

Windisch, Dr. K., Vorst. der oenochem. Versuchsstation,
 Geisenheim a/Rh. (durch E. Bischkopff und C. Boehm);
 Gröbel, Paul, Blumenthalstr. 14, } Halle a/S.
 Schrödter, Dr. Max, Friedrichstr. 56, } (durch J. Vol-
 Drescher, Dr. Bruno, Ankerstr. 5, } hard und D.
 Reinicke, Gustav, Freiimfelderstr. 3, } Vorländer);
 Isernhagen, Friedrich, Marsstr. 12 I, } München
 Unger, Ernst, Mittererstr. 3 I, } (durch R. Wein-
 Fisseler, Oswald, Schleissheimerstr. 580, } land und C.
 Bönnemann, Franz, Luitpoldstr. 14 II, } Mai);
 Speiser, Felix, Lange Gasse 86, Basel (durch R. Nietzki
 und H. Rupe);
 Duttenhofer, Max, Kleine Mauerstr. 6 I, Berlin W.
 (durch O. Diels und F. Sachs);
 Bauer, Julius, Cand. Chem., Philippstr. 19, Berlin N.W.
 (durch A. Pinner und R. Schwarz).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1619. H. Wichelhaus, Populäre Vorlesungen über chemische Technologie.
 Berlin 1902.
1620. Reinh. Hoffmann, Ultramarin. Braunschweig 1902.
210. Transactions of the Academy of Science of St. Louis. Vol. X,
 No. 9—11; Vol. XI, No. 1—5. St. Louis 1902.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

41. A. Werner und J. Klien: Ueber Tetraquodiammin- und
 Diacidodiaquodiammin-Chromsalze.

(Eing. am 28. Dec. 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 6. Januar von Hrn.
 A. Rosenheim.)

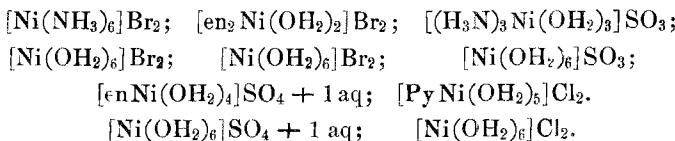
Theoretisches.

Der Eine von uns hat früher eingehend entwickelt¹⁾, dass die durch Anlagerung von Ammoniak und von Wasser an Metallsalze entstehenden Additionsproducte, die Metallammoniake und die Hydrate, analog constituirt seien und er war seither bestrebt, für diese Auffassung eine lückenfreie, experimentelle Grundlage zu schaffen.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 285 [1893].

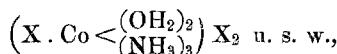
Diesem Zweck dienten die Darstellung von Additionsverbindungen von Aminen und Wasser an Salze zweierthiger Metalle¹⁾ und die Untersuchung der verschiedenen Hydrate des Chromchlorids²⁾.

Durch die erste dieser Arbeiten ist bewiesen worden, dass bei den Salzen zweierthiger Metalle nahezu vollständige Uebergangssreihen zwischen den Metallammoniaken und den Hydraten dargestellt werden können; die vollständigste dieser Reihen ist beim Nickel bekannt, wie folgende Uebersicht zeigt:



So werthvoll dieses Ergebniss für das angestrebte Ziel auch sein mag, so kann dasselbe doch nur bei einer allgemeinen Behandlung der Frage dem Zweck genügen. Es ist dagegen, in Folge des sehr wenig ausgeprägten Charakters der Metallammoniake zweierthiger Metallsalze, nicht geeignet, die durchgreifende Analogie zwischen den beiden Verbindungsklassen bei einem auch die Einzelheiten in den Eigenschaften berücksichtigenden Vergleich, zum Ausdruck zu bringen. Darum war es nothwendig, diese Parallele bei Additionsverbindungen solcher dreiwerthiger Metallsalze durchzuführen, deren Metallammoniake sich durch eine ausgeprägte Individualität auszeichnen. Dem stellten sich jedoch wieder Schwierigkeiten anderer Art entgegen.

Die am eingehendsten untersuchten Metallammoniaksalze leiten sich vom Kobalt ab; von diesen sind aber die ammoniakärmsten, die Di- und Tri-Ammoniakverbindungen in ihren höchsthydratisirten Formen: Tetraquodiammin- und Triaquotriamin-Salzen, $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Co}(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$ und $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Co}(\text{OH}_2)_3]\text{X}_3$, wenig beständig; nur ganz einzelne Salze dieser Reihen sind dargestellt worden und überhaupt darstellbar, nämlich die Nitrate, und dies sind gerade die Salze, die in den wasserärmeren Formen,



wenn überhaupt zugänglich, sich am wenigsten zum Vergleich eignen, weil die Unterscheidung ionisirter und nicht ionisirter Nitratgruppen der zweckdienlichen Reagentien ermangelt. Für die Gewinnung einer allen Anforderungen entsprechenden Uebergangssreihe, von den Kobaltammoniaken zu den hydratisirten Kobaltisalzen, ist dehalb wenig Aussicht vorhanden; eine solche Uebergangssreihe würde übrigens

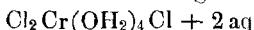
¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 202 [1899].

²⁾ Diese Berichte 34, 1579 [1901].

auch darum niemals die gewünschte Vollständigkeit erreichen können, weil von den wasserhaltigen Salzen des dreierthigen Kobalts nur wenige darstellbar sind, wie Sulfat, Alauin u. s. w.

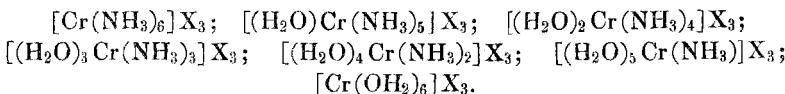
Den ammoniakreichen Kobaltammoniaken entsprechen bekanntlich die Chromammoniake in weitgehendem Maasse.

Nachdem nun die Untersuchung der Hydrate des Chromchlorids gezeigt hatte, dass das violette Hexahydrat des Chromchlorids als Hexaquochromchlorid, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, aufzufassen ist und dass es in seinem Verhalten vollständig dem Hexamminchromchlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, entspricht, und nachdem festgestellt worden war, dass auch eine Dichlorotetraquochromsalzreihe besteht — grünes Hydrat,



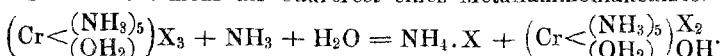
— so durfte man erwarten, dass die gleichzeitig Ammoniak und Wasser enthaltenden Chromsalze, die Aquoamminchromsalze, die Eigenschaften der Endglieder, der Chromammoniake und der Hydrate, so gepaart zeigen würden, dass sie die Lösung des behandelten Problems ermöglichen könnten.

Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, folgende Salzreihen darzustellen:



Die Endglieder dieser Uebergangssreihe sind die Hexamminchromsalze (Luteosalze) und die violetten Chromsalze.

Verbindungen, die der zweiten Formel, $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr}(\text{OH}_2)]\text{X}_3$, entsprechen, sind schon bekannt und von Christensen¹⁾ eingehend untersucht worden; sie werden Aquopentamminsalze (Roseosalze) genannt. In ihrem Verhalten zeigen sie noch im Grossen und Ganzen das Verhalten der Hexamminsalze, mit denen sie auch in der Farbe nahe übereinstimmen. Nur durch eine charakteristische Eigenschaft weisen sie schon auf ihre zwar noch sehr entfernten, aber doch schon zu Tage tretenden Beziehungen zu den Hydraten deutlich hin. Einer der Säurereste wird durch Einwirkung von Ammoniak herausgenommen; er verhält sich somit als Säurerest eines hydratisirten Metallsalzes und nicht mehr als Säurerest eines Metallammoniaksalzes.



Von den anderen, oben formulirten Verbindungsreihen sind bis jetzt keine bekannt geworden.

Im Folgenden werden wir die der Formel $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$ entsprechende beschreiben, deren Salze trotz ihres Ammoniakgehaltes, keinen Metalliaksalzcharakter mehr haben, sondern sich den gewöhn-

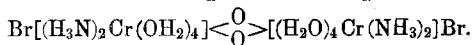
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 24, 74.

lichen blauen Chromsalzen an die Seite stellen. Die Verbindungen sind als Tetraquodiamminchromsalze zu bezeichnen. Die Gewinnung derselben begegnete anfangs grossen Schwierigkeiten, weil ihre Eigenschaften von denjenigen der Chromammoniake ganz verschieden sind; sie basirt auf der früher nachgewiesenen Eigenschaft normaler Rhodanatometallsalze, unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. von Chlor, ihre Rhodanatogruppen vollständig abzugeben, während bekanntlich die Isorhodanatoverbindungen Ammoniak in Verbindung mit dem Metallatom zurücklassen.

Als Ausgangsmaterial diente das bekannte Reinecke'sche Salz, tetrarhodanatodiamminchromsaures Ammon, $[(H_3N)_2Cr(SCN_4)]NH_4$. Für diese Verbindung ist durch die Untersuchungen v. Nordenskjöld, sowie Werner und Richter nachgewiesen worden, dass eine Rhodangruppe leicht wegoxydirt werden kann, unter Bildung von Trirhodanato-aquodiamminchrom, $\left\{ (H_3N)_2Cr < \begin{smallmatrix} (SCN)_3 \\ (OH_2) \end{smallmatrix} \right\} + 1aq$; hieraus ist zu schliessen, dass einer der vier Rhodanreste durch sein Schwefelatom an Chrom gebunden ist. Ueber die Art der Bindung der drei anderen Rhodanreste war man bis jetzt im Unklaren. Wir haben nun durch Oxydation mit Chlor und Brom beweisen können, dass diese ebenfalls als Rhodanato- und nicht als Isorhodanato-Gruppen vorhanden sind, denn sie werden unter den erwähnten Versuchsbedingungen vollständig wegoxydirt. Es kommt der Tetrarhodanatodiamminchromsalzreihe somit folgende Formel zu: $[(H_3N)_2Cr(SCN_4)]R$. Das chromhaltige Oxydationsproduct, welches sich mit viel Bromammonium vermischt abscheidet, kann durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure von der Hauptmenge des Bromammoniums befreit und als grünes Krystallpulver erhalten werden.

Diese Operation muss drei- bis vier-mal wiederholt werden, wenn auf diesem Wege eine reine Verbindung gewonnen werden soll. Die nach viermaligem Umfällen erhaltene Substanz erwies sich als Dibromodiaquodiamminchrombromid: $(Br_2Cr < \begin{smallmatrix} (OH_2)_2 \\ (NH_3)_2 \end{smallmatrix})Br$. Durch das häufige Umfällen erleidet man einen bedeutenden Verlust an Material, denn die Mutterlaugen bleiben stets stark grün gefärbt. Um dies zu vermeiden, verarbeitet man das durch einmalige Fällung erhaltene Product folgendermaassen. Die concentrirte wässrige Lösung dieser Verbindung wird mit Ammoniak oder mit etwas Pyridin, das Letztere ist vorzuziehen, versetzt; es entsteht ein hellblaue gefärbter, krystallinischer Niederschlag, der sich als basisches Bromid, nach folgender Formel zusammengesetzt¹⁾: $O[(H_2O)_4Cr(NH_3)_2]Br^1$, erwiesen hat. Dieses

¹⁾ Diese Formel kann auch folgendermaassen geschrieben werden:

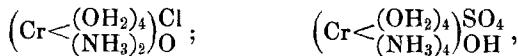


basische Bromid ist das zweckmässigste Ausgangsmaterial für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen der neuen Reihe. Es sind dargestellt worden:

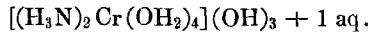
a) neutrale Salze:



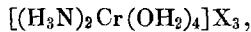
b) basische Salze:



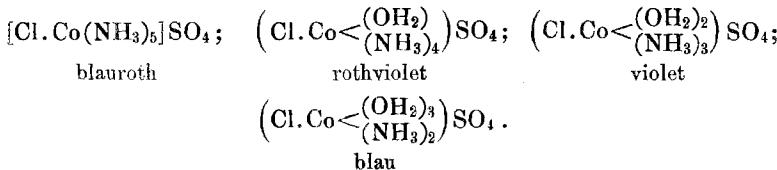
c) die freie Base:



Die nach ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung als neutrale Tetraquodiamminsalze zu bezeichnenden Verbindungen:



sind rothviolet gefärbt; sie krystallisiren gut und unterscheiden sich von den blauvioletten Hexaquochromsalzen äusserlich nur durch die stark rothe Nüancirung der Farbe. Es ist bemerkenswerth, dass dieser Einfluss von Ammoniak und Wasser sich hier genau im gleichen Sinne geltend macht, wie bei den Kobaltverbindungen, was durch Vergleich mit folgender Verbindungsreihe recht deutlich sichtbar wird:

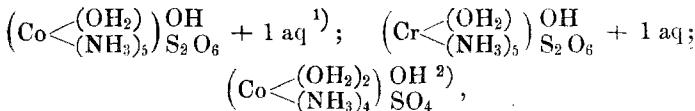


Sämmtliche negativen Reste der Tetraquodiamminchromsalze sind durch die analytischen Reagentien direct nachweisbar; auf Grund dieses Verhaltens können die Verbindungen aufgefasst werden als Ammoniaksubstitutionsproducte der violetten Hexaquochromsalze, oder als Wassersubstitutionsproducte der Hexamminchromsalze, in denen sich die Säurereste ganz gleich verhalten.

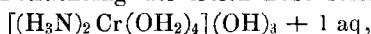
Die beschränkte Zahl der Ammoniakmoleküle, im Vergleich zu der Zahl der Wassermoleküle, 2:4, lässt jedoch erwarten, dass der Charakter der Salze der neuen Verbindungsreihe demjenigen der violetten Chromsalze mehr entsprechen wird als demjenigen der Hexamminchromsalze. Dies ist in der That der Fall und wird schon dadurch auffällig bemerkbar, dass die sogenannten »neutralen« Salze in wässriger Lösung stark saure Reaction zeigen, woraus hervorgeht, dass in den Lösungen starke hydrolytische Dissociation eingetreten ist. Dasselbe Verhalten zeigen die violetten Chromsalze, $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6\text{X}_3$, nicht aber die Hexamminchromsalze, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{X}_3$. Recht typisch, im ganzen chemischen Verhalten die Hauptrolle spielend und demselben einen von den Metallammoniaken differenzirten Charakter verleihend,

sind: die stark hervortretende Neigung der Salze zur Bildung basischer Salze und die Bildung einer in Wasser unlöslichen Base.

Es sind bekanntlich auch bei anderen Metallammoniaksalzen schon einzelne basische Salze bekannt geworden, z. B.



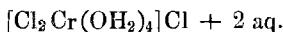
sodass die Existenz solcher Verbindungen an sich nichts Neues bieten würde, wenn Entstehungsart und Eigenschaften die neuen basischen Salze nicht in so unzweideutiger Weise in die Klasse der gewöhnlichen basischen Metallsalze einreihen würden, dass von einer Analogie mit den basischen Salzen oder den Hydroxyden der Metallammoniake nicht gesprochen werden kann. Das charakteristische Merkmal der neuen basischen Verbindungen ist ihre Unlöslichkeit in Wasser, eine Unlöslichkeit, die nicht nur einzelne Salze betrifft, wie bei den Metalliaken, sondern sämmtliche Verbindungen der basischen Gruppe umfasst. Die Wichtigkeit dieser Klasseneigenschaft lässt sich am besten durch Betrachtung der freien Base selbst erörtern. Diese,



bildet ein in Wasser ganz unlösliches, grauviolettes Pulver, d. h. sie entspricht im äusseren Habitus dem Chromhydroxyd; sie ist somit soweit als nur möglich verschieden von den in Wasser leicht zu alkalischen Laugen löslichen Hydroxyden der Metallammoniaksalze. Sie ist auch an feuchter Luft unbegrenzte Zeit beständig, also nicht hygroskopisch; sie zieht aus der Luft kein Kohlendioxyd an; also, zusammenfassend²⁾: sie hat keinen Alkalihydroxydecharakter mehr, sondern zeigt das Verhalten einer schwachen Base, ähnlich wie das Chromhydroxyd.

Der hier nachgewiesene Fall eines Metalliakhydroxyds mit solchen Eigenschaften ist der erste dieser Art, und es darf betont werden, dass dadurch die früher entwickelten theoretischen Beziehungen zwischen Hydraten und Metallammoniaksalzen in vollem Maasse bestätigt werden.

Gemeinschaftlich mit Gubser ist früher³⁾ gezeigt worden, dass aus dem violetten Chromchloridhydrat, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, unter verschiedenen Bedingungen das isomere, grüne Hydrat entsteht, welches als Dichlorotetraquochromchlorid aufzufassen ist:



Erinnert man sich ferner daran, dass beim Kobalt eine Verbindungsreihe: $(\text{Cl}_2\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix})\text{Cl}$, Dichlorodiaquodiamminkobaltsalze,

¹⁾ Jörger

für prakt. Chem. [2] 25, 418.

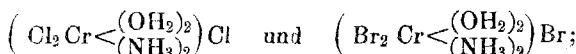
²⁾ Jörger

für anorgan. Chem. 16, 184.

³⁾ P.

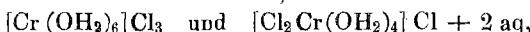
'9 [1901].

besteht, so kann man erwarten, dass auch bei den Tetraquodiamminchromsalzen die Ableitung einer Dichlororeihe möglich sein wird. Dies ist in der That der Fall. In Anlehnung an die Bildungsweise der oben erwähnten Dichlororeihen wurde die Einwirkung von concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure auf Tetraquodiamminchrom-Chlorid und -Bromid untersucht, wobei die gesuchten Verbindungen, aber unter gleichzeitiger Zersetzung eines Theiles der Substanz, erhalten wurden. Die neuen Verbindungsreihen können aber auch in quantitativer Ausbeute dargestellt werden, nämlich durch Aufbewahren von Tetraquodiamminchrom-Chlorid und -Bromid bei gewöhnlicher Temperatur, bis die ursprünglich violetten Salze grün geworden sind. Die vollständige Umwandlung der violetten Salzreihe in die grüne verlangt zwei bis drei Monate. Durch Fällen der wässrigen Lösungen mit den entsprechenden Säuren erhält man die Salze rein. Sie entsprechen folgenden Constitutionsformeln:



in beiden Verbindungen ist nur noch $\frac{1}{3}$ des Halogens direct fällbar; ihr Verhalten deckt sich so mit demjenigen des grünen Chromchloridhydrats; im Aussehen sind die Salze vom entsprechenden Kobaltsalz, $\left(\text{Cl}_2 \text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}_3$, kaum zu unterscheiden.

Aus unserer Untersuchung ergiebt sich somit, dass sich von den beiden Hydraten des Chromchlorids,



durch Substitution von zwei Molekülen Wasser durch zwei Moleküle Ammoniak Verbindungen ableiten, die in ihrem Verhalten vollständig den erwähnten Hydraten, aber nur in sehr geringem Maasse den Chromammoniaken, entsprechen.

Experimentelles.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Wie im Vorhergehenden mitgetheilt wurde, diente Reinecke's Salz, $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cr}(\text{SCN})_4]\text{NH}_4$, als Ausgangsmaterial. Dieses wurde nach der bekannten Methode¹⁾, durch Schmelzen von Kaliumbichromat und Ammoniumrhodanat dargestellt und durch einmaliges Umkristallisiren gereinigt. Man erhält es in durchsichtigen, rothen Blättern, die bis zu 1 qm gross sind. Es kann nach 2 Methoden oxydiert werden:

a) mit Brom:

25 g Rhodanatosalz werden in 100 ccm Wasser unter Erwärmung gelöst und in die erkaltete Lösung, ohne Rücksicht auf das ausge-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 260 [1897].

schiedene Salz, mit Hülfe eines Tropftrichters langsam, innerhalb drei Stunden, etwa 220 g Brom zufliessen gelassen. Am besten nimmt man die Operation in einem grösseren Erlenmeyer vor. Zu Beginn der Operation ist die Einwirkung eine sehr heftige, und die rubinroth gefärbte Lösung nimmt bald eine hellviolette Farbe an; die Temperatur der Flüssigkeit soll nie über 40° steigen, da sich sonst die Ausbeuten sehr verschlechtern. Am Schluss der Oxydation ist die entstandene Flüssigkeit violet, oder, durch Ueberschuss von Brom, braun, und am Boden des Gefäßes hat sich ein brauner Niederschlag abgesetzt. Man lässt die Kolben nun etwa einen Tag an einem kühlen Orte stehen und zieht dann das abgeschiedene, mit gelben Tafeln untermengte, grüne Salz ab. Beim Waschen mit Alkohol geht das gelbe Product in Lösung, und es bleibt ein hellgrünes Salz zurück, dem Bromammonium beigemischt ist. Man löst das Rohproduct in möglichst wenig kaltem Wasser auf und giebt dieser Lösung concentrirte Bromwasserstoffsäure zu. Es fällt ein grünes Krystallpulver aus, das man abfiltrirt; es ist genügend rein, um die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Salze zu ermöglichen. Aus 100 g Reinecke's Salz wurden etwa 20 g des grünen Salzes erhalten.

Das Salz ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich; die Lösungen verändern sich nach kurzem Stehen, indem die grüne Farbe einer violetten Platz macht. Aus der frisch bereiteten, grünen Lösung erhält man durch Zusatz von Metallsalzen grüne Niederschläge, die in Wasser ebenso löslich sind wie das Ausgangsmaterial. Es scheinen diese Ausfällungen zum grossen Theil durch Aussalzung zu entstehen. Solche Niederschläge wurden erhalten mit:

CaCl_2 ; SrCl_2 ; BaCl_2 ; NiCl_2 ; NaCl ; NaBr ; CuCl_2 ; FeBr_2 ; FeCl_3 ; FeCl_2 ; MgCl_2 ; MnCl_2 ; KBr ; RbCl . Dagegen gaben folgende Metallhalogenide keine Fällung: KCl ; NH_4Cl ; NH_4Br ; CdBr_2 ; HgCl_2 ; ZnCl_2 ; BiCl_3 ; SbCl_3 ; RbBr .

Da es am Beginne der Untersuchung möglich erschien, auf diesem Wege zu analysenreinen Verbindungen zu gelangen, so wurden verschiedene dieser Fällungsproducte analysirt. Es zeigte sich aber, dass die so gewonnenen Präparate im Wesentlichen aus wechselnden Gemischen von Dibromdiaquodiamminchrom-Bromid resp. -Chlorid und Bromammonium bestanden!

Eine Reinigung des Rohproductes gelingt am besten durch fortgesetztes Umfällen aus kalter wässriger Lösung, mit concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Die Analyse einer dreimal ausgefällten Probe ergab:

0.1465 g Sbst.: 0.0306 g Cr_2O_3 — 0.1570 g Sbst.: 0.2408 g AgBr.

$\text{CrN}_2\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_3$. Ber. Cr 14.33, Br 66.23.

Gef. » 14.32, » 65.26.

Es lag somit ziemlich reines Dibromodiaquodiamminchrombromid,
 $(\text{Br}_2\text{Cr}<\overset{(\text{OH}_2)_2}{(\text{NH}_3)_2})\text{Br}$, vor.

Die bromwasserstoffhaltigen Mutterlaugen sind nach dem Ausfallen des Salzes stark grün gefärbt; dadurch erklärt es sich, dass man bei dieser Reinigung grosse Verluste erleidet.

Es ist darum die Verarbeitung auf basisches Salz die einzige, die eine gute Ausnutzung des Materials ermöglicht; diese Methode der Aufarbeitung findet sich beim basischen Bromid beschrieben.

b) Oxydation mit Chlor.

25 g Reinecke's Salz werden in 100 g Wasser gelöst und in die schwach erwärme Lösung leitet man einen starken Chlorstrom ein. Die anfangs dunkelrothe Farbe macht bald einer violetten Platz, und zum Schluss hat sich eine dunkelgrüne, stark rauchende Lösung gebildet. Aus derselben krystallisiren beim Erkalten dunkelgrüne Blättchen und Nadeln aus. Aus 25 g Reinecke's Salz werden aber nur 2.4 g dieses Productes erhalten. In Wasser ist es leicht löslich. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung kann das Salz durch Salzsäure ausgefällt werden. Die Analyse hat aber gezeigt, dass auch durch dieses Umfallen nur chlorammoniumhaltige Producte erhalten werden. Durch Zusatz von Ammoniak oder Pyridin zur wässrigen Lösung erhält man das im Folgenden beschriebene basische Chlorid.

Oxydation von α -Trirhodanatoquiaquodiamminchrom,



Um für die von Nordenskjöld¹⁾ und Richter dargestellte Verbindung einen Constitutionsbeweis zu erbringen, wurde sie der Oxydation mit Brom unterworfen.

5 g α -Trirhodanatoquiaquodiamminchrom wurden durch gelindes Erwärmen in 20 ccm Wasser gelöst und der Lösung unter Schütteln allmählich die berechnete Menge Brom zugegeben. Nachdem die Oxydation beendet war, was sich an der dunkelgrünen Farbe der Lösung zu erkennen gab, wurde erkalten gelassen. Es schieden sich hellgrüne Nadeln ab, die in Wasser leicht, dagegen in Alkohol schwer löslich waren. Zur Reinigung wurde das Salz zweimal aus seiner wässrigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure ausgefällt; die Analyse des so gewonnenen grünen Pulvers zeigte, dass Dibromodiaquodiamminchrombromid, $(\text{Br}_2\text{Cr}<\overset{(\text{OH}_2)_2}{(\text{NH}_3)_2})\text{Br}$, entstanden war.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 1, 137.

0.1301 g Sbst.: 0.027 g Cr_2O_3 . — 0.1365 g Sbst.: 0.029 g Cr_2O_3 . — 0.1400 g Sbst.: 0.2222 g Cr_2O_3 . — 0.1429 g Sbst.: 0.2282 g Cr_2O_3 .

$\text{CrN}_2\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_3$. Ber. Cr 14.33, Br 66.23,
Gef. » 14.20, 14.54, » 67.54, 67.93.

Basisches Tetraquodiamminchrombromid, $(\text{Cr} < \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{smallmatrix})\text{Br}$.

50 g umgefallenes, grünes Salz werden in 40 ccm Wasser gelöst und tropfenweise mit Ammoniak versetzt; es fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, der helllila gefärbt ist. Derselbe löst sich anfangs wieder beim Umrühren, wahrscheinlich unter Bildung eines weniger basischen Salzes, zum Schluss bleibt er bestehen. Die Lösung erwärmt sich während dieser Fällung. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute an diesem Product ist bei vorsichtigem Arbeiten eine gute. Nachträglich haben wir gefunden, dass die Fällung des basischen Bromids viel besser mit Pyridin statt mit Ammoniak vorgenommen wird, da bei der Ammoniakfällung immer ein Theil des Chroms in der blauvioletten Lösung zurückbleibt, wahrscheinlich in Folge der Bildung ammoniakreicherer Chromammoniake.

0.1904 g Sbst.: 0.0567 g Cr_2O_3 — 0.1616 g Sbst.: 0.0484 g Cr_2O_3 . — 0.2163 g Sbst.: 20.8 ccm N (20.5°, 724 mm). — 0.2093 g Sbst.: 20.2 ccm N (24°, 723 mm). — 0.1398 g Sbst.: 0.1049 g AgBr. — 0.1525 g Sbst.: 0.1128 g AgBr.

$\text{CrH}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{Br}$. Ber. Cr 20.40, N 11.0, Br 31.5.
Gef. » 20.38, 20.50, » 10.4, 10.3, » 31.9, 31.48.

Das basische Bromid stellt ein ziemlich grosskristallinisches, graulila gefärbtes Pulver dar, welches in Wasser ganz unlöslich ist. Mineralsäuren, auch verdünnte, nehmen es mit rothvioletter Farbe auf; durch Essigsäure wird es nicht gelöst.

Neutrales Tetraquodiamminchrombromid,
 $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]\text{Br}_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird das basische Bromid mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure verrieben, wobei es sich in ein amethystfarbiges, krystallinisches Pulver verwandelt. Dieses wird in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Zusatz rauchender Bromwasserstoffsäure ausgefällt. Es stellt eine grosskristallinische, blaurote Substanz dar, welche im Exsiccator neben Kaliumhydroxyd getrocknet wird. Das Salz ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft nach kurzem Stehen. In wässrigem Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich; Aether nimmt dasselbe nicht auf. Wässrige Lösungen scheinen sich nach einiger Zeit zu zersetzen, indem ihr Farbe rothviolet wird.

0.1920 g Sbst.: 0.0570 g Cr_2O_3 . — 0.2630 g Sbst.: 0.0501 g Cr_2O_3 . — 0.3100 g Sbst.: 20.2 ccm N (24.5°, 722.5 mm). — 0.4466 g Sbst.: 30.2 ccm N (24.5°, 722.5 mm). — 0.1611 g Sbst.: 0.2280 g AgBr_2 . — 0.1770 g Sbst.: 0.2560 g AgBr_2 .

$\text{CrH}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_3$. Ber. Cr 13.08, N 7.05, Br 60.06.
Gef. » 13.19, 13.04, » 6.90, 7.10, » 60.23, 60.10.

Beim längeren Aufbewahren verändert das Tetraquodiamminchrombromid seine Farbe, es wird grün und geht dabei in Dibromodiaquodiamminchrombromid über.

Tetraquodiamminchromchlorid, $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3$.

Als Ausgangsmaterial hat das basische Bromid gedient. Durch Verreiben mit bei 0° gesättigter Salzsäure verwandelt sich dasselbe in ein violetrosa gefärbtes, krystallinisches Product. Dieses ist in Wasser leicht löslich und wird aus der concentrirten, wässrigen Lösung durch rauchende Salzsäure als blaurosa gefärbtes, krystallinisches Pulver quantitativ ausgefällt. In Alkohol ist es im Gegensatz zum Bromid sehr schwer löslich, und man kann es daher zum Trocknen mit Alkohol und Aether waschen.

0.2059 g Sbst.: 0.0594 g Cr_2O_3 . — 0.2580 g Sbst.: 0.0752 g Cr_2O_3 . — 0.2666 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 729 mm). — 0.1541 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 716 mm). — 0.1737 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 715 mm). — 0.1570 g Sbst.: 0.2457 g AgCl . — 0.2058 g Sbst.: 0.3346 g AgCl .

$\text{CrH}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_3$. Ber. Cr 19.70, N 10.61, Cl 40.19.
Gef. » 19.75, 19.95, » 10.80, 10.55, 10.62, » 40.02, 40.19.

Das Chlorid kann auch durch Behandeln des noch zu beschreibenden Sulfates mit concentrirter Salzsäure erhalten werden. Mit Platinchlorid giebt die wässrige Lösung des Chlorids lange Nadeln von hellbrauner Farbe, wahrscheinlich das Platinchloridsalz. Beim Erwärmen mit Rhodankalium entsteht ein hellrother, krystallinischer Niederschlag (Reinecke's Salz?). Festes Chlorid geht beim längeren Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen in eine grüne Verbindung über, die sich als Dichlorodiaquodiamminchromchlorid erwiesen hat.

Aus concentrirten Lösungen kann man das Chlorid, beim Eindunsten im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid, in gut ausgebildeten monoklinen Prismen von leuchtend hellrother Farbe erhalten. Beim Erwärmen der salzsäurehaltigen wässrigen Lösung auf 60° wird sie grün; die hierbei stattgefundene Veränderung beruht auf dem Uebergang in Dichlorodiaquodiamminchromchlorid.

Basisches Tetraquodiamminchromchlorid, $[\text{Cr}<\begin{pmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{pmatrix}\text{O}] \cdot \text{Cl}_3$.

Zu einer concentrirten Lösung von Tetraquodiamminchromchlorid setzt man tropfenweise Ammoniak zu; es scheidet sich ein hellroth-violettes, krystallinisches Pulver ab, welches in Wasser, Alkohol und

Aether unlöslich ist. Mineralsäuren (Salpetersäure, Chlor- und Brom-Wasserstoff) nehmen dasselbe leicht auf, Essigsäure schwer. Auch hier ist es von Vortheil, statt mit Ammoniak mit Pyridin auszufällen.

0.1034 g Sbst.: 0.0372 g Cr₂O₃. — 0.1035 g Sbst.: 0.0375 g Cr₂O₃. — 0.1450 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 720 mm). — 0.1470 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 717 mm). — 0.1525 g Sbst.: 0.1034 g AgCl. — 0.1395 g Sbst.: 0.0962 g AgCl.

CrH₁₄N₂O₅Cl. Ber. Cr 24.83, N 13.38, Cl 16.89.
Gef. » 24.63, 24.80, » 13.30, 13.62, » 17.09, 16.80.

Tetraquodiamminchromsulfat, [(H₃N)₂Cr(OH₂)₄]₂(SO₄)₃.

5 g basisches Bromid werden mit wenig Wasser verrieben und durch Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure in Lösung gebracht. Die so bereitete Lösung wird mit dem achtfachen Volumen absoluten Alkohols vermengt. Setzt man derselben nun tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich ein Niederschlag ab. Der Zusatz von Schwefelsäure hat so lange zu erfolgen, bis das Ganze zu einem festen Brei erstarrt ist, der aus röthlich-violetten Blättchen besteht. Diese werden abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Ausbeute 4.5 g.

Das Sulfat kann auch erhalten werden durch Auflösen des basischen Bromids in Salzsäure, Vermischen dieser Lösung mit Alkohol und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure.

0.1498 g Sbst.: 0.0377 g Cr₂O₃. — 0.1220 g Sbst.: 0.0311 g Cr₂O₃. — 0.1455 g Sbst.: 12.1 ccm N (24.5°, 723 mm). — 0.2147 g Sbst.: 18.4 ccm N (22°, 713 mm). — 0.1694 g Sbst.: 0.1783 g BaSO₄. — 0.2415 g Sbst.: 0.2607 g BaSO₄.

Cr₂H₂₈N₄O₂₀S₃. Ber. Cr 17.23, N 9.30, SO₄ 47.60.
Gef. » 71.30, 17.70, » 8.82, 9.06, » 44.30, 43.30.

Wie die Analyse zeigt, ist das neutrale Sulfat nicht ganz rein; dies wird durch die Art der Darstellung bedingt. Das Salz ist nachgewiesenermaassen noch bromhaltig, dadurch erklärt sich der zu tiefe Werth für SO₄. Das neutrale Sulfat ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft, eine blaurothe, sirupartige Flüssigkeit bildend. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol ölartig ausgefällt. Längeres Aufbewahren erträgt das Salz nicht; es zerfliesst auch in verschlossenen Gefässen unter Bildung einer rothen, halbfesten Masse.

Eine wässrige Lösung des neutralen Sulfats, mit festem Ammoniumsulfat versetzt, giebt beim Eindunsten kleine quadratische Täfelchen von rother Farbe.

Basisches Tetraquodiamminchromsulfat, [Cr<(NH₃)₂>(H₂O)₄]SO₄ · OH.

10 g basisches Bromid werden mit etwas Wasser angefeuchtet und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (1:1) in Lösung gebracht.

Man setzt so lange Schwefelsäure zu, bis der sich anfangs bildende Krystallbrei vollständig in Lösung gegangen ist. Zu der filtrirten Lösung giebt man dann unter Umrühren tropfenweise Ammoniak oder Pyridin zu, wobei dieselbe bald durch Ausscheidung glänzender, feiner Nadeln von blassrother Farbe vollständig erstarrt. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Das basische Sulfat ist in Wasser ganz unlöslich; trocken fühlt sich das Salz seidenartig an; beim längeren Aufbewahren verändert es die Farbe, es wird grauviolet. Beim Erhitzen mit kochendem Wasser wird es zersetzt, wobei sich ein schwarzer, flockiger Niederschlag abscheidet. Mineralsäuren lösen die Verbindung momentan mit blaurother Farbe auf, Essigsäure nicht. Das durch längeres Aufbewahren grauviolet gewordene Präparat löst sich in Mineralsäuren mit grüner Farbe auf, in Essigsäure ist es ebenfalls unlöslich.

0.0431 g Sbst.: 0.0119 g Cr_2O_3 . — 0.1583 g Sbst.: 0.0449 g Cr_2O_3 . — 0.1445 g Sbst.: 13.9 ccm N (21.5°, 724 mm). — 0.1577 g Sbst.: 14.8 ccm N (23°, 727 mm). — 0.1954 g Sbst.: 0.1656 g BaSO_4 . — 0.2124 g Sbst.: 0.1779 g BaSO_4 .

$\text{CrH}_{15}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}$. Ber. Cr 19.20, N 10.30, SO_4 35.40.
Gef. » 18.90, 19.40, » 10.36, 10.08, » 34.74, 34.44.

Tetraquodiamminchromhydrat, $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4](\text{OH})_3 + 1 \text{ aq.}$

Wird eine Lösung von Tetraquodiamminchromsulfat mit einem Ueberschuss von Ammoniak oder Pyridin versetzt, so scheidet sich ein schön krystallinisches, violettes Pulver von sammetartigem Aussehen aus, welches in Wasser unlöslich ist. Durch Waschen mit Alkohol und Aether wird es getrocknet. Die neue Verbindung löst sich in verdünnten Mineralsäuren sehr leicht auf.

0.0793 g Sbst.: 0.0255 g Cr_2O_3 . — 0.0762 g Sbst.: 0.0249 g Cr_2O_3 . — 0.1149 g Sbst.: 13.6 ccm N (24.5°, 722.5 mm). = 0.1164 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 718 mm).

$\text{CrH}_{17}\text{N}_2\text{O}_7 + 1 \text{ aq.}$ Ber. Cr 22.80, N 12.30.
Gef. » 22.10, 22.30, » 12.50, 12.38.

Es ist nicht möglich, das Präparat vollständig schwefelsäurefrei zu erhalten, hierdurch erklärt sich der etwas zu niedrig gefundene Chromgehalt.

Dichlorodiaquodiamminchromchlorid, $(\text{Cl}_2\text{Cr} < \frac{(\text{NH}_3)_2}{(\text{OH}_2)_2})\text{Cl}$.

Wie schon bei der Beschreibung des Tetraquodiamminchromchlorids hervorgehoben wurde, verändert sich dieses Salz durch längeres Aufbewahren, indem es eine grüne Farbe annimmt. Eine Probe war beim Aufbewahren im verschlossenen Präparatenglas nach vier

Monaten vollständig umgewandelt. Beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure scheint die Umwandlung viel langsamer vor sich zu gehen. Das umgewandelte Präparat konnte durch Auflösen in wenig Wasser und Versetzen mit concentrirter Salzsäure gereinigt werden. Es stellte dann ein glänzendes, hellgrünes, blättrig kry-stallinisches Salz dar, vollständig vergleichbar dem Praseochlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, der Kobaltreihe. Die Analyse hat gezeigt, dass Dichlorodiaquodiamminchromchlorid vorliegt.

0.0900 g Sbst.: 0.0313 g Cr_2O_3 . — 0.1955 g Sbst.: 22.6 ccm N (17°, 717 mm). — 0.1030 g Sbst.: 0.1938 g AgCl.

$\text{CrH}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_3$. Ber. Cr 22.80, N 12.28, Cl 46.51.

Gef. » 23.03, » 12.52, » 46.51.

Da es von Interesse war, die vollständige Analogie des Salzes mit Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid festzustellen, so wurde das-selbe auf seinen Gehalt an ionisirbarem Chlor untersucht. Zu diesem Zwecke wurden in eine überschüssiges Silbernitrat enthaltende, auf 0° abgekühlte, stark verdünnte Salpetersäure, 0.2 g Dichlorodiaquodi-amminchromchlorid gegeben. Das ausgefällt Chlorsilber wurde so-fort abfiltrirt und mit salpetersäurehaltigem Eiswasser gewaschen. Das Filtrat trübe sich ziemlich schnell unter Abscheidung neuer Men-gen Chlorsilber; durch Erwärmen desselben konnte man das Chlorsilber vollständig ausfällen.

0.1550 g Sbst.: bei 0° 0.1115 g AgCl = 0.0276 g Cl (direct fällbar). — Das Filtrat gab: 0.1824 g AgCl = 0.0451 g Cl. — 0.2194 g Sbst.: bei 0° 0.1600 g AgCl = 0.0396 g Cl (direct fällbar). — Das Filtrat gab: 0.2643 g AgCl = 0.0676 g Cl.

Bei 0°, so rasch als möglich filtrirt	Im Filtrat	Summe
17.78	29.10	46.88
18.00	29.90	47.90
Ber. für 1Cl: 15.50	für 2Cl: 31.00	46.50

Wie die Versuchsdaten bestätigen, enthält die Verbindung nur $\frac{1}{3}$ des Gesammtchlors in direct ionisirbarem Zustande.

Dibromodiaquodiamminchrombromid, $(\text{Br}_2\text{Cr} < \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{smallmatrix})\text{Br}$.

Diese Verbindung wird erhalten wie das soeben beschriebene Dichlorosalz, also durch längeres Aufbewahren von Tetraquodiammin-chrombromid in verschlossenem Gefäss. Durch Auflösen in kaltem Wasser und Fällen mit Bromwasserstoffsaure wird es gereinigt. Es stellt ein grünes, grosskrystallinisches Pulver dar, bei dessen Analyse folgende Werthe erhalten wurden:

0.0895 g Sbst.: 0.0187 g Cr_2O_3 . — 0.1196 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 716 mm). — 0.1333 g Sbst.: 0.2072 g AgBr.

$\text{CrH}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_3$. Ber. Cr 14.33, N 7.75, Br 66.23.

Gef. » 14.30, » 7.83, » 66.15.

Bestimmung des direct fällbaren Broms.

Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt wie bei der Dichlororeihe:

0.2930 g Sbst.: bei 0° 0.1900 g AgBr = 0.0808 g Br. — Das Filtrat gab: 0.2708 g AgBr = 0.1152 g Br.

Direct fällbar	Im Filtrat	Summe
27.50	39.20	66.70
Ber. für 1 Br: 22.12	für 2 Br: 46.23	66.35

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass in der neuen grünen Reihe nur ein Bromatom direct fällbar ist, d. h. sich als Ion verhält.

Wie schon bei der Verarbeitung des Ausgangsmaterials hervorgehoben worden ist, kann man Dibromodiaquodiamminchrombromid auch durch mehrmaliges Umfällen des durch Oxydation von Reinecke's Salz mit Brom gewonnenen Productes rein erhalten.

Die Untersuchung der hier beschriebenen Verbindungen wird fortgesetzt.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1901.

42. T. Slater Price: Notiz über die Wirkung von colloidalem Platin auf Peroxydschwefelsäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 6. Januar 1902.)

Bredig¹⁾ hat in Gemeinschaft mit Müller von Berneck und Ikeda die Wirkung von colloidalem Platin auf Hydroperoxydlösungen sehr ausführlich untersucht. Da die Persäuren und ihre Salze Verbindungen von Hydroperoxyd mit verschiedenen Säureradicalen zu sein scheinen²⁾, so war mir die Untersuchung der Wirkung des colloidalen Platins auch auf solche Verbindungen von Interesse.

Das Folgende berichtet über einige Vorversuche bei Persulfaten und bei der Caro'schen Säure.

Colloidales Platin scheint Lösungen von Kalium- oder Ammonium-Persulfat nicht zu zersetzen. In beiden Fällen wurde mit neutralen oder schwach schwefelsauren Lösungen experimentirt. Auch eine Lösung von Peroxydschwefelsäure (Ueberschwefelsäure) wird nicht angegriffen, da nach mehrstündigem Stehen keine yräkliche Zersetzung

¹⁾ Zeitschr. für physical. Chem. 31, 258 [1899]; 37, 1 [1901].

²⁾ Vergl. Melikoff und Pissarjewsky, diese Berichte 30, 2902 [1897]; 31, 632, 678, 953 [1898] etc.