

658. A. Werner und N. Costachescu: Über die Hydrate des Chromfluorids und einen Fall von Koordinationspolymerie bei Hydraten.

VII. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms.

(Eingegangen am 23. November 1908.)

In der Literatur finden sich folgende Chromfluoride beschrieben: $\text{CrFl}_3^1)$, $\text{CrFl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}^2)$, $(\text{CrFl}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}^3)$ und $\text{CrFl}_3 + 9\text{H}_2\text{O}^4)$. Es schien nun von Interesse, über die Konstitution dieser verschiedenen Hydrate näheren Aufschluß zu erhalten, da die Möglichkeit vorlag, daß sie ähnliche Isomerieerscheinungen zeigen würden, wie die Hydrate des Chromchlorids und Chrombromids. Wir haben bis jetzt die Hydrate mit 7 und 9 Mol. Wasser und folgende drei von uns neu aufgefundenen Hydrate: $\text{CrFl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CrFl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CrFl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ untersucht. Das neue Hydrat: $2\text{CrFl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ist isomer mit dem schon bekannten, von C. Poulenc zuerst dargestellten, und zwar stehen die beiden Isomeren, wie wir zeigen werden, im Verhältnis der Koordinationspolymerie zu einander. Über die Eigenschaften und die Konstitution der verschiedenen Hydrate gibt das Folgende Aufschluß.

1. Hexaquo-chromfluorid, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Fl}_3$.

Löst man 20 g violettes Chromnitrat in möglichst wenig Wasser und setzt die berechnete Menge Kaliumfluorid (8.69 g) in konzentrierter Lösung hinzu, so scheidet sich ein violetter, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Dekantieren und durch Waschen auf dem Filter von anhaftendem Kaliumnitrat befreit wird. Hierauf wird er zwischen Filtrierpapier getrocknet und im Exsiccator während 3—4 Tagen über Schwefelsäure aufbewahrt. In Wasser ist das Salz schwer löslich.

0.2377 g Sbst.: 0.0836 g Cr_2O_3 . — 0.2316 g Sbst.: 0.0810 g Cr_2O_3 . — 0.2756 g Sbst.: 0.0962 g Cr_2O_3 . — 0.2022 g Sbst.: 26.35 % Fl. — 0.1378 g Sbst.: 26.51 % Fl. (Die Fluorbestimmungen wurden nach der Methode von Penfield ausgeführt.)

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Fl}_3$.	Ber. Cr 23.99,	Fl 26.25.
	Gef. » 24.08, 23.95, 23.89,	» 26.35, 26.51.

¹⁾ H. St. Cl. Deville, *Compt. rend.* **43**, 970.

²⁾ Koepp & Cie., *Chem. Zentralbl.* **1888**, 877, 1432.

³⁾ C. Poulenc, *Compt. rend.* **116**, 253.

⁴⁾ G. Fabris, *Gazz. chim.* **20**, 582 [1890].

Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit bei 18°, die — damit eine Einwirkung der hydrolytisch gebildeten Fluorwasserstoffsäure verhindert blieb — in Gefäßen aus Paraffin durchgeführt wurde, hat folgende Werte ergeben:

	v	100	500	1000	
	μ	152.1	196.5	223.0	
und	v	128	256	512	1024
	μ	156.9	176.0	197.4	222.7

Verglichen mit der elektrolytischen Leitfähigkeit des violetten Chromchlorids zeigt diejenige des Fluorids Werte, die nur etwa die Hälfte betragen.

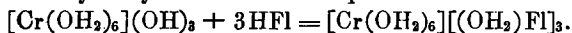
Änderungen der Leitfähigkeit mit der Zeit treten nicht ein.

Durch halbverdünnte Schwefelsäure wird das Fluorid in Hexaquo-chromsulfat übergeführt, und es muß deshalb, trotz seiner niedrigen elektrolytischen Leitfähigkeit¹⁾, Hexaquo-chromfluorid sein.

Bleibt das Salz in feuchtem Zustand oder in der wäßrigen Lösung stehen, so erfährt es häufig eine Umwandlung, und es entsteht das von G. Fabris beschriebene violette Hydrat $\text{CrFl}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Unter Umständen erfolgt die Umwandlung in dieses höhere Hydrat schon beim Waschen auf dem Filter, besonders leicht, wenn es mit dem Platinspatel zerdrückt wird. Auch dieses Hydrat gibt beim Verreiben mit halbverdünnter Schwefelsäure violettes Hexaquo-chromsulfat. Es muß somit im Sinne folgender Formel: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Fl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ als Esotrihydrat der Hexaquo-chromreihe aufgefaßt werden.

Höchst wahrscheinlich ist das Salz strukturell folgendermaßen zu formulieren: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{OH}_2\text{Fl}$, d. h. es repräsentiert die primäre, vom OH_2Fl

Hexaquo-chromhydroxyd derivierende Aquosalzform:



Bei 8-stündigem Erhitzen des Hexahydrats auf 60—70° verliert das Salz drei Moleküle Wasser. 1.4756 g Subst. verloren 0.3646 g H_2O .

Ber. für $3\text{H}_2\text{O}$ 24.88. Gef. 24.70.

Erhitzt man es höher, so tritt mehr Wasser aus, und zum Schluß erfolgt vollständige Zersetzung.

Hexaquo-chrom-hexafluorochromiat, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{CrFl}_6)$.

Erhitzt man das Hexaquo-chromfluorid mit Wasser auf dem Wasserbad, so geht ein Teil in Lösung, während der ungelöste Anteil

¹⁾ Die geringe elektrolytische Leitfähigkeit des Hexaquo-chromfluorids ist so auffallend, daß es notwendig erscheint, nach der Ursache dieses eigentümlichen Verhaltens zu suchen. Wir werden deshalb eine eingehendere Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Fluoriden vornehmen.

nach einiger Zeit einen Farbenumschlag nach grün zeigt. Dieses grüne unlösliche Produkt gab bei der Analyse folgende Resultate:

0.2185 g Sbst.: 0.1017 g Cr_2O_3 . — 0.2436 g Sbst.: 0.1133 g Cr_2O_3 . — 0.1598 g Sbst.: 34.79 % Fl.

$\text{CrFl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 31.94, Fl 34.94.
Gef. » 31.86, 31.82, » 34.79.

Nach der empirischen Zusammensetzung konnte das Salz entweder Triaquo-trifluorochrom: $\text{Cr}(\text{OH}_2)_3\text{Fl}_3$ oder Hexaquochrom-hexafluorochromiat: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6][\text{CrFl}_6]$ sein. Hierüber mußte man durch Synthese des letzteren Aufschluß erhalten können. Dies ist in der Tat möglich gewesen, und zwar hat sich, wie im Folgenden gezeigt wird, dabei ergeben, daß das Salz als Hexaquochrom-hexafluorochromiat aufzufassen ist.

Hexaquochrom-hexafluorochromiat-monoesohydrat,
 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6][\text{CrFl}_6] + 1\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde vom Hexaquochromchlorid und Ammonium-hexafluorochromiat, $(\text{NH}_4)_3(\text{CrFl}_6)$ ausgegangen. Zur Sicherheit wurde letzteres Salz vor seiner Verwendung analysiert:

0.2062 g Sbst.: 0.0718 g Cr_2O_3 . — 0.2472 g Sbst.: 0.0860 g Cr_2O_3 .

$(\text{CrFl}_6)(\text{NH}_4)_3$. Ber. Cr 23.68. Gef. Cr 23.83, 23.81.

Zu einer Lösung von 2.20 g dieses Salzes in Wasser wurden 2.67 g Hexaquochromchlorid zugegeben. Dabei schied sich sofort ein blaßgrüner, perlmutterglänzender, aus leichten Kryställchen bestehender, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Aus der Analyse ergab sich, daß diese Verbindung auf zwei Atome Chrom ein Molekül Wasser mehr enthält, als das vorhergehend beschriebene Chromfluoridhydrat.

0.2162 g Sbst.: 0.0950 g Cr_2O_3 . — 0.2075 g Sbst.: 32.93 % Fl.

$(\text{CrFl}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 30.27, Fl 33.12.
Gef. » 30.08, » 32.93.

Eines der Wassermoleküle ist jedoch viel weniger fest gebunden als die anderen, denn durch Erhitzen des Salzes auf 105° wird es ausgetrieben.

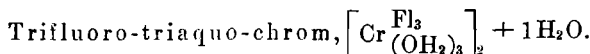
0.3308 g Sbst. verloren 0.0178 g H_2O .

Ber. für 1 Mol. Wasser 5.23. Gef. 5.38.

Es ist deshalb anzunehmen, daß das 7. Wassermolekül als Esohydratwasser vorhanden ist. Unserem synthetisch dargestellten Salz kommt somit folgende Formel zu: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6][\text{CrFl}_6] + 1\text{H}_2\text{O}$.

Das zurückbleibende Fluorid gleicht in der Farbe und durch die Unlöslichkeit in Wasser vollkommen dem durch Erhitzen von

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Fl}_3$ mit Wasser dargestellten, so daß an der Identität der beiden nicht zu zweifeln ist.



Das durch Synthese dargestellte Salz: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{CrFl}_6) + 1 \text{H}_2\text{O}$ hat die gleiche Zusammensetzung wie ein zuerst von C. Poulenc durch Fällen einer Lösung von Chromfluorid mit Alkohol dargestelltes Chromfluoridhydrat. Wir haben deshalb diese Verbindung ebenfalls dargestellt und mit der von uns synthetisierten verglichen. Dabei hat sich ergeben, daß die beiden Salze isomer sind.

Nach der Methode von Poulenc dargestellt, bildet diese Verbindung ein aus grünen Prismen bestehendes Krystallpulver, das in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung zeigt saure Reaktion.

0.1922 g Sbst.: 0.0844 g Cr_2O_3 . — 0.1763 g Sbst.: 33.72 % Fl.

$(\text{CrFl}_3)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 30.27, Fl 33.12.

Gef. » 30.20, » 33.72.

Bei der Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit zeigte sich, daß das Salz ein sehr schlechter Elektrolyt ist.

v	100	500	1000 l
μ	22	26.6	31.0

Da ein direkter Nachweis von Fluor-Ionen nicht gelingt, so müssen die Fluoratome in direkter Bindung mit dem Chrom stehen, und die Verbindung ist somit als Trifluoro-triaquo-chrom: $\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{Fl}_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{matrix} \right]_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen. Da es in wäßriger Lösung sauer reagiert, Fluor-Ionen aber nicht vorhanden sind, die saure Reaktion somit nicht auf hydrolytisch abgespaltenen Fluorwasserstoff zurückgeführt werden kann, so verhält sich das Trifluorotriaquochrom ähnlich wie Platinchloridhydrat, d. h. als Säure. Von diesem Gesichtspunkt aus läßt sich seine Formel auch folgendermaßen schreiben: $\left[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Fl}_4 \end{matrix} \right] \text{H}$.

Gibt man zu einer wäßrigen Lösung des Triaquotrifluorchroms Fluorammonium, so tritt in der Kälte keine Veränderung ein, aber beim Erwärmen scheidet sich $[\text{CrFl}_6](\text{NH}_4)_3$ aus.

Fassen wir zum Schluß unsere Kenntnisse über die Hydrate des Chromfluorids zusammen, so erhalten wir folgendes Bild: Es bestehen zwei Fluoride der Hexaquo-chromreihe, das normale $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Fl}_3$ und das Esotrihydrat, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{OH}_2\text{Fl})_3$. Beide haben violette Farbe. Ferner sind von dieser Hexaquo-chromreihe zwei Hexafluorochromiate bekannt, nämlich das normale: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{CrFl}_6)$ und das Monoesohydrat davon: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6](\text{CrFl}_6) + 1 \text{H}_2\text{O}$. Isomer mit letzterer

Verbindung ist das Trifluorochrom, welches konstitutionell folgendermaßen zu schreiben ist: $2 \left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_3 \\ \text{Fl}_3 \end{array} \right] + 1 \text{H}_2\text{O}$. Die drei letzten Chromfluoridhydrate haben grüne Farbe. Das in der Literatur beschriebene Hydrat mit 4 Molekülen Wasser haben wir bis jetzt noch nicht untersucht.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1908.

**659. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel:
Notiz zu »Bemerkungen« von G. Minunni.**

(Eingegangen am 25. November 1908.)

Wir¹⁾ hatten 1903 durch Oxydation von *m*-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon mit Amylnitrit u. a. drei (oder wahrscheinlich vier) Isomere von der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6$ erhalten, von denen »unerwarteter Weise kein einziges in seinen Eigenschaften den Angaben entsprach, welche Minunni²⁾ über die beiden, unter gleichen Bedingungen von ihm (1897) erhaltenen Substanzen von obiger Formel gemacht hat.«

1904 veröffentlichte³⁾ Minunni »Bemerkungen zu einer Arbeit von Bamberger und Pemsel«, denen zufolge seine und unsere Produkte — letztere hatten wir als I und III bezeichnet — »vollkommen identisch« sind.

Wir halten die Richtigkeit dieses Ausspruchs trotz erheblicher Unterschiede⁴⁾ in den beiderseitigen Angaben nicht für unmöglich

¹⁾ Diese Berichte 36, 92. [1903].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 27, II, 222—224 [1897].]

³⁾ loc. cit. 34, II, 1904. — Die sonst von Minunni beim Hydrotetrazon angeführten Zahlen (140°, 150°) sind Zersetzungangaben, da die Substanz in ein auf 210° bzw. 190° vorgeheiztes Bad getaucht wurde.

⁴⁾ Wir erinnern u. a. daran, daß unser I vollständig unter lebhaftem Aufschäumen schmolz, ohne Umlagerungserscheinungen zu zeigen, wie sie von Minunni konstatiert wurden. Ferner fanden wir, daß III durch einstündige Behandlung mit kochendem Benzol oder Eisessig in IV umgelagert wird, während Minunni sein Dehydrohydrazon, das mit III identisch sein soll, »durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Benzol reinigte und, da die Substanz sich darin sehr schwer löst, einen Überschuß des Lösungsmittels anzuwenden und dann die Lösung einzuengen empfiehlt.« Die von uns beobachtete Isomerisation muß Minunni, wenn nicht bei seiner ersten Arbeit, dann doch wenigstens bei deren Kontrolle beobachtet haben. Solche wichtigen