

Das rote Produkt zeichnet sich durch seine große Beständigkeit gegen Hitze und gegen Säuren aus. Durch Kochen mit verdünnten Ätzalkalien wird es aber leicht zersetzt, wobei Anilin nachgewiesen werden konnte. Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht in der Hauptsache Anilin.

Acetylderivat: 3 g des Produktes wurden in Essigsäureanhydrid gelöst und die Acetylierung unter Zugabe eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure herbeigeführt. Das gelbgrün fluoreszierende Gemisch wurde dann in verdünnte Natronlauge gegossen und das abgeschiedene Harz mit Wasser verrieben, wobei ein krystallinisches Produkt erhalten wurde. Aus Alkohol krystallisiert es in seidenglänzenden hellgelben Nadeln vom Schmp. 195°.

0.1573 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.3901 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 11.45 ccm N (18°, 717.3 mm). — 0.1737 g Sbst.: 11.40 ccm N (18.6°, 714 mm).

Gef. C 73.01, 72.77, H 4.54, 4.49, N 7.23, 7.22.

Benzoylderivat: Die Benzoylierung wurde durch 1-stündiges Kochen des roten Körpers mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler bewerkstelligt. Aus Amylalkohol krystallisiert es in gelbbraunen, mikroskopisch kleinen, verwachsenen Gebilden vom Schmp. 227°.

0.1782 g Sbst.: 0.4963 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 0.5350 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.2273 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 696.7 mm).

Gef. C 75.96, 76.27, H 4.34, 4.18, N 6.03.

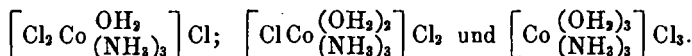
Aus den Analysen des Acetyl- und Benzoylderivats geht hervor, daß wahrscheinlich nur eine acylierfähige Gruppe im roten Körper vorhanden ist.

Die Untersuchung des Produktes wird fortgesetzt.

362. A. Werner: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. VIII. Über Triammin-chromsalze.

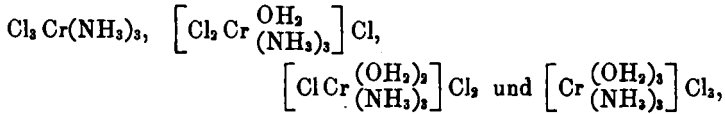
(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Ich habe früher nachgewiesen, daß sich vom Trichlor-triammin-kobalt, (NH₃)₃CoCl₃, drei verschiedene Hydrate ableiten, denen folgende empirische Formeln, (NH₃)₃CoCl₃ + 1 H₂O, (NH₃)₃CoCl₃ + 2 H₂O und (NH₃)₃CoCl₃ + 3 H₂O und folgende Konstitutionsformeln zukommen:

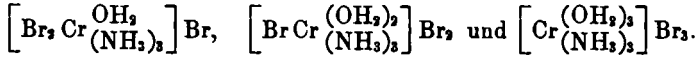


Die erste Verbindung enthält ein, die zweite zwei und die dritte drei ionogen gebundene Chloratome. Unter Berücksichtigung der Stabilität der Aquochromsalze durfte man erwarten, daß die diesen Kobaltverbindungen entsprechenden Verbindungstypen in der Chromreihe wesentlich beständiger sein würden. Wir haben deshalb ihre

Darstellung versucht und dabei gefunden, daß nicht nur sämtliche Chlorverbindungen der Übergangsreihe:

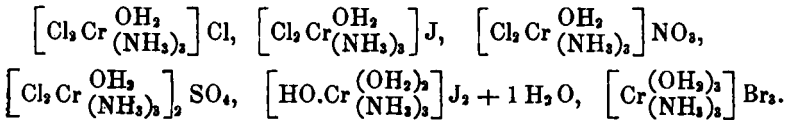


dargestellt werden können, sondern auch folgende Bromverbindungen:

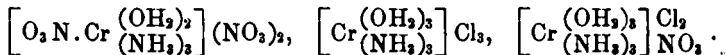
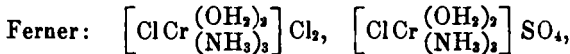


Ein Teil dieser Untersuchung ist gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Sch. Guralski¹⁾, der andere mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. M. Feinberg, durchgeführt worden. Beiden Herren spreche ich für ihre Mitarbeit meinen besten Dank aus.

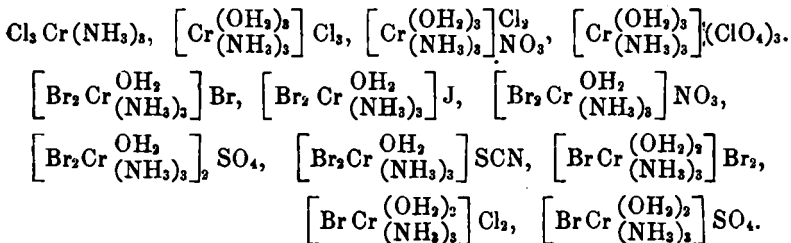
Die ersten Triammin-chromsalze habe ich in einer früheren Mitteilung²⁾ beschrieben, nämlich die folgenden:



Später sind dann von E. H. Riesenfeld und F. Seemann³⁾ folgende Salze dargestellt worden: $\left[\text{Cl}_2 \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{Cl}$, identisch mit einer von mir zuerst dargestellten Verbindung, und zwei damit isomere Chloride, ein grünes und ein graues.



Im experimentellen Teil dieser Abhandlung wird über die Darstellung und die Eigenschaften von folgender Reihe von Verbindungen das Nähere mitgeteilt:



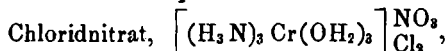
¹⁾ Sch. Guralski, Über Di- und Triamminchromsalze, Inauguraldissertation, Zürich 1909.

²⁾ Diese Berichte 39, 2656 [1906]. ³⁾ Diese Berichte 42, 4222 [1909].

Über die den oben hervorgehobenen Hydrat-Reihen zugehörigen Verbindungen ist Folgendes zu bemerken:

Von den Chlorverbindungen entsteht das anhydrische $(\text{NH}_3)_3\text{CrCl}_3$ bei längerer Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Triamminchromtetroxyd. Es hat grünlich dunkelblaue Farbe und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Durch diese Eigenschaften erinnert es sehr an das Trichloro-triammin-kobalt. Das Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid, $\left[\text{Cl}_2\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Cl}$, und die von ihm derivierenden Salze von der allgemeinen Formel: $\left[\text{Cl}_2\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{X}$, habe ich schon beschrieben und die Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denjenigen der Triammin-kobaltsalze hervorgehoben.

Von E. H. Riesenfeld und F. Seemann ist das Chloro-diaquo-triammin-chromchlorid erhalten worden, und sie haben dadurch, daß sie aus diesem Chlorid das zugehörige Sulfat darstellen konnten, den Beweis erbracht, daß das Chlorid zwei ionogen gebundene Chloratome enthält. Auch das Triaquo-triammin-chromchlorid haben sie gewonnen. Wir haben dieses Salz ebenfalls auf anderem Wege dargestellt und aus ihm die für die Triaquoreihe charakteristischen beiden Salze,



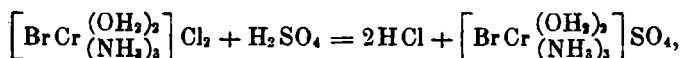
erhalten. Die bromhaltigen Verbindungen sind aus Triamminchromtetroxyd durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure dargestellt worden.

Das Dibromo-aquo-triammin-chrombromid, $\left[\text{Br}_2\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Br}$, und die ihm entsprechenden Salze von der Formel: $\left[\text{Br}_2\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{X}$, haben

intensiv grüne Farbe und stimmen darin mit den Salzen der Dichloro- und Dibromo-diäthylendiamin-chrom-Reihen, $[\text{Cl}_2\text{Cren}_3]\text{X}$ und $[\text{Br}_2\text{Cren}_2]\text{Br}$, überein. Es ist dies darum bemerkenswert, weil die

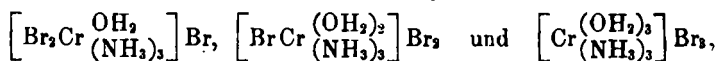
Salze der Dichloro-Reihe $\left[\text{Cl}_2\text{Cr} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{X}$ blau sind. Da dieser auffallende Farbenunterschied möglicherweise dadurch bedingt sein konnte, daß die blauen Dichlorosalze der stereoisomeren Gruppe der Violeosalze angehörten, haben wir das grüne Dibromobromid mit Silbernitrat in Triaquo-triammin-chromnitrat, $\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] (\text{NO}_3)_3$, und dieses mit Salzsäure in Dichlorosalz übergeführt. Es wurden hierbei jedoch nur die Salze der schon bekannten Dichloro-Reihe erhalten, so daß es wahrscheinlich ist, daß die blauen Dichloro-aquo-triamminsalze trotz ihrer abweichenden Farbe zu den Praseosalzen, also zur 1.6-Reihe gehören.

Das Bromo-diaquo-triammin-chrombromid hat rotviolette Farbe. Wir haben außer dem Bromid noch das Chlorid und das Sulfat dargestellt, die ebenfalls violett sind. Die Umsetzung des Chlorids in das Sulfat geht nach folgender Gleichung vor sich:



womit bewiesen wird, daß das Brom nichtionogen gebunden ist, während sich die beiden Chloratome in ionogener Bindung befinden.

Das rosafarbige Triaquo-triammin-chrombromid, $\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] \text{Br}_3$, ist früher schon beschrieben worden. Die Versuche, auch das Tribromo-triammin-chrom, $(\text{NH}_3)_3\text{CrBr}_3$, zu isolieren, haben bis jetzt kein positives Resultat ergeben. Wir müssen uns somit in der Bromreihe vorderhand mit der Kenntnis der drei Hydrate:



begnügen.

Experimenteller Teil.

Zur schnellen Darstellung größerer Mengen von Triammin-chromtetroxyd, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Triammin-chromsalze dient, haben wir ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Beobachtung beruht, daß sich diese Verbindung bei der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Pyridin-perchromat in guter Ausbeute bildet. Folgende Versuchsanordnung führt rasch zum Ziel:

30 g Chromsäure werden in 300 ccm Wasser gelöst, stark abgekühlt und mit 300 ccm Pyridin versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen im Kältegemisch setzt man 750 ccm Wasserstoffsperoxyd (3%) auf einmal unter Umrühren zu. Der dicke Brei von Pyridinperchromat, der sich sofort abscheidet, wird auf der Nutsche abgezogen und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Das noch feuchte Salz wird dann in nicht zu großen Stücken in 90 ccm gut abgekühltes 25-prozentiges Ammoniak unter Umrühren eingetragen und die ammoniakalische Reaktionsflüssigkeit etwa 10 Minuten im Eis stehen gelassen. Dann wird das abgeschiedene Triammin-chromtetroxyd abgezogen und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute $7\frac{1}{2}$ g.

Trichloro-triammin-chrom, $(\text{NH}_3)_3\text{CrCl}_3$.

5 g Triammin-chromtetroxyd werden in 50 ccm gut gekühlte, konzentrierte Salzsäure unter beständigem Umrühren eingetragen und der entstandene grau- bis blaugrüne Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat

läßt man ein bis zwei Tage stehen, wobei es reichliche Mengen von Salz abscheidet. Dieses Salz wird abfiltriert und auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft. Hierauf wird es durch Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet.

0.1336 g Sbst.: 0.0478 g Cr_2O_3 . — 0.1328 g Sbst.: 0.2722 g AgCl.

$\text{CrN}_3\text{H}_9\text{Cl}_3$. Ber. Cr 24.87, Cl 50.88.

Gef. » 24.5, » 50.67.

Die Verbindung hat in großkrystallinischem Zustand eine intensiv blaue Farbe mit schwach grünlichem Stich, in fein verteiltem Zustande ist sie grünlichblau. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, in warmem löst es sich mit blauer Farbe, und aus dieser Lösung entstehen mit den geeigneten Fällungsmitteln Dichloro-aquo-triammin-chromisalz.

Aus dem Waschwasser erhält man beim Einleiten von Chlorwasserstoff Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid.

Der grau- bis blaugrüne Niederschlag, der sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Triammin-chromtetroxyd abscheidet, besteht wahrscheinlich aus Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid und unreinem Trichloro-triammin-chrom. Beim Erwärmen mit Wasser löst er sich unter Bildung der blauen Lösung von Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid.

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

1 g Dichloro-aquo-triammin-chromchlorid wird mit einem Gemisch von 8 ccm Wasser und 5 ccm Pyridin überschichtet, wobei es sich innerhalb kurzer Zeit (5 Minuten) mit violettbrauner Farbe auflöst. Die filtrierte Lösung wird so lange mit festem Jodkalium versetzt, bis sich das Hydroxojodid abgeschieden hat. (Ausbeute 0.7 g.)

Das Jodid wird in kleinen Portionen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure verrieben, das gebildete Chlorid in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt.

Nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein krystallinischer, braunroter Niederschlag ab, der von der Flüssigkeit getrennt und mit Äthersäurefrei gewaschen wird.

Das Salz ist sehr hygroscopisch und darf deshalb nicht an freier Luft aufbewahrt werden.

Aus 1 g Hydroxojodid werden 0.3 g Chlorid erhalten. Für das über Phosphorperoxyd kurz getrocknete Salz wurden folgende Analysenwerte erhalten:

0.1210 g Sbst.: 0.0350 g Cr_2O_3 . — 0.0810 g Sbst.: 0.0235 g Cr_2O_3 . —
0.1120 g Sbst.: 0.1830 g AgCl . — 0.512 g Sbst.: 0.0840 g AgCl . — 0.1105 g
Sbst.: 20.3 ccm N (23° , 725 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_3$. Ber. Cr 19.76, Cl 40.33, N 19.74.
Gef. » 19.57, 19.85, » 40.04, 40.56, » 19.72.

Dasselbe Chlorid wurde nach einer der Riesenfeldschen vollkommen entsprechenden Methode erhalten. 5 g Triammin-chromtetroxyd wurden in 30 ccm verdünnter Salzsäure (1:4) unter Kühlung eingetragen und die Lösung dann unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Das Chlorid schied sich als rote Krystallmasse aus, die durch Abgießen von der Säure getrennt und auf der Tonplatte von anhaftender Mutterlauge befreit wurde. Durch Auflösen in Wasser und Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas wurde das Salz umgefällt.

0.1317 g Sbst.: 0.0381 g Cr_2O_3 . — 0.1323 g Sbst.: 0.2155 g AgCl .
 $\text{CrN}_3\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_3$. Ber. Cr 19.76, Cl 40.33.
Gef. » 19.81, » 40.26.

Durch Versetzen einer gut gekühlten, konzentrierten Lösung des Chlorids mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure wurde das Chloridnitrat, $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2\text{NO}_3$, erhalten.

0.1118 g Sbst.: 0.0298 g Cr_2O_3 . — 0.0768 g Sbst.: 0.0198 g Cr_2O_3 . —
0.1150 g Sbst.: 0.1125 g AgCl . — 0.1053 g Sbst.: 0.1030 g AgCl . — 0.1003 g
Sbst.: 18 ccm N (20° , 732 mm).

$\text{CrN}_4\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}_2$. Ber. Cr 17.93, Cl 24.48, N 19.91.
Gef. » 17.68, 17.68, » 24.19, 24.18, » 19.75.

Läßt man das Triaquo-triammin-chromchlorid längere Zeit über Phosphorperoxyd stehen, so verliert es Wasser und verwandelt sich in ein dunkelgrünes, in Wasser unlösliches Salz, dessen Untersuchung noch aussteht.

Triaquo-triammin-chromperchlorat, $\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{OH}_2)_3 \\ (\text{NH}_3)_3 \end{matrix} \right] (\text{ClO}_4)_3$.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung des Chlorids mit käuflicher Überchlorsäure, so erstarrt sie sofort zu einem Brei blättriger Krystalle des blaßroten Perchlorats. Das Salz ist sofort rein und wird durch Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther von der Mutterlauge befreit. Es ist sehr hygroskopisch und auch in Alkohol leicht löslich. Aus 1 1/2 g Chlorid wurden 1 1/2 g Perchlorat erhalten.

0.1302 g Sbst.: 0.0212 g Cr_2O_3 . — 0.1233 g Sbst.: 0.1148 g AgCl .
 $\text{CrN}_3\text{H}_{15}\text{O}_{15}\text{Cl}_3$. Ber. Cr 11.44, Cl 23.34.
Gef. » 11.15, » 23.02.

Dibromo-aquo-triammin-chromisalze.

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

In 50 g gut gekühlte Bromwasserstoffsäure (1.49) trägt man langsam 5 g Triammin-chromtetroxyd ein. Es löst sich unter starker

Gasentwicklung und unter Bildung von Bromdämpfen. Sobald alles Salz in Lösung gegangen ist, versetzt man die Lösung unter guter Kühlung mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach einiger Zeit scheidet sich dann ein reichlicher Niederschlag des grünen Bromids aus. Er wird auf der Nutsche von der stark sauren Lösung getrennt, in möglichst wenig Wasser aufgenommen und die rasch filtrierte, grüne Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gefällt.

Das so gewonnene Bromid hat intensiv grüne Farbe und ist kleinkristallinisch. Zur Analyse wurde es mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen.

0.1200 g Sbst.: 0.0248 g Cr_2O_3 . — 0.1156 g Sbst.: 0.0243 g Cr_2O_3 . —
0.1050 g Sbst.: 0.1632 g AgBr. — 0.1123 g Sbst.: 0.1758 g AgBr. — 0.1010 g
Sbst.: 10.6 ccm N (21° , 724 mm). — 0.1215 g Sbst.: 12.6 ccm N (21° , 736 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{11}\text{OBr}_3$. Ber. Cr 14.40, Br 66.47, N 11.63.
Gef. » 14.14, 14.32, » 66.14, 66.61, » 11.36, 11.43.

In Wasser löst sich das Salz mit grüner Farbe, die ziemlich rasch in blaurot übergeht.

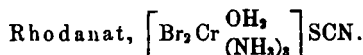


Gibt man in eine frisch bereitete kalte Lösung des Bromids einige Kristalle von Jodkalium, so scheidet sich das Jodid als grünes, kristallinisches Pulver aus. Das abfiltrierte und mit Alkohol und Äther gewaschene Salz wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0.1122 g Sbst.: 0.0205 g Cr_2O_3 . — 0.1553 g Sbst.: 0.0280 g Cr_2O_3 . —
0.1769 g Sbst.: 0.2650 g Halogensilber (0.1630 g AgBr, 0.1020 g AgJ). —
0.1232 g Sbst.: 0.1840 g Halogensilber (0.1134 g AgBr und 0.0706 g AgJ).

$\text{CrN}_3\text{H}_{11}\text{OBr}_2\text{J}$. Ber. Cr 12.75, Br 39.21, J 31.10.
Gef. » 12.50, 12.34, » 39.22, 39.18, » 31.15, 30.96.

In Wasser ist das Jodid schwer löslich.



Aus einer frisch bereiteten Lösung des Bromids scheidet sich das Rhodanat auf Zusatz von Rhodankalium als kleinkristallinischer, grüner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird.

Über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergab bei der Analyse folgende Werte:

0.1819 g Sbst.: 0.0412 g Cr_2O_3 . — 0.1512 g Sbst.: 0.0339 g Cr_2O_3 . —
0.1262 g Sbst.: 0.1400 g AgBr. — 0.1262 g Sbst.: 0.0906 g BaSO_4 . —
0.1244 g Sbst.: 0.1372 g AgBr. — 0.1244 g Sbst.: 0.0864 g BaSO_4 .

$\text{CrN}_4\text{CH}_{11}\text{SOBr}_2$. Ber. Cr 15.34, Br 47.18, S 9.44.
Gef. » 15.47, 15.77, » 47.21, 46.93, » 9.86, 9.52.



Das Salz entsteht durch Fällung einer kalten, frisch bereiteten Lösung des Bromids mit wenig konzentrierter Salpetersäure. Es scheidet sich in kleinen, grünen Kryställchen aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ergab es folgende Analysendaten:

0.1202 g Sbst.: 0.0263 g Cr_2O_3 . — 0.1310 g Sbst.: 0.0287 g Cr_2O_3 . —
0.1235 g Sbst.: 0.1347 g AgBr. — 0.1254 g Sbst.: 0.1370 g AgBr. — 0.1274 g
Sbst.: 19.1 ccm N (23°, 725 mm).

$\text{CrN}_4\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. Cr 15.16, Br 46.63, N 16.33.
Gef. » 14.97, 14.99, » 46.41, 46.49, » 16.09.



Das Sulfat scheidet sich in dunkelgrünen, kleinen Kryställchen aus, wenn eine konzentrierte, frisch bereitete Lösung des Bromids mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird.

Das mit Alkohol und Äther gewaschene und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Salz ergab folgende Analysendaten:

0.1396 g Sbst.: 0.0324 g Cr_2O_3 . — 0.1256 g Sbst.: 0.0288 g Cr_2O_3 . —
0.1342 g Sbst.: 0.1525 g AgBr. — 0.1342 g Sbst.: 0.0451 g BaSO_4 . — 0.1320 g
Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 724 mm).

$\text{Cr}_2\text{N}_6\text{H}_{22}\text{SO}_6\text{Br}_2$. Ber. Cr 15.80, Br 48.6, S 4.86, N 12.76.
Gef. » 15.88, 15.68, » 48.36, » 4.6, » 12.88.

Umwandlung von Dibromo-aquo-triammin-chromibromid in Dichloro-aquo-triammin-chrominitrat.

Eine konzentrierte Lösung des Dibromobromids wurde mit der berechneten Menge einer konzentrierten Silbernitratlösung versetzt, vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltriert und dann mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei schied sich ein Salz aus, dessen wäßrige Lösung, mit Salpetersäure versetzt, das charakteristische, graublaue Nitrat der Dichloro-aquo-triammin-chrom-Reihe abschied.

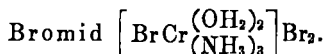
0.1335 g Sbst.: 0.0399 g Cr_2O_3 . — 0.1106 g Sbst.: 0.0328 g Cr_2O_3 . —
0.1088 g Sbst.: 0.1240 g AgCl — 0.1173 g Sbst.: 0.1334 g AgCl.

Ber. Cr 20.48, Cl 27.95.
Gef. » 20.45, 20.29, » 28.18, 28.13.

Bromo-diaquo-triammin-chromisalze.

In 50 g in einem Erlenmeyer von $\frac{1}{4}$ l befindliche abgekühlte Bromwasserstoffsäure (1.49) werden 5 g Triammin-chromtetroxyd eingetragen, die sich unter starker Gasentwicklung auflösen. Ist alles eingetragen, so erhitzt man die bromwasserstoffsäure Lösung auf freier

Flamme zum Kochen, bis keine Brom-Dämpfe, sondern nur schwach gelblich gefärbte Bromwasserstoff-Dämpfe entweichen. Ist dies der Fall, so kühlt man die Lösung ab und setzt ihr unter guter Kühlung 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu. Dabei scheidet sich ein feinkristallinisches, braunes bis braunrotes Krystallpulver aus, das man über Glaswolle abzieht. Man erhält etwa 2.5 g davon, und es dient als Ausgangsprodukt für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Bromo-diaquo-triammin-chromisalze¹⁾.

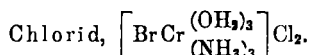


Das nach der soeben beschriebenen Methode dargestellte, braunrote Krystallpulver wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die rasch filtrierte Lösung mit rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt. Dabei scheidet sich das Bromo-diaquo-triammin-chromibromid in rotvioioletten Krystallen aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Zur Analyse wurde das Salz über Phosphorpentoxyd im Exsiccator getrocknet.

0.1548 g Sbst.: 0.0314 g Cr₂O₃. — 0.1820 g Sbst.: 0.0308 g Cr₂O₃. — 0.1302 g Sbst.: 0.1924 g AgBr. — 0.1786 g Sbst.: 0.2656 g AgBr. — 0.1407 g Sbst.: 14.9 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1356 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 730 mm).

CrN₃H₁₃O₂Br₃. Ber. Cr 13.72, Br 63.31, N 11.08.
Gef. » 13.83, 13.87, » 62.89, 63.32, » 11.35, 11.19.

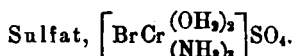
In Wasser ist das Bromid leicht löslich mit bläulichroter Farbe.



Bromo-diaquo-triammin-chromibromid wird in möglichst wenig kaltem Wasser aufgelöst und die filtrierte Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wird noch einmal aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salzsäure umgefällt. Man erhält ein rotvioiolettes Krystallpulver, das mit Alkohol und Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

0.1578 g Sbst.: 0.0410 g Cr₂O₃. — 0.1328 g Sbst.: 0.0346 g Cr₂O₃. — 0.1459 g Sbst.: 0.2329 g Halogensilber (0.1442 g AgCl u. 0.0950 g AgBr). — 0.1203 g Sbst.: 16 ccm N (21°, 724 mm). — 0.1345 g Sbst.: 17.9 ccm N (23°, 724 mm).

¹⁾ Läßt man das Filtrat in der Kälte stehen, so scheidet sich ein grünes, kristallinisches Salz der Dibromo-aquo-triammin-chrom-Reihe aus, das durch Umfällen aus wäßriger Lösung mit Bromwasserstoffsäure sofort reines Dibromo-aquo-triammin-chromibromid liefert.



Das Chlorid der Reihe wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung unter Abkühlen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Das violette Sulfat scheidet sich dann bald aus.

Zur Analyse wurde es über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0.1589 g Sbst.: 0.0390 g Cr_2O_3 . — 0.1231 g Sbst.: 0.0300 g Cr_2O_3 . —
0.1392 g Sbst.: 0.0825 g AgBr. — 0.1200 g Sbst.: 0.0706 g AgBr. — 0.1392 g
Sbst.: 0.1050 g BaSO_4 . — 0.1200 g Sbst.: 0.0903 g BaSO_4 .

$\text{CrN}_2\text{H}_{12}\text{O}_6\text{SBr}$. Ber. Cr 16.51, Br 25.38, S 10.16.

Gef. » 16.80, 16.67, » 25.22, 25.04, » 10.25, 10.23.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1910.

363. A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky: Über die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch monohaloide Kupfersalze.

(Eingeg. am 2. Juli 1910; mitget. in der Sitzung von Herrn J. Houben.)

Die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch einige Salze wurde von Fleming Struthers¹⁾ beobachtet. Er fand nämlich, daß $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und auch CuCN das Phenylhydrazin unter Bildung von Zwischenprodukten katalytisch spalten. So gibt das CuCN eine Verbindung von der Zusammensetzung CuCN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2$, welche nach der Gleichung:

$$2 \text{CuCN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2 = 2 \text{CuCN} + \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$$

zerfällt.

Beim Studium der katalytischen Zersetzung des Phenylhydrazins unter der Wirkung von monohaloiden Kupfersalzen fanden wir, daß CuCl , CuBr und CuJ das Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$3 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2 + \text{CuHal} = 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{CuHal}$$

spalten. In allen Fällen scheinen labile Zwischenprodukte zu entstehen. Eine von diesen Verbindungen wurde von uns rein dargestellt. Beim Erhitzen von 30 g Phenylhydrazin mit 6 g CuJ bis $140\text{--}145^\circ$ findet nämlich eine Auflösung des Kupfersalzes statt. Beim Erkalten scheiden sich blättrige Krystalle aus. Da wir für die Krystalle kein passendes Lösungsmittel auffinden konnten, so

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 1232.