

Wasserbad abgedunstet, so krystallisiert beim Erkalten Azobenzol aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin rein ist und den richtigen Schmp. 68° zeigt.

Ozon und Tribenzylamin.

1 g festes gepulvertes Tribenzylamin wird in ein Ozonisierungsgefäß gebracht und der Gasstrom darauf geleitet. Die Substanz erwärmt und verflüssigt sich, und aus der Flüssigkeit entweichen kleine Glasbläschen, wahrscheinlich Stickstoff. Wird die Reaktion frühzeitig abgebrochen, so ist in dem Reaktionsgemisch Benzaldehyd an dem Bittermandel-Geruch zu erkennen. Verwechslung mit Nitro-benzol ist nicht möglich, da das Reaktionsprodukt, mit Zinn und Salzsäure reduziert, keine Spur von Anilin ergibt. Läßt man die Einwirkung des Ozons auf die in Chloroform oder Hexan gelöste Substanz solange andauern, bis es völlig unverbraucht entweicht und dunstet dann das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab, so hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die auf Ton abgepreßt wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisieren oder durch Sublimation schmilzt das Produkt bei 121° und erweist sich als Benzoesäure.

Marburg, Chemisches Institut.

304. Franz Hein: Chrom-organische Verbindungen, II. Mitteilung: Die abnorme Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds; Tetraphenyl-chromsalze (Abstoßung einer Phenylgruppe).

[Aus d. Chem. Labor. u. Labor. f. Angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 12. September 1921.)

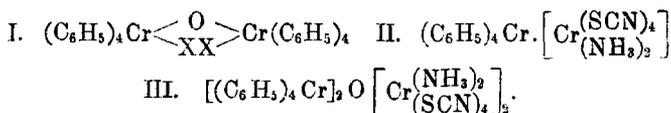
In meiner I. Mitteilung¹⁾ über chrom-organische Verbindungen habe ich die Darstellung und einige Eigenschaften des als »Rohbromid« bezeichneten Ausgangsmaterials der Phenyl-chromverbindungen, sowie des Pentaphenyl-chromhydroxydes (C_6H_5)₅Cr.OH + 4H₂O beschrieben; die Muttersubstanz der Base war ihr Bromid, das, einen wesentlichen Bestandteil des Rohbromids bildend, aus diesem nur in wenig reinem, amorphem Zustand hatte erhalten werden können.

Die Darstellung anderer, zur Charakteristik des Pentaphenyl-chromhydroxyds erwünschter Salze in reinem, krystallisiertem Zu-

¹⁾ B. 54, 1905 [1921].

stande aus der so schön krystallisierten Base selbst schien -- im Vergleich zu der mühsamen Isolierung des Bromides -- sehr einfach zu sein. In der Tat waren die durch doppelte Umsetzung mit Alkalisalzen bezw. mit Hilfe von Säuren erhaltenen Salze meist sehr schön krystallisiert und demgemäß auch leicht rein herzustellen, aber die mit ihnen ausgeführten Analysen stimmten wider Erwarten in keiner Weise mit den berechneten Werten überein. Die nähere Untersuchung ergab vielmehr, daß der Basen-Rest sich bei der Salzbildung unter Ausstoßung einer Phenylgruppe veränderte, was um so merkwürdiger erschien, als die Salze sowohl fest, wie in ihren Lösungen ganz dieselbe orangefarbene Farbe wie das Pentaphenyl-chromhydroxyd besaßen und sich demzufolge nur von diesem abzuleiten schienen. Es erhob sich nun die Frage, was an die Stelle der abgestoßenen Phenylgruppe getreten sei und welche Konstitution den auf so eigenartige Weise entstandenen Salzen zukäme, in welchen der Farbe wegen das Chrom zunächst noch immer für 6-wertig gehalten wurde.

Da die Präparation der Salze nicht unter Luftabschluß erfolgt war, und ich schon des öfteren bei den Selbstzersetzungen der Phenyl-chromverbindungen Oxydation beobachtet hatte, so vermutete ich fürs erste, daß die Veränderung des Basen-Radikals oxydativer Art sei, daß also die eliminierte Phenylgruppe durch Sauerstoff ersetzt würde, und hielt demgemäß die Entstehung von basischen Salzen der Formel I für möglich.



Gegen die Annahme derartiger Oxysalze, welchen die zweisäurige Base $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}(\text{OH})_2$ zu Grunde liegen mußte, sprach nun aber die Tatsache, daß diese Salze auch bei Einwirkung von überschüssigen starken Säuren, wie Jodwasserstoffsäure und Perchlorsäure, entstanden; die Bildung normaler, also nicht-basischer Salze wäre unter diesen Bedingungen jedenfalls eher zu erwarten gewesen, und zudem schien auch eine Oxydation in Gegenwart von überschüssigem Jodwasserstoff sehr fraglich zu sein. Noch unwahrscheinlicher wurde diese Formulierung aber, als zahlreiche Analysen des Tetrahydrovanatodiammin-chromsalzes zeigten, daß die gefundenen Werte für die Bestandteile C, H, Cr und S gut auf die Formel II stimmten, kaum dagegen mit der Oxysalzformel III zu vereinbaren waren. Als endgültig erledigt mußte die Oxysalzformulierung aber betrachtet werden, als die mit dem Jodid in

Chloroform und Phenol und mit dem Tetrarhodanato-diammin-chromiat in Nitro-benzol vorgenommenen Molekulargewichts-Bestimmungen erkennen ließen, daß die Teilchengrößen dieser Salze nie eine den Oxysalzen entsprechende Größe erreichten, sondern sogar zum Teil erheblich kleiner (infolge elektrolytischer Dissoziation) als die für Tetraphenyl-chromsalze $(C_6H_5)_4Cr.X$ berechneten Werte waren. Hinfällig wurde durch diese Bestimmungen aber auch der eventuelle Versuch, in diesen Salzen die 6-Wertigkeit des Chroms durch die Annahme aufrecht zu erhalten, daß die 6. Valenz des Chromatoms durch Bildung von Doppelmolekülen $(C_6H_5)_4Cr-Cr(C_6H_5)_4$ abgesättigt würde. Und so ergab sich denn schließlich aus alledem mit ziemlicher Sicherheit, daß das Pentaphenyl-chromhydroxyd bei der Salzbildung mit Säuren wie auch durch Umsetzung mit deren Alkalisalzen in verschiedenen Lösungsmitteln Salze vom Typus $(C_6H_5)_4Cr.X$ bildet, die sich von den eigentlich zu erwartenden Pentaphenyl-chromsalzen also durch den Mindergehalt einer Phenylgruppe unterscheiden und in welchen das Chromatom demgemäß als 5-wertig angenommen werden muß.

Diese eigenartige Reaktion wurde bisher nachgewiesen bei der Bildung des Jodids, des Bromids, was im Hinblick auf das aus dem Rohbromid isolierte Pentaphenyl-chrombromid besonders zu bemerken ist, und des Chlorids; ebenso bei der Entstehung des Perchlorats, des Tetrarhodanato-diammin-chromiats mit Hilfe des Reinecke-Salzes und des Bichromats. Alle diese Verbindungen besitzen nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten völligen Salz-Charakter und können in gewissen Beziehungen direkt mit den quaternären Ammoniumsalzen verglichen werden.

Nur in einem einzigen Fall scheint bisher normale Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds nachgewiesen worden zu sein, nämlich bei der Einwirkung von Kohlensäure.

Dem schwer zu reinigenden Carbonat ist nach den bisherigen Versuchen die Formel $[(C_6H_5)_5Cr(OH_2)]_2CO_3 + 4H_2O$ beizulegen; es enthält danach 6 Mol. Wasser, von welchen 2 wieder als konstitutionell gebunden angesehen werden müssen, da sie sogar über konz. Schwefelsäure haften bleiben und zudem über Phosphorpentoxyd nur schwer und unter gleichzeitiger Zersetzung entzogen werden können. Die wäßrig-alkoholische Lösung des Pentaphenyl-chromcarbonats reagiert im übrigen deutlich alkalisch, zugleich wiederum ein Beweis für die Stärke unserer Base.

Der Carbonat-Rest scheint sich also mit der 5. Phenylgruppe und auch zum Teil mit dem in der inneren Sphäre des Basen-

Radikals gebundenen Wasser zu vertragen, was besonders bemerkenswert erscheint im Hinblick auf die Tatsache, daß im Tetraphenyl-chromperchlorat, -tetrahydrovanato-diammin-chromiat und -bichromat trotz Abscheidung aus wäßrig-alkoholischer Lösung kein Wasser und überhaupt kein Lösungsmittel fixiert ist. Auch das Chloroform im Chloroformat des Jodids ist nur locker und daher nicht konstitutiv gebunden, was unter anderem auch dadurch bestätigt wird, daß sich die Farbe und Beständigkeit des Jodids beim Entfernen des Chloroforms nicht merklich ändert.

Weshalb die eine Phenylgruppe des Pentaphenyl-chromhydroxyds bei der Salzbildung das eine Mal im Molekül verbleibt, in den anderen Fällen aber daraus verdrängt wird, darüber läßt sich zurzeit noch nichts Bestimmtes sagen; Untersuchungen über den Zusammenhang mit der Affinitätskonstante der betreffenden Säuren sind in Angriff genommen. Vielleicht werden hier auch sterische Verhältnisse maßgebend sein, und da wohl in erster Linie die Raumerfüllung des Anions, die aber augenscheinlich erst infolge einer besonderen Beweglichkeit der Phenylgruppen des Pentaphenyl-chrom-Restes so deutlich in Erscheinung treten kann. Zudem führt die Tatsache, daß das aus dem Pentaphenyl-chrombromid gewonnene Pentaphenyl-chromhydroxyd mit Brom-Ion Tetraphenyl-chrombromid bildet, zu der Annahme, daß nicht das Pentaphenyl-chromsalz als solches unbeständig ist, sondern daß die räumliche Behinderung nur bei einer während der Salzbildung auftretenden Zwischenform zur Auswirkung gelangt.

Es blieb schließlich noch die Frage nach dem Verbleib der bei der abnormen Salzbildung eliminierten Phenylgruppe zu beantworten, um das Bild der eigentümlichen Reaktion zu vervollständigen. Es gelang nun, aus den Reaktionslösungen der Salzpräparationen, insbesondere aus den hierauf näher untersuchten wäßrigen Laugen und den Rückständen der Chloroform-Extrakte der Tetraphenyl-chromhalogenide, verschiedene rein organische, also nicht chromhaltige Produkte abzuscheiden, die erst infolge der eigenartigen Umsetzung in diese Lösungen hineingekommen sein konnten. Darunter wurde verhältnismäßig viel Phenol nachgewiesen, des weiteren in geringen Mengen und daher nur am Geruch erkennbar Diphenyl und schließlich eine feste, weiße, in Wasser unlösliche, aber in Alkalien lösliche und daher saure Substanz, die ebenso wie der nur in organischen Solvenzien lösliche Rest nicht näher identifiziert werden konnte. Das reichlich gebildete Phenol, das 1. am Geruch, 2. an der deutlichen Blauviolett-Färbung mit Eisenchlorid und 3. durch starke

Niederschläge von Tribrom-phenol mit Bromwasser erkannt wurde, verdankt seine Entstehung zum Teil vermutlich der Oxydation der intermediär frei auftretenden Phenylgruppe durch gelösten bzw. durch Luft-Sauerstoff; es scheint daneben aber auch durch Einwirkung von Wasser zu entstehen, wie neuerdings unter sorgfältigem Luft-Ausschluß unternommene Versuche ergeben haben¹⁾. Eine hydrolytische Bildung aus dem Pentaphenyl-chrom-Radikal unter Ersatz der eliminierten Phenylgruppe durch Wasserstoff halte ich indessen für unwahrscheinlich, denn erstens scheint mir die Mannigfaltigkeit der festgestellten rein organischen Reaktionsprodukte der abnormen Salzbildung vom kinetischen Standpunkt aus auch ein Beweis für das vorübergehende Auftreten einer freien Phenylgruppe, sozusagen einer Phenylgruppe im statu nascenti zu sein, und zweitens würden sich wohl Salze von der Form IV nicht so verhalten, wie es die von mir als Tetraphenyl-chromsalze $(C_6H_5)_4Cr.X$ angesprochenen Verbindungen tun. So



entwickelt z. B. das Jodid beim Erhitzen nicht, wie etwa der Formel V nach erwartet werden könnte, Jodwasserstoff; statt dessen spaltet es Diphenyl und andere aromatische Stoffe ab, und erst bei stärkerem Erhitzen entweicht das Jod in elementarer Form²⁾.

Zum Schluß mag noch darauf hingewiesen werden, daß außer den Tetraphenyl-chromsalzen und der zugehörigen Base, die ja nach der obigen Formulierung, wie schon gesagt, 5-wertiges Chrom enthalten müssen, nur noch gewisse, erst vor einigen Jahren von Weinland³⁾ und seinen Schülern entdeckte rot bis rotbraune Komplexsalze der Form $MeX, CrOX_3$ und $2MeX, CrOX_3$, die in geeigneten Lösungsmitteln zum Teil auch als monomolar erwiesen wurden, als Derivate dieser Wertigkeitsstufe aufzufassen sind, andere Verbindungen des 5-wertigen Chroms sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

Die Koordinationszahl des Chroms in den Tetraphenyl-chromsalzen ist nach meinen bisherigen Feststellungen wie beim Stickstoff gleich 4 anzunehmen, denn der Säurerest ist verschiedenen

¹⁾ zusammen mit Hrn. O. Schwarzkopf f.

²⁾ Vor kurzem ausgeführte Versuche zeigten zudem, daß bei der Salzbildung der völlig entwässerten Base unter Luft- und Wasserausschluß kaum noch Spuren von Phenol nachzuweisen waren, während andere aromatische Produkte verhältnismäßig reichlich entstanden waren.

³⁾ B. 39, 4042 [1906].

Beobachtungen zufolge sehr leicht austauschbar und abdissoziierbar, was besonders aus der Elektrolysierbarkeit des Jodids und aus Molekulargewichts-Bestimmungen am Tetrarhodanato-diammin-chromiat in Nitro-benzol hervorging. Daß diese Salze kein konstitutiv, d. h. intrasphärisch gebundenes Lösungsmittel enthalten, ist bereits erwähnt worden.

1. Tetraphenylchrom-tetrarhodanato-diammin-chromiat (II).

Bei der endgültigen Aufklärung der eigentümlichen Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds hätte sich die eingehendere Untersuchung des mit Hilfe des Reinecke-Salzes dargestellten Tetrarhodanato-diammin-chromiats, das sehr schön und wasserfrei kristallisierte, zudem infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol quantitativ erhalten wurde und außerdem ziemlich haltbar war, als besonders nützlich erwiesen. Aus diesem Grunde sei hier auch die Besprechung dieses Salzes vorangestellt.

a) Darstellung: Eine frisch bereitete, sehr verdünnte, etwa $\frac{1}{250}$ – $\frac{1}{500}$ -normale alkoholische Pentaphenyl-chromhydroxyd-Lösung wird langsam tropfenweise und unter Umrühren mit einer $\frac{1}{50}$ – $\frac{1}{100}$ -normalen, ebenfalls alkoholischen, etwas wasserhaltigen Lösung des Reineckesalzes in geringem Überschuß versetzt; dabei kristallisiert das Tetraphenyl-chromsalz allmählich in schönen, goldglänzenden, orangegelben, unregelmäßig begrenzten, dünnen Blättchen aus. Diese werden nach dem Absitzen abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich an der Luft getrocknet; geringe Spuren noch anhaftender Feuchtigkeit lassen sich durch mehrstündiges Aufbewahren über konz. Schwefelsäure im Vakuum entfernen. Das so erhaltene Präparat ist bereits analysenrein.

Es schmilzt bei geeigneter Vorwärmung — die Badtemperatur muß etwa 165° betragen — ziemlich scharf bei 175° (unkorr.), allerdings unter völliger Zersetzung, die sich schon einige Grade vor dem Schmelzen durch Verfärbung kundgibt.

Wird die Substanz während des Anwärmens in das Bad gebracht, so erfolgt nur Graugrün-Färbung, eine Verflüssigung ist dann selbst bei 200° noch nicht wahrzunehmen; das Schmelzen bleibt sogar aus, wenn das Bad schon auf 150° vorgewärmt war.

b) Analysen: Zur Bestimmung des Chroms wurde das Salz am besten im Tiegel verglüht; dabei war es von Vorteil, die Substanz vor dem Erhitzen mit angefeuchtetem Filtrierpapier zu bedecken. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaßregel wurde nämlich des öfteren ein geringer Verlust von Chrom und gleichzeitig ein schwacher Chromoxyd-Hauch an den Außenrändern des Tiegeldeckels beobachtet. Erst längeres Glühen über dem Gebläse bewirkte völlige Umwandlung in Chromoxyd.

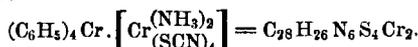
0.1067 g Sbst. · 0.0238 g Cr_2O_3 . — 0.1127 g Sbst. 0.0253 g Cr_2O_3 .

Zur Schwefel-Bestimmung erwies es sich als vorteilhaft, die Substanz nach der Methode von Pringsheim¹⁾ mit Natriumsuperoxyd aufzuschließen. Nur war es zweckmäßig, statt der 18-, die 19- bis 20-fache Natriumsuperoxyd-Menge zu verwenden und die Reaktionsmischung mit einer Schicht reinen Natriumsuperoxyds zu bedecken. Bei der Reaktion wurde gleichzeitig das Chrom zu Chromat oxydiert und konnte daher auch von dem aus dem Tiegelmateriale entstandenen Eisenoxyd und den unverbrannten Kohleteilchen durch Filtration getrennt werden. Das Chromat wurde dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure wie üblich durch Alkohol reduziert, was übrigens durch eine Spur salpetriger Säure — in Form von Natriumnitrit zugesetzt — außerordentlich beschleunigt werden konnte, und nach Fällung mit Ammoniak als Oxyd bestimmt. Die im Filtrat enthaltene Schwefelsäure wurde in der üblichen Weise als Bariumsulfat ermittelt.

0.1337 g Sbst.: 0.0300 g Cr₂O₃, 0.1860 g BaSO₄. — 0.1348 g Sbst.: 0.0308 g Cr₂O₃, 0.1870 g BaSO₄.

Die Elementaranalyse war ebenso wie beim Pentaphenyl-chromhydroxyd nicht ohne Durchmischung mit oxydierender Substanz, am besten wieder mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Bleichromat (1:10), durchzuführen. Ohne diesen Zusatz war die Verbrennung unvollkommen und der Glührückstand — eine zum Teil buntschillernde bläulich-grüne bis schwarze, mitunter mikrokristalline Masse — wog erheblich mehr, als für Chromoxyd berechnet war.

0.1523 g Sbst.: 0.2760 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0493 g H₂O.



Ber. Cr 15.32. Gef. 15.26, 15.36 (trocken best.), 15.35, 15.64 (naß best.).
 „ S 18.89. „ 19.11, 19.05.
 „ C 49.52. „ 49.44, 49.29.
 „ H 3.86. „ 4.14, 4.10.

Die Oxydsalz-Formel $(C_6H_5)_4Cr \left\langle \begin{matrix} O \\ R_s \end{matrix} R_s \right\rangle Cr \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (SCN)_4 \end{matrix} (R_s = \left[Cr \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ (SCN)_4 \end{matrix} \right])$ verlangt folgende Werte: Cr = 15.14, S = 18.67, C = 48.94, H = 3.82. Die gefundenen Werte, die mit der ersten Formel zum Teil recht befriedigend übereinstimmen, weichen hiervon immerhin merklich ab und geben somit der ja auch nach dem chemischen Verhalten wahrscheinlicheren Formulierung mit 5-wertigem Chrom den Vorzug.

Erheblich gestützt wurde diese Auffassung, wie schon gesagt, durch die Ergebnisse der Teilchengrößen-Bestimmung.

Die Messung wurde nach der Gefriermethode in Nitro-benzol ausgeführt, in welchem sich das Salz zwar sehr träge, aber doch verhältnismäßig reichlich löste. Das verwandte Nitro-benzol wurde zur Reinigung mehrmals fraktioniert und schließlich noch ausgefroren. Auf Grund der Beobachtung, daß selbst das so gereinigte Nitro-benzol noch geringe Mengen Feuchtigkeit enthielt, war bei der Bestimmung etwas gepulvertes geschmolzenes Chlorcalcium zugesetzt worden, was um so unbedenklicher geschehen konnte, als Vorversuche gezeigt hatten, daß die Nitro-benzol-Lösung des Salzes über Calciumchlorid beliebig lange haltbar war, wofür sie nur licht- und wärme-geschützt aufbewahrt wurde. Der Gefrierpunkt

¹⁾ B. 36. 4244 [1903]; 37, 2155 [1904].

des mit Chlorcalcium versetzten Nitro-benzols zeichnete sich im übrigen durch große Konstanz aus.

Lösungsmittel: Nitro-benzol, mol. Erniedrigung 7.000.

Lösungs- mittel	abgewog. Subst.	Gefrierpunkts- Erniedrig.	Mol.-Gew.
	0.1065 g	0.117	354, ber. 678.8
18.00 g	0.2179 g	0.226	375 (bei totaler Dissoz. 339.4)
	0.3088 g	0.288	417

Die gefundenen Teilchengrößen sind somit bedeutend kleiner als das berechnete Molekulargewicht — eine Erscheinung, die wohl nur durch elektrolytische Dissoziation erklärt werden kann, angesichts der ziemlich großen Dielektrizitätskonstante (ca. 38) des Nitro-benzols keine unwahrscheinliche Annahme. Der Grad der Dissoziation muß im übrigen recht erheblich sein, denn der erste der obigen Werte ist kaum größer als die für totalen elektrolytischen Zerfall berechnete Teilchengröße.

Ganz und gar nicht passen diese Daten aber zu der Molekülgröße des Oxysalzes $[(C_6H_5)_4Cr]_2O[Cr(NH_2)_2(SCN)_4]_2 = 1373.6$, auch nicht zu dem Wert $457.9 = \frac{1373.6}{3}$, der sich unter der sicherlich unzutreffenden Annahme einer totalen Dissoziation in 3 Ionen berechnen würde, denn selbst der größte gefundene Wert — 417 — ist kleiner als diese beim Oxysalz kleinstmögliche Teilchengröße.

Das Salz ist außer in Nitro-benzol auch in Aceton und Pyridin löslich (Aceton löst es sogar spielend auf), wenig löslich in Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Äthylbromid, *N*-Dimethylanilin und Methylenjodid. Aus der Aceton-Lösung läßt es sich übrigens durch Benzol krystallisiert — wahrscheinlich als eine Benzol-Additionsverbindung — ausfällen.

Bemerkenswerterweise wurde aus der schwer völlig entwässerbaren β -Modifikation der Base mit Reinecke-Salz unter denselben Bedingungen das gleiche, ebenfalls in regellosen, goldglänzenden, orangegelben Blättchen krystallisierende Tetraphenylchromsalz erhalten, welches ebenso wie das aus der gewöhnlichen Base dargestellte Salz im auf 165^0 vorgewärmten Bad bei 175^0 unter Zersetzung schmolz.

Außer gegen Erwärmung ist das Tetraphenylchrom-tetrarhodanatodiammin-chromiat auch gegen längeres scharfes Trocknen über konz. Schwefelsäure empfindlich.

So war z. B. ein Präparat, das nach 1-tägigem Stehen über konz. Schwefelsäure im Vakuum völlig konstant geblieben war, im Verlauf eines weiteren Tages, unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt, schwarz, geradezu graphit-ähnlich geworden und hatte dabei um über 4% (fast

einem Mol. $O_2 = 1.7\%$ entsprechend) zugenommen, während eine Probe desselben Präparates, die an der Luft (lichtgeschützt) aufbewahrt war, in dieser Zeit keinerlei Veränderung erfahren hatte.

Die Zunahme des zersetzten Präparates deutete auf Oxydation hin; neben der Farbänderung war an dem (unzersetzt geruchlosen) Präparat jetzt auch ein deutlicher Geruch nach Diphenyl wahrzunehmen.

Auch die längere Zeit der Luft ausgesetzten Präparate verblaßten allmählich, begannen unter anfänglicher Gewichtszunahme nach Diphenyl zu riechen und nahmen schließlich — abweichend von der durch die starke Trocknung bedingten Zersetzung — eine grau-rosa Farbe an. Außerordentlich haltbar erwies sich das Salz aber bei Aufbewahrung unter Alkohol bezw. Alkohol-Wasser-Gemischen.

2. Tetraphenyl-chromjodid $(C_6H_5)_4Cr.J.$

Das Pentaphenyl-chromhydroxyd bildet nicht nur mit Jodwasserstoffsäure, sondern auch mit Jodiden Tetraphenyl-chromjodid. Die wegen der geringen Löslichkeit der Base in Wasser nur sehr verdünnte wäßrige Lösung (etwa $n/1000$) derselben gibt dabei nur amorphe, emulsionsartige Niederschläge. Zur Gewinnung des Salzes in krystallisiertem Zustande werden am besten die beim Schütteln der Base mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure bezw. wäßriger Jodkalium-Lösung und Chloroform erhaltenen Chloroform-Extrakte verwandt.

Diese werden nach einmaligem Waschen mit Wasser und nach Filtrieren durch Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum bei ca. 50° konzentriert, wobei sich das nicht besonders chloroform-lösliche Jodid schon zum Teil krystallisiert ausscheidet. Nach Vervollständigung der Krystallisation durch Abkühlen wird das Salz abfiltriert, mit wenig Chloroform gewaschen und nach Abpressen des anhaftenden Chloroforms und kurzem Trocknen an Luft zwecks Bestimmung des addierten Chloroforms sofort zur Wägung gebracht.

Dieses Chloroform ist nicht fest gebunden und die zuerst schön dunkelbraunroten, rhombischen Blättchen verwittern mit der Zeit auch sichtlich; indessen erfolgt die Verdunstung doch erst bei höherer Temperatur schneller, und so ist es zumal bei niedrigerer Außentemperatur angebracht, zur Beschleunigung etwas zu erwärmen, wobei man, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen, bis etwa 50° gehen kann.

0.3030 g frisch isoliertes Chloroformat verloren 0.0608 g, 0.1089 g Sbst. desgleichen 0.0208 g und 0.1550 g Sbst. ebenso 0.0303 g.

$(C_6H_5)_4CrJ + 1CHCl_3 \cdot CHCl_3$. Ber. 19.67. Gef. 20.06, 19.11, 19.55.

Versetzt man die Chloroform-Lösung des Jodids allmählich mit dem etwa 2–3-fachen Volumen Äther, so krystallisiert ein Produkt aus, das

etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Chloroform enthält: 0.2257 g verloren z. B. 0.0210 g, das sind 9.31 ‰, während sich für $\frac{1}{2}$ Mol. CHCl_3 10.91 ‰ berechnen. Für die Existenz eines Halbchloroformates spricht auch die Beobachtung, daß die in gleichen Zeitabständen durch Wägung kontrollierte Verdunstungsgeschwindigkeit des Chloroforms vom Monochloroformat nach Abgabe eines halben Moles plötzlich deutlich abfällt.

Das trockene Tetraphenyl-chromjodid schmilzt bei Vorwärmung des Bades auf 165—170° ziemlich scharf bei 178° (unkorr.). Dabei tritt Schwarzfärbung und Aufschäumen ein -- sichere Zeichen der stattfindenden Zersetzung.

Zur Bestimmung des Chrom- und Jod-Gehaltes wurde in einem Fall direkt das Monochloroformat, bei den anderen Analysen aber stets das chloroform-freie Salz verwandt. Zur Ausführung wurde die abgewogene Substanz in etwa 80—100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit ca. $\frac{1}{3}$ des Volumens Wasser verdünnt und dann mit einigen Kubikzentimetern verd. Salpetersäure angesäuert; eine hierbei eventuell entstehende Trübung wurde durch Alkohol beseitigt. Alsdann wurde das Jod durch tropfenweisen allmählichen Zusatz einer ca. $\frac{1}{10}$ -normalen wäßrigen Silbernitrat-Lösung unter Umrühren gefällt, auf dem Wasserbad absitzen gelassen und nach Filtration durch einen Gooch-Tiegel mit Alkohol, dann mit salpetersäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Silber-Reaktion gewaschen und schließlich bei 120—130° getrocknet.

Das Filtrat wurde nach Entfernung des überschüssigen Silbers zur Vertreibung des Alkohols und zur Zersetzung des Tetraphenyl-chromnitrats, die durch Zusatz einiger ccm Bromwasser sehr beschleunigt werden konnte, so lange erwärmt, bis es eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Hierauf wurde das Chrom, das bei dieser Behandlung quantitativ in Chromisalz überging, wie üblich als Oxyd bestimmt.

Zur direkten Chrom-Bestimmung auf trockenem Wege wurde das Jodid ebenso wie das Tetrarhodanato-diammin-chromiat wiederum durch Verglühen im Tiegel in Chromoxyd übergeführt.

0.1678 g Monochloroformat: 0.0208 g Cr_2O_3 (trocken best.). -- 0.0850 g Monochloroformat: 0.0323 g AgJ.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrJ} + 1\text{CHCl}_3$. Ber. Cr 8.56, J 20.90.
Gef. „ 8.48, „ 20.54.

0.1180 g chloroform-freies Salz: 0.0554 g AgJ. -- 0.0881 g chloroform-freies Salz: 0.0425 g AgJ, 0.0148 g Cr_2O_3 (naß best.). -- 0.1247 g¹⁾ chloroform-freies Salz: 0.0591 g AgJ, 0.0207 g Cr_2O_3 (naß best.).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrJ}$. Ber. J 26.07, Cr 10.68.
Gef. „ 25.89, 26.08, 25.60, „ 11.49, 11.36.

Beim Erhitzen des Salzes im Tiegel und auch im Glühröhrchen fiel, wie schon erwähnt, besonders auf, daß erst nach Verflüchtigung des abgespaltenen Diphenyls beim stärkeren Erwärmen des schwarzgrauen Rückstandes das Jod elementar entwich, wobei schließlich ein schwarzer Rest hinterblieb, der bei längerem Glühen unter gutem Luftzutritt zu grünem Chromoxyd verbrannte.

¹⁾ mit Jodwasserstoffsäure präpariert.

Das Tetraphenyl-chromjodid ist außer in Chloroform und Alkohol auch in Aceton, Essigester, besonders aber in Pyridin und Phenol löslich, kaum löslich dagegen in Benzol und völlig unlöslich in Äther und Ligroin. Die Beständigkeit der Lösungen ist je nach dem Lösungsmittel recht verschieden; so erwies sich z. B. die Lösung in durch etwas Äther verflüssigtem Phenol als außerordentlich haltbar, während in Chloroform bereits nach wenigen Tagen die Abscheidung von Zersetzungsprodukten beobachtet wurde. Die wäßrig-alkoholische Lösung reagierte bemerkenswerterweise völlig neutral auf Lackmus. Aus der Phenol-Äther-Lösung konnte das Salz übrigens bei vorsichtigem Zusatz von weiterem Äther in sehr schönen, eisblumenähnlichen Kristallen erhalten werden.

Auch vom Tetraphenyl-chromjodid wurde die Teilchengröße ermittelt, und zwar in siedendem Chloroform sowohl wie auch kryoskopisch in Phenol.

In Chloroform, das gewählt wurde, um den elektrolytischen Dissoziationseffekt möglichst auszuschalten, war leider die Löslichkeit zu gering, weshalb schon beim zweiten Einwurf nicht mehr völlige Lösung erfolgte. Zur Messung verwandt wurde das chloroform-freie Salz. Das Chloroform war nach der von A. Hantzsch und O. R. Hoffmann¹⁾ angegebenen Methode gereinigt und zeichnete sich durch einen sehr konstanten Siedepunkt aus.

Lösungsmittel: Chloroform, mol. Erhöhung 3.600.

Lösungsmittel	abgewog. Subst.	Siedepunkts-Erhöhung	Mol.-Gew.
18.00 g	0.0896 g	0.031	578, ber. 487.4.

(Tetraphenyl-chromoxyjodid $(C_6H_5)_4Cr \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ J \quad J \end{smallmatrix} Cr(C_6H_5)_4$. Ber. 990.8).

Der gefundene Wert läßt auf Assoziation schließen, was angesichts der so bald eintretenden Sättigung der Lösung wohl nichts Außergewöhnliches bedeutet.

Eine Serienbestimmung war dagegen vermöge der bedeutend größeren Löslichkeit in Phenol möglich.

Dieses wurde zur Reinigung geschmolzen, filtriert und ausgefroren.

Lösungsmittel	abgewog. Subst.	Gefrierpunkts-Erniedrig.	Mol.-Gew.
	0.1451 g	0.172	407
15.15 g	0.3174 g	0.371	412, ber. 487.4
	0.4075 g	0.443	444.

Man sieht, daß das Tetraphenyl-chromjodid auch in Phenol etwas dissoziiert ist; indessen lassen die Werte, hiervon abgesehen, mit am besten erkennen, daß wirklich nur Tetraphenyl-chromsalze und nicht vom 6-wertigen Chrom sich ableitende Oxysalze aus dem Pentaphenyl-chromhydroxyd gebildet werden.

¹⁾ Dissert. Leipzig, S. 24

Den normalen Salzcharakter des Tetraphenyl-chromjodids konnte man bereits bei der Bestimmung des Jods, das mit Silbernitrat momentan und in der Kälte als AgJ gefällt wurde, erkennen. Er offenbarte sich aber des weiteren auch in der Fähigkeit des Salzes, ebenso wie das Pentaphenyl-chrombromid mit Quecksilberchlorid in Alkohol ein schwer lösliches Komplexsalz zu bilden. Diese Neigung zur Komplexbildung zeigte sich auch Jodsilber gegenüber, und es konnte z. B. vermöge dieser Eigenschaft eine alkoholische Lösung des orangefarbenen Tetraphenyl-chromjodids durch Schütteln mit Silberjodid fast völlig entfärbt, d. h. praktisch total von dem gelösten Salz befreit werden¹⁾. Bemerkenswerterweise wurde aber die Beständigkeit des Tetraphenyl-chromjodids durch diese Komplexbildung sehr geschwächt, denn schon nach wenigen Tagen färbte sich das (lichtgeschützt aufbewahrte) gelborange Komplexsalz grün und begann gleichzeitig nach Diphenyl zu riechen, während das Jodid selbst, zumal bei Aufbewahrung unter Luftabschluß im Vakuum, nach mehreren Monaten sich als unverändert erwies.

Die in dieser Tendenz zur Komplexsalz-Bildung erkennbare Analogie mit den Salzen der quaternären Ammoniumbasen wurde noch besonders bestätigt durch die Darstellung eines Tetraphenyl-chromperjodids von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{J}_5$.

Man erhält dies durch allmählichen Zusatz einer ca. $1/100$ -normalen Alkohol- bzw. Chloroform-Lösung des Jodids zu einer überschüssigen, verdünnten, etwa 0.2-proz. Jodtinktur in schön glitzernden, schokoladebraunen, tafeligen Prismen, die durch schräge Endflächen begrenzt sind und zum Teil diagonal gestreift erscheinen. Mit konzentrierten Lösungen entstehen dagegen nur amorphe unter dem Mikroskop tröpfchenartig aussehende Gebilde.

Zur Analyse wurde das Perjodid nach dem Abfiltrieren mit etwas Chloroform und Äther gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Eine jodometrische Bestimmung des addierten Jods war erstens der starken Eigenfarbe des Tetraphenyl-chromjodids halber, dann aber auch infolge der festen Bindung nicht möglich. So bewirkten z. B. Natriumthiosulfat- und Natriumarsenit-Lösung (ca. $n/10$) nur ganz allmählich und zudem nur an der Oberfläche Gelbfärbung. — Das Perjodid ließ sich aber, in Alkohol suspendiert, durch schweflige Säure zerlegen, was beendet war, wenn, durch gelindes Erwärmen gefördert, alles sich gelöst hatte. Alsdann wurde das gesamte Jod aus der mit verd. Salpetersäure versetzten Lösung ebenso wie

¹⁾ Wie aber die J-Analysen S. 2717 zeigen, ist dieses Komplexsalz durch Silbernitrat in saurer Lösung zerlegbar.

bei der Tetraphenyl-chromjodid-Analyse gefällt und bestimmt, und in der gleichen Weise wie dort auch das im Filtrat befindliche Chrom ermittelt. Eine zweite Perjodid-Probe wurde zur Kontrolle wiederum durch Verglühen direkt in Chromoxyd übergeführt.

0.1227 g Perjodid: 0.1420 g AgJ, 0.0104 g Cr_2O_3 . — 0.0810 g Perjodid: 0.0068 g Cr_2O_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{J}_5$. Ber. J 63.80, Cr 5.23.

Gef. „ 62.56, „ 5.79, 5.74.

Wie fest das Jod gebunden ist, geht auch daraus hervor, daß über 30-proz. Kalilauge, die mit Leichtigkeit im Vakuum größere Mengen elementaren Jods absorbiert, selbst nach mehreren Stunden Gewichtskonstanz festgestellt wurde. Wohl aber läßt sich das Jod durch wochenlanges Stehen über Natronkalk im Vakuum entfernen; gleichzeitig findet aber auch Diphenyl-Abspaltung statt, und dadurch ist wahrscheinlich auch der zu große Gewichtsverlust des Präparates zu erklären (Diphenyl verdunstet zumal im Vakuum und bei Sommertemperatur wie hier ziemlich stark, was sich bei mehrmaligem Auspumpen besonders bemerkbar macht).

So verloren 0.0810 g Perjodid 0.0550 g, das sind 67.8%, während die Theorie, gemäß der Zersetzungsgleichung: $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{J}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}\cdot\text{J} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{J}_2$, 66.5% gebundenes Jod und Diphenyl verlangen würde. Infolge der Zersetzung war der Rückstand auch nicht orange wie das Jodid, sondern hellgrau-braun gefärbt.

Dem Tetraphenyl-chrompentajodid analog zusammengesetzte Polyjodide kennt man unter anderen auch vom Caesium, Tetramethylanmonium und einigen Alkaloidbasen¹⁾.

Bei den Vorversuchen wurde auch einmal ein in schwarzen, gedruckenen Würfelchen kristallisiertes Perjodid erhalten, dessen Zusammensetzung aber wegen zu geringer Menge nicht ermittelt werden konnte.

3. Tetraphenyl-chrombromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}\cdot\text{Br}$.

Angesichts der Tatsache, daß das Pentaphenyl-chrombromid bei der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf Chromchlorid bzw. Chromylchlorid jedenfalls in verhältnismäßig reichlicher Menge gebildet wird und danach zu urteilen eine der stabileren Phenyl-chromverbindungen darstellt, schien es von besonderem Interesse, ob die aus diesem Salz dargestellte Base bei der Bromid-Bildung das ursprüngliche Salz regenerieren oder ob auch hier die abnorme Reaktion stattfinden würde. Der Versuch hat gezeigt, daß selbst hier die Base bei der Salzbildung nicht normal fungiert und ebenso wie in den bisher angeführten Fällen statt

¹⁾ Vgl. Zusammenstellung, Weinland, Chemie d. Komplex-Verbindungen, S. 311 [1919].

des Penta- ein Tetraphenyl-chromsalz liefert. Dieses Ergebnis erfordert, wie schon betont, besondere Beachtung, weil daraus hervorzugehen scheint, daß die Ursache des abnormen Verhaltens nicht in einer besonderen Instabilität des einmal gebildeten Pentaphenyl-chromsalzes zu suchen ist, sondern vielmehr in der Unbeständigkeit einer bei der Salzbildung auftretenden Zwischenstufe.

Zur Darstellung des Tetraphenyl-chrombromids verfährt man ähnlich wie beim Jodid. Etwa 0.2 g der Base werden mit einer zweckmäßig gesättigten Bromkalium-Lösung (um die immerhin merkliche Löslichkeit des Salzes in Wasser möglichst zu vermindern) und ca. 20 ccm Chloroform geschüttelt. Dabei geht das in Chloroform viel mehr als das Jodid lösliche Bromsalz fast völlig in das Chloroform über; nach zweimaliger Extraktion werden die filtrierten Auszüge durch Verdunsten auf etwa 5 ccm konzentriert und dann allmählich¹⁾ mit trockenem Äther gefällt. Das Bromid kristallisiert fast quantitativ in schön orangen, glänzenden, dünnen Blättchen aus, die sich unter dem Mikroskop als gut ausgebildete rechteckige, zum Teil quadratische Tafeln erweisen; diese werden am besten gleich nach Beendigung der Fällung abfiltriert und nach Waschen mit chloroform-haltigem, dann mit reinem Äther kurze Zeit an der Luft getrocknet.

Das so bereitete Salz enthält noch etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Chloroform, welches es bei vorsichtigem Erwärmen auf etwa 40—50° innerhalb einiger Stunden unter deutlich erkennbarer Verwitterung abgibt. Es schmilzt ziemlich unabhängig von dem Grad der Vorwärmung recht scharf bei 136° (unkorr.), beginnt aber, einige Zeit auf etwa 90° erwärmt, auch schon bei dieser Temperatur unter gleichzeitiger Abgabe von Diphenyl und anderen, zum Teil auch brom-haltigen Produkten zu schmelzen. Auch schon beim bloßen Liegen an der Luft (lichtgeschützt) verwittert das Bromid und zersetzt sich dann, dem dabei auftretenden Diphenyl-Geruch und der Verfärbung nach zu schließen, innerhalb weniger Tage. Das Salz ist also viel unbeständiger als das Jodid und es war daher für die wie bei diesem ausgeführten Analysen nur jeweils frisch dargestelltes Bromid verwendbar.

0.1409 g Halbchloroformat: 0.0207 g Cr_2O_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{Br} \cdot \frac{1}{2} \text{CHCl}_3$. Ber. Cr 10.40. Gef. Cr 10.05.

0.0987 g chloroform-freies Salz: 0.0410 g AgBr, 0.0168 g Cr_2O_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr} \cdot \text{Br}$. Ber. Cr 11.81, Br 18.16.

Gef. „ 11.64, „ 17.67.

Daß der Chloroform-Gehalt etwa $\frac{1}{2}$ Mol. beträgt, geht aus der ersten Chrombestimmung hervor; mitunter sinkt er aber beträchtlich darunter; vermutlich hängt dies mit der Quantität des zum Fällen verwandten Äthers und dann auch mit der Häufigkeit des Auswaschens zusammen. Beispielsweise verloren 0.1098 g frisch isoliertes Präparat 0.0103 g = 9.4%, während sich für $\frac{1}{2}$ Mol. Chloroform 11.9% berechneten.

¹⁾ Bei schneller Fällung kam das Salz amorph, emulsionsartig heraus.

Das Tetraphenyl-chrombromid ist löslich in Alkohol und Alkohol-Wasser-Gemischen, leicht löslich, wie schon erwähnt, in Chloroform, wenig löslich in Wasser; die wäßrig-alkoholischen Lösungen reagieren wie die des Jodids ebenfalls neutral.

Erwähnt sei noch, daß bei der in Gemeinschaft mit Hrn. Schwarzkopff fortgesetzten Untersuchung der Salzbildung der Phenylchrombasen festgestellt wurde, daß das Pentaphenyl-chromhydroxyd auch bei der Chlorid-Bildung abnorm reagiert und ebenfalls unter Eliminierung einer Phenylgruppe ein Tetraphenyl-chromsalz liefert.

4. Tetraphenyl-chromperchlorat, $(C_6H_5)_4Cr.ClO_4$.

Dieses Salz wird in schön orangeroten Kryställchen erhalten, wenn man eine etwa n_{50} -Lösung des Pentaphenyl-chromhydroxyds in Alkohol unter Eiskühlung und Umschütteln allmählich mit überschüssiger, wäßriger $1/10$ -normaler Perchlorsäure versetzt und schließlich noch mit 1—2 Volumen Wasser verdünnt. Das nach dem Absaugen mit wenig Alkohol und Äther gewaschene Salz ist bereits nach einige Minuten währendem Trocknen an der Luft analysenrein.

Das getrocknete Perchlorat ist aber sehr unbeständig und kann an warmen Tagen schon nach wenigen Stunden explodieren. Dasselbe findet auch bei gelindem Erwärmen statt und selbst leichter Schlag bewirkt bereits Explosion. Etwas haltbarer ist das Salz aber bei Aufbewahrung unter Alkohol-Wasser. Wegen der hochgradigen Zersetzlichkeit muß das einmal isolierte Perchlorat so schnell wie möglich verarbeitet werden.

Für die Chrom-Bestimmung wurde daher das kurze Zeit an der Luft getrocknete Präparat sofort zur Wägung gebracht und gleich darauf wieder in Alkohol-Wasser suspendiert. Versuche, die zur Analyse notwendige Überführung in Chromisalz durch Zerstörung mit verd. Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, zu bewirken, waren selbst nach Tagen ergebnislos; ebenso wenig wirkte schweflige Säure ein. Sehr leicht ließ sich aber der Abbau zu Chromisalz mit Brom ausführen; es wurde zu diesem Zweck so viel Bromwasser zu der alkoholisch-wäßrigen (Lösung)-Suspension des Perchlorats zugesetzt, bis keine orangen Partikeln mehr zugegen waren, was sich trotz der starken, zunächst milchigen, dann flockigen Abscheidung von farblosen Stoffen gut erkennen ließ. Die Zersetzung war vollständig, wenn die Lösung nach Entfernung des überschüssigen Broms durch schweflige Säure rein grün erschien. Das Chrom ließ sich dann wie üblich bestimmen.

0.0798 g Perchlorat: 0.0138 g Cr_2O_3 . — 0.1258 g Perchlorat: 0.0213 g Cr_2O_3 .

$(C_6H_5)_4Cr.ClO_4$. Ber. Cr 11.31¹⁾. Gef. Cr 11.84, 11.59.

¹⁾ für $(C_6H_5)_5Cr.ClO_4$, Cr = 9.66 %.

Das Salz ist danach zweifellos wasserfrei, was im Hinblick auf die Unbeständigkeit im trocknen Zustande bzw. über Trockenmitteln besonders auffällig erscheint.

In Wasser ist das Perchlorat praktisch unlöslich, etwas löslich dagegen in Alkohol und Methylalkohol. Im Gegensatz zu dem, aus der mit Silberoxyd präparierten Basen-Lösung dargestellten, amorphen Perchlorat-Gemisch der verschiedenen Phenyl-chrombasen ist es in Chloroform fast gar nicht löslich; der hellgelben Farbe nach zu schließen ist die Chloroform-Lösung höchstens $1/10000$ -normal.

Bemerkt sei schließlich noch, daß auch durch Licht sehr schnelle Zersetzung unter Graugrünfärbung und Diphenyl-Bildung eingeleitet wird.

5. Tetraphenyl-chrombichromat, $[(C_6H_5)_4Cr]_2Cr_2O_7$.

Während die wäßrig-alkoholische Lösung des Pentaphenyl-chromhydroxyds mit normalem Kaliumchromat ebensowenig wie die mit Silberoxyd dargestellten wäßrigen Basen-Lösungen einen Niederschlag gibt, entsteht dagegen auf vorsichtigen Zusatz von Bichromaten eine schwer lösliche, in prächtigen goldorangen Blättchen krystallisierte Fällung.

Man erhält das Salz am schönsten, wenn man von einer ca. $1/100$ -normalen Methylalkohol-Lösung der Base ausgeht, und in diese langsam eine etwa $n/10$ -Ammoniumbichromat¹⁾-Lösung so lange eintropft, bis keine neue Fällung mehr beobachtet wird. Das nach dem Absitzen abfiltrierte Bichromat wird mit wäßrigem Alkohol, dann mit reinem Alkohol und Äther gewaschen und schließlich an der Luft getrocknet.

Im trocknen Zustande sieht das so dargestellte Präparat dem krystallisierten Bleijodid sehr ähnlich, unterscheidet sich aber davon durch einen stärkeren Goldglanz.

Auch dieses Salz besitzt explosive Eigenschaften und kann daher, z. B. ebenso wie das Perchlorat, nicht durch einfaches Verglühen in Chromoxyd übergeführt werden.

Bei einigen Präparaten wurde auch eine außerordentliche Säure-Empfindlichkeit beobachtet; denn es genügte schon Benetzung mit verd. Mineralsäuren, um fast momentane Entfärbung der Krystallblättchen unter Braungrünfärbung der Lösung hervorzurufen. In Gestalt der ursprünglichen Krystalle (eine Art Pseudomorphose) blieb schließlich nur farblose aromatische Substanz, vorwiegend Diphenyl, zurück. Beim Übergießen eines trocknen Präparates mit schwefliger Säure erfolgte sogar einmal heftiges Aufblähen und explosionsartiger Zerfall.

¹⁾ Wurde wegen der größeren Löslichkeit in Methylalkohol statt $K_2Cr_2O_7$ gewählt.

Zur Chrom-Analyse wurde demgemäß die lufttrockne Substanz nach Suspension in Wasser durch verd. Salzsäure und schweflige Säure unter gelindem Erwärmen zersetzt, bis die entstehende Lösung rein grün gefärbt war. Daraus konnte das Chrom dann ohne Rücksicht auf etwa noch nicht verflüchtigtes Diphenyl wie sonst gefällt und bestimmt werden.

0.0881 g Bichromat: 0.0287 g Cr_2O_3 . — 0.1896 g Salz: 0.0618 g Cr_2O_3 .

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ber. Cr 22.20. Gef. Cr 22.30, 2.30.

Da nach den gefundenen Werten auch ein Doppelsalz der Formel $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}](\text{NH}_4)\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2} 2\text{H}_2\text{O}$ (Cr = 22.06) möglich war, so wurde das Salz besonders noch auf Ammoniak untersucht; indessen mit völlig negativem Ergebnis, denn beim Erhitzen der Substanz mit Kalilauge konnte im Destillat weder dem Geruch nach, noch durch Lackmus- und Mercuronitrat-Papier und nicht einmal mit Nebblerschein Reagens Ammoniak nachgewiesen werden.

Das Tetraphenyl-chrombichromat ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol und Aceton, und ganz unlöslich in den meisten organischen Solvenzien. Auffallenderweise löst es sich aber ziemlich reichlich, zumal beim Erwärmen, in Natronlauge, um beim Abkühlen aus der orangen Lösung ebenfalls wieder in schönen Krystallblättchen auszufallen.

Diese Lösung behält sogar bei längerem Erhitzen ihre schön orange Farbe bei, und erst nach einiger Zeit verrät der charakteristische Diphenyl-Geruch die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs, die vermutlich beim Übergang des Tetraphenyl-chromsalzes in das Triphenylchromsalz erfolgt.

Die Haltbarkeit des Bichromats ist nicht groß; sowohl an der Luft als auch über Chlorcalcium (über welchem es übrigens nicht an Gewicht verliert) beginnt das Salz nach einigen Tagen dunkler zu werden, und gleichzeitig wird wieder Diphenyl-Geruch wahrnehmbar. Rasch verläuft die Zersetzung über Phosphorpentoxyd; denn schon im Laufe eines Tages wird die Substanz glänzend schwarz (wie chinesische Tusche) und nimmt dabei merklich an Gewicht zu, wird also vermutlich oxydiert.

Im Vakuum über Phosphorpentoxyd verlor ein Präparat aber zunächst an Gewicht, ohne jedoch die Farbe zu ändern, bis dann plötzlich eine rapide explosionsartige Zersetzung eintrat unter Ausstoßung von Diphenyl-Dämpfen und Bildung von Chromoxyd neben verkohlter Substanz.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten des Pentaphenyl-chromhydroxyds zu Schwefelsäure und Alkalisulfaten. Während nämlich z. B. mit Natriumsulfat gar keine Fällung entsteht, trübt sich die wäbrig-methylalkoholische Lösung der Base auf Zusatz von verd. Schwefelsäure, und nach einiger Zeit setzen sich mikroskopisch kleine, farblose Kryställchen ab, die leicht mit Äther extrahiert werden können (Diphenyl?). Die wäbrige Schicht bleibt aber trotz saurer Reaktion nach wie vor schön orange gefärbt, und erst beim Versetzen mit konz. Natriumsulfat-Lösung beginnt eine abermalige fein-krystalline Ausfällung, die nicht mehr ausätherbar ist, sondern beim Filtrieren als oranger Niederschlag auf dem Filter bleibt, während das Filtrat fast farblos abläuft. Das unter sichtlicher Abspaltung von Phenylgruppen gebildete, leicht wasserlösliche Sulfat bzw. Bisulfat ist.

somit durch Natriumsulfat aussalzbar. Im übrigen sind die schwefelsauren Phenylchromsalze ziemlich unbeständig, und zumal die saure Lösung nimmt bald die dunkelgrünviolette Farbe der Chromsalz-Lösungen an unter weiterer Abscheidung von aromatischen Substanzen. Mit Rücksicht hierauf wurde eine nähere Untersuchung fürs erste auch zurückgestellt.

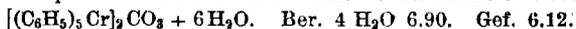
6. Pentaphenyl-chromcarbonat, $[(C_6H_5)_5Cr]_2CO_3 + 6H_2O$.

Wie schon hervorgehoben, wurde als einziges normal gebildetes Salz aus dem Pentaphenyl-chromhydroxyd bisher das Carbonat erhalten. Zuerst und zugleich am reinsten konnte dieses Salz bis jetzt aus den intensiv orangen wäßrigen Mutterlaugen der Basen-Präparation gewonnen werden.

Dickt man diese nämlich nach dem Abfiltrieren von geringen, mit der Zeit sich abscheidenden Zersetzungsprodukten durch Abdestillieren des Wassers bei 40–50° im Vakuum so weit ein, bis das Konzentrat fast undurchsichtig dunkelrot und ziemlich zähflüssig wird, so scheidet sich bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank eine mäßige Menge von orangen Krystallen ab, die in Wasser nur wenig löslich sind. Diese werden zur Reinigung nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser noch feucht in möglichst wenig Alkohol gelöst und daraus nach Filtration der Lösung durch allmählichen Äther-Zusatz gefällt. Sowohl die Auflösung wie auch die Krystallisation vollziehen sich merklich langsamer als bei der Base selbst. Die abfiltrierten, orangen, auch etwas goldglänzenden Krystallblättchen werden nach Waschen mit etwas alkohol-haltigem und dann mit reinem Äther an der Luft getrocknet.

Sie verändern über Chlorcalcium im Vakuum trotz Gewichtsverlustes nicht ihre Farbe, färben sich aber über konz. Schwefelsäure bräunlich.

0.0980 g eines längere Zeit über 30-proz. Kalilauge im Vakuum aufbewahrten Präparates verloren über konz. Schwefelsäure 0.0060 g.

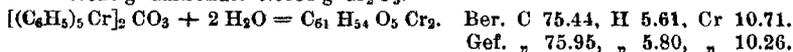


Zur Bestimmung von C und H wurde die über konz. Schwefelsäure konstant getrocknete Substanz ebenso wie das Pentaphenyl-chromhydroxyd mit Bleichromat und Kaliumbichromat gemischt verbrannt:

0.0810 g Carbonat: 0.2255 g CO₂, 0.0420 g H₂O¹⁾.

Das Chrom wurde ebenfalls wie bei der Base durch Verglühen der Substanz im Tiegel ermittelt.

0.0920 g Carbonat: 0.0138 g Cr₂O₃.



Von den beiden noch addierten Wasser-Molekülen konnte über Phosphorpentoxyd nur noch eins ohne zu starke gleichzeitige Zersetzung entzogen werden; die Abgabe des zweiten ließ sich dagegen nicht mehr quantitativ verfolgen, weil der Endpunkt zu sehr durch Verdunstung flüchtiger Zersetzungsprodukte (Diphenyl) verschleiert wurde.

¹⁾ Zusammen mit Hrn. Schwarzkopf ausgeführt.

0.0920 g des schwefelsäure-trocknen Präparates verloren über Phosphor-pentoxyd im Vakuum 0.0020 g (deutliche Konstanz während einiger Tage), das entspricht 2.2%, während sich für $1\text{H}_2\text{O}$ 1.9% berechnen.

Das Pentaphenyl-chromcarbonat besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; auf etwa 95° vorgewärmt, beginnt es schon bei ca. 108° zu sintern, schmilzt aber erst zwischen 118 — 119° richtig zusammen¹⁾.

Außer in Alkohol ist das Carbonat auch in Methylalkohol löslich, unlöslich dagegen in Äther und wenig löslich in Wasser. Die alkalische Reaktion der alkoholisch-wäßrigen Lösungen wurde bereits angeführt.

Versuche, das Carbonat durch partielle Sättigung einer alkoholischen Lösung des Pentaphenyl-chromhydroxyds mit Kohlendioxyd darzustellen, führten bisher nur zu stark verunreinigten Präparaten.

Die abnorme Salzbildung des Pentaphenyl-chromhydroxyds hat uns eine ganze Reihe von Salzen einer zweiten Phenylchrombase, nämlich des Tetraphenyl-chromhydroxyds geliefert. Versuche, die Base selbst durch Elektrolyse des Tetraphenyl-chromjodids in Alkohol darzustellen, haben nun zu der Beobachtung geführt, daß an der Kathode sich ein schön oranger, kristallisierter Belag bildet, der bei Stromunterbrechung fast momentan wieder in Lösung geht, und daß diese Lösung, die man unter geeigneten Bedingungen ziemlich konzentriert erhalten kann, stark alkalisch reagiert. Dies ist, falls man von außergewöhnlichen Reaktionen absieht, wohl nur dadurch zu erklären, daß primär in Form des orangen kristallisierten Niederschlags abgeschiedenes Pseudometall $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}]_x$ mit dem in Alkohol enthaltenen Wasser bzw. mit dem Alkohol selbst unter Entladung von Wasserstoff-Ion zu Wasserstoff (der allerdings wegen zu geringer Menge und vermutlich auch infolge von Reduktionswirkung nicht bemerkt werden konnte) das stark basische Tetraphenyl-chromhydroxyd bzw. sein Alkoholat bildet. Beim Abdunsten des Alkohols kristallisiert die Base in schön orangen Blättchen aus, die aber auch mit der Zeit unter den gleichen Begleiterscheinungen wie die bisher beschriebenen Phenyl-chromverbindungen sich zersetzen. Eine quantitative Untersuchung der freien Base selbst war der geringen Mengen wegen bis jetzt noch nicht möglich. Der Ver-

¹⁾ Danach und auch den Analysen zufolge nicht ganz rein, was auch schwer zu erreichen ist; denn bei wiederholter Krystallisation treten große Verluste, merkwürdige Krystallisationshemmungen und auch Zersetzung ein.

such, die Elektrolyse gleichzeitig durch Abscheidung des Jods an einer Silberanode als Jodsilber quantitativ zu verfolgen, erwies sich als unausführbar, weil das gebildete Silberjodid einen Teil des Tetraphenyl-chromjodids infolge der schon erwähnten Komplexsalz-Bildung¹⁾ mit auf der Anode niederschlug.

Für den Basen-Charakter des Tetraphenyl-chromhydroxyds zeugt auch die schon mehrmals erwähnte Tatsache, daß die Salze, soweit sie in Alkohol + Wasser löslich sind, darin neutral reagieren, also nicht hydrolytisch gespalten sind; ebenso das normale Verhalten dieser Salze, was sich z. B. darin offenbart, daß die Halogenide mit Silbernitrat momentan Niederschläge von Halogensilber, bezw. mit geeigneten Säuren die entsprechenden unlöslichen Tetraphenyl-chromsalze geben. Auch die Fähigkeit zur Komplexsalz-Bildung und zur Bildung von Polyjodid ist in diesem Zusammenhang zu nennen²⁾.

305. Franz Hein: Chrom-organische Verbindungen, III. Mitteilung: Über das Triphenyl-chromhydroxyd und seine Salze.

[Aus dem Chem. Labor. u. Labor. f. Angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig,]

(Eingegangen am 12. September 1921.)

Bei der Untersuchung der mit Hilfe von Silberoxyd aus dem Polyphenylchrom-Rohbromid dargestellten Basen-Lösungen³⁾ war schon festgestellt worden, daß mindestens zwei Phenyl-chrombasen darin enthalten sein müßten. Die eine von ihnen, das Pentaphenyl-chromhydroxyd, krystallisierte, wie gesagt, wenn sie vorhanden war, beim Konzentrieren der Lösungen aus, während die andere, sehr wasserlösliche Base trotz vielfacher Bemühungen nicht aus ihren Lösungen isoliert werden konnte. Ganz übereinstimmend hiermit wurde auch bei der Basen-Präparation mit alkoholischem Kali beobachtet, daß die wäßrige Schicht, aus welcher das Pentaphenyl-chromhydroxyd sich in größeren Mengen abgeschieden hatte, trotz ihrer intensiv orangen Färbung selbst bei starkem Einengen kaum noch nennenswerte krystalline, bereits als Pentaphenyl-chromcarbonat erwiesene⁴⁾ Abscheidungen gab,

1) s. S. 2719.

2) Ob die Tetraphenyl-chromhaloide und ebenso die später beschriebenen entsprechenden Triphenyl-chromsalze in ihren Chloroform-Lösungen als Pseudosalze (nach Hantzsch, B. 52, 1544 [1919]) enthalten sind, konnte noch nicht festgestellt werden.

3) Vgl. L. Mitteilung: B. 54, 1919 [1921].

4) Vergl. die voranstehende Abhandlung.