

48. Hj. Mandal: Alkylamino-chromverbindungen. III¹⁾

(Eingegangen am 1. November 1918.)

Schon früher ist in dieser Zeitschrift über Chloropentaäthylamino-chromverbindungen berichtet worden. Die fortgesetzten Untersuchungen über Chromverbindungen, die als ammoniakalische Chromverbindungen, in welchen das Ammoniak durch aliphatische Amine ersetzt worden ist, bezeichnet werden können, führten zur Auffindung folgender Salzreihen:

A) Salze von dreiwertigen Kationen:

1. $[\text{Cr}(\text{H}_4\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_3]\text{X}_3$, Bisoquo-pentaäthylamino-chromsalze,
2. $[\text{Cr}(\text{H}_4\text{O}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_3]\text{X}_3$, Bisoquo-pentapropylamino-chromsalze.

B) Salze von zweiwertigen Kationen:

1. $[\text{CrCl}(\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)_5]\text{X}_2$, Chloro-pentamethylamino-chromsalze (das Chlorid ist früher von Lang und Joliffe²⁾ beschrieben, die aber die Konstitution des Salzes nicht feststellten),
2. $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{X}_2$, Chloro-pentaäthylamino-chromsalze,
3. $[\text{CrCl}(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_5]\text{X}_2$, Chloro-pentapropylamino-chromsalze,
4. $[\text{CrCl}(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2)_5]\text{X}_2$, Chloro-pentabutylamino-chromsalze,
5. $[\text{CrCl}(\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NH}_2)_5]\text{X}_2$, Chloro-pentaisoamylamino-chromsalze,
6. $[\text{CrBr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{X}_2$, Bromo-pentaäthylamino-chromsalze.

C) Salze von einwertigen Kationen:

1. $[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_4]\text{X}$, Dirhodanato-tetraäthylamino-chromsalze,
2. $[\text{CrCl}(\text{SCN})(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_4]\text{SCN}$, Chloro-rhodanato-tetraäthylamino-chromrhodanat; die Konstitution dieses Salzes ist jedoch noch nicht ganz sichergestellt),
3. $[\text{CrCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_4]\text{X}$, Dichloro-tetrapropylamino-chromsalze,
4. $[\text{CrCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2)_4]\text{X}$, Dichloro-tetraubutylamino-chromsalze,
5. $[\text{CrCl}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{NH}_2)_4]\text{X}$, Dichloro-tetraisoamylamino-chromsalze.

¹⁾ Erste (vorläufig) Mitteilung B. 48, 2055 [1915], II.: Chloro-pentaäthylamino-chromverbindungen, B. 49, 1307 [1916]. Die fortgesetzten Studien über diese Verbindungen liegen in Hj. Mandal, Alkylamino-chromverbindungen, Dissertat., Upsala 1918, vor.

²⁾ Am. Soc. 26, 417 [1904].

D) Verbindungen ohne ionogene Reste:

$\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2$, Trirhodanato-triäthylamino-chrom. Außerdem sind zwei wahrscheinlich dieser Gruppe angehörenden Verbindungen erhalten worden, deren Formeln $\text{CrCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2$ und $\text{Cr}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2$ sind. Die Untersuchungen über ihre Konstitution sind noch nicht ganz abgeschlossen.

E) Salze von einwertigen Anionen:

1. $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Me}'$, Dioxalo-diäthylamino-chromiaten.

F) Mehrkernige Chromiäke:

1. $[(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_4\text{Cr} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH} \\ \text{OH} \end{array} \text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2]\text{X}_4$, Octaäthylamino- μ -äthylamino-ol-dichromisalze,
2. $[(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2\text{Cr} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH} \\ (\text{OH})_2 \end{array} \text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_2]$, Hexa-äthylamino- μ -äthylamino-diol-dichromisalze.

Die Untersuchungen über die verschiedenen Reihen liegen bereits ziemlich abgeschlossen vor und sollen baldigst veröffentlicht werden. Im Folgenden berichte ich über die

Chloro-pentapropylamino-chromisalze.

Chlorid $[\text{CrCl}(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$.

Dieses Salz wird in ganz analoger Weise wie das Chloro-pentaäthylamino-chromichlorid¹⁾ dargestellt. Die Reaktion $\text{CrCl}_2 + 5 \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2 = [\text{CrCl}(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$ verläuft aber nicht ganz so leicht wie die entsprechende Reaktion mit Äthylamin, und man erhält ein nicht ganz reines Reaktionsprodukt. Da ich jedoch bemerkt hatte, daß das Chromchlorid, welches bei der Darstellung von Chloro-pentaäthylamino-chromichlorid angewandt worden war, sich aber an der Reaktion nicht beteiligt hatte und dann vom Reaktionsprodukte befreit worden war, reaktionsfähiger als frisches Chlorid war, verwandte ich bei der Darstellung der Propylamino-chromiverbindungen eine Mischung von frischem mit bereits angewandtem Chromichlorid. 5 g dieser Mischung wurden mit Schnee-Kochsalz-Mischung gekühlt und dann mit etwas Propylamin versetzt. Bei -20° fand während 5 Minuten keine Einwirkung statt. Das Reaktionsgefäß wurde aus dem Kühlbad herausgenommen; nach einigen Minuten setzte dann die Reaktion plötzlich ein, wobei sich die Masse ziemlich stark erwärmte. Sie wurde wieder abgekühlt und mit Propylamin in kleinen Portionen

¹⁾ loc. cit.

(insgesamt 10 g) versetzt; die Temperatur wurde während der ganzen Operation möglichst tief gehalten.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist $\text{CrCl}_3 \cdot 5 \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$. Daneben bildet sich auch ein grünes Produkt, das (wenigstens zum Teil) aus Dichloro-tetrapropylamino-chromichlorid besteht. Daß sich diese Verbindung bildet, während man bei richtiger Arbeitsweise eine entsprechende Äthylamino-chromverbindung nicht erhält, ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktion zwischen Propylamin und Chromichlorid erst bei höherer Temperatur als die Reaktion mit Äthylamin einsetzt, und beruht außerdem auf der im Vergleich zu der entsprechenden Äthylamino-chromverbindung größeren Zersetzlichkeit der Pentapropylamino-chromverbindung. Denn man muß annehmen, daß die Tetrapropylaminoverbindung erst sekundär aus primär gebildeter Pentapropylaminoverbindung entsteht. Für diese Annahme sprechen folgende Tatsachen: Die Menge der Tetrapropylaminoverbindung ist von der Kühlung abhängig; wenn das Amin in kleinen Portionen zugesetzt und nach jedem Zusatz gut gekühlt wird, so bildet sich nur wenig »Tetramin«-Verbindung, mehr dagegen, wenn die Masse sich erwärmen darf. In der Äthylaminreihe entsteht Dichloro-tetraäthylamino-chromichlorid beim Erwärmen des Chloropentaäthylamino-chromichlorides, und die »Tetramin«-Verbindung nimmt beim Behandeln mit flüssigem Äthylamin nichts auf. Ich habe wegen Mangels an Material dasselbe Verhalten nicht in der Propylaminreihe konstatieren können; es dürfte indessen kaum zweifelhaft sein, daß sich die Propylaminverbindung analog verhält.

Das Reaktionsprodukt (ca. 13 g) wird mit 50 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt; größere Stücke werden mit einem Glasstabe zerdrückt. Nach einigen Stunden wird filtriert. Das Filtrat ist gewöhnlich nicht rein rot gefärbt. Nach nochmaligem Behandeln in derselben Weise, ist jedoch das dritte, zuweilen sogar erst das vierte Filtrat rein rotviolett und enthält nur Chloro-pentapropylamino-chromichlorid; die ersten Filtrate enthalten auch Dichloro-tetrapropylamino-chromichlorid. Die Filtrate werden bei Zimmertemperatur gesondert zur Krystallisation gestellt. Aus den Krystallen, die aus den ersten Filtraten erhalten werden, scheidet man mechanisch die Tetrapropylamino-chromverbindung ab und vereinigt die reinen Chloro-pentapropylamino-chromichlorid-Krystalle mit den aus den späteren Filtraten erhaltenen. Man muß die Krystalle abfiltrieren, bevor die Lösung ganz eingetrocknet ist, denn erfahrungsgemäß zersetzt sich die Lösung zuletzt und scheidet ein blaugrünes Gel ab. Bei der Darstellung der übrigen Salze der Reihe geht man deshalb

von der Chloridlösung direkt aus, ohne das Chlorid zuerst in fester Form darzustellen.

Zur Analyse wurde das Salz durch nochmalige Krystallisation von Tetrapropylaminoverbindung vollständig befreit und dann über Schwefelsäure getrocknet; das lufttrockne Material verlor dabei einige Zehntel Prozent hygroskopischen Wassers.

1) 0.2143 g Sbst. gab beim Glühen 0.0356 g Cr_2O_3 .

2) 0.1532 g Sbst. wurde mit NH_3 zersetzt; der Niederschlag lieferte 0.0257 g Cr_2O_3 und das Filtrat 0.1438 g AgCl .

3) 0.1837 g Sbst. wurde in der Kälte mit AgNO_3 gefällt, das Filtrat wurde auf dem Wasserbade erhitzt und lieferte dann einen neuen Niederschlag von AgCl . Erhalten 0.1164 + 0.0559 g AgCl .

4) Das Propylamin aus 0.1523 g Sbst. neutralisierte 16.81 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

	Berechnet:	Gefunden:			
		I	II	III	IV
Cr	11.37	11.37	11.48	—	—
2 Cl	15.51	—	—	15.68	—
3 Cl	23.26	—	23.24	23.20	—
5 $\text{C}_3\text{H}_7\text{.NH}_2$	65.37	—	—	—	65.21.

Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit, bei + 25° ausgeführt, gab das Resultat $V_{\text{Liter}} = 4000$, $\Delta_{25^\circ} = 219$.

Die Analysen zeigen, daß zwei von den drei Chloratomen in der Kälte dissoziiert sind; die Leitfähigkeit ist ebenfalls die eines ternären Elektrolyten.

Chloro-pentapropylamino-chromichlorid krystallisiert in roten, schlecht ausgebildeten Tafeln. Die Farbe ist fast genau dieselbe wie die der entsprechenden Äthylaminoverbindung, nur ein wenig heller. Das Salz ist in Wasser und Alkohol löslich, jedoch nicht so leicht wie die Äthylaminoverbindung. Beim Lösen des Salzes in Wasser fahren die Krystalle auf der Wasseroberfläche lebhaft umher. Bei Zimmertemperatur löst sich 1 Tl. Chlorid in 35 Tln. Wasser.

Beim Erhitzen verliert das Salz schon bei 60—70° Propylamin.

Die Wasserlösung des Salzes reagiert gegen Lackmus neutral. Sie zeigt gegen Reagenzien das folgende Verhalten, das mit wenigen Ausnahmen in nächster Übereinstimmung mit den Reaktionen des Chloro-pentaäthylamino-chromichlorides steht.

Kaliumbromid und -jodid fällen das Bromid und Jodid der Reihe.

Platinchlorwasserstoff gibt einen chamoisfarbenen Niederschlag des Chloroplateates.

Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberbromid und -jodid erzeugen Niederschläge von Chloro-, Bromo- und Jodomercuroat; die Niederschläge sind heller gefärbt als die entsprechenden Äthylaminoverbindungen.

Andere schwerlösliche Halogenosalze sind das Chloroauriat, das gelb färbt und in Alkohol löslich ist, das Chlorostibiat und das Chlorowismutiat

Rhodanammonium gibt sogleich einen Niederschlag vom Rhodanide der Reihe.

Konzentrierte Salpetersäure schlägt das Nitrat nieder; das Chloropentäthylamino-chrominitrat ist sehr leicht löslich und ist in dieser Weise nicht zu erhalten.

Kaliumbichromat erzeugt einen Niederschlag von neutralem Chromat der Reihe.

Natriumdithionat gibt nach einigem Stehen einen rotvioletten Niederschlag. Gelbes Schwefelammonium fällt das Pentasulfid der Reihe heraus.

Blaues Kaliumchromioxalat und grünes Kaliumkobaltioxalat geben erst nach mehrtägigem Stehen Niederschläge.

Ferrocyanalkium fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen das Ferrocyanid der Reihe als roter Niederschlag.

Ferri-, Chromi- und Kobaltcyanalkium geben Niederschläge der entsprechenden komplexen Cyanide der Reihe.

Andere Niederschläge erhält man mit Ammonium-tetrahodanato-diamminchromiat (Reineckes Salz), Kaliumhexacyanochromiat, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure und Ammoniumdiphosphor-pentamolybdänat.

Mit Kieselfluorwasserstoffsäure, Natriumthiosulfat und Ammoniumoxalat wurden keine Niederschläge erhalten.

Die Niederschläge waren sämtlich krystallinisch, mehrere derselben werden unten weiter besprochen.

Bromid, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\text{NH}_2)_2]\text{Br}_2$.

Eine gesättigte Lösung des Chlorides wird mit etwa 5-proz. Bromkaliumlösung versetzt; es setzen sich bald rotviolette Kryställchen des Bromides der Reihe ab. Die Krystalle sind sehr regelmäßig entwickelte mikroskopische Tafeln mit quadratischem Umriß, von denen jeder Krystall aus vier kleinen Quadraten zusammengesetzt ist. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, der Niederschlag mit verdünnter Bromkaliumlösung und dann mit destilliertem Wasser gewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das lufttrockne Präparat verlor über H_2SO_4 weniger als 0.1 % an Gewicht.

Die Farbe des Bromides ist etwas mehr violett als die rotviolette Farbe des Chlorides. Von der Löslichkeit bekommt man ein ungefähres Bild aus folgenden Daten: Aus einer gesättigten Chloridlösung wurde das Bromid ausgefällt (theoretisch 1.2-mal das Gewicht des Chlorides); das so erhaltene Bromid brauchte zur Lösung etwas mehr Wasser als das doppelte Volumen der Chloridlösung; 1 Tl. Bromid braucht danach zur Lösung wenigstens etwa 60 Tle. Wasser.

Zu den Analysen wurde exsiccatorrocknes Material verwendet.

0.1568 g Sbst. wurden mit NH_3 zersetzt, das Chromhydrat abfiltriert und im Filtrate Cl und Br durch indirekte Analyse bestimmt. Es wurden

0.0220 g Cr_2O_3 , 0.1495 g Halogensilbergemisch und daraus 0.1243 g AgCl erhalten.

Ber. Cr 9.58, 2 Br 29.45, Cl 6.53.

Gef. • 9.60, • 29.12, • 6.70.

Jodid, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2]\text{J}$.

Das Jodid ist noch schwerer löslich als das Bromid; in derselben Weise wie beim Bromid wurde bestimmt, daß 1 Tl. Jodid zur Lösung wenigstens etwa 90 Tle. Wasser braucht. Sowohl beim Bromid wie beim Jodid bewirken auch kleine Zusätze der entsprechenden Alkalisalze ziemlich starke Herabsetzung der Löslichkeit der komplexen Salze.

Zur Darstellung des Jodids versetzt man eine halbgesättigte Lösung des Chlorids mit etwa 5-proz. Jodkaliumlösung. Der Niederschlag der aus mikroskopischen, gewöhnlich achtspitzigen Sternen besteht, entsteht ziemlich langsam; nach einigen Stunden wird abgesaugt, das Salz mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es verliert über Schwefelsäure nur ein wenig hygroskopisches Wasser.

Analyse des exsiccatorgetrockenen Präparates: 0.1723 g Sbst. lieferte beim Glühen 0.0206 g Cr_2O_3 .

Das Propylamin aus 0.1342 g neutralisierte 10.50 cem 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. Cr 8.17, 5 $\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2$ 46.40.

Gef. • 8.18, • 46.23.

Chloromercuroat, $5[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2, 4\text{HgCl}_2$.

Quecksilberchloridlösung ruft in der Lösung des Chlorids der Reihe einen blaß-violetten Niederschlag hervor, der sich sehr langsam absetzt. Die Lösung ist auch bei Anwesenheit von überschüssigem Fällungsmittel ziemlich stark gefärbt, so daß das Chloromercuroat löslicher ist als die folgenden Salze. Der Niederschlag wird abgesaugt und ausgewaschen.

Zu den Analysen ist lufttrocknes Material angewandt worden.

0.1665 g Sbst. gab beim Glühen 0.0221 g Cr_2O_3 . — 0.1106 g Sbst.: 0.0307 g HgS .

Ber. 5 Cr 7.75, 4 Hg 23.91.

Gef. • 7.80, • 23.93.

Beim Vergleich mit der Äthylaminverbindung zeigt sich also, daß mit dem Eintritt noch einer CH_2 -Gruppe in jede Amingruppe die Zahl der angelagerten Quecksilbersalzmolekülen herabgesetzt wird.

Bromomercuroat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2]\text{HgBr}_4$.

Eine gesättigte Lösung des Bromids wird in Kaliumquecksilberbromid hineinfltriert. Es entsteht ein fast weißer, fein verteilter

Niederschlag, der sich beim Rühren zu Silberchlorid-ähnlichen Massen zusammenballt. Unter dem Mikroskop kann man ihre krystallinische Struktur konstatieren. Das getrocknete Salz ist sehr schwach rotviolett gefärbt. In Wasser ist es unlöslich, bei seiner Darstellung ist die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit farblos.

Das lufttrockne Präparat verlor über Schwefelsäure etwa 0.1% an Gewicht; das so getrocknete Salz wurde analysiert.

1. 0.2722 g Sbst. lieferte beim Glühen 0.0232 g Cr_2O_3 . 2. 0.3443 g Sbst., mit Cyankalium in Lösung gebracht, gab 0.0889 g HgS.

Ber. Cr 5.76, Hg 22.21.

Gef. » 5.83, » 22.26.

Jodomercuroat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_3]\text{HgJ}_4$.

Dieses Salz wird in ganz entsprechender Weise wie das Bromomercuroat dargestellt. Es ist in Wasser ebenfalls unlöslich. Die Farbe erscheint etwas mehr violett als die des Bromomercuroats, aber das getrocknete Salz ist noch schwächer gefärbt als dieses.

Chloro-pentaäthylamino-chromijodid gibt mit Quecksilberjodid zwei Doppelsalze mit 1 resp. $1\frac{1}{2}$ Mol. HgJ_2 pro Molekül des komplexen Jodids. In der Propylaminreihe habe ich aber nur ein Salz von der oben angegebenen Zusammensetzung darstellen können. Es mag bemerkt werden, daß ich bei der Darstellung einen großen Überschuß (etwa das fünffache der zur Bildung des erhaltenen Salzes notwendigen Menge) an Kaliumquecksilberjodid angewandt habe.

Das lufttrockne Präparat verlor über Schwefelsäure nicht an Gewicht.

1. 0.1893 g Sbst. gab beim Glühen 0.0132 g Cr_2O_3 . — 2. 0.3443 g Sbst.: 0.0347 g HgS.

Ber. Cr 4.77, Hg 18.38.

Gef. » 4.77, » 18.30.

Chloroplateat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_3]\text{PtCl}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Platinchlorid ruft in den Lösungen der Chloro-pentapropylamino-chromisalze einen braungelben, sehr fein verteilten Niederschlag hervor. Das Analysenmaterial wurde aus der Chloridlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das Salz stellt nach dem Trocknen ein hell-chamoisfarbenes Pulver dar, bedeutend heller gefärbt als die Äthylaminverbindung. Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

Das Salz krystallisiert, wie die Analysen zeigen, mit 1 Molekül Krystallwasser. Über Schwefelsäure verliert es nur ein Teil des Krystallwassers.

0.3719 g verloren über Schwefelsäure 0.0055 g, dann wurde das Gewicht konstant. Der Rückstand wurde im Trockenschrank einige Stunden bis 160°

dann über freier Flamme, jedoch nicht zum Glühen, erhitzt; schließlich wurde mit einigen Tropfen HNO_3 versetzt und geglüht¹⁾. Der Rückstand wog 0.1243 g, woraus 0.0894 g Pt erhalten wurde.

Ber. Pt + $\frac{1}{2}$ Cr_2O_3 33.53, Pt 24.13, H_2O 2.2.
Gef. " 33.42, " 24.04, " 1.5.

Chlorowismutiat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2]\text{Bi}_2\text{Cl}_2$.

Eine salzsaure Lösung des Chlorids wird mit BiCl_3 versetzt. Es entstand ein rotvioletter Niederschlag von wohl ausgebildeten, mikroskopischen Krystallen, die aus gewöhnlich achtspitzigen, durch mehrfache Zwillingsbildung entstandenen Aggregaten bestehen. Man läßt den Niederschlag 24 Std./ absitzen, saugt ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure. Der Niederschlag wird an der Luft etwa 1 Stde. vortrocknet und dann in den Exsiccator gestellt, damit er während des Trocknens nicht von der Feuchtigkeit der Luft teilweise zersetzt wird. Das trockne Präparat stellt ein hell-rotviolett, lockeres Pulver dar. Von Wasser wird es unter Bildung von BiOCl zersetzt.

0.3468 g Sbst.: 0.0386 g Cr_2O_3 , 0.0846 g Bi_2S_3 .

Ber. 3 Cr 7.84, 2 Bi 20.90.

Gef. " 7.75, " 20.89.

Chlorostibiat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2]\text{SbCl}_5$.

Wird durch Fällen einer sauren Lösung des Chlorids mit Antimontrichlorid dargestellt und wie das vorhergehende Salz gewaschen und getrocknet. Es ist in verdünnter Salzsäure etwas löslich. Die Krystalle sind sehr klein und schlecht ausgebildet.

0.1284 g Sbst. (nach Vortmann und Metzger mit H_2S gefällt): 0.0316 g Sb_2S_3 ; das Filtrat davon gab 0.0113 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 7.64, Sb 17.67.

Gef. " 7.62, " 17.58.

Saures Sulfat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_2](\text{HSO}_4)_2$.

Das Reaktionsprodukt von Propylamin und Chromchlorid wird 2- bis 3-mal mit Wasser extrahiert, so daß die Tetrapropylaminverbindung entfernt wird. Es wird dann fein pulverisiert und mit konzentrierter Schwefelsäure zum Brei verrieben. Wenn nach einigen Stunden die Chlorwasserstoff-Entwicklung vorüber ist, wird die Masse auf Ton aufgestrichen. Nach dem Trocknen wird die Masse mit Wasser, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind, behandelt. Die Wasserlösung kann bei gelinder Wärme (35—40°)

¹⁾ Bei direktem Glühen der kohlenstoffhaltigen Masse geht leicht Platin, mutmaßlich als Kohlenoxyd-Verbindung, verloren.

eingengt werden, jedoch nicht zur Trockne. Das saure Sulfat scheidet sich in schimmernden, violetten Schuppen ab, die in krystallographischer Hinsicht schlecht ausgebildet sind.

Das Salz ist entschieden violetter als die Äthylaminverbindung. In Wasser ist es leicht löslich, beim Lösen fahren die Krystalle auf der Wasseroberfläche lebhaft umher. Die Lösung gibt mit Kaliumkobalti- oder -chromioalat sogleich Niederschläge. Im übrigen sind ihre Reaktionen dieselben wie die der Chloridlösung.

Das lufttrockne Salz verliert über Schwefelsäure nicht an Gewicht und enthält kein Krystallwasser, während die Äthylaminverbindung mit zwei Molekülen H_2O krystallisiert. Beim Erkalten der Lösung mit den ausgeschiedenen Krystallen vermindert sich von 35° bis Zimmertemperatur die Menge der Krystalle merkbar; das Salz ist also in Wasser von 35° weniger löslich als in solchem von Zimmertemperatur.

0.1665 g Sbst.: 0.0221 g Cr_2O_3 . — 0.1729 g Sbst.: 0.1405 g $BaSO_4$.

Ber. Cr 9.01, $2SO_4$ 33.30.

Gef. » 9.08, » 33.43.

Dithionat, $[CrCl(C_2H_7.NH_2)_2]S_2O_4$.

Das Dithionat wurde aus dem Sulfat durch Versetzen mit Natriumdithionat dargestellt. Es stellt ein violettes Krystallpulver dar, das in Wasser etwas löslich ist. Aus nicht zu konzentrierter Lösung (beispielsweise der Chloridlösung) entsteht der Niederschlag langsam und zeigt unter dem Mikroskop gut entwickelte sechsseitige Tafeln. Das lufttrockne Präparat verliert über Schwefelsäure nicht an Gewicht.

0.2071 g Sbst. lieferte bei heftigem Glühen 0.0284 g Cr_2O_3 . — 0.1247 g Sbst.: 0.0326 g $AgCl$.

Ber. Cr 9.58, Cl 6.53.

Gef. » 9.55, » 6.47.

Pentasulfid, $[CrCl(C_2H_7.NH_2)_2]S_5$.

Die neutrale Chloridlösung wird mit gelbem Schwefelammonium versetzt, wobei ein braungelber Niederschlag entsteht, der sich bald zu Flocken zusammenballt. Werden die Wandungen des Bechers mit einem Glasstabe gerieben und die Flüssigkeit durchgerührt, so wandeln sich die Flocken in ein gelbbraunes Krystallpulver um; die Krystalle bestehen gewöhnlich aus mikroskopischen vierzähligen Sternen. Die Verbindung löst sich in Alkohol und ist selbst in Äther etwas löslich; mit Äther, dem ein wenig Alkohol zugesetzt ist, kann die Aufschlammung der Verbindung in Wasser »ausgeäthert« werden, wobei man eine gelbe Lösung des Sulfids in Äther enthält.

Die Verbindung riecht nicht, wie die Äthylaminverbindung, nach Schwefelwasserstoff.

Das Sulfid stellt ein gelbbraunes Pulver dar; es wurde im Exsiccator getrocknet und rasch zur Analyse aufgewogen.

0.2467 g Sbst. gab beim Glühen 0.0846 g Cr_2O_3 . — 0.1647 g Sbst. (nach Carins): 0.3536 g BaSO_4 .

Ber. Cr 9.57, 5 S 29.52.

Gef. » 9.60, » 29.49.

Nitrat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_5](\text{NO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Nitrat der Reihe kann aus der Lösung des Chlorids oder des sauren Sulfats mit konzentrierter Salpetersäure ausgefällt werden. Man versetzt die gesättigte Chloridlösung mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Salpetersäure; die Säure wird in kleinen Portionen unter Kühlung zugesetzt, weil sonst Tetrapropylaminosalz entsteht. Das Nitrat wird mit etwas destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Nitrat krystallisiert in kleinen, zuweilen millimeterlangen Prismen. Es enthält 3 Moleküle Krystallwasser, während die Äthylaminverbindung wasserfrei ist¹⁾.

Analysen des lufttrocknen Salzes:

0.1180 g Sbst. verlor über Schwefelsäure 0.0112 g und lieferte dann beim Glühen 0.0160 g Cr_2O_3 . — 0.2090 g Sbst. (aus dem sauren Sulfat dargestellt): 0.0283 g Cr_2O_3 . — 0.0748 g Sbst.: 0.0985 g Nitronnitrat.

Ber. Cr 9.27, 2 NO_2 22.11, 3 H_2O 9.64.

Gef. » 9.28, 9.26, » 21.76, » 9.49.

Hexacyanoferrat, $[\text{CrCl}(\text{C}_2\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_5]_2(\text{CN})_6\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz ist vielleicht das schwerlöslichste der dargestellten Chloro-pentapropylamino-chromverbindungen. Auch sehr verdünnte Lösungen der anderen Salze geben mit gelbem Blutlaugensalz beim Stehen einen Niederschlag von diesem Salz, das in mikroskopischen, gut entwickelten Krystallen auftritt. Der Krystallwasser-Gehalt ist derselbe wie der des Chloro-pentammin-chromferrocyanids, das von Jörgensen dargestellt worden ist²⁾.

Der feuchte Niederschlag, wie auch das unter Ausschluß des Tageslichts getrocknete Präparat ist schwach rot, wird aber durch Einwirkung des Lichts gelbbraun bis braun. An einem Präparate, das zum Teil belichtet, zum Teil vor Licht geschützt war, konnte schon nach halbstündiger Belichtung deutliche Verschiedenheit in der Farbe der beiden Teile wahrgenommen werden.

¹⁾ B. 49. 1319 [1916]. ²⁾ J. pr. [2] 20, 144.

Zur Darstellung wurde die Chloridlösung mit $K_4(CN)_6Fe$ gefällt, der Niederschlag mit destilliertem Wasser ausgewaschen und das erhaltene Salz an der Luft getrocknet.

0.1298 g Sbst.: 0.0296 g Oxyde. — 0.1598 g Sbst.: 0.0454 g AgCl (nach Schmelzen mit Kaliumnatrium-carbonat, Oxydieren mit Salpeter, Fällen mit $AgNO_3$, Reduktion des geglühten Niederschlages mit Zink und nachmaligem Fällen der Lösung mit $AgNO_3$).

Ber. $\frac{1}{3}Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ 22.87, 2Cl 7.00.

Gef. » 22.80, » 7.06.

Hexacyanoferrat, $[CrCl(C_2H_7.NH_2)_5]_2[(CN)_6Fe]_2$.

Wird aus der Chlorid- und Sulfatlösung beim Versetzen mit Kaliumferricyanid erhalten. Das Salz stellt ein feinkrystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Das lufttrockne Präparat ist gelb mit schwachem Stich ins Rote.

Bei vorsichtigem Erhitzen verglimmt das Salz, ein beginnendes Glühen schreitet ohne äußere Wärmezufuhr langsam durch die ganze Masse fort.

0.2677 g Sbst.: 0.0660 g Oxyde, aus welchem nach Schmelzen mit Soda-Salpeter 0.0275 g Fe_2O_3 erhalten wurde.

Ber. Oxyde 24.65, 2Fe 7.10, 3Cr 9.92.

Gef. » 24.65, » 7.18, (aus Diff.) 9.84.

Hexacyanochromiat, $[CrCl(C_2H_7.NH_2)_5]_2[(CN)_6Cr]_2$.

Dieses sehr schwer lösliche Salz wurde aus einer Lösung des Chlorids (ca. $\frac{1}{2}$ -proz.) mit verdünnter Kaliumchromicyanid-Lösung gefällt. Es entstand bald ein Niederschlag von rotvioletten, mikroskopischen, undeutlich entwickelten Krystallen. Das lufttrockne Präparat wurde analysiert.

0.1598 g Sbst. lieferte beim Glühen 0.0344 g Cr_2O_3 .

Ber. 5Cr 14.63. Gef. 5Cr 14.73.

Trioxalokobaltiat, $[CrCl(C_2H_7.NH_2)_5]_2[Co(C_2O_4)_3]_2$.

Die gesättigte Lösung des Chlorids gibt mit grünem Kaliumkobaltioxalat erst nach 24-stündigem Stehen einen schwachen Niederschlag; auch nach 48 Stunden ist die Ausfällung noch nicht beendet. Die Lösung des sauren Sulfats gibt dagegen sofort einen blaugrünen Niederschlag, der, wenn einmal ausgefällt, in Wasser schwer löslich ist. Nach 24 Stdn. wurde das Salz abgesaugt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Es stellt ein fein krystallinisches Pulver dar; die Farbe ist blaugrün.

Analysen des lufttrocknen Salzes: 0.1728 g lieferte nach Eindampfen mit Sodalösung und nachfolgendem Schmelzen mit Soda-Salpeter 0.0419 g AgCl. — 0.2439 g Sbst.: 0.0158 g Co.

Ber. 3 Cl 5.93, 2 Co 6.57.
 Gef. » 5.88, » 6.48.

Die Analysen stimmen zwar besser auf eine Formel mit einem Molekül Krystallwasser, das Salz verlor aber über Schwefelsäure nicht an Gewicht, und die Differenzen in der Zusammensetzung sind wegen des großen Molekulargewichts des Salzes (1794) zu gering, als daß man auf Grund der Chlor- und Kobaltbestimmung mit Sicherheit auf die Anwesenheit eines Moleküls Krystallwasser schließen könnte. Außerdem ist das Trioxalochromiat wasserfrei.

Trioxalochromiat, $[\text{CrCl}(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$.

Die Lösung des Chlorids gibt erst bei mehrtägigem Stehen mit gesättigter Kaliumtrioxalochromiat-Lösung einen winzigen Niederschlag. Man stellt es daher aus einer (ziemlich konzentrierten) Lösung des sauren Sulfats dar: Diese gibt mit $\text{K}_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ sogleich einen Niederschlag. Derselbe wird nach 24 Stunden abfiltriert, ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz stellt nach dem Trocknen ein braunviolettes, schön glänzendes Krystallpulver dar, das in Wasser kaum löslich ist (die Lösung des Salzes gibt jedoch mit Kaliumferrocyanid einen Niederschlag von dem noch schwerer löslichen Ferrocyanid. Die Krystalle bestehen aus besenartig zusammengewachsenen Nadeln.

Analyse des lufttrocknen Salzes: 0.1295 g Sbst. gab beim Glühen 0.0277 g Cr_2O_3 . — Das Propylamin aus 0.1698 g Sbst. neutralisierte 14.31 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. 5 Cr 14.60, 15 $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2$ 49.77.
 Gef. » 14.64, » 49.79.

Chromat, $[\text{CrCl}(\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_2)_3]\text{CrO}_4$.

Aus der Lösung des Chlorids schlägt Kaliumbichromat-Lösung eine gelbe Verbindung nieder, die, wie sich zeigte, das neutrale Chromat der Reihe darstellt. Das Bichromat der Reihe ist also löslich; das Filtrat vom Chromat enthielt auch viel Chloropentapropylaminsalz.

Das Chromat wurde abgesaugt, gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Es stellt ein gelbes Pulver dar. Unter dem Mikroskop können sehr kleine Krystalle wahrgenommen werden. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

0.2677 g Sbst. gab beim Glühen 0.0803 g Cr_2O_3 .

Ber. 2 Cr 20.85. Gef. 2 Cr 20.52.

Upsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1918.