyrat ist sofort in kaltem Wasser aufzunehmen, und die filtrierte Lösung mit Natriumbutyrat zu fällen, weil das Salz sowohl in festem als gelöstem Zustande sich leicht verändert. Aus der wäßrigen Lösung scheidet es sich als krystallinischer Niederschlag von silbergrauer Farbe ab, enthält aber noch ziemlich viel Schwefelsäure. Um diese vollständig zu entfernen, muß man das Salz vier bis fünfmal umfällen. Das Butyrat ist sehr zersetzlich, schon längeres Waschen mit Alkohol ruft oft Zersetzung hervor, und auch beim Stehen an der Luft tritt häufig nach kurzer Zeit Zersetzung ein.

Aus 5 g Dihydroxosulfat erhält man etwa 1.5 g reines Butyrat.

0.1250 g Sbst.: 0.0230 g Cr_2O_3 . — 0.1220 g Sbst.: 0.1540 g CO_2 , 0.0860 g H_2O .

$[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O}.\text{CO C}_3\text{H}_7)_3$. Ber. Cr 12.35, C 34.20, H 7.85.

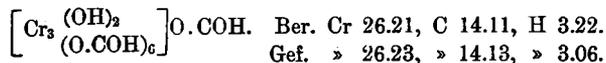
Gef. » 12.56, » 34.42, » 7.82.

3. Hexaformiato-diol-trichromisalze, $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O}.\text{COH})_6 \end{matrix} \right] \text{X}$.

Formiat, $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O}.\text{COH})_6 \end{matrix} \right] \text{O}.\text{COH}$.

Erhitzt man frisch gefälltes, noch feuchtes Chromhydroxyd mit Ameisensäure vom spez. Gewicht 1.15—1.20 so lange auf dem Wasserbad, bis sich alles aufgelöst hat, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung reichliche Mengen mattgrüner, verfilzter Nadeln aus, die sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren lassen.

0.1226 g Sbst.: 0.0470 g Cr_2O_3 . — 0.108 g Sbst.: 0.0564 g CO_2 , 0.0300 g H_2O .

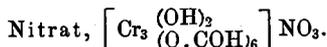


C. Häussermann hatte für das Salz die Formel $[\text{Cr}_3(\text{O} \cdot \text{COH})_7(\text{OH})_2] + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ aufgestellt.

Beim Trocknen bei 100—105° bis zum konstanten Gewicht verliert das Formiat 4 Mol. Wasser.

0.1016 g Sbst.: verloren 0.0122 g H_2O .

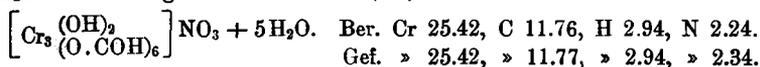
Ber. 4 H_2O 12.09. Gef. 4 H_2O 12.00.



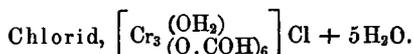
5 g lufttrocknes Formiat werden in kleinen Portionen in 7 ccm rauchende Salpetersäure unter guter Kühlung eingetragen. Das Formiat löst sich zunächst auf, und aus der grünen Lösung scheiden sich dann dunkelgrüne Krystalle aus, so daß zum Schluß das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Zur Befreiung von der sauren Mutterlauge wird das Salz zunächst auf Tonplatten aufgetragen und, wenn die Mutterlauge zum größten Teil eingesogen ist, mit absolutem Alkohol mehrere Mal gewaschen und hierauf im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Aus 5 g Formiat erhält man etwa 3 g Nitrat.

0.1028 g Sbst.: 0.0382 g Cr_2O_3 . — 0.1200 g Sbst.: 0.0518 g CO_2 , 0.0309 g H_2O . — 0.1196 g Sbst.: 2.6 ccm N (20°, 723 mm).



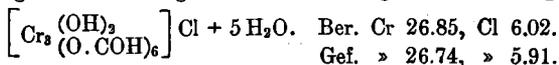
In Wasser ist das Nitrat leicht löslich. Die wäßrige Lösung zeigt im auffallenden Licht grüne, im durchgehenden Licht tiefrote Farbe und reagiert vollkommen neutral.



Wird zu einer Lösung des Nitrats festes Chlorkalium zugegeben, so scheidet sich nach einiger Zeit ein in feinen Nadelchen krystallisiertes Salz aus. In noch besserer Ausbeute erhält man es, wenn man der Lösung zunächst etwas konzentrierte Salzsäure zusetzt und dann mit Chlorkalium fällt. Zur Reinigung wird das Salz aus wäßriger Lösung umgefällt. Das Chlorid ist in Wasser weniger leicht löslich als das Nitrat. Deshalb kann man auch ganz gut mit gewöhnlichem Alkohol auswaschen. Die wäßrige Lösung des Chlorids reagiert neutral.

Die Ausbeute an Chlorid ist fast quantitativ. Das Salz besteht aus lauchgrünen, verfilzten Nadeln.

0.1136 g Sbst.: 0.0444 g Cr_2O_3 . — 0.1026 g Sbst.: 0.0245 g AgCl.

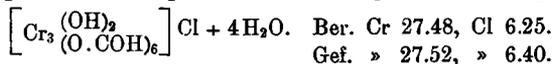


Bei 65—70° verliert das Chlorid 1 Mol. Wasser.

Ber. für 1 Mol. H₂O 3.07. Gef. 3.12.

Analyse des wasserärmeren Salzes:

0.1315 g Sbst.: 0.0529 g Cr₂O₃. — 0.1196 g Sbst.: 0.0312 g AgCl.



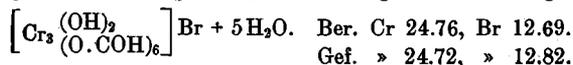
Das Chlorid ist auch nach folgender, für die Darstellung der entsprechenden Acetatverbindungen nachgebildeten Methode erhalten worden. Chromhydroxyd wurde in der berechneten Menge eines Gemisches von 1 Mol. Salzsäure und 6 Mol. Ameisensäure aufgelöst und die Lösung auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem aus kleinen, verfilzten Nadelchen bestehenden Krystallbrei von hellgrüner Farbe.

0.1304 g Sbst.: 0.0504 g Cr₂O₃. — 0.1393 g Sbst.: 0.0337 g AgCl. — 0.1279 g Sbst.: 0.0586 g CO₂.



Zur Darstellung des Bromids fällt man die Nitratlösung mit Bromkalium. Die Reinigung wird ähnlich vorgenommen wie beim Chlorid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Bromid besteht aus blaßgrünen, seideglänzenden Nadelchen, die sich beim Trocknen schuppenartig vereinigen.

0.1168 g Sbst.: 0.0422 g Cr₂O₃. — 0.1122 g Sbst.: 0.0338 g AgBr.



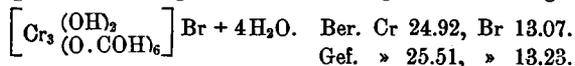
Beim Trocknen bei 70° verliert das Bromid 1 Mol. Wasser.

0.1130 g verloren 0.0032 g.

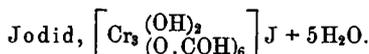
Ber. für 1 Mol. H₂O 2.85. Gef. 2.83.

Analyse des getrockneten Bromids:

0.1024 g Sbst.: 0.0382 g Cr₂O₃. — 0.1242 g Sbst.: 0.0386 g AgCl.

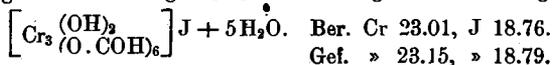


In Wasser löst sich das Bromid leichter als das Chlorid.



Versetzt man eine Lösung des Nitrats mit Jodnatrium, so scheidet sich das Jodid in dunkelgrünen, langen Nadeln aus. In Wasser ist es viel leichter löslich, als das Chlorid und das Bromid. Um gute Ausbeuten zu erhalten, arbeitet man deshalb mit konzentrierten Lösungen und in der Kälte. Zur Reinigung verfährt man wie beim Chlorid.

0.1402 g Sbst.: 0.0476 g Cr_2O_3 . — 0.1748 g Sbst.: 0.0608 g AgJ.



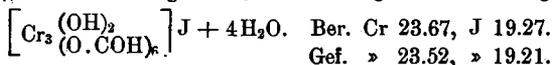
Bei 70° verliert das Salz 1 Mol. Wasser.

0.1262 g Sbst.: 0.0034 g.

Ber. für 1 Mol. 2.65. Gef. 2.69.

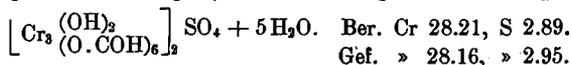
Analyse des getrockneten Salzes:

0.1024 g Sbst.: 0.0352 g Cr_2O_3 . — 0.1350 g Sbst.: 0.0482 g AgJ.



Wird in eine verdünnte Lösung des Nitrats Ammoniumsulfat eingetragen, so scheiden sich nach kurzer Zeit hellgrüne Nadelchen ab, die sich beim Absaugen zu einer seidenglänzenden, verfilzten Masse vereinigen. Sie bestehen aus Sulfat und sind in Wasser sehr schwer löslich. Leichter lösen sie sich in verdünnter Schwefelsäure (1:2) und werden aus dieser Lösung durch Ammoniumsulfat in der Kälte wieder abgeschieden, welche Eigenschaft man mit Vorteil zu ihrer Reinigung verwendet. Das gereinigte Salz wird abgesaugt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen.

0.1082 g Sbst.: 0.0445 g Cr_2O_3 . — 0.1280 g Sbst.: 0.0275 g BaSO_4 .

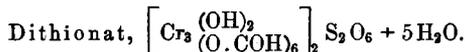
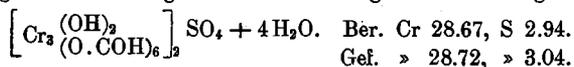


Beim Trocknen bei 70° verloren 0.1138 g Sbst. 0.0020 g.

Ber. für 1 Mol. Wasser 1.62. Gef. 1.74.

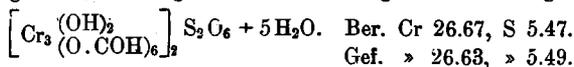
Analyse des getrockneten Salzes:

0.118 g Sbst.: 0.8495 g Cr_2O_3 . — 0.1196 g Sbst.: 0.0265 g BaSO_4 .



Zu einer auf dem Wasserbade auf 30° erwärmten Lösung von Nitrat wird solange Natriumdithionat zugegeben, bis sich an den Rändern des Gefäßes verfilzte Nadelchen abzuscheiden beginnen. Dann läßt man langsam erkalten, wobei sich das Dithionat vollständig abscheidet. Es hat hellgrüne Farbe und ist in Wasser schwer löslich.

0.1260 g Sbst.: 0.0493 g Cr_2O_3 . — 0.1200 g Sbst.: 0.0480 g BaSO_4 .

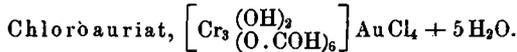
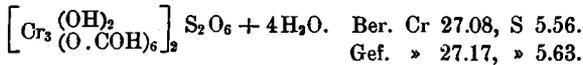


Bei 70° verloren 0.1230 g Sbst. 0.0020 g H_2O .

Ber. für 1 Mol. H_2O 1.64. Gef. 1.62.

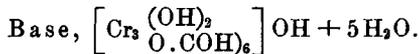
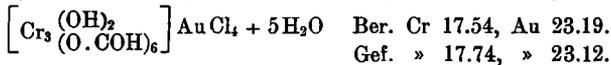
Analyse des getrockneten Salzes:

0.1260 g Sbst.: 0.0500 g Cr_2O_3 . — 0.100 g Sbst.: 0.0410 g BaSO_4 .



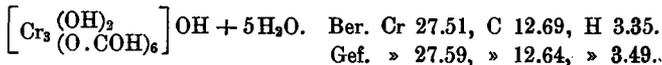
Das Chlorauriat bildet sich, wenn man eine konzentrierte Lösung von Nitrat mit Goldchlorid versetzt und 1—2 Tage in der Kälte stehen läßt. Es scheidet sich teils in nadeligen, teils in körnigen, dunkel gelbgrünen Kristallen ab. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich Gold ab.

0.100 g Sbst.: 0.0285 g Cr_2O_3 . — 0.1280 g Sbst.: 0.0296 g Au.



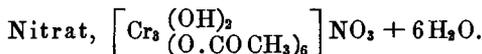
Zur Darstellung der freien Base wird eine konzentrierte, gut gekühlte Lösung des Nitrats mit 1 ccm Ammoniak versetzt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich die Base in hellgrünen, kleinen Nadeln aus. Nach etwa 10 Minuten saugt man ab, wäscht mit Wasser, in dem die Verbindung fast unlöslich ist, und dann mit Alkohol und Äther. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1200 g Sbst.: 0.0484 g Cr_2O_3 . — 0.1178 g Sbst.: 0.0546 g CO_2 , 0.0370 g H_2O .



Beim Aufschlännen der Base mit Wasser nimmt letzteres ganz schwache alkalische Reaktion an.

4. Hexacetato-diol-trichromsalze, $\left[\text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_6 \end{array} \right] \text{X}$.



Von frisch gefällttem, aus Chromchloridlösung mit Ammoniak in der Kälte dargestelltem, gut ausgewaschenem Chromhydroxyd werden gleiche Mengen in 1 Mol. Salpetersäure und 6 Mol. Eisessig aufgelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und die erhaltene grünlichviolette Lösung auf dem Wasserbade solange konzentriert, bis sie eine rein dunkelgrüne Farbe angenommen hat. Die erkaltete Lösung scheidet bei 24-stündigem Stehen kleine, dunkelgrüne, büschelförmig vereinigte Blättchen aus. In Wasser ist dieses Salz leicht löslich; auch in Alkohol löst es sich. Zur Analyse wurde es zweimal aus

warmem Wasser umkrystallisiert und im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0.1351 g Sbst.: 0.0424 g Cr₂O₃. — 0.1022 g Sbst.: 0.0330 g Cr₂O₃. —
0.1231 g Sbst.: 0.0899 g CO₂. — 0.1304 g Sbst.: 0.0990 g CO₂. — 0.1624 g
Sbst.: 3.20 ccm N (20°, 715 mm).

$\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_3 \\ (\text{O} \cdot \text{CO CH}_3)_6 \end{matrix} \right] \text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 21.86, C 20.17, N 1.97.
Gef. » 22.10, 22.01, » 20.08, 19.91, » 2.07.

Es wurde versucht, durch Variation des Verhältnisses von Salpetersäure und Essigsäure zu anderen Verbindungen zu gelangen, jedoch ohne Erfolg, denn es wurde immer das gleiche Salz erhalten. Nur bei äquimolekularen Mengen von Salpetersäure und Essigsäure versagte die Darstellungsmethode, indem eine dicke, grüne Lösung erhalten wurde, aus der sich auch bei längerem Stehen keine Krystalle abschieden.

Die wäßrige Lösung des Salzes reagiert neutral. Beim Trocknen bei 100° verliert das Salz sämtliches Wasser, ohne daß eine tiefergehende Zersetzung zu bemerken wäre.

1.0041 g Sbst. verloren 0.1504 g.

Ber. für 6 Mol. Wasser 15.12. Gef. 14.98.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurde das ursprüngliche, wasserhaltige Salz zurückerhalten.

Ein in allen Eigenschaften mit obigem Nitrat übereinstimmendes Salz wurde aus dem im Folgenden beschriebenen Chlorid erhalten, wodurch bewiesen wird, daß diese Salze zur gleichen Verbindungsreihe gehören.

Chlorid, $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_3 \\ (\text{O} \cdot \text{CO CH}_3)_6 \end{matrix} \right] \text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$.

40 g Chromchlorid wurden in Wasser gelöst und in der Kälte mit Ammoniak versetzt; wurde das ausgefällte Chromhydroxyd abfiltriert und gut ausgewaschen. Das so dargestellte Chromhydroxyd wurde dann in der berechneten Menge Salzsäure und Eisessig (1 Mol. HCl und 6 Mol. CH₃.COOH) gelöst und auf dem Wasserbad konzentriert. Nach 24-stündigem Stehen hatten sich sehr schöne, dunkelgrüne, bis 6 mm große, dicke, prismatische Krystalle abgeschieden, die nach dem Trocknen auf Ton folgende Analysenwerte ergaben.

0.1360 g Sbst.: 0.0447 g Cr₂O₃. — 0.1008 g Sbst.: 0.0330 g Cr₂O₃. —
0.1439 g Sbst.: 0.0303 g AgCl. — 0.1027 g Sbst.: 0.0762 g CO₂. — 0.1082 g
Sbst.: 0.0833 g CO₂.

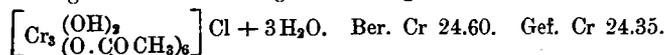
$\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_3 \\ (\text{O} \cdot \text{CO CH}_3)_6 \end{matrix} \right] \text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 22.69, C 20.96, Cl 5.17
Gef. » 22.40, 22.32, » 20.64, 21.07, » 5.11.

In Wasser ist das Chlorid leicht löslich, die wäßrige Lösung reagiert neutral. Beim Trocknen bei 60° verliert das Salz drei Moleküle Wasser.

0.4155 g Sbst. verloren 0.0346 g.

Ber. für 3 Mol. H₂O 7.85. Gef. 8.33.

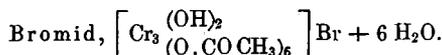
0.1380 g entwässertes Salz gaben 0.051 g Cr_2O_3 .



Beim längeren Erhitzen auf 100° verliert das Salz sämtliches Wasser.

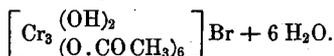
0.2775 g des bei 60° getrockneten Salzes verloren bei 100° noch 0.0236 g.
Ber. für 3 Mol. H_2O 8.55. Gef. 8.51.

Um festzustellen, ob der Verlust des Wassers eine tiefer gehende Veränderung bewirkt habe, haben wir das entwässerte Chlorid aus Wasser umkrystallisiert und dabei wieder in den charakteristischen Krystallformen erhalten. Daraus ist zu schließen, daß das Wasser entfernt werden kann, ohne daß eine Zersetzung des Salzes erfolgt. Infolge seiner leichten Gewinnung und großen Krystallisationsfähigkeit hat sich das Chlorid als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Salze mit Vorteil verwenden lassen. Die nachfolgend beschriebenen Salze sind deshalb aus ihm dargestellt worden.



2 g Chlorid werden in 40 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Natriumbromid versetzt. Nach einigen Stunden hat sich das Bromid in dunkelgrünen, schuppenähnlichen Blättchen ausgeschieden. Zur Reinigung muß es 2—3-mal aus essigsäurehaltigem Wasser (1—2 Tropfen Eisessig auf 5—10 ccm Wasser) umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

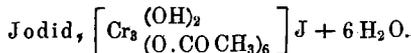
0.1281 g Sbst.: 0.0338 g AgBr . — 0.1127 g Sbst.: 0.0296 g AgBr . —
0.1090 g Sbst.: 0.0343 g Cr_2O_3 . — 0.1144 g Sbst.: 0.0354 g Cr_2O_3 . — 0.1560 g
Sbst.: 0.1124 g CO_2 .



Ber. 21.31, Br 10.93, C 19.67.

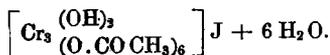
Gef. 21.41, 21.56, » 11.24, 11.10, » 19.56.

Das gleiche Bromid, nur in etwas mehr körniger Krystallform, wird erhalten, wenn Chromhydroxyd in einem Gemisch von 1 Mol. Bromwasserstoff und 6 Mol. Eisessig aufgelöst und die Lösung bis zur Krystallisation eingedampft wird.



Zur Darstellung des Jodids gibt man zu Lösungen des Chlorids oder Nitrats festes Jodkalium. Das Jodid scheidet sich in nadelförmigen Krystallen aus, die zur Reinigung mehrere Mal aus Wasser umkrystallisiert werden. Es stellt dann ein dunkelgrünes Krystallpulver dar. In Wasser ist es leicht löslich.

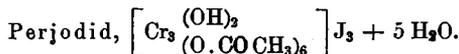
0.1310 g Sbst.: 0.0413 g AgJ . — 0.1205 g Sbst.: 0.0374 g AgJ . —
0.1173 g Sbst.: 0.0357 g AgJ . — 0.1097 g Sbst.: 0.0327 g Cr_2O_3 . — 0.1131 g
Sbst.: 0.0333 g Cr_2O_3 .



Ber. Cr 20.03, J 16.62.

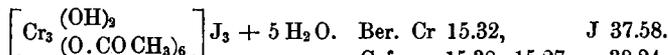
Gef. » 20.33, 10.16, » 16.95, 16.76, 16.70.

Beim Trocknen des Salzes bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.



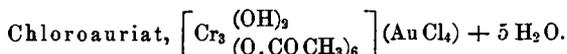
Versetzt man eine Lösung des Chlorids mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so scheidet sich ein in Wasser fast unlösliches, voluminöses, braunes Salz aus. Es wurde mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1038 g Sbst.: 0.0741 g AgJ. — 0.0640 g Sbst.: 0.0448 g AgJ. —
0.1604 g Sbst.: 0.0362 g Cr₂O₃. — 0.1241 g Sbst.: 0.0278 g Cr₂O₃.



Ber. Cr 15.32, J 37.58.

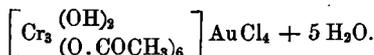
Gef. » 15.38, 15.27, » 38.24, 37.78.



Eine Lösung von 1 g Chlorid in 5—6 ccm Wasser wurde mit der berechneten Menge Goldchlorid versetzt. Nach einigen Minuten schied sich ein dunkelgrüner, feinkristallinischer Niederschlag aus. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich und durch langsames Verdunsten der wäßrigen Lösung erhält man größere, blättrige Krystalle. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung tritt leicht Zersetzung ein unter Abscheidung von Gold.

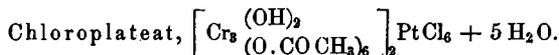
Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

0.0876 g Sbst.: 0.0390 g Cr₂O₃ + Au. — 0.1388 g Sbst.: 0.0284 g Au.
— 0.0607 g Sbst.: 0.0122 g Au. — 0.0607 g Sbst.: 0.0349 g AgCl. — 0.1066 g
Sbst.: 0.0607 g AgCl.



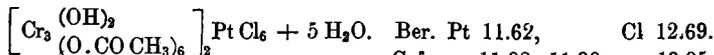
Ber. Cr₂O₃ + Au 44.66, Au 20.27, Cl 14.59.

Gef. » » 44.52, » 20.09, 20.30, » 14.26, 14.46.



Zu einer Lösung von 1 g Chlorid in 20 ccm Wasser setzt man festes Platinchlorid. Nach einiger Zeit scheidet sich das Chloroplateat in dunkelgrünen, nadeligen Krystallen aus. In Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich.

0.1586 g Sbst.: 0.0176 g Pt. — 0.1203 g Sbst.: 0.0136 g Pt. — 0.1203 g
Sbst.: 0.0634 g AgCl.



Ber. Pt 11.62, Cl 12.69.

Gef. » 11.08, 11.30, » 13.05.

5. Hexapropionato-diol-trichromsalze, $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO C}_2\text{H}_5)_6 \end{matrix} \right] \text{X}$.

Chlorid, $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO C}_2\text{H}_5)_6 \end{matrix} \right] \text{Cl} + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wurde genau in derselben Weise wie das Chlorid der Acetoreihe, unter Verwendung von Propionsäure statt Eisessig, dargestellt. Es krystallisiert in dunkelgrünen, nadeligen, zu Büscheln vereinigten Krystallen. In Wasser ist es viel löslicher als das entsprechende Acetatosalz.

0.1179 g Sbst.: 0.0362 g Cr_2O_3 . — 0.1145 g Sbst.: 0.1180 g CO_2 . — 0.1514 g Sbst.: 0.0299 g AgCl .

$\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO C}_2\text{H}_5)_6 \end{matrix} \right] \text{Cl} + 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 20.72, C 28.68, Cl 4.71.
Gef. » 20.53, » 28.47, » 4.81.

6. Ammin-hexacetato-diol-trichromsalze,

$\left[\begin{matrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO CH}_3)_6 \end{matrix} \right] \text{X}$.

Rhodanat, $\left[\begin{matrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{NCS} \end{matrix} \text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO CH}_3)_6 \end{matrix} \right]$.

25 g Chloro-pentammin-chromchlorid werden in eine nicht zu konzentrierte, wäßrige Lösung der 4-fachen Menge Rhodankalium eingetragen, 50 g Eisessig zugesetzt und das Ganze in einer größeren Porzellanschale auf offenem Feuer unter häufigem Umrühren zum Sieden erhitzt. Sobald das Gemisch zu sieden beginnt, geht das Chloropentamminchromchlorid in Lösung und gleich darauf fällt orangerotes Rhodanato-pentammin-chromrhodanat aus, welches durch reichlichen Wasserzusatz und starkes Kochen unter beständigem Rühren langsam wieder in Lösung gebracht wird. Das heftige Stoßen der Flüssigkeit kann durch Zugabe kurzer Glasstäbe gemildert werden. Die anfangs carminrote Lösung färbt sich orangerot, wird dann immer dunkler, nimmt eine violette Farbe an und wird schließlich grün. Ein zu starkes Eindampfen der Flüssigkeit muß durch öfteren Wasserzusatz vermieden werden; ferner muß dafür gesorgt werden, daß stets ein reichlicher Essigsäureüberschuß vorhanden ist. Sind die pulvrigen, roten und orangeroten, festen Bestandteile vollständig gelöst, wovon man sich durch Auftropfen einer geringen Menge Flüssigkeit auf eine Tonplatte überzeugt, und ist die Farbe des Gemisches eine bleibend grüne geworden, so wird das Erhitzen, das $1\frac{1}{2}$ —3 Stunden gedauert hat, eingestellt. Es ist ratsam, den Wasserzusatz und das Eindampfen so zu regeln, daß keine zu stark verdünnte Lösung erhalten wird, und andererseits ist ein zu starkes Eindampfen zu verhindern, da dann ein Umschlag der grünen Farbe nach rot erfolgt,

wodurch ein Verlust an grünem Salz eintritt und als Endprodukt größtenteils ein rotes, in Prismen krystallisierendes Salz erhalten wird.

Die erkaltete Flüssigkeit läßt man nun einige Tage stehen. Anfangs scheiden sich große Mengen von Kaliumacetat aus, dann fällt ein saftgrünes Pulver aus, und die überstehende Flüssigkeit nimmt eine dichroitisch rotgrüne Farbe an.

Das Gemisch aus Kaliumacetat und grünem Pulver wird auf einer Nutsche von der Flüssigkeit getrennt, die grünliche Masse in ein Becherglas gebracht und, um das grüne Produkt von dem Kaliumacetat zu befreien, allmählich mit geringen Mengen Wasser überschichtet. Da die grüne Chromacetatverbindung in kaltem Wasser leicht löslich ist, muß der Wasserzusatz sehr vorsichtig erfolgen; es darf immer nur so viel zugegeben werden, daß zwar Kaliumacetat, aber kein grünes Salz, welches in der gesättigten Lösung von Kaliumacetat unlöslich ist, aufgelöst wird. Das von der Kaliumacetatlösung getrennte grüne Rohprodukt wird getrocknet; aus 25 g Chloropentammin-chromchlorid werden durchschnittlich 18 g erhalten. Der größte Teil des erhaltenen Produkts ist in Wasser leicht löslich; doch wurde manchmal neben diesem ein in Wasser schwer lösliches, etwas heller grün gefärbtes Pulver beobachtet.

Das in Wasser leicht lösliche grüne Salz ist auch in Alkohol und Aceton leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Aus der wäßrigen Lösung kann es durch Zusatz von Jodkalium, Kochsalz und Kaliumacetat ausgesalzen werden; die Analyse hat gezeigt, daß bei den Fällungen mit den verschiedensten Salzen immer nur unverändertes Rhodanid erhalten wird. Aus wäßriger Lösung läßt sich das Rhodanid nur schwierig umkrystallisieren, dagegen ziemlich gut durch langsames Verdunsten der Acetonlösung. Hierzu eignet sich folgendes Verfahren: Durch Umfällen mit Kochsalz gut gereinigtes Salz wird in kleinen Portionen in Reagensgläsern mit Aceton überschichtet. Anfangs erfolgt die Lösung langsam, nach einiger Zeit aber rasch. Es muß viel Lösungsmittel verwendet werden, da das Salz selbst bei mäßiger Konzentration sehr rasch wieder ausfällt. Durch Erwärmen mit der Hand und durch starkes Schütteln wird der Lösungsprozeß wesentlich beschleunigt. Sobald derselbe beendet ist, wird rasch in ein trocknes Reagensglas filtriert. Beim langsamen Verdunsten des Acetons scheiden sich nach ganz kurzer Zeit kleine, zu Büscheln vereinigte, seidenglänzende, hellgrüne Nadelchen aus. Diese, sowie das sich bei starker Konzentration sofort ausscheidende krystallinische Pulver zeigen die Eigentümlichkeit, nuncmehr in Aceton vollkommen unlöslich zu sein. Sie lösen sich in

Aceton erst dann wieder, wenn sie vorher aus Wasser, in dem sie zunächst auch schwer löslich sind, umgefällt werden. Beim Umkrystallisieren aus Aceton scheint somit ein wasserärmeres, weniger lösliches Hydrat zu entstehen. Zur Analyse wurde bei 40—50° getrocknetes Salz verwendet.

0.1165 g Sbst.: 0.0447 g Cr₂O₃. — 0.1929 g Sbst.: 0.1785 g CO₂. — 0.1903 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1931 g Sbst.: 0.0685 g BaSO₄.

$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{NCS} \end{array} \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO} \text{CH}_3)_6 \end{array} \right]$. Ber. Cr 25.20, C 25.20, N 4.52, S 5.17.
Gef. » 25.75, » 25.26, » 4.32, » 5.10.

Nitrat, $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO} \text{CH}_3)_6 \end{array} \right] \text{NO}_3$.

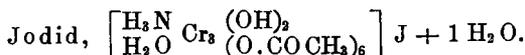
Das durch Umfällen mit Kochsalz gereinigte Rhodanid wird mit Wasser angerührt und die zur Fällung des Rhodanrestes nötige Menge Silbernitrat hinzugefügt. Die anfangs milchige Trübung ballt sich, wenn man die Wände des Gefäßes, in welchem die Reaktion vorgenommen wird, mit einem Glasstab reibt, plötzlich zusammen. Das ausgefallene Rhodansilber sinkt zu Boden, und die darüber stehende, intensiv dunkelgrüne Lösung wird durch Absaugen auf der Nutsche getrennt. Etwa überschüssiges Silbernitrat wird durch vorsichtige Zugabe der nötigen Menge verdünnter Salzsäure entfernt und das ausfallende Chlorsilber ebenfalls auf der Nutsche abgesaugt. Die Lösung, welche im auffallenden Licht grün, im durchfallenden rot gefärbt ist, wird mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und im Vakuumexsiccator zur Krystallisation gestellt. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich wohlausgebildete, zu Drusen vereinigte, glasglänzende Prismen von dunkelgrüner Farbe aus. An der Luft verändern sich die Krystalle nicht, aber im Vakuumexsiccator verwittern sie nach einiger Zeit. Zur Analyse wurde mehrere Male umkrystallisiertes, an der Luft getrocknetes Salz verwendet.

0.1109 g Sbst.: 0.0389 g Cr₂O₃. — 0.1035 g Sbst.: 0.0367 g Cr₂O₃. — 0.1308 g Sbst.: 5.5 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1182 g Sbst.: 4.94 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1451 g Sbst.: 0.0327 g CO₂.

$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{O} \cdot \text{CO} \text{CH}_3)_6 \end{array} \right] \text{NO}_3$. Ber. Cr 24.33, C 22.46, N 4.37.
Gef. » 24.08, 24.21, » 21.80, » 4.52, 4.39.

Das Nitrat kann auch durch Oxydation des Rhodanids mit konzentrierter Salpetersäure dargestellt werden. Zu diesem Zweck wird fein zerriebenes Rhodanid in kleinen Mengen in konzentrierter Salpetersäure eingetragen. Es tritt dabei heftige Reaktion ein unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man auf Ton abpreßt und aus wenig Wasser umkrystallisiert.

Das Nitrat ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich. Wird die wäßrige-Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so erhält man beim Stehenlassen der Lösung federartige, zu Büscheln vereinigte Krystalle. Schwefelsäure gibt ein feinkrystallinisches Pulver von hellgrüner Farbe. Pyridin und Bromwasserstoff verändern die Nitratlösung nicht.



Zur Darstellung des Jodids wird die Lösung des Nitrats mit festem Jodkalium versetzt, wobei das Jodid als grünes, glänzendes, in kleinen Blättchen krystallisierendes Salz ausfällt. Es löst sich leicht in Wasser, Aceton, Alkohol und Methylalkohol, ist aber unlöslich in Essigäther, Chloroform, Ligroin etc. Um es in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten, überschichtet man es mit Essigäther und versetzt dann tropfenweise mit der zur Lösung notwendigen Menge Methylalkohol. Beim Verdunsten krystallisiert es in kleinen, seidenglänzenden Schüppchen von hellgrüner Farbe.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

0.0950 g Sbst.: 0.0299 g Cr_2O_3 . — 0.1022 g Sbst.: 0.0322 g Cr_2O_3 . — 0.1195 g Sbst.: 0.0379 g AgJ. — 0.1234 g Sbst.: 0.0401 g AgJ. — 0.1023 g Sbst.: 0.0737 g CO_2 . — 0.1257 g Sbst.: 0.0865 g CO_2 . — 0.1034 g Sbst.: 1.93 ccm N (20°, 724 mm).



Ber. Cr 21.54, C 19.89, N 1.93, J 17.51.

Gef. » 21.58, 21.43, » 19.53, 19.25, » 2.03, » 17.18, 17.53.

In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich. Beim längeren Stehen an der Luft verwittert das Salz und nimmt dabei eine dunklere Farbe an.

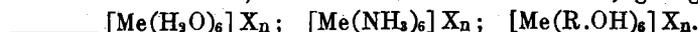
Zürich, Universitätslaboratorium, September 1908.

551. Ad. Grün und F. Bockisch: **Komplexverbindungen mehrwertiger Alkohole.**

(Eine Klasse cyclischer Metallkomplexsalze.)

(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Bekanntlich verbinden sich einwertige Alkohole mit Metallsalzen zu komplexen Verbindungen, die als Analoga der Hydrate, und Metalllake aufzufassen sind. Der maximalen Anlagerung von 6 Molekülen Wasser, Ammoniak oder Monamin entspricht die von 6 Molekülen eines Alkohols, wie zuletzt B. Menshutkin¹⁾ gezeigt hat.



¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 52, 9 [1907].