

m-Phenylendicarbylamin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NC} (1) \\ \text{NC} (3) \end{smallmatrix}$.

Weisse Nadeln, die an der Luft in einem Tage in eine schwarzbraune, amorphe Masse übergehen, bei 75° sich schwärzen und bei 90—95° zu einer schwarzen Flüssigkeit unter Gasentwicklung schmelzen. Geruch und Eigenschaften sind ähnlich wie beim *p*-Dicarbylamin. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0.1827 g Sbst : 33.0 ccm N (75°, 750 mm).

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung: 0.3032 g Sbst. in 11.53 g Aether, 0.375° Erhöhung.

$C_8H_4N_2$. Ber. N 21.92, Mol.-Gew. 128.

Gef. » 21.22, » 144.

Es besteht also auch hier das Dicarbylamin in monomolecularem Zustand.

Die Umlagerung ergab ein Nitril vom Schmp. 154—155° (Isophthalsäurenitril schmilzt bei 156—159°), dessen Verseifung eine zwischen 310° und 320° schmelzende Säure (Schmp. der Isophthalsäure über 300°).

Das *m*-Phenylendicarbylamin nimmt Brom auf, jedoch konnte der entstehende Körper nicht in krystallisirter Form erhalten werden.

Wien. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

242. A. Werner und Al. Gubser: Ueber die Hydrate des Chromchlorids.

[I. Mittheilung in der Serie: Zur Kenntniss der Verbindungen des Chroms.]
(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass gewisse Salze des dreiwerthigen Chroms in verschiedenen Modificationen auftreten. Man unterscheidet violette und grüne Chromsalze, welche Bezeichnungswiese den auffälligsten und am häufigsten zu beobachtenden Unterschied in den Eigenschaften derselben hervorhebt. Ueber den Grund des Bestehens verschieden gefärbter Salze des Chroms weichen die Ansichten von einander ab; die zur Erklärung aufgestellten Hypothesen variiren von einem Salz zum anderen, und auch in Bezug auf dasselbe Salz herrscht selten Uebereinstimmung. Die Frage über die gegenseitigen Beziehungen der in Betracht kommenden Verbindungen wird dadurch noch wesentlich complicirt, dass nur wenige dieser Chromsalzmodificationen in wohldefinirtem und nur eine verschwindend kleine Zahl derselben in krystallisirtem Zustande erhalten worden sind, was doch unbedingt nothwendig erscheint, wenn es sich

um die Beantwortung der wichtigsten Vorfrage handelt, ob isomere Verbindungen vorliegen oder nicht.

In dieser Hinsicht bieten die Halogenide des Chroms, Chlorid und Bromid, die beste Gewähr für Einheitlichkeit, weil sie leicht in Krystallen erhalten werden können; dies hat uns veranlasst, in erster Linie bei ihnen dem Problem nach der Ursache der Existenz violetter und grüner Chromsalze näher zu treten.

Die Erforschung der hydratisirten Chromchloride beginnt im Jahre 1844 mit den Arbeiten von Eug. Péligot¹⁾; denn die im Lehrbuch von Berzelius befindliche Angabe, dass beim Eindampfen der Auflösung von Chromhydrat in Salzsäure eine grüne Masse erhalten werde, zeigt, dass vor Péligot wohldefinierte Hydrate des Chromchlorids unbekannt waren.

Péligot stellte sein Salz sowohl durch Auflösen des bekannten wasserfreien Chlorids in Wasser unter Mitwirkung einer geringen Menge von Chromchlorür als auch durch Reduction von Bleichromat dar. In beiden Fällen erhält man nach seiner Vorschrift ein grünes, krystallisirtes Salz, das der Formel $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$ entspricht. Die interessanteste Eigenschaft desselben ist, wie Péligot eingehend beschrieben hat, bei der Einwirkung von Silbernitrat auf dessen wässrige Lösung zu beobachten; es werden dabei nur $\frac{2}{3}$ des Gesamtchlors als Chlorsilber abgeschieden, was ihn veranlasste²⁾ die Formel der Verbindung $\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot 2 \text{ HCl} + 5 \text{ aq}$, zu schreiben.

Es ist gewiss merkwürdig, dass von den zahlreichen Forschern, die auf dieses auffallende Verhalten des grünen Chromchlorids hingewiesen haben, nur einer die Versuche wiederholt hat, nämlich Jörgensen³⁾; denn sonst hätte man gewiss schon längst darauf aufmerksam werden müssen, dass diese Angabe, wie wir überzeugend nachweisen werden, nicht richtig ist. — Durch Fällen der Lösung von blauem Chromsulfat mit Chlorbaryum entsteht, wie Löwel⁴⁾ gefunden hat, eine blauviolette Chromchloridlösung, in der alles Chlor durch Silbernitrat direct fällbar ist. In dieser Lösung muss somit die Existenz eines isomeren Chromchlorids angenommen werden, das Löwel jedoch nicht isolirt hat.

Den nächsten wichtigen Fortschritt in der Chemie der Hydrate des Chromchlorids verdanken wir L. Godefroy⁵⁾; derselbe stellte 1885 fest, dass es drei verschiedene, grüngefärbte Hydratformen giebt, nämlich a) das Hydrat $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$ von Péligot, b) ein Hydrat

¹⁾ Comptes Rendus 19, 783. Annales de Chimie et Physique [3] 12, 537.

²⁾ Annales de Chimie et Physique [3] 14, 243. Comptes rendus 20, 1191.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 25, 415 [1882].

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 14, 246. ⁵⁾ Compt. rend. 100, 105.

$\text{CrCl}_3 + 10 \text{ aq}$, bei niedriger Temperatur (unter $+6^\circ$) sich bildend und endlich c) ein durch anhaltendes Trocknen des ersten im Vacuum entstehendes, von der Zusammensetzung $\text{CrCl}_3 + 4 \text{ aq}$.

Die seit 1886 erschienenen Arbeiten von Recoura¹⁾ haben die Chemie der Hydrate des Chromchlorids wesentlich vervollständigt; es ist ihm gelungen, das violette hydratisirte Chromchlorid in fester krystallinischer Form zu isoliren, und wahrscheinlich zu machen, dass es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das grüne Salz. Er hat ausserdem die gegenseitigen Umwandlungen der Hydrate studirt und ihre thermochemischen Verhältnisse klargelegt.

In physikalisch-chemischer Richtung weiss man über die Hydrate des Chromchlorids nur wenig; durch die Untersuchung von Sperransky²⁾ (1892) ist die Thatsache festgestellt worden, dass die molekulare Leitfähigkeit der grünen Chloridlösungen geringer ist als diejenige gleichconcentrirter blauer; Marchetti³⁾ hat gezeigt, dass der Gefrierpunkt des Wassers durch grünes Chlorid weniger erniedrigt wird als durch violettes, und Piccini⁴⁾ hat die Molekulargrösse des grünen Salzes in absolut alkoholischer Lösung nach der Siedemethode festzustellen gesucht. Wenn zum Schluss noch auf eine Veröffentlichung von Rohland⁵⁾ hingewiesen wird, so geschieht dies nur, um hervorzuheben, welchen Geistes Kind dieselbe ist, da in ihr nur gewagte Speculationen über verschiedene Chromchloride, chemisch und besonders physikalisch-chemisch zubereitet, den Platz experimenteller Forschung einnehmen.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass Thatsächliches über die Natur der Hydrate des Chromchlorids relativ wenig bekannt ist; ja von den einfachsten Hydraten erscheint sogar die Formel noch unsicher, denn Recoura betrachtet sie als $\text{CrCl}_3 + 6\frac{1}{2} \text{ aq}$, während ihnen Marchetti die Formel $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$ zuschreibt. Für die Constitution des grünen Hydrats ist von Péligot die Formel $\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} 2 \text{ HCl} + 5 \text{ aq}$ aufgestellt worden; für das violette Hydrat ist eine bestimmte Constitutionsvorstellung bis jetzt nicht entwickelt worden.

Durch die Resultate unserer Untersuchung, im Verein mit den durch frühere Forschungen schon festgestellten Thatsachen, gestaltet sich die Chemie der Hydrate des Chromchlorids folgendermaassen:

¹⁾ Compt. rend. 102, 515, 548; Ann. de Chim. Phys. [6] 10, 21.

²⁾ Journ. d. russ. phys. Ges. [2] 25, 1.

³⁾ Gaz. chim. 22, 375.

⁴⁾ Gaz. chim. 24, 6, 545. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 115.

⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 37.

Es bestehen zwei Hydrate der allgemeinen Formel $\text{CrCl}_3 + 6\text{aq}$, ein grünes und ein graublaues, ausserdem ein Hydrat $\text{CrCl}_3 + 10\text{aq}$ und endlich ein der Formel $\text{CrCl}_3 + 4\text{aq}$ entsprechendes.

Das in festem Zustand graublaue Salz giebt Lösungen von der Farbe des Chromalauns, sodass es auch als violettes Hydrat bezeichnet werden kann. In Bezug auf den Chemismus zeigt das graublaue Hydrat $\text{CrCl}_3 + 6\text{aq}$ die einfachsten Verhältnisse.

Wir haben es im Wesentlichen nach der Vorschrift von Recoura dargestellt; das so gewonnene Hydrat enthält aber, worauf schon Marchetti¹⁾ hingewiesen hat, nicht $6\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wie Recoura aus seinen Analysen abgeleitet hat, sondern nur 6 Mol.

Sämmtliches Chlor ist in der frisch bereiteten, violetten Lösung durch Silbernitrat momentan fällbar, und die Lösung zeigt sofort nach ihrer Zubereitung eine constante elektrische Leitfähigkeit, die bei 25° für μ_{25} im Mittel 324.5 beträgt und sich auch bei tagelangem Stehen der Lösung nicht ändert. Bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung findet man für das blaue Chlorid $\text{CrCl}_3 + 6\text{aq}$ im Mittel 76.3, während sich theoretisch für $\frac{266.5}{4} = 66.6$ und für $\frac{266.5}{3} = 88$ berechnet. Da die violette Lösung neutral reagirt und die Leitfähigkeit mit der Verdünnung nicht abnorm steigt, so muss aus den erhaltenen Zahlenwerthen geschlossen werden, dass das graublaue Chlorid in wässriger Lösung normal in ein Chromion und drei Chlorionen dissociirt ist: Cr und 3Cl ; aus der nicht vollständigen Dissociation erklärt sich der etwas grösser als $\frac{1}{4}$ gefundene Werth für das Mol.-Gew.

Das graublaue Hydrat entspricht in seinem Verhalten vollständig dem Hexamminchromchlorid, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, dessen Leitfähigkeit bei 25° und 125 Liter Verdünnung etwa 353 beträgt. Dieser Analogie kann man in der Formel leicht durch die Annahme Rechnung tragen, dass das graublaue Hydrat als Hexaaquochromchlorid aufzufassen und in Folge dessen seine Formel $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6\text{Cl}_3$ zu schreiben sei; hiernach wäre das positive Ion nicht Cr , sondern $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$.

Das gewöhnliche, grüne Hydrat des Chromchlorids zeigt von dem eben besprochenen wesentlich abweichende Eigenschaften. Seine Zusammensetzung wurde in Uebereinstimmung mit Péligot, Godefroy und Marchetti zu $\text{CrCl}_3 + 6\text{aq}$ gefunden; es hat somit die gleiche Zusammensetzung, wie das graublaue Salz, und ist deshalb als Isomeres zum violetten Hydrat zu bezeichnen. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen von grünem Chlorid beobachtet man Folgendes: Für eine frisch bereitete Lösung ergibt sich bei 25° , $\mu_{125} = 126$, welcher Werth jedoch nur als Anfangswerth

¹⁾ Gaz. chim. 22, 375.

Geltung hat, denn derselbe wird fortwährend grösser, nach etwa 20 Minuten erreicht er schon 195 und nach 50 Minuten 236. Zum Schluss steigt die Leitfähigkeit nur noch schwach und nähert sich dabei einem Grenzwert, der mit der Leitfähigkeit der Lösung des graublauen Salzes übereinstimmt. Nach 48 Stunden findet man z. B. $\mu_{125} = 320.2$. Gleichzeitig mit dem Steigen der Leitfähigkeit beobachtet man einen Wechsel in der Farbe der Lösung von grün nach violett, und beim Endzustand ist die veränderte Lösung von einer gleich concentrirten des violetten Salzes nicht mehr zu unterscheiden.

Es wird durch obige Beobachtungen die von Recoura auf thermochemischem Wege festgestellte Thatsache, dass sich in wässriger Lösung das grüne Salz in blaues umwandelt, auf elektrochemischem Wege bestätigt. Da diese Umwandlung, wie aus dem raschen Ansteigen der Leitfähigkeit geschlossen werden muss, bei 25° sehr schnell erfolgt, so haben wir zur Feststellung des normalen Werthes der Leitfähigkeit des grünen Salzes, Bestimmungen bei 0° durchgeführt. Es ist dabei $\mu_{125} = 50$ gefunden worden, und es hat sich gezeigt, dass dieser Werth bei 0° viel langsamer grösser wird als bei 25°; nach 24 Stunden hatte μ_{125} den Betrag von 115.9 und nach 88 Stunden von 164.2 erreicht.

Eine Lösung des graublauen Salzes ergab bei 0° den constanten Werth $\mu_{125} = 174.7$. Das beobachtete Phänomen der Umwandlung ist somit bei 0° dasselbe wie bei 25°, nur dass es bei niedriger Temperatur wesentlich langsamer verläuft.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Feststellung der Natur des grünen Hydrats sind folgende, im experimentellen Theil durch umfangreiches Zahlenmaterial sicher gestellte Thatsachen a), dass μ_{125} den abnorm niedrigen Werth 50 hat und b) dass die Steigerung dieses Werthes mit der Zeit mehr als das dreifache beträgt. Dieser experimentelle Befund muss zu folgenden theoretischen Folgerungen führen:

Da die molekulare Leitfähigkeit des Chlorkaliums bei 0° und 125 L 77.6 beträgt und bei Metallammoniaksalzen, die sich in zwei Ionen spalten, folgende Werthe festgestellt worden sind: für

$(\text{Co} \leftarrow \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}) \text{Br}$, μ_{125} bei 25° = 96.5, und für $\left(\text{Co} \leftarrow \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{NO}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}$,

bei 0° $\mu_{240} = 68$, während für dreionige Salze die Leitfähigkeiten viel höher gefunden werden, z. B. für BaCl_2 $\mu_{125} = 131.8$, so kann man aus der Uebereinstimmung der molekularen Leitfähigkeit des grünen Chromchlorids mit derjenigen zweioniger Salze schliessen, dass dasselbe in wässriger Lösung ebenfalls nur in zwei Ionen zerfallen ist. Aus der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bis zum Werth 174 bei 0° und bis zu 320 bei 25°, lässt sich durch Vergleich mit den Leit-

fähigkeiten anderer Salze ableiten, dass dieser Aenderung des Leitvermögens eine Vermehrung der Ionenzahl von zwei auf vier entspricht.

Der oben abgeleitete Schluss, dass das grüne Chromchloridhydrat in wässriger Lösung nur in zwei Ionen zerfalle, wird unterstützt durch die bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode erhaltenen Resultate. Es ist im Mittel $M=125$ gefunden worden, während sich für eine Spaltung in zwei Ionen $\frac{266.5}{2}=133.2$ berechnet und für blaues Chlorid, wie die schon mitgetheilten Zahlen zeigen, der Werth 76 beobachtet wurde.

Die beiden physikalisch-chemischen Methoden führen somit übereinstimmend zum Ergebniss, dass das grüne Hydrat, $\text{CrCl}_3+6\text{aq.}$, in wässriger Lösung primär einen Zerfall in zwei Ionen erleidet, während sich das blaue Chlorid in vier Ionen spaltet.

Diese Versuchsergebnisse stehen beim graublauen Chlorid mit dem chemischen Verhalten in guter Uebereinstimmung, denn die chemischen Reactionen lassen ein positives Chromion und drei Chlorionen nachweisen. Das chemische Verhalten des grünen Salzes $\text{CrCl}_3+6\text{aq.}$ könnte dagegen, wenn es dem durch Péligré festgestellten Sachverhalt entsprechen würde, in keiner Weise mit den auf physikalisch-chemischem Wege gewonnenen Resultaten vereinbart werden. Nach Péligré und Jörgensen sollen nämlich $\frac{2}{3}$ des Gesamtchlors fällbar sein, d. h. es müsste sich die Formel der Verbindung folgendermaassen schreiben lassen, $(\text{Cr} < \overset{\text{Cl}}{(\text{OH}_2)_6}) \text{Cl}$; damit müsste ein Zerfall in drei Ionen, $(\text{Cr} < \overset{\text{Cl}}{(\text{OH}_2)_6})$ und 2 Cl angenommen werden, während, wie schon erörtert worden ist, die festgestellten physikalisch-chemischen Constanten nur auf eine Spaltung in 2 Ionen schliessen lassen.

Dieser Widerspruch hat uns veranlasst, die Versuche über die Fällbarkeit des Chlors in der Lösung des grünen Chromchlorids zu wiederholen, wobei wir zu anderen Resultaten gelangt sind als Péligré und Jörgensen.

Es ist zunächst festgestellt worden, was man unter Berücksichtigung des raschen Steigens der Leitfähigkeit bei 25° voraussehen konnte, dass es bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich ist, auch bei noch so schnellem Arbeiten einigermaassen übereinstimmende Resultate zu erhalten. Je nach der Zeit, die man zur Fällung des Chlorsilbers gebraucht, findet man alle möglichen Werthe, die $1\frac{1}{2}$ —3 Chloratomen entsprechen, und es kann deshalb nur auf Zufall beruhen, dass Péligré und Jörgensen Werthe erhalten haben, die mit den für zwei Chloratome berechneten übereinstimmen.

So constatirten wir z. B. in einer ersten Bestimmung 24.67 pCt. fällbares Chlor; in einer zweiten, in der die Operation 10 Minuten gedauert hatte, wurden 30.59 pCt. und in einer dritten Probe nach 14-stündigem Stehen 36.33 pCt. Chlor gefunden; für zwei fällbare Chloratome berechnen sich 26.6 pCt. und für drei 39.9 pCt. Chlor.

Wir gingen deshalb, was unter Berücksichtigung der bei den Leitfähigkeitsbestimmungen gemachten Erfahrungen rathsam schien, zur Fällung des Chlorsilbers bei 0° über. Frisch bereitete, grüne Chromchloridlösungen wurden bei 0° mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt und die Chlorsilberfällungen möglichst rasch abfiltrirt.

Wir fanden an fällbarem Chlor 1. 15.54 pCt., 2. 15.34 pCt., 3. 15.61 pCt., 4. 15.32 pCt. Nach der Berechnung war für 1 Atom fällbares Chlor 13.3 pCt. und für 2 Atome 26.6 pCt. Chlor zu erwarten¹⁾.

Die bei 0° erhaltenen Werthe für fällbares Chlor beweisen schon vollständig, dass im grünen Hydrat nur $\frac{1}{3}$ des Gesamtchlors direct fällbar ist, woraus geschlossen werden kann, dass nur eines der drei Chloratome in der frisch bereiteten, wässrigen Lösung als selbstständiges Ion wirkt.

Wir konnten übrigens dem theoretisch geforderten Werth für fällbares Chlor dadurch noch näher kommen, dass wir das Chlorsilber nicht mehr gravimetrisch bestimmten, sondern titrimetrisch den Endpunkt der Fällung ermittelten und dadurch die Zeitdauer der Operation wesentlich abkürzten. Wenn zu einer mit Salpetersäure angesäuerten, auf 0° abgekühlten Chromchloridlösung Silbernitrat in solcher Menge zugesetzt wird, dass mehr als das zur Fällung des ionisirten Chlors Nöthige vorhanden ist, so muss eine Probe der Lösung auf Zusatz von mehr Silbernitrat zunächst klar bleiben; nach einiger Zeit wird durch das sich ionisirende und dadurch erneute Fällung bedingende Chlor wieder Trübung eintreten müssen. Das ist in der That der Fall, wie folgende Versuche zeigen. Bei einem Verbrauch von Silbernitrat, der 14.53 und 14.01 pCt. Chlor entsprach, blieb die entnommene Probe klar, bei 13.85 pCt. trübte sie sich sehr rasch, und bei 13.4 pCt. schon momentan. (Für 1 Cl berechnet sich 13.3 pCt.) Zu einem Theil der Versuche wurde Chromchlorid verwendet, das wir durch

¹⁾ Nachträglich sind noch mit Proben von grünem $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, das durch Auflösen von wasserfreiem violetterm Chromchlorid und Krystallisation aus vollkommen neutraler Lösung erhalten worden war, Bestimmungen unter denselben Bedingungen durchgeführt worden, die dieselben Resultate ergeben haben.

	I.	II.	III.
Direct gefälltes Chlor . . .	16.00	14.87	15.25 pCt.
Nachträglich ausgefallen . . .	22.56	22.42	22.20 »

Reduction von Chromsäure hergestellt hatten, zu einem andern Theil solches, das aus wasserfreiem Chlorid durch Auflösen unter Mitwirkung geringer Mengen Chromchlorür erhalten worden war; ein Unterschied in den experimentellen Ergebnissen war nicht zu bemerken.

Die für fällbares Chlor beobachteten niedrigsten Werthe nähern sich beim Arbeiten nach der Titrirmethode bis auf einige Zehntelprocent den für $\frac{1}{3}$ des Gesammtchlors berechneten, und es stehen hiernach das chemische und physikalisch-chemische Verhalten des grünen Hexahydrats in vollständiger Uebereinstimmung. Nach dem Mitgetheilten kann über die verschiedene Function der Chloratome im grünen Chromchloridhydrat kein Zweifel mehr bestehen. Dieser Unterschied in den beiden Chlorfunctionen entspricht vollkommen demjenigen, der bei Metallammoniaksalzen z. B. dem Chloropentammincobaltchlorid, $(\text{Co} \overset{\text{Cl}}{\underset{(\text{NH}_3)_5}{<}}) \text{Cl}_2$, zu beobachten ist. Man wird deshalb zur Erklärung desselben die gleichen Annahmen machen müssen, die sich bei den Metallammoniakten als richtig erwiesen haben.

Auf Grund dieser Uebertragung ergibt sich, dass im grünen Hydrat, $\text{CrCl}_3 + 6\text{aq.}$ zwei Chloratome in directer Bindung mit dem Chromatom stehen, während das dritte Atom Chlor sich in indirecter Bindung befindet; diese Constitutionsverhältnisse sollen in folgender Formulirung zum Ausdruck gebracht werden: $(\text{CrCl}_2)\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$. Zur vollständigen Klarlegung des Molekülbaues des grünen Hydrats bleibt aber noch die Frage nach der Bindungsart der Wassermoleküle zu erledigen. Hierfür haben folgende Thatsachen Bedeutung:

Im grünen Chromchlorid sind zwei Wassermoleküle durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet; sie sind weniger fest gebunden und, was das Wichtigste ist, sie können aus der Verbindung austreten, ohne damit eine Aenderung in der Function der Chloratome zu verursachen. Lässt man nämlich das grüne Hydrat, $\text{CrCl}_3 + 6\text{aq.}$ über wasserentziehenden Mitteln stehen, so verliert dasselbe sehr schnell zwei Moleküle Wasser, aber bei noch so langem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid geht nicht mehr Wasser verloren; die letzten vier Wassermoleküle sind nicht ohne tiefergehende Zersetzung der Verbindung zu entfernen. Das so gebildete Hydrat, $(\text{CrCl}_2)\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$, verhält sich chemisch noch ganz gleich wie das Hexahydrat, d. h. es kann aus seiner frisch bereiteten, wässrigen Lösung nur $\frac{1}{3}$ des Gesammtchlors momentan ausgefällt werden. Der Anfangswerth der molekularen Leitfähigkeit einer bei 0° dargestellten Lösung wurde bei 125 L Verdünnung zu $\mu_{125} = 49$ gefunden. Die soeben zusammengestellten Eigenschaften des Hydrats $\text{CrCl}_3 + 4\text{aq.}$ zeigen eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit denjenigen des Dichlorotetramminkobaltchlorids, resp. der entsprechenden Aethylendiaminverbindung, Di-

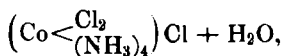
chlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Gefundene Molekular- grösse	Molekulare Leitfähigkeit Temp. = 0°	Fällbares Chlor
$(\text{Cr} < \text{Cl}_2 \text{ (OH}_2)_4) \text{Cl}$. .	$\frac{1}{2}$ der normalen	$\mu_{125} = 50.30$	$\frac{1}{3}$ des Gesamtchlors
$(\text{Co} < \text{Cl}_2 \text{ (en)}_2) \text{Cl}$. . .	$\frac{1}{2}$ der normalen	$\mu_{125} = 51.46$	$\frac{1}{3}$ des Gesamtchlors

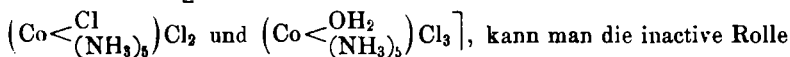
Dadurch wird man unwillkürlich veranlasst, die für das Dichlorotetrammincobaltchlorid auf Grund eines umfangreichen Thatsachenmaterials entwickelte Constitutionsformel, $(\text{Co} < \text{Cl}_2 \text{ (NH}_3)_4) \text{Cl}$, auf das Hydrat $\text{CrCl}_3 + 4\text{aq}$ zu übertragen. Dies führt dazu, die letztere Verbindung als Dichlorotetraquochromchlorid, $(\text{Cr} < \text{Cl}_2 \text{ (OH}_2)_4) \text{Cl}$, aufzufassen, d. h. als das Chlorid eines complexen, einwerthigen, positiven Radicals, welches aus dem Chromatom, den beiden als Nichtionen vorhandenen Chloratomen und den vier Wassermolekülen besteht. Mit dieser Formel stehen die Eigenschaften der Verbindung in vollem Einklang.

Das Tetrahydrat geht durch Wasser wieder in das grüne Hexahydrat, $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, über; hierbei addiren sich zwei Wassermoleküle an das Dichlorotetraquochromchlorid, ohne dass die Function der Chloratome sich ändert; beim Wiederaustritt der beiden Wassermoleküle bildet sich ohne Functionsänderung des Chlors, wie schon oben erwähnt wurde, das Tetrahydrat.

Dieses eben geschilderte Verhalten der beiden, so leicht ein- und aus-tretenden Wassermoleküle lässt sich vergleichen mit demjenigen des Wassermoleküls im Dichlorotetrammincobaltchlorid,



welches insofern eine eigenartige Rolle spielt, als es auf die Function der Chloratome gar keinen Einfluss ausübt; das Dichlorotetrammincobaltchlorid verhält sich im wasserhaltigen und wasserfreien Zustand vollständig gleich. Unter Berücksichtigung der zahlreichen, in der Chemie der Metallammoniakverbindungen bekannten Beispiele, in denen die Anwesenheit solcher Wassermoleküle die Ionenfunction von Säureresten bedingt [Chloropentammin- und Aquopentammin-Kobaltsalze,



des Wassermoleküls im $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{(NH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, als »abnorm« bezeichnen.

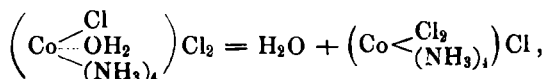
Die zwei Wassermoleküle im grünen Chromchloridhydrat und dasjenige im Dichlorotetramminkobaltchlorid stehen, wie sich aus den soeben besprochenen Thatsachen ergibt, im gleichen Verhältniss zu den Grundverbindungen, $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{(NH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$ und $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{---} \\ \text{(OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$, von denen sie sich ableiten. Es ist deshalb anzunehmen, dass ihre Stellung in den Molekülen, denen sie angehören, eine gleiche ist. Ueber diese Stellung erhält man zunächst beim Hydrat des Dichlorotetramminchlorids Aufschluss. Man kennt eine isomere Verbindung, das Chloroaquotetramminkobaltchlorid, $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{---} \\ \text{OH}_2 \\ \text{---} \\ \text{(NH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}_2$, in der das Wassermolekül

functionell dieselbe Rolle spielt, wie die Ammoniakmoleküle in den Metallammoniakten, und für welches deshalb angenommen werden muss, dass es wie diese in directer Bindung mit dem Metallatom stehe. Dadurch wird eine solche Bindung für das Wassermolekül des Dichlorotetramminkobaltchlorids ausgeschlossen; dasselbe muss seinen Bindungsort ausserhalb der ersten Sphäre des complexen Radicals haben, was durch die Formel, $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{(NH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl} + 1 \text{ aq}$, im Gegensatz

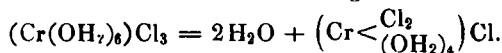
zu $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{---} \\ \text{OH}_2 \\ \text{---} \\ \text{(NH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}_2$, ausgedrückt wird.

In Analogie hierzu muss die Constitutionsformel des grünen Chromchloridhydrats folgendermaassen: $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{(OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl} + 2 \text{ aq}$ geschrieben werden.

Für das Isomerieverhältniss, in dem das graublaue Hexahydrat zum grünen steht, ist der Nachweis, dass das Erstere durch vorsichtiges Entwässern in das grüne Tetrahydrat übergeht, von Bedeutung. Der Wasseraustritt erfolgt aber in diesem Fall, wie beim Uebergang von Chloroaquotetramminkobaltchlorid in Dichlorotetramminkobaltchlorid,



unter Functionswechsel einer, den austretenden Wassermolekülen entsprechenden Anzahl Chloratome, nach folgender Gleichung:

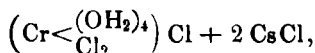


Vergleicht man die Constitutionsformeln der beiden isomeren Hexahydrate des Chromchlorids, $(\text{Cr}(\text{OH}_2)_6)\text{Cl}_3$ und $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{(OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl} + 2 \text{ aq}$, so ist zu erkennen, dass die beiden Verbindungen im gleichen Isomerie-

verhältniss zu einander stehen, wie Chloroaquotetrammin- und Dichlorotetrammin-Kobaltchlorid. Diese Isomerieart, die durch die verschiedene Bindungsart von Wassermolekülen bedingt wird und deshalb für hydratartige Verbindungen typisch ist, wollen wir als »**Hydratisomerie**« bezeichnen.

Für die Frage nach den Bindestellen der beiden, nicht direct an Chrom geketteten Wassermoleküle des grünen Hydrats ist die Thatsache von Interesse, dass dieselben mit besonderer Leichtigkeit durch Metallsalzmoleküle ersetzt werden können, so z. B. durch zwei Moleküle Chlorcäsium.

Dem Hydrat $\left(\text{Cr} < \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl} + 2 \text{aq}$ entspricht das von Wells und Boltwood¹⁾ dargestellte Doppelsalz $\left(\text{Cr} < \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl} + 2 \text{CsCl}$. In diesem Cäsiumdoppelsalz ist ebenso wie im Hydrat ein engeres Radical $\left(\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right)$ enthalten; die beiden Chlorcäsiummoleküle sind, ähnlich wie die Wassermoleküle im Hydrat, in sehr lockerer Weise an die normale Verbindung $\left(\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$ angelagert. Dies konnte durch Bestimmung des aus der frisch bereiteten Lösung des Salzes direct ausfällbaren Chlors in überzeugender Weise bewiesen werden. Die Grenze der directen Fällbarkeit liegt bei $\frac{3}{5}$ des Gesamtmchlors, entsprechend der aufgestellten Formel:



d. h. das eine als Ion wirkende Chloratom des grünen Chlorids und das Chlor des Chlorcäsiums fallen direct als Chlorsilber aus. Die Analogie im Verhalten des Hydrats und des Doppelsalzes veranlasst uns anzunehmen, dass die Addition von zwei Molekülen Wasser und Chlorcäsium an die Verbindung $\left(\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$ durch dieselben Elemente veranlasst wird. Fragt man sich, welche Elemente es sein können, die diese Addition ermöglichen, so wird man durch die Zweizahl und durch die Thatsache, dass diese Additionsfähigkeit beim graublauen Hydrat nicht beobachtet werden kann, dazu geführt, diese Eigenschaft den beiden intraradicalen Chloratomen zuzuschreiben.

Für das Cäsiumsalz ergibt sich dann die Formel $\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \cdot (\text{CsCl}) \\ \text{Cl} \cdot (\text{CsCl}) \\ (\text{OH}_2)_4 \text{Cl} \end{smallmatrix}$,

die auch folgendermaassen geschrieben werden kann: $\left(\text{Cr} < \begin{smallmatrix} \text{ClCs}^* \\ \text{ClCs}^* \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}_3$.

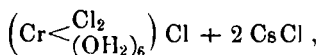
¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 10, 181.

Das Doppelchlorid kann somit aufgefasst werden als ein Hexahydrat des Chromchlorids $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6\text{Cl}_3$, in welchem zwei Wassermoleküle durch zwei Chlorcäsiummoleküle ersetzt sind; das grüne Hydrat kann folgender-

maassen: $\text{Cr} \begin{array}{l} \text{ClH}_2\text{O} \\ \text{ClH}_2\text{O} \\ (\text{OH}_2)_4\text{Cl} \end{array}$ formulirt werden.

Das complexe Radical $\left(\text{Cr} \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}\right)$ kann unter günstigen Bedingungen aus dem Chlorid in andere Salze, $\left(\text{Cr} \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}\right)\text{X}$, übergehen. Nur ein charakteristisches Beispiel hierfür haben wir auffinden können, weil alle anderen Salze zu leicht löslich sind. In concentrirten Lösungen von grünem Chlorid erzeugt tetranitritodiamminkobalt-saures Kalium einen Niederschlag, der aus zarten, grüngelben Krystallblättern besteht. Die vollständige Reinigung dieser Verbindung ist wegen der anhängenden Chromchloridlauge unmöglich; die Untersuchung hat jedoch sehr wahrscheinlich gemacht, dass sie der Formel $\left(\text{Cr} \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}\right) \cdot \left(\text{Co} \begin{array}{l} (\text{NO}_2)_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array}\right)$, entspricht.

Bekanntlich kann das Cäsiumchloriddoppelsalz



dessen Constitution wir erörtert haben, unter Verlust von drei Molekülen Wasser in ein wasserärmeres, rothviolet gefärbtes Salz $\text{CrCl}_3 + 2 \text{CsCl} + \text{H}_2\text{O}$ übergehen:

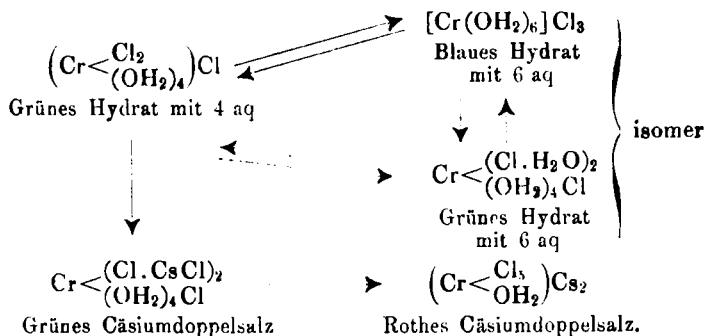


Diese Umwandlung, bei der das Wasser aus dem Complexe $\left(\text{Cr} \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}\right)$ austreten muss, kann nur unter Functionswechsel der drei, im grünen Doppelchlorid ausserhalb des complexen Radicals stehenden Chloratome stattfinden, und es war deshalb theoretisch vor auszusehen, dass in der entstehenden neuen Verbindung überhaupt kein Chloratom mehr direct ionisirbar, d. h. kein Chlor mehr mit Silbernitrat direct fällbar sein würde.

Diese Folgerung beim Cäsiumsalz selbst durch Versuche zu stützen, ist nicht möglich gewesen, weil das Salz sehr schwer löslich ist und deshalb bis zur erfolgten Auflösung schon theilweise Ionisation des nicht direct ionisirbaren Chlors eingetreten ist. Wir haben jedoch ein derselben Doppelsalzreihe angehöriges, ebenfalls rothviolet gefärbtes Lithiumsalz darstellen können, das sich infolge seiner Hygroscopicität momentan auflöst. Die bei niedriger Temperatur bereitete, roth gefärbte Lösung dieses Salzes bleibt nun in der That auf Zusatz von Silbernitrat zunächst ganz klar, um dann nach einiger Zeit Chlorsilber abzuscheiden, womit bewiesen wird, dass sämtliche Chloratome in

directer Bindung mit dem Chromatom stehen, d. h. dass für das Cäsium- und das Lithium-Salz die Formel $(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix}) \text{R}$ maassgebend ist.

Die bis jetzt erörterten Thatsachen lassen sich, wenn in Formeln ausgedrückt, folgendermaassen wiedergeben:



Wir glauben damit die Frage nach der Constitution der einfachen Hydrate und Doppelsalze des Chromchlorids in der Hauptsache gelöst zu haben, und werden uns in einer späteren Mittheilung dem Studium des grünen Hydrats mit 10 Mol. Wasser zuwenden.

Als Hauptresultat unserer Versuche über das grüne Hydrat, $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$, können wir den Nachweis bezeichnen, dass in demselben nicht alle Wassermoleküle dieselbe Function haben, sondern dass die einen functionell den Ammoniakmolekülen in den bekannten Metallammoniaksalzen entsprechen, während den anderen, functionell unwirksamen Wassermolekülen die intraradicale Stellung in directer Bindung mit dem Metallatom nicht zukommt. Einen solchen Unterschied in der Function des Wassers in den Hydraten festzustellen, war bis jetzt nicht möglich gewesen; nach den beim Chromchlorid aufgefundenen Thatsachen ist zu erwarten, dass auch bei anderen Hydraten sich ähnliche Verhältnisse werden nachweisen lassen.

In Bezug auf die Ursache der Isomerie der beiden Hydrate, $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$, glauben wir durch unsere Versuche vollständige Klarheit gewonnen zu haben.

Experimenteller Theil.

a) Graublaues Hydrat, $[\text{Cr(OH}_2\text{)}_6]\text{Cl}_3$, Hexaquochromchlorid.

Darstellung¹⁾: Eine Lösung von 50 g grünem Chromchlorid, $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$, in 50 g Wasser wird eine halbe Stunde lang unter Rückflusskühlung gekocht, wobei kaum eine Veränderung zu beobachten ist. Man kühlt sie dann durch Einstellen des Kolbens in eine Kältemischung

¹⁾ Methode von Recoura (Compt. rend. 102, 548), etwas abgeändert.

ab und leitet unter zeitweiligem Schütteln Salzsäure-Gas ein, indem man durch häufige Erneuerung des Kältegemisches dafür sorgt, dass die Temperatur im Innern des Kolbens stets unter 0° bleibt. Wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, lässt man das abgeschiedene feine Pulver sich zu Boden setzen und giesst dann die darüber stehende, blaugrüne Flüssigkeit ab; das Pulver selbst wird mit kalt gesättigter Salzsäure aus dem Kölbchen herausgespült, über einem durchlochtem Porzellanplättchen, auf dem man durch aufgeschlammten Asbest eine Filtrirschicht erzeugt hat, abgesaugt, auf einer Thonplatte abgepresst und mit Aceton verrieben und gewaschen, bis das Letztere sich nicht mehr grün färbt. Sobald das noch anhaftende Aceton verdampft ist, löst man das Product in 20 ccm Wasser, filtrirt etwa vorhandene Asbestfasern ab und leitet in die, mit kaltem Wasser gekühlte, blaue Lösung Chlorwasserstoffgas ein. Ist die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so unterbricht man das Einleiten und stellt sie in fein gepulvertes Eis; sie wird nach einiger Zeit fast farblos, indem sich das Chlorid in körnigen, blaugrauen Krystallen abscheidet.

Statt der Asbestschicht kann man jetzt ein Stückchen Leinwand als Filter beim Absaugen benutzen. Man wäscht mit Aceton nach, bringt die Krystalle auf eine Thonplatte und trocknet sie über Schwefelsäure. Ausbeute 12 g.

0.7164 g Subst.: 0.2027 g Cr_2O_3 . — 0.5844 g Subst.: 0.1677 g Cr_2O_3 . — 0.1888 g Subst.: 0.7866 g AgCl = 0.19453 g Cl.

$\text{CrO}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_3$. Ber. Cr 19.54, Cl 39.90.

Gef. » 19.89, 19.65, » 39.79.

Das graublaue Chlorid ist viel zerfliesslicher als das grüne Salz. Es löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung auf; die Lösung ist blau mit einem Stich ins Rothe. Concentrirte Lösungen werden durch Erwärmen grün. In Alkohol ist das Chlorid leicht löslich, in Aceton unlöslich. Ueberschichtet man reines blaues Chlorid mit Aceton, so bleibt dieses anfangs farblos, um sich nach längerem Stehen grün zu färben; zum Schluss geht alles mit grüner Farbe in Lösung, wahrscheinlich in Folge der Umwandlung des blauen Chlorids in grünes, welches in Aceton löslich ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt die blaue Lösung Salzsäure, und es fällt das blaue Sulfat mit 18 aq aus. Mit Tetranitritodiammincobaltammonium entsteht keine Fällung.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.
Temperatur 25°C .

γ	μ_1	μ_2	n
125	321.5	326.8	329.2.
250	354.7	356.6	355.6.
500	396.1	408.2	402.1.
1000	429.8	441.1	435.4.

Die Leitfähigkeit dieses Salzes ändert sich mit der Zeit nicht; nach dreistündigem Stehen wurde der gleiche Werth beobachtet, wie am Anfang. Eine verdünnte blaue Lösung wird beim Erwärmen auf 60–80° grün, beim Erkalten aber wieder blau. Zur Feststellung, ob mit dieser Farbenänderung eine bleibende Veränderung des Salzes verbunden sei, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Es wurde zunächst von einer Lösung von 125 L die Leitfähigkeit bestimmt, es war $\mu_{125} = 322.1$; ein anderer Theil derselben Lösung ergab nach dem Erhitzen und Wiedererkalten bei 25° μ_{125} zu 317.8. Da die Vermuthung nahe lag, dass eine Aenderung der Leitfähigkeit vielleicht deshalb nicht zu constatiren gewesen war, weil man zu langsam abgekühlt hatte, so wurde noch folgender Versuch ausgeführt:

0.4265 g bl. CrCl_3 , 6 aq wurden bei 25° in 200 ccm Wasser gelöst; für μ_{125} wurde 324.2 gefunden. Ein Theil der Lösung wurde in einem gut verschlossenen Kolben im Wasserbade auf 70° erwärmt und dann möglichst rasch abgekühlt.

Es wurde $\mu_{125} = 318$ gefunden, obgleich nur 7 Minuten verflossen waren, vom Beginn der Abkühlung bis zur Bestimmung der Leitfähigkeit. Eine bleibende Aenderung konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei 1° ergaben sich folgende Werthe für die Leitfähigkeit von $(\text{Cr}(\text{OH})_6)_2\text{Cl}_3$:

0.0127 g, in der Zelle gewogen und in 20 ccm Wasser von 1° gelöst, gab $\mu_{124.85} = 173.1$.

Eine zweite Probe mit der gleichen Menge Substanz: $\mu_{125} = 176.3$.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung durch Gefrierpunktserniedrigung wurden folgende Resultate erhalten:

in 100 g Wasser CrCl_3 , 6 aq	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
Ia) 3.415	0.820	79.1
b) 6.929	1.755	75.0
II. 7.489	1.900	74.8

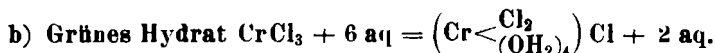
$\frac{1}{4}$ des berechneten Molekulargewichts = 66.64.

Aus den von Marchetti¹⁾ für blaues Hydrat gefundenen Gefrierpunktsercheinungen ergeben sich folgende Molekulargewichte:

¹⁾ Gazzetta Chimia 1892, XX., S. 375.

P	C	Aus P berechnetes (Cr(OH ₂) ₆ Cl ₃)	Molekular- gewicht
0.5765	0.240	0.9698	76.7
1.0509	0.415	1.7679	80.9
1.3163	0.520	2.2345	81.6
1.7768	0.705	2.9892	80.6
2.9688	1.195	5.0046	79.5
3.7939	1.610	6.3827	75.3
4.8604	2.100	8.1770	74.0
6.3320	2.930	10.6530	69.1
7.4321	3.560	12.5039	60.7

Die Zahlen stimmen mit den von uns beobachteten gut überein.



Das Salz wird am einfachsten aus wasserfreiem, violetterm Chromchlorid dargestellt. Es ist nicht nöthig, die durch Zusatz von Chromchlorür erhaltene Lösung des Chlorids im Vacuum einzuziehen, wie es Pélilot¹⁾ gethan hat; wenn man eine concentrirte Lösung herstellt, so erstarrt dieselbe beim Abkühlen zu einem Krystallbrei.

7 g CrCl_3 werden mit 15 ccm Wasser gut verrieben und der gebildete Brei unter Umrühren mit etwas Chromchlorür versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich bis nahe auf 100°; man filtrirt sofort ab und lässt erkalten, wobei sich das Salz in körnigen, grünen Krystallen abscheidet, die man absaugt und über Schwefelsäure trocknet.

1.1054 g Sbst.: 0.3194 g Cr_2O_3 . — 0.5682 g Sbst.: 0.9213 g AgCl .

$\text{CrCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 19.54, Cl 39.09.

Gef. » 19.78, » 40.90.

Will man zur Darstellung des Chlorids von Chromsäure ausgehen, so schlägt man folgendes Verfahren ein²⁾:

100 g käufliche Chromsäure werden in einem Kolben mit 400 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Die Mischung, aus der sich anfangs rothbraune Dämpfe entwickeln, wird während etwa einer Stunde unter Rückflusskühlung gekocht. Die heisse, grüne Lösung concentrirt man in einer Schale, durch 1½-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, unter gleichzeitigem Einleiten eines lebhaften Stromes von Chlorwasserstoff. Zum Schluss wird in die sich abkühlende Lösung noch solange Salzsäure eingeleitet, bis aus dem sich bildenden Krystallbrei eben noch Gasblasen aufsteigen können,

¹⁾ Compt. rend. 19, 738.

²⁾ Es wurde hier ziemlich genau nach den Vorschriften von Recoura, Compt. rend. 102, 515, gearbeitet.

dann lässt man während 6–8 Stunden stehen. Es bildet sich ein Kuchen aus rohem Chlorid, den man mit wenig Wasser zu einem Brei verreibt und auf einem Tuch absaugt, wodurch die Hauptmenge der anhaftenden Salzsäure in das Filtrat geht. Die von der Lauge getrennten Krystalle werden in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst; die Lösung wird filtrirt und, ohne zu erwärmen, mit Salzsäuregas gesättigt, bis sie stark raucht. Nach einigen Stunden scheiden sich hellgrüne Krystalle des reinen Chlorids aus, die man von der Mutterlauge durch Absaugen trennt und über Schwefelsäure trocknet. Zur Entfernung von noch anhaftender Salzsäure wird das 1–2 Tage getrocknete Chlorid mit Aceton angerührt, abgesaugt und einige Male mit Aceton nachgewaschen. In trockenem Aceton löst sich nur wenig Chlorid auf. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben folgende Analysenresultate:

0.4486 g Sbst.: 0.1293 g Cr_2O_3 . — 0.4082 g Sbst.: 0.1169 g Cr_2O_3 .
 0.4085 g Sbst.: 0.6590 g AgCl . — 0.3572 g Sbst.: 0.6295 g AgCl .

$\text{Cr O}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3$. Ber. Cr 19.54, Cl 39.90.
 Gef. » 19.73, 19.60, » 39.89, 40.19.

Eigenschaften: Die aus wasserfreiem Chromchlorid und aus Chromsäure dargestellten Salze sind identisch. Das grüne Hydrat hat eine hellgrüne Farbe, ist zerfließlich, wobei es sich wahrscheinlich intermediär in ein höheres Hydrat umwandelt, denn es ballt sich zuerst zu Klümpchen zusammen, die erst nach einiger Zeit zerfließen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt die Lösung des Chlorids Salzsäure, ohne eine Farbenänderung zu zeigen. Mit Tetranitritodiamminkobaltammonium, $(\text{Co}(\text{NO}_2)_4)(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4$, entsteht ein schönes Salz; mit einigen Metallsalzen kann man Doppelsalze darstellen. Sowohl das feste Salz, als auch seine Lösungen sind durch einen intensiven, unangenehm süßen Geschmack ausgezeichnet; die Lösungen werden beim Stehen blau.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die in einem Kölbchen bereitete Lösung wurde in die Zelle gegeben.

$\nu = 125$. Temp. 25° .

Probe I.			Probe II.		
			μ		
Erste Bestimmung.		131.6	Erste Bestimmung.		126.2
Bestimmung nach 2 Minuten		138.2	nach 3 Minuten		134.8
» » 5 »		150.2	» 5 »		144.7
» » 8 »		158.6	» 7 »		157.3
» » 11 »		178.3	» 11 »		172.7
» » 14 »		179.1	» 15 »		185.1

Probe I.

Probe II.

Bestimmung	nach 20 Minuten	"	nach 20 Minuten	"
		194.5		195.1
»	» 25 »	205.1	» 27 »	206.6
»	» 30 »	214.4	» 32 »	213.7
»	» 35 »	221.6	» 38 »	219.8
»	» 40 »	227.3	» 43 »	226.2
»	» 45 »	233.0	» 50 »	234.1
»	» 50 »	238.7	» 55 »	237.4
»	» 1 St. 2 Min.	248.0	» 1 St. 5 Min.	243.3
»	» 1 » 22 »	258.5	» 1 » 15 »	249.3
»	» 1 » 33 »	265.0	» 1 » 25 »	253.4
»	» 1 » 50 »	272.7	» 5 Stdn. 5 »	301.7
»	» 1 » 55 »	278.2	» 48 » 5 »	320.2
»	» 4 Stdn. 5 »	304.2		
»	» 30 » — »	314.7.		

Die Lösung wurde direct in der Zelle dargestellt.

$$\nu = 124.8.$$

$$\text{Temp. } 25^{\circ}.$$

So rasch als möglich bestimmt	"
Nach 2 Minuten	110.9.
» 4 »	134.8.
» 6 »	154.1.
» 8 »	166.1.
» 10 »	175.1.
» 12 »	181.3.
» 17 »	189.8.
» 22 »	202.6.
» 27 »	211.9.
» 32 »	218.0.
» 55 »	225.4.
» 6 Stdn. 15 Min. ¹⁾	246.7.
	307.4.

Von einer, im verschlossenen Kolben im Wasserbade während $\frac{1}{4}$ Stunde auf $80-85^{\circ}$ erwärmten Lösung wurde nach dem Abkühlen für μ_{125} bei 25° der Werth 518.4 gefunden.

Folgende Bestimmungen wurden ausgeführt, um die Grössenordnung der Leitfähigkeit bei niedriger Temperatur und die Wirkung des Wassers mit der Zeit festzustellen; $\nu = 125.1$.

¹⁾ Die Lösung war in einem geschlossenen Glaskolben aufbewahrt worden.

1.		2.		3.	
t	μ	t	μ	t	μ
1. Ables.	52.1	1. Ables.	50.5	1. Ables.	50.6
Nach 10 Min.	52.8	Nach 1 Min.	52.2	Nach 10 Min.	51.6
» 30 »	56.0	» 2 »	52.6	» 20 »	53.6
» 60 »	60.1	» 3 »	53.4	» 30 »	55.0
—	—	» 27 »	55.7	» 40 »	56.9
—	—	» 30 »	55.9	» 50 »	59.0
—	—	—	—	» 80 »	61.8

4.		5.		6.	
t	μ	t	μ	t	μ
1. Ables.	50.3	1. Ables.	49.0	1. Ables.	56.6
Nach 1 Min.	51.5	Nach 1 Min.	49.3	Nach $\frac{1}{2}$ Std. ¹⁾	60.0
» 3 »	52.2	» 2 »	49.9	» 6 »	81.2
» 5 »	52.6	» 5 »	50.4	» 14 »	97.2
» 10 »	53.3	» 10 »	51.0	» 18 »	106.6
» 15 »	53.9	» 15 »	51.5	» 24 »	115.9
» 25 »	54.8	» 25 »	52.6	» 64 »	141.2
» 40 »	56.6	» 40 »	55.9	» 73 »	149.7
» 60 »	58.6	» 60 »	57.2	» 88 »	164.2
» 80 »	60.9	» 80 »	59.4	—	—
—	—	» 120 »	63.0	—	—

Molekulargewichtsbestimmung.

Nach der Methode von Beckmann wurden folgende Resultate erhalten:

	Gramm. CrCl_3 , 6aq in 100 ccm H_2O	Temperatur- erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
I. a)	1.7140	0.260	125.2
b)	4.8450	0.710	129.6
II.	1.3966	0.215	123.4
Halbes berechnetes Molekulargewicht			133.28

¹⁾ Der Kolben mit der Lösung, mit feingepulvertem Eis umgeben, wurde im Eischrank aufbewahrt. Die Zelle, in der die Leitfähigkeiten gemessen wurden, stand ebenfalls in Eiswasser.

Marchetti¹⁾ hat ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung des grünen Chromchlorids bestimmt, aber die gefundenen Molekulargewichte nicht ausgerechnet. In nachstehender Tabelle sind die von ihm angegebenen Werthe zur Berechnung der Molekulargewichte benutzt worden. Mit P bezeichnete er das Gewicht der in 100 g Wasser gelösten, als wasserfrei berechneten Substanz, mit C die Gefrierpunktserniedrigung.

P	C	Aus P berechnetes $\text{CrCl}_3 + 6\text{aq}$	Molekulargewicht
0.5248	0.155	0.8828	108.2.
1.0336	0.295	1.7389	111.9.
1.7550	0.425	2.6497	118.4.
1.7841	0.480	3.0016	119.1.
2.5631	0.695	4.3171	118.0.
3.4259	0.955	5.7696	117.2.
4.8208	1.330	8.1105	115.8.
6.1755	1.735	10.3895	117.2.
8.5094	2.505	14.3008	108.4.
9.4371	2.915	15.877	103.5.

Die von ihm gefundenen Molekulargewichte sind somit zum Theil kleiner als die von uns beobachteten, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die Bestimmungen nicht so schnell durchgeführt worden sind wie die unsrigen, und in Folge dessen eine theilweise Dissociation eingetreten war. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunkterhöhungs-Methode, in absolutem Aethylalkohol ausgeführt, gaben uns folgende Daten:

	Substanz in 100 g abs. Alkohol	Siedepunkts- erhöhung	Molekulargewicht
I.	3.5900	0.150	275.2
	6.9243	0.280	274.4
II.	4.5730	0.220	239.0
	7.6880	0.385	229.6
III.	4.425	0.160	318.0
	7.024	0.260	323.1
IV.	8.6371	0.135	309.8
Werthe von Piccini ²⁾	0.5244	0.028	215.3
	1.1286	0.059	219.9
	2.3213	0.117	228.1
	2.5916	0.120	248.5
	3.9725	0.199	229.4

Die erhaltenen Resultate zeigen in überzeugender Weise, dass die Methode unbrauchbar ist; es werden wahrscheinlich in Folge von

¹⁾ Gazzetta chimica 1892, XXII., pag. 375.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 115.

theilweisem und wechselndem Austritt von Wasser aus dem Chromchloridhydrat schwankende Werthe erhalten.

Bestimmung des direct fällbaren Chlors.

Zur Feststellung, wieviel Chlor direct durch Silbernitrat fällbar ist, wurden folgende Versuche ausgeführt. Da schon die Leitfähigkeit gezeigt hatte, dass die Lösung des grünen Chromchlorids bei 0° sich viel langsamer verändert als bei höherer Temperatur, so wurden die Bestimmungen bei 0° ausgeführt. Es wurden stets etwa 0.4 g Chromchlorid abgewogen und mit eiskaltem Wasser in eine mit etwa 15 Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzte und ebenfalls bei 0° gehaltene Lösung von 1 g Silbernitrat eingespült, kräftig durchgeschüttelt und durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. Diese Operationen wurden so rasch als möglich ausgeführt. Es ist klar, dass unter diesen Umständen nicht daran zu denken war, den Niederschlag durch Decantiren zu waschen, sondern man musste bemüht sein, gleich von Anfang an, möglichst allen Niederschlag auf das Filter zu bringen. Der Rest wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgespült und auf dem Filter noch einige Male mit solchem nachgewaschen. Das in der Saugflasche befindliche Filtrat trübte sich, kurz nachdem es das Filter klar passiert hatte, durch neuerdings ausgeschiedenes Chlorsilber. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wurde gewogen, im Filtrat wurde durch Erwärmen sämmtliches Chlor als Chlorsilber gefällt und ebenfalls gewogen.

Probe I.	0.3730 g Sbst.	0°	0.2345 g AgCl
	Im Filtrat . . .	0.3710 »	»
» II.	0.3756 g Sbst.	0°	0.2330 »
	Im Filtrat . . .	0.3668 »	»
» III.	0.3927 g Sbst.	0°	0.2484 »
	Im Filtrat . . .	0.3799 »	»
» IV.	0.3872 g Sbst.	0°	0.2399 »
	Im Filtrat . . .	0.3811 »	»

Daraus berechnete pCt. Chlor:

	Bei 0° so rasch als möglich filtrirt	Im Filtrat	Summa
Probe I.	15.54	24.59	40.13
» II.	15.34	24.14	39.48
» III.	15.61	23.92	39.53
» IV.	15.32	24.84	39.66

Berechnet für 1 Cl 13.3, für 2 Cl 26.6, für 3 Cl 39.9

Zum Vergleich wurden auch zwei Fällungen bei Zimmertemperatur ausgeführt.

1. 0.4009 g CrCl_3 , 6 aq in eine Silbernitratlösung (1 g AgNO_3 + 15 Tropfen conc. HNO_3) hineingespült und möglichst rasch abfiltrirt, gaben: 0.4 g AgCl, das sind 24.67 pCt. Cl, also etwa $\frac{2}{3}$ des Gesamtchlors.

2. 0.4064 g CrCl_3 , 6 aq, in die Silbernitratlösung gespült und nach 10 Minuten abfiltrirt, gaben: 0.5027 g AgCl = 30.59 pCt. Cl.

Nach 14 Minuten wurde das Chlorsilber, das sich im Filtrat abgeschieden hatte, abfiltrirt und gewogen; es waren 0.0943 g Chlorsilber = 5.74 pCt. Das Filtrat wurde erwärmt, und man fand 0.0508 g Chlorsilber = 3.09 pCt., Summa 39.42 pCt. Chlor.

Arbeitet man also möglichst rasch, so erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Werthe, die den für 2 Chlor berechneten nahe kommen, und es sind daraus die Angaben von Pélégot und Jörgensen zu erklären.

Wir haben auch die Versuche von Pélégot, der das Chlor durch Titiren bestimmte, wiederholt. Die verwendete Silbernitratlösung war nahezu gleich stark wie die, welche Pélégot verwendet hat; bei jener entsprach 1 ccm 0.0044 g Chlor, bei der hier gebrauchten 0.0045 g Cl. Zuerst wurden Versuche in neutraler Lösung, mit Kaliumchromat als Indicator, angestellt; in der grünen Lösung liess sich aber ein Farbenumschlag nicht erkennen. Es wurde daher aus der Bürette eine gewisse Menge Silbernitrat in die Chromchloridlösung herausgelassen, heftig geschüttelt, einige Tropfen der klaren Flüssigkeit herausgenommen und mit einem Tropfen concentrirter Silbernitratlösung versetzt. Blieb die Probe klar, so war ersichtlich, dass man der Bürette mehr Silbernitrat entnommen hatte, als zur Fällung des momentan dissociirten Chlors nöthig war; trübte sich die Probe, so war zu wenig Silbernitrat zugesetzt worden. Auf diese Weise konnte man sich den wahren Werthen von beiden Seiten nähern.

Das gewogene Chromchlorid wurde mit Eiswasser in ein Titirkölbchen gespült, in dem sich 15–20 Tropfen concentrirter Salpetersäure befanden; man liess dann auf einmal die angegebene Menge Silbernitrat zufließen, schüttelte um und entnahm die Probe.

Aus waserfreiem Chromchlorid dargestelltes CrCl_3 , 6 aq:

g Chlorid	Verbrauchte Menge AgNO_3 in ccm	Entsprechende pCt. Cl	Die entnommene Probe
0.3579	17.5	22.07	blieb klar
0.5864	18.9	14.53	» »
0.5084	15.6	13.85	trübte sich rasch
0.4542	13.3	13.20	trübte sich momentan

Aus Chromsäure dargestelltes Chlorid:

g Chrom- chlorid	Verbrauchte Menge AgNO_3 in ccm	Entsprechende pCt. Cl	Die entnommene Probe
0.5028	17.6	15.79	blieb klar
0.4794	14.9	14.01	» »
0.4879	14.5	13.40	wurde momentan getrübt
0.4649	13.1	12.60	» » »

c) **Grünes Chromchlorid**, $\text{CrCl}_3 + 4 \text{ aq} = (\text{Cr} < \text{Cl}_2 / (\text{OH}_2)_4) \text{ Cl}$.

Trocknet man grünes $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$ im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure, so wird ihm Wasser entzogen; 3.0246 g verloren bei 15-tägigem Stehen im Vacuum 0.3027 g an Gewicht, das entspricht 13.11 pCt. Der Verlust von 2 Wassermolekülen verlangt 13.52 pCt.

Die Analyse des getrockneten Chlorids ergab folgende Werthe:

T bezeichnet die Zeit, während der die zur Analyse verwendete Substanz im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.

T 2, h:	0.6035 g Sbst. gab 0.1892 g Cr_2O_3 .	
15 Tage:	0.9752 » » » 0.3182 » »	
30 » :	0.6702 » » » 0.2473 » »	
30 » :	0.3562 g » » 0.6631 » AgCl .	
	$\text{CrO}_4\text{H}_5\text{Cl}_3$. Ber. Cr 22.60,	Cl 46.13.
	Gef. » 21.56, 22.33, » 46.03.	

Von der durch 30-tägiges Trocknen erhaltenen Substanz wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Temperatur 1° , $\nu = 125$.

	h		h
Möglichst rasch bestimmt	49.5	Möglichst rasch bestimmt	49.1
Nach 5 Min.	» 50.3	Nach 5 Min.	» 48.8
» 10 »	» 50.8	» 10 »	» 50.5
» 20 »	» 51.7	» 20 »	» 51.2
» 30 »	» 52.4	» 50 »	» 54.1
» 40 »	» 52.7	» 80 »	» 58.2
» 110 »	» 63.5	» 140 »	» 55.4
		» 270 »	» 74.3
		» 360 »	» 78.7
		» 480 »	» 83.0

Der Austritt der beiden Moleküle Wasser hat somit keine Aenderung in der Function der Chloratome verursacht, denn sonst hätten die gefundenen Anfangswerthe viel tiefer sein müssen.

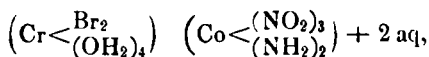
d) $(\text{Cr} < \text{Cl}_2 / (\text{OH}_2)_4) (\text{Co} < (\text{NO}_2)_4 / (\text{NH}_3)_2) + 2 \text{ aq}$.

Einer bei 35° gesättigten, noch warmen, wässrigen Lösung von Tetranitritodiamminkobaltammonium¹⁾, $(\text{Co} < (\text{NO}_2)_4 / (\text{NH}_3)_2) \text{NH}_4$, fügt man 20 g grünes Chromchlorid, $\text{CrCl}_3 + 6 \text{ aq}$, auf einmal hinzu und verreibt dasselbe mit dem Spatel, damit es möglichst rasch in Lösung gehe.

Das angewandte Chromchlorid muss ganz rein sein; die Temperatur darf nicht über 35° steigen. Wenn alles Chlorid verrieben ist, schüttelt man die Flüssigkeit, in welcher sich gleich beim Eintragen

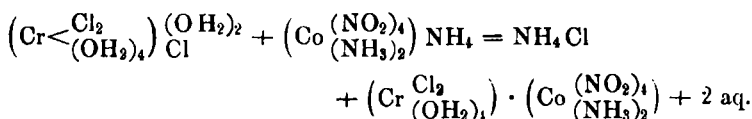
¹⁾ Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 477.

goldglänzende Krystallfitter ausgeschieden haben, in ein zweites Gefäss, um etwa ungelöstes Chromchlorid zurückzuhalten. Man lässt dann im Eiswasser erkalten, saugt ab und wäscht einige Male mit einem Gemisch von einem Theil Aceton und vier Theilen Aether, bringt das Krystallpulver auf eine Thonplatte und trocknet es über Schwefelsäure. Eine vollständige Reinigung des Körpers gelingt nicht; es hängen ihm stets Spuren von Chromchlorid an, sodass die Analysen nur angenäherte Werthe ergeben haben. Chlor und Chrom findet man zu viel, Stickstoff und Kobalt zu wenig. Trotz der geringen Uebereinstimmung ist obige Formel sehr wahrscheinlich; wir schliessen dies aus der Zusammensetzung einer analogen Verbindung aus grünem Chrombromid,



die sich leichter rein darstellen lässt, und die wir später beschreiben werden.

Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung vor sich:



Dass der Ammoniumrest nicht in den neuen Körper eintritt, wurde dadurch bewiesen, dass man an Stelle des Ammoniumsalzes das Kaliumsalz zur Herstellung verwendete und dabei die gleiche Verbindung erhielt, in der sich kein Kalium nachweisen liess. Das neue Salz ist gelbgrün gefärbt, blättrig krystallisirt, hat starken Goldglanz. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton und wird aus Letzterem durch Aether wieder ausgefällt, doch scheint hierbei eine geringe Zersetzung stattzufinden.

e) Grünes Cäsiumchromchlorid, $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ < \\ (\text{OH}_2)_4 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl} + 2 \text{ Cs Cl.}$

3 g CsCl und 6 g CrCl₃, 6 aq werden in 7 g Wasser gelöst, filtrirt, mit 20 Tropfen bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt und in eine Kältemischung gestellt. Die abgesaugten Krystalle können über Schwefelsäure getrocknet werden, ohne dass sie Wasser verlieren.

Dieses Salz wurde schon von Wells und Boltwood¹⁾ beschrieben:

0.5641 g Subst.: 0.7026 g AgCl. — 0.6120 g Subst.: 0.7751 g AgCl. — 1.1932 g Subst.: 0.1577 g Cr₂O₃.

Cr O₄ H₈ Cl₅ Cs₂. Ber. Cr 9.18, Cl 31.24.

Gef. » 9.05, » 30.8, 31.32.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 10, 181.

Die Titration mit Silbernitrat ergab:

g Subst.	ccm AgNO ₃	g Chlor	pCt. Cl	die Probe
0.5504	24.2	0.1091	19.83	blieb klar
0.4814	20.4	0.0920	19.12	» »
0.2591	10.8	0.0483	18.61	wurde getrübt.

Da sich für $\frac{3}{5}$ des Gesamtchlors 18.74 pCt. ergibt, so ist aus dem gewonnenen Resultat zu schliessen, dass nur $\frac{3}{5}$ fällbares Chlor vorhanden sind.

f) **Roths Rubidiumchromchlorid**, $(\text{Cr} < \frac{\text{Cl}_5}{\text{OH}_2})\text{Rb}_2$.

Es ist nicht nöthig, zur Darstellung dieses Salzes den von Neumann¹⁾ angegebenen, etwas langen Weg zu benutzen; man erhält es auch, wenn man in eine Lösung von Chromchlorid und Rubidiumchlorid Salzsäure einleitet, unter gleichzeitigem Abdampfen auf dem Wasserbade, bis sich rothe Krystalle ausscheiden. Nach dem Erkalten giesst man die Mutterlauge ab, giebt Alkohol zu den Krystallen, wäscht sie einige Male mit Alkohol und zum Schluss mit Aether ab. Wenn man einen Ueberschuss von Chromchlorid oder die Mutterlauge von der Darstellung des grünen Doppelsalzes verwendet hat, so erhält man den Körper vollständig rein, da das Chromchlorid durch Waschen mit Alkohol entfernt wird.

Dieses Doppelsalz hat eine rothviolette Farbe und ist feinkrystallinisch. Es löst sich in kaltem Wasser nur langsam auf, rasch in heissem, aber immer mit grüner Farbe, also unter Veränderung.

Die Analyse ergab Werthe, die mit den von Naumann erhaltenen übereinstimmen.

0.1971 g Subst.: 0.3387 g AgCl. — 0.2079 g Subst.: 0.3510 g AgCl. — 0.8624 g Subst.: 0.1612 g Cr₂O₃.

CrOH₂Cl₅Rb₂. Ber. Cr 12.46, Cl 42.39.

Gef. » 12.80, » 42.38, 41.76.

Wegen der Unmöglichkeit, das Chlorid in unveränderter Form in Lösung zu bringen, wurden hier keine Versuche bezüglich der Fällbarkeit des Chlors gemacht.

g) **Roths Lithiumdoppelsalz**, $(\text{Cr} < \frac{\text{Cl}_5}{\text{OH}_2})\text{Li}_2 + 4 \text{ aq.}$

Eine Lösung von 5 g LiCl und 17 g CrCl₃, 6 aq wird unter Einleiten von HCl auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn die Flüssigkeit fast verdampft ist, scheidet sich ein rothes Pulver aus, welches man rasch absaugt und dann auf einer Thonplatte in einem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Exsiccator aufbewahrt. Dieses Lithiumsalz ist äusserst hygroskopisch. In eiskaltem Wasser löst es sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 244, 329.

momentan auf, unter Bildung einer rothen Lösung, die mit Silbernitrat versetzt, während einigen Augenblicken vollständig klar bleibt. In Alkohol löst es sich leicht mit grüner Farbe.

0.1872 g Subst.: 0.4104 g AgCl. — 0.5485 g Subst.: 1.1646 g AgCl.
0.5289 g Subst.: 0.1242 g Cr_2O_3 = 0.08503 g Cr.

$\text{CrO}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{Li}_2$. Ber. Cr 15.62, Cl 53.14.

Gef. » 16.07, » 54.21, 52.5

Zur Feststellung, ob die Dissociation der Chloratome stufenweise erfolge, wurde die Chlorsilbermenge bestimmt, die bei möglichst schnellem Abfiltriren schon abgeschieden ist; die so gewonnenen Resultate sind sehr schwankend und können deshalb theoretisch nicht verwerthet werden.

Bei 0° gefällt und möglichst rasch filtrirt, gaben:

0.2870 g Subst.: 0.2487 g AgCl 23.93 pCt. Cl

Im Filtrat wurde gef. 0.3085 g AgCl 29.68 » Cl

Summe 53.61 pCt. Cl

0.4064 g Subst.: 0.6096 g AgCl 37.12 pCt. Cl

Im Filtrat wurden gef. 0.2736 g AgCl 16.41 » Cl

Summe 53.53 pCt. Cl

Auch ein grünes Lithiumchloriddoppelsalz kann dargestellt werden, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von 2 g LiCl und 8 g CrCl_3 , 6aq in einer Kältemischung, nach vorherigem Zusatz von 20 Tropfen concentrirter Salzsäure, abkühlt; es wurde nicht näher untersucht.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1901.

243. O. Brunck: Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse.

[Eingegangen am 20. April 1901.]

Bei der quantitativen Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe auf Grund der verschiedenen Eigenschaften ihrer Cyanverbindungen werden Silber und Kupfer zusammen in cyankalischer Lösung erhalten. Die Trennung dieser Metalle erfolgt dann nach der übereinstimmenden Angabe fast aller Lehrbücher der analytischen Chemie dadurch, dass man die Lösung mit Salpetersäure ansäuert und gelinde erwärmt, bis das mit Cyansilber ausgefallene Kupfercyanür wieder in Lösung gegangen ist, worauf Ersteres auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen wird. Die Unsicherheit der nach dieser Methode erhaltenen Analysenresultate veranlassten mich, das Verhalten der Cyanverbindungen beider Metalle gegen überschüssige Salpetersäure näher zu prüfen.