

- Kupfer, Otto, Bockenheimer Landstr. 107, Frankfurt a/M.  
(durch M. Freund und E. Speyer);  
Müller, Dr. W., Direktor der Sociedad electroquímica de  
Flix, Flix (Spanien) (durch J. F. Heltz und R. Daum);  
Iljin, Prof. Dr. Michael, Nijgorodskaja 10, St. Petersburg  
(durch O. Diels und A. Luniak).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

551. Michaelis, L., Dynamik der Oberflächen. Eine Einführung in biologische Oberflächen-Studien. Dresden 1909.  
7620. Bericht über die XI. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie in Aachen vom 23.—26. Mai 1909.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
W. Will.

## Mitteilungen.

### 612. E. H. Riesenfeld und F. Seemann: Chromi-aquo-triammine.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslabor. (Philos. Abteilg.) Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Während die Wernersche Theorie der komplexen Metallammoniake allgemeine Anerkennung gefunden hat, steht seiner Auffassung, daß die Metallhydrate den Metallammoniak analog konstituiert sind, eine Schwierigkeit entgegen. Es sind eine große Anzahl von Hydraten der Schwermetalle bekannt, bei denen 7 und mehr Moleküle Wasser auf je 1 Atom des Schwermetalls gebunden sind, während die Zahl der maximal gebundenen Ammoniakmoleküle bei den gleichen Metallen (die Koordinationszahl) stets 6 beträgt.

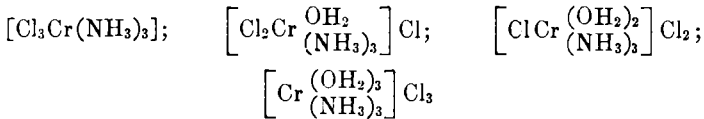
Für die Wernersche Auffassung spricht wieder, daß sich Ammoniak und Wasser in diesen Komplexsalzen gleich verhalten. Eine sehr bemerkenswerte derartige Analogie hat Werner in den Kobaltiaquotriamminen gefunden<sup>1)</sup>. Das Monaquosalz entspricht in seiner Disso-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2673 [1906].

ziation dem Tetrammin, das Diaquosalz dem Pentammin und das Triaquosalz dem Hexammin. Für je 1 Molekül Ammoniak kann also ohne Änderung im chemischen Verhalten der Komplexsalze je 1 Molekül Wasser eintreten.

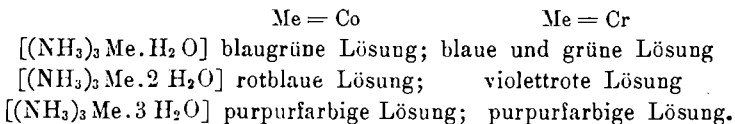
Auch die Chromiaquotriammine weisen, wie im Folgenden gezeigt wird, ein ähnliches Verhalten auf und bilden somit eine neue Stütze für die Wernersche Auffassung, daß auch zum mindesten ein Teil der Metallsalz-Hydrate komplexe Salze sind.

Nachdem Werner gezeigt hatte, wie man, vom Chromtetroxydtriammin ausgehend, zu den Chromitriamminen gelangen kann<sup>1)</sup>, die bisher nicht zu erhalten waren, konnten nunmehr auch von der Reihe der Chromi-aquo-triammine:



alle Glieder bis auf das erste isoliert und dargestellt werden. Von dieser Reihe war bisher nur das zweite Glied und ein Derivat des vierten Gliedes bekannt. Es gelang nun auch, das dritte und vierte Glied und verschiedene ihrer Derivate zu isolieren. Auch wurde bei dieser Gelegenheit eine neue Methode zur Darstellung des zweiten Gliedes gefunden und die Beständigkeit der verschiedenen Verbindungen dieser jetzt fast vollständigen Reihe und ihre gegenseitige Umwandlung näher studiert.

Bei den entsprechenden Kobaltsalzen hat Werner bereits darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe charakteristische Farbenunterschiede bestehen. Und zwar zeigen nicht nur die festen Salze, sondern auch ihre wäßrigen Lösungen diese bezeichnenden Färbungen, was darauf hinweist, daß die Hydrate auch in Lösung vorhanden sind. Genau die gleiche Eigentümlichkeit wurde nun bei den entsprechenden Chrom-Komplexsalzen beobachtet, und zwar zeigte sich, daß nicht nur das Auftreten der Farbänderung, sondern sogar der Farbtönen bei entsprechenden Chrom- und Kobaltverbindungen ein recht ähnlicher ist. Das geht unmittelbar aus der folgenden Zusammenstellung hervor;



<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2656 [1906].

Die Beobachtung dieser verschiedenen Färbungen der wäßrigen Lösungen hat bei den folgenden Untersuchungen wichtige Dienste geleistet.

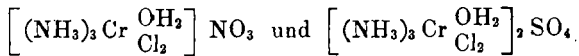
Diese Erscheinung ist um so bemerkenswerter, als bei den typischen Chrom- und Kobaltsalzen die Färbungen ganz verschieden sind. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt man zweckmäßig an, daß die Färbung eines Salzes mehr durch seine Konstitution als durch das am Aufbau des Kations beteiligte Metall bedingt ist. Nun ist aber die Konstitution, wenn man die Bindung zwischen den Atomen als durch elektrische Kräfte bedingt ansieht, wesentlich von dem Elektronengehalt und der Elektronenverteilung im Molekül abhängig. Diese Beobachtungen führen daher unmittelbar zu dem Schluß, zu dem die Optik auf ganz anderem Wege gelangte, daß Absorption und Elektronengehalt und -verteilung in engem Zusammenhange mit einander stehen.

Die Darstellung des schon von Werner gefundenen, auf dem Umwege über das Dichloro-aquotriamminchrominitrat rein erhaltenen Dichloro-aquo-triammin-chromichlorids gelang auf folgende Weise:

Wird Chromtetroxyd-triammin in kleinen Portionen allmählich in gekühlte, verdünnte Salzsäure eingetragen, so entsteht unter heftiger Reaktion, unter Sauerstoff- und Chlorentwicklung, eine rote Lösung. Wird zu ihr konzentrierte Salzsäure hinzugegeben, so erhält man nach längerem Stehen die gut ausgebildeten, rotviolettten, dichroitischen Krystalle des Dichloro-aquotriamminchromichlorids, das, worauf schon Werner aufmerksam gemacht hat, der entsprechenden, von Rose<sup>1)</sup> beschriebenen Kobaltverbindung auch äußerlich vollständig gleicht. Das Salz löst sich in Wasser mit blauer Farbe. Aus einer möglichst konzentrierten Lösung läßt es sich in der Kälte durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wieder ausfällen; das auf diese Weise umkrystallisierte Salz zeigte sich vollständig analysenrein. Bei dem Versuch, die Anzahl der ionogen gebundenen Chloratome durch Fällung des Chlors mit Silbernitrat in der Kälte festzustellen, schwankten die erzielten Werte zwischen 32 und 44%, d. h. zwischen 2 und 3 Chloratomen, während nach der von Werner aufgestellten Formel  $\left[ \text{Cl}_2 \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right] \text{Cl}$  die Fällung von nur einem Chloratom zu erwarten gewesen wäre. Diese Erscheinung ist auf eine Einlagerung von 1 bzw. 2 Wassermolekülen in den Komplex zurückzuführen, also auf einen Übergang des Monoquochlorids in das Di- bzw. Triaquochlorid,

<sup>1)</sup> Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871.

wodurch die intraradikal gebundenen Chloratome in ionogene Chloratome verwandelt werden. Als Beweis hierfür ist der Übergang des blauen Farbentons bei Zusatz von Silbernitrat in einen violettroten, der den höher hydratisierten Chromtriamminen eigen ist, zu betrachten. Ferner sprechen die Nitrat- und Sulfatderivate, die von Werner bereits beschrieben wurden<sup>1)</sup>,



für die Richtigkeit der oben erwähnten Konstitutionsformel.

Neben diesem Chlorid, das wir der besseren Übersicht wegen mit Chlorid I bezeichnen wollen, gelang es nun, zwei isomere Monaquochloride darzustellen.

Wurde statt der verdünnten Salzsäure konzentrierte zur Lösung des Chromtetroxydtriammins verwendet, so schieden sich nach einiger Zeit aus der hellgrünen Lösung graue, nadlige Krystalle (Chlorid II) ab, die sich in Wasser in der Kälte als ziemlich unlöslich erwiesen und erst beim Erwärmen mit roter Farbe lösten.

Eine dritte Modifikation, Chlorid III, wurde aus Chlorid I direkt erhalten. Erwärmt man nämlich die salzsaure Lösung desselben längere Zeit auf ca. 60°, so tritt langsam Grünfärbung ein; es muß indessen hier vorsichtig gearbeitet werden, denn wird zu lange erwärmt oder die Lösung zu sehr eingedampft, so zersetzt sich schließlich das Salz in  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  und  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ . Wird indessen die Erwärmung bald nach dem vollständigen Farbenschlag abgebrochen und die Lösung unter dem Exsiccator abgesaugt, so scheiden sich nadlige Krystalle von dunkelgrüner Farbe ab; sie sind indessen nie vollständig frei von den Zersetzungsprodukten zu erhalten, und bei dem Versuch, sie aus wäßriger Lösung umzukristallisieren, zeigte das Salz ausgesprochene Neigung, wieder in Chlorid I überzugehen.

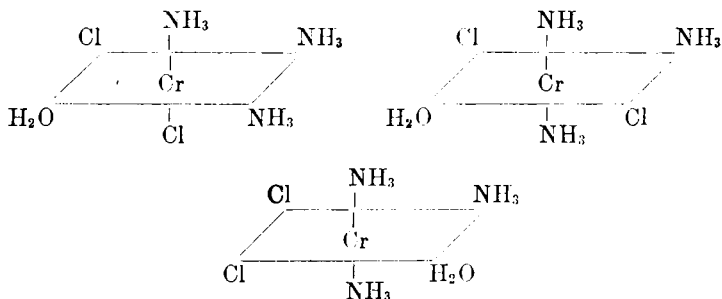
Der Unterschied in dem Verhalten der drei gleich zusammengesetzten Chloride in wässriger Lösung besteht darin, daß Chlorid I mit blauer, Chlorid III mit grüner Farbe löslich ist, während Chlorid II in der Kälte unlöslich ist.

Aus der Analogie mit den entsprechenden Kobaltsalzen ist zu schließen, daß höchstens das grüne Chlorid ein Triamminchlorid ohne Wasser im Komplex, sondern mit Krystallwasser ist<sup>2)</sup>. Da aber keines der drei Salze leicht Wasser verliert, so ist die Annahme wahrscheinlich, daß dieses bei allen drei Salzen im Komplex gebunden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2660 [1906].

<sup>2)</sup> s. d. demnächst erscheinende Dissertation von F. Seemann, Freiburg i. Br.

Die Ursache der Isomerie müßte dann auf einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Gruppen in dem komplexen Radikal beruhen. Und in der Tat würde die Zahl der aufgefundenen Isomeren auch mit der Zahl der nach der Wernerschen Vorstellung möglichen verschiedenen Raumformeln übereinstimmen. Dieselben lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

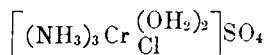


Welche Formel den einzelnen Isomeren zuzuschreiben ist, kann indessen aus Mangel an Anhaltspunkten nicht diskutiert werden.

Es wurde nun beobachtet, daß bei Siedetemperatur die wäßrigen Lösungen dieser drei Chloride eine violettrote Färbung annehmen; aus dieser Lösung gelang es, das dritte Glied obiger Reihe, das

Chloro-diaquo-triammin-chromichlorid  $\left[ (\text{NH}_3)_3 \text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_2 \\ \text{Cl} \end{matrix} \right] \text{Cl}_2$

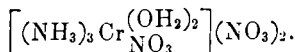
zu erhalten. Mit dem Eintritt eines Moleküls Wasser in den Komplex veränderte sich also die Farbe der wäßrigen Lösung von blau oder grün nach violettrot. Daß durch diesen Wassereintritt eines der Chloratome ionogenen Charakter angenommen hat, konnte durch die Isolierung eines Sulfates der Formel



gezeigt werden, eines blaßvioletten Salzes, das äußerst hygroskopisch ist. Es wurde erhalten durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu der violettroten Lösung des Diaquochlorids, deren Farbenton dabei in violett umschlug. Seine Abscheidung erfolgte durch Zusatz von Alkohol im Überschuß.

Bei dem Versuch, ein entsprechendes Nitrat darzustellen, zeigte es sich, daß das Diaquochlorid über das Monoquochlorid in das Dichloroquotriamminchrominitrat überging, das leicht an seinen graublauen, verfilzten Nadeln zu erkennen war, aber auch durch Analysen als solches identifiziert wurde.

Ein weiteres Chromtriammindiaquosalz wurde erhalten durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Chromtetroxydtriammin unter Eiskühlung. Es trat dabei eine ebenso heftige Reaktion wie bei der Darstellung der Chloride aus Chromtetroxydtriammin auf, und es entstand schließlich eine hellrote Lösung, aus der sich alsbald nadlige, rosarote Krystalle zu Boden setzten. Die Analysen und das Verhalten des Salzes führten zur Aufstellung der folgenden Konstitutionsformel:



Bei dem Versuch, ein Salzsäure-Derivat dieses Nitrates darzustellen, ergab sich, daß bei Behandlung mit Salzsäure stets ein Monoquochlorid resultierte, und zwar konnten je nach den Versuchsbedingungen alle drei Isomeren gewonnen werden.

1. Wurde zur wäßrigen Lösung des Trinitrates konzentrierte Salzsäure zugegeben, so erhielt man die charakteristischen Krystalle des Chlorids I.

2. Wurde umgekehrt das Trinitrat in konzentrierte Salzsäure eingetragen, so ließ sich das graue Chlorid, Chlorid II, gewinnen.

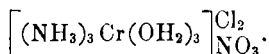
3. Wurde gasförmige Salzsäure in die gesättigte Lösung des Trinitrates eingeleitet, so trat Erwärmung ein, und bei ca. 60° erfolgte eine lebhaftere NO<sub>2</sub>-Entwicklung. Der Farbenton der Lösung ging dabei in grün über, und durch Absaugen unterm Exsiccator ließ sich aus ihr das grüne Chlorid, Chlorid III, gewinnen.

Eine Erklärung für dieses Resultat findet sich, wenn man annimmt, daß in der wäßrigen Lösung des Nitrates auch Triaquonitrat vorhanden ist, worauf auch die rote Farbe der Lösung hindeutet. Bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure wird infolge der Unbeständigkeit des Triaquochlorids eines der Monoquochloride abgeschieden.

Das letzte Glied der Reihe, das Triaquotriamminchromichlorid wurde erhalten durch Auflösung von Chromtetroxydtriammin in verdünnter Salzsäure und nachheriges Einleiten von gasförmiger Salzsäure unter Kühlung. Nach einiger Zeit schieden sich Krystallnadeln von blaßroter Farbe ab. Wird indessen durch zu langes Einleiten von Salzsäure ihre Konzentration in der Lösung zu hoch, so schlägt der rote Farbenton in violett und schließlich in hellgrün um, während sich aus der Lösung nur noch Krystalle des dichroitischen oder grauen Monoquochlorids isolieren lassen.

Läßt man auf dieses Triaquochlorid konzentrierte Salpetersäure einwirken, so scheiden sich aus der wäßrigen Lösung alsbald zinnoberrote Krystalle ab, die sich in Wasser mit tieferer Farbe lösen. Diesem

Salze ist, wie im Folgenden gezeigt wird, vorläufig am besten die folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:



Wie ersichtlich, wird nur eines der Chloratome durch den Salpetersäurerest ersetzt; daß trotz dessen das Salz die drei Wassermoleküle im Komplex gebunden hält, schlossen wir aus der tiefroten Färbung der wäßrigen Lösung, die den Triaquosalzen eigen ist. Doch ist die Bindung zweier Wassermoleküle in dem Komplex keine besonders stabile. Es wurde beobachtet, daß bei längerem Stehen der salpetersauren Lösung dieses Chloridnitrats oder bei dem Versuch, durch Absaugen untern Exsiccator das Salz aus seiner Lösung zu gewinnen, der Farbenton derselben in blaurot übergang und das abgeschiedene Salz selbst statt der roten eine blaugraue Farbe annahm. Eine zugleich sich ergebende wesentliche Steigerung des Prozentgehaltes an Chrom, Chlor und Stickstoff berechtigt zu dem Schluß, daß das erhaltene Chlornitrat zwei seiner Wassermoleküle abgegeben hat und in die entsprechende Monaquoverbindung übergegangen ist. Das zeigt sich deutlich, sobald man dieses blaugraue Salz unter Erwärmen in Wasser löst und die Lösung wieder erkalten läßt: In wenigen Augenblicken durchsetzen die charakteristischen Nadeln des Monaquodichloronitrats die ganze Lösung. Zwei Wassermoleküle wurden also bei dieser Reaktion abgespalten, während die beiden Chloratome in den Komplex, in direkte Bindung zu dem Zentralatom traten.

Durch vorliegende Arbeit wurde also an einem neuen Beispiel nachgewiesen, daß, sobald eine koordinativ gesättigte Verbindung Wasser aufnimmt, ohne zugleich Ammoniakmoleküle abzuspalten, ein jeder solcher Vorgang eine Veränderung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Komplexes zur Folge hat. Jedes hinzutretende Wassermolekül ruft einen Funktionswechsel seitens eines Säurerestes hervor, indem es ihn aus der ersten Sphäre herausdrängt und ihm ionogenen Charakter verleiht. Genau wie je 1 Molekül Ammoniak nimmt also auch je 1 Molekül Wasser in den besprochenen Komplexsalzen je 1 Koordinationsstelle ein. Es kann mithin kein Zweifel darüber herrschen, daß in diesen gemischten Metallaquoammoniakten das Wasser wie das Ammoniak im Komplex selbst gebunden ist.

#### Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der oben beschriebenen Verbindungen wurde Chromtetroxyd-triammin verwendet, dessen Darstellung nach dem verbesserten Verfahren von A. Wesch<sup>1)</sup> erfolgte.

<sup>1)</sup> A. Wesch, Dissertation, Freiburg 1909.

Darstellung des dichroitischen Dichloro-aquo-triammin-chromichlorids,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

1 g Chromtetroxydtriammin wird in 6 ccm verdünnter Salzsäure vorsichtig unter Eiskühlung gelöst. Und zwar wird es in kleinen Portionen langsam zur Säure zugegeben, sobald die jedesmal eintretende heftige Reaktion nachgelassen hat. Aus der roten Lösung scheiden sich nach Zusatz von ca. 10 ccm konzentrierter Salzsäure und nach längerem Stehen in der Kälte rotviolette, schneeflockenähnliche Krystalle ab. Sie lösen sich in Wasser mit blauer Farbe, die beim Erwärmen erst in grün, bei Siedetemperatur in rot umschlägt, um nach längerem Kochen wieder einen grünen Farbenton anzunehmen. Doch trübt sich die Lösung dann alsbald infolge der Ausscheidung von Chromihydroxyd. Aus wäßriger, konzentrierter Lösung läßt es sich durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren. Das so gereinigte Salz wurde mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und dann zur Analyse verwendet, die seine Identität mit dem von Werner erhaltenen Dichloro-aquo-triamminchromichlorid ergab. Ausbeute ca. 1.1 g.

Analysenresultate.

0.1582 g Sbst.: 0.0526 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1456 g Sbst.: 0.0488 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —  
0.0840 g Sbst.: 0.1584 g AgCl.

$\text{CrN}_3\text{H}_{11}\text{OCl}_3$ . Ber. Cr 22.89, Cl 46.71.  
Gef. » 22.70, 22.89, » 46.64.

Die Chlorbestimmungen in der Kälte ergaben:

0.1120 g Sbst.: 0.1454 g AgCl. — 0.1090 g Sbst.: 0.1680 g AgCl. —  
0.1154 g Sbst.: 0.2086 g AgCl.

$\text{CrN}_3\text{H}_{11}\text{OCl}_3$ . Ber. 2 Cl 31.14, 3 Cl 46.71.  
Gef. » 32.10, 38.1, » 44.60.

Graues Chlorid (Chlorid II),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

Wird unter denselben Bedingungen konzentrierte Salzsäure (8 ccm) zur Lösung des Chromtetroxydtriammins (1 g) verwendet, so entsteht eine hellgrüne Lösung, aus der sich in kürzerer Zeit graue, nadlige Krystalle abscheiden. Ausbeute ca. 1 g.

Das mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Salz lieferte folgende Analysenergebnisse:

0.2267 g Sbst.: 0.0770 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2270 g Sbst.: 0.0766 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —  
0.2270 g Sbst.: 0.4290 g AgCl. — 0.1360 g Sbst.: 21.8 ccm N (16°, 749 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{11}\text{OCl}_3$ . Ber. Cr 22.89, Cl 46.71, N 18.50.  
Gef. » 23.25, 23.10, » 46.74, » 18.30.



Grünes Chlorid (Chlorid III),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ .

Erwärmt man ca. 2 g von Chlorid I in salzsaurer Lösung auf ca. 60°, bis ein vollständiger Farbumschlag der blauen Lösung nach grün eingetreten ist, so lassen sich aus dieser Lösung durch Absaugen unterm Exsiccator dunkelgrüne, nadlige Krystalle isolieren. Vor der Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet. Die Abweichungen der Analysendaten von den berechneten Werten sind auf die Verunreinigung durch die nicht zu beseitigenden Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

0.1604 g Sbst.: 0.0538 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.3070 g Sbst.: 0.1018 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1018 g Sbst.: 0.2084 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1374 g Sbst.: 19.9 ccm N (20°, 742 mm). — 0.1222 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 743 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{11}\text{OCl}_3$ . Ber. Cr 22.89, Cl 46.71, N 18.50,  
Gef. » 22.97, 22.70, » 50.63, » 16.10, 16.03.

Chloro-diaquo-triammin-chromichlorid,  
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

Werden die drei isomeren Monoquochloride in wäßriger Lösung auf Siedetemperatur erhitzt, so findet bei allen dreien ein Farbumschlag nach rot statt. Aus einer solchen möglichst konzentrierten Lösung scheiden sich in der Kälte nach Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Salzsäure nadlige Krystalle von dunkelroter Farbe mit einem leichten Stich ins Violette aus; doch ist bei dieser Darstellungsweise äußerste Vorsicht geboten, denn bei Zusatz von zuviel Salzsäure erfolgt leicht die Umwandlung in das Monoquochlorid. Dasselbe geschieht auch bei Zusatz von Alkohol. Die Krystalle lösen sich in Wasser leicht mit roter Farbe. Die Analysen ergaben:

0.2860 g Sbst.: 0.0880 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1010 g Sbst.: 0.1790 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1318 g Sbst.: 19.5 ccm N (12°, 744 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_3$ . Ber. Cr 21.21, Cl 43.29, N 17.14.  
Gef. » 21.52, » 43.80, » 17.10.

Chloro-diaquo-triammin-chromisulfat,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{SO}_4$ .

Die Darstellung dieses Salzes kann auf zwei Wegen erfolgen, entweder über das Chlorodiaquotriamminchromichlorid oder über das Triaquotriamminchromichlorid. In beiden Fällen schlägt der rote Farbton der gekühlten, wäßrigen Lösung des betreffenden Salzes bei tropfenweisem Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in violett um. Durch Zusatz eines Überschusses von Alkohol scheidet sich das blaßviolette Salz als voluminöser Niederschlag aus. In Wasser löst es sich mit violetter Farbe auf und krystallisiert aus dieser Lösung auf Zusatz von Alkohol wieder aus. Das Abfiltrieren hat mit besonderer Vorsicht zu geschehen; in feuchtem Zustande scheint es in

hohem Maße hygroskopisch zu sein, denn schon nach kurzem Stehen an der Luft verwandelt es sich in eine schmierige Paste. Für die Analyse wurde es über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Analysendaten:

a) aus Chromtriammindiaquochlorid dargestelltes Salz:

0.3074 g Sbst.: 0.0856 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.3018 g Sbst.: 0.0855 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —  
0.1208 g Sbst.: 0.0683 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1135 g Sbst.: 0.0970 g  $\text{BaSO}_4$ . —  
0.1699 g Sbst.: 22.4 ccm N ( $19^\circ$ , 744 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{13}\text{ClSO}_6$ . Ber. Cr 19.24, Cl 13.09,  $\text{SO}_4$  35.47, N 15.55.

Gef. » 19.07, 19.41, » 13.99, » 35.16, » 14.76.

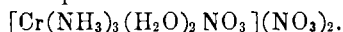
b) aus Chromtriammintriaquochlorid gewonnenes Salz:

0.2570 g Sbst.: 0.0716 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1236 g Sbst.: 0.0622 g  $\text{AgCl}$ . —  
0.1028 g Sbst.: 0.0894 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1356 g Sbst.: 18.3 ccm N ( $21^\circ$ , 742 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{13}\text{ClSO}_6$ . Ber. Cr 19.24, Cl 13.09,  $\text{SO}_4$  35.47, N 15.55.

Gef. » 19.08, » 12.50, » 35.78, » 14.92.

Nitro-diaquo-triammin-chrominitrat,



Versetzt man ca. 3 ccm konzentrierte Salpetersäure, in Eis gekühlt, allmählich mit 0.5 g Chromtetroxydtriammin, so entsteht eine rote Lösung, aus der sich alsbald reichlich rosarote Krystalle zu Boden setzen. Ausbeute 0.6 g. Zur Umkrystallisation wurde das Salz in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und in der Kälte mit rauchender Salpetersäure wieder ausgefällt. Schließlich wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

0.2720 g Sbst.: 0.0646 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2942 g Sbst.: 0.0690 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . —  
0.1060 g Sbst.: 24.7 ccm N ( $21^\circ$ , 737 mm). — 0.1272 g Sbst.: 30.1 ccm N  
( $25^\circ$ , 745 mm).

$\text{CrN}_6\text{H}_{13}\text{O}_{11}$ . Ber. Cr 16.02, N 25.88,

Gef. » 16.26, 16.06, » 25.58, 25.74.

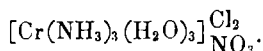
Triaquo-triammin-chromichlorid,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ .

Bringt man zu ca. 8 ccm verdünnter Salzsäure unter Kühlung allmählich 1 g Chromtetroxydtriammin, so löst es sich mit tiefroter Farbe auf. Wird in diese Lösung ebenfalls unter Kühlung ca. 3 Stunden lang ein langsamer Strom gasförmiger Salzsäure eingeleitet, so scheiden sich nadlige Krystalle von hellroter Farbe ab. Ausbeute 0.8 g. Aus wäßriger Lösung läßt sich das Salz in guter Ausbeute durch Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren. Für die Analysen wurde es mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.3698 g Sbst.: 0.1062 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.3660 g Sbst.: 0.1056 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. —  
0.1464 g Sbst.: 0.2398 g AgCl. — 0.1481 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 744 mm).

CrN<sub>3</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cr 19.76, N 15.97, Cl 40.33.  
Gef. » 19.66, 19.76, » 15.50, » 40.50.

Triaquo-triammin-chromidichlorid-nitrat,



Wird zu der konzentrierten Lösung des Triaquochlorids unter Kühlung tropfenweise konzentrierte Salpetersäure zugegeben, so scheiden sich in kurzer Zeit zinnoberrote Krystalle ab, die sich in Wasser mit tieferer Farbe lösen. Das mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde zur Analyse verwendet.

0.2952 g Sbst.: 0.0790 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.3800 g Sbst.: 0.1009 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. —  
0.1516 g Sbst.: 0.1498 g AgCl. — 0.1488 g Sbst.: 25.9 ccm N (21°, 737 mm).  
— 0.2890 g Sbst.: 48.7 ccm N (20°, 746 mm).

CrN<sub>4</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cr 17.97, Cl 24.45, N 19.36.  
Gef. » 18.32, 18.18, » 24.44, » 19.10, 18.82.

### 613. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Metallsalze von Monochlor- und Monobrom-acetylen.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wiss. zu München.]  
(Eingeg. am 28. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Wir haben früher<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß aus Trichloräthylen und alkalischer Quecksilbercyanidlösung das Mercuri-trichlor-äthylenid, Hg(CCl<sub>2</sub>:CCl<sub>2</sub>), entsteht. Diese aus Äther oder Chloroform gut krystallisierbare Verbindung fällt vor allem durch ihre Beständigkeit auf, denn heiße, 10-prozentige Salzsäure greift zunächst nicht an, und selbst Cyankaliumlösung wirkt nur sehr langsam spaltend. Auch Chlorgas spaltet erst bei starker Belichtung in Quecksilberchlorid und Hexachloräthan.

Das auf gleichem Wege aus Acetylentetrabromid dargestellte, gleichfalls sehr beständige Mercuri-tribrom-äthylenid bildet aus Chloroformlösung so charakteristische Krystalle, daß wir die von Hrn. Dr. Steinmetz ausgeführten Messungen hier beifügen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 314 [1908].