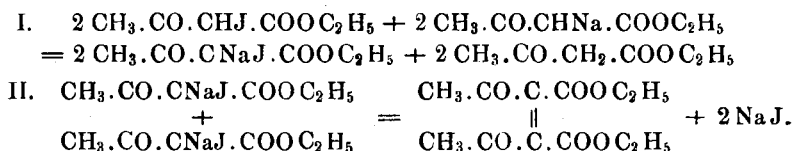


Es ist zu vermuthen, dass auch in meinem Falle der Körper nach dem Duisberg'schen Schema entsteht, und zwar in der Weise, dass Natriumacetessigester und  $\gamma$ -Bromacetessigester primär unter Bildung von Acetessigester und dem Natriumderivat des  $\gamma$ -Bromacetessigesters reagiren, und dass dann zwei Moleküle des so entstandenen Natriumderivates sich zum Tetrahydrochinonderivat condensiren.

Eine analoge Zersetzung des Natriumacetessigesters durch ein Haloödderivat desselben Esters stellt, meiner Meinung nach, die von Schönbrodt<sup>1)</sup> ausgeführte und bis jetzt nicht erklärte Synthese des Diacetyl-fumarsäureesters aus dem Natriumacetessigester und dem  $\alpha$ -Jodacetessigester dar. Die Synthese sollte sich, falls diese Auffassung zutrifft, durch das Schema erläutern lassen:

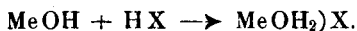


## 291. P. Pfeiffer: Ueber eine neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde.

[Experimentell mitbearbeitet von M. Tapuach und W. Osann.]

(Eingegangen am 4. Mai 1906.)

Im Folgenden soll gezeigt werden<sup>2)</sup>, dass eine Klasse von Metallhydroxyden existirt, bei denen die Salzbildung mit Säuren nicht durch die Substitution der Hydroxylgruppe durch einen negativen Rest zu Stande kommt, sondern durch Addition eines Säuremoleküls unter Bildung eines Oxoniumsalzes (Aquosalzes), gemäss dem Schema:



Erst secundär entsteht aus dieser salzartigen Verbindung durch Abspaltung von Wasser das nicht dissociirende Substitutionsproduct  $\text{MeX}$ :

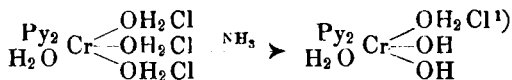


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 253, 196.

<sup>2)</sup> In der von mir im Mai des Jahres 1902 in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. 31, 401 veröffentlichten Arbeit über Tetraquodipyridinchromsalze ist auf diese Art der Salzbildung schon hingewiesen worden; bald darauf im Juli erschien eine Publication von Wyrouboff, in welcher ähnliche Betrachtungen entwickelt werden (Bull. Soc. chim., Paris [3] 27, 666).

Diese Art der Salzbildung durch eine »Additionsreaction« konnte bei zahlreichen Hydroxyden der Dipyridinchromreihe constatirt werden: ob sie auch bei den Hydroxyden anderer Schwermetalle auftritt, was höchst wahrscheinlich ist, muss erst näher untersucht werden.

Lässt man auf Tetraquodipyridinchromchlorid,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3$ , in wässriger Lösung Pyridin oder Ammoniak einwirken, so werden dem Chlorid zwei Moleküle Salzäure entzogen, und es bildet sich, wie schon früher gezeigt wurde, das Dihydroxylodiaquodipyridinchromchlorid,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ , welches ein in Wasser fast unlösliches, fein krystallinisches, weisslich graugrünes Pulver darstellt. In Formeln haben wir:



In dieser Verbindung hat das noch vorhandene Chloratom seine Function unverändert beibehalten; es verhält sich nach wie vor als Ion, indem in salpetersäurehaltiger Lösung durch Silbernitrat momentan Chlorsilber ausgefällt wird. Die beiden Hydroxylgruppen, welche sich unter Zugrundelegung der Coordinationszahl 6 für Chrom in der inneren Sphäre befinden müssen, sollten, ähnlich wie direct gebundene Chloratome, keinen Ionencharakter haben; der Hydroxylkörper sollte sich mithin scharf von den echten dissociationsfähigen Basen unterscheiden. Das ist in der That der Fall. Schon durch die Unlöslichkeit in Wasser differirt der Hydroxylkörper vollständig von sämtlichen, bisher bekannt gewordenen, echten Basen der Chromiak- und Kobaltiak-Reihe, die alle in Wasser gut löslich sind; ferner ist derselbe völlig luftbeständig, zieht also kein Kohlendioxyd aus der Luft an, im Gegensatz zu den Basen, die einigermaassen Tendenz zur Hydroxylionenbildung haben. Vor allem aber zeigt das Hydroxyd ein Verhalten gegen Säuren, welches vollständig von dem der echten Basen abweicht, aber in gutem Einklang steht mit der Annahme von direct an das Chromatom gebundenen Hydroxylgruppen.

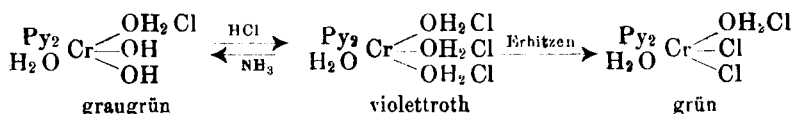
<sup>1)</sup> Die hier angewandten Constitutionsformeln der Tetraquodipyridinchromsalze und der von denselben sich ableitenden Verbindungen unterscheiden sich von den gebräuchlichen Werner'schen Formeln nur dadurch, dass jeder ionogene negative Rest in die Bindungssphäre eines bestimmten Wassermoleküls gesetzt ist, statt dass man ihn vom ganzen complexen Radical gebunden sein lässt. Durch diese Modification der Schreibweise lassen sich die Beziehungen der Salze zu ihren Hydroxylkörpern viel klarer erkennen. Natürlich sind aber die theoretischen Schlussfolgerungen über Salzbildung unabhängig von der speciellen Art der Formulirung. Siehe auch P. Pfeiffer, Naturwissenschaftliche Rundschau 1901, 366.

Theoretisch wären zwei Arten der Einwirkung von Salzsäure auf das Dihydroxylochlorid denkbar; entweder könnte das Substitutions-

product  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  entstehen, oder aber das Salzsäureadditions-

product  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Cl} \\ \text{OH}_2\text{Cl} \\ \text{OH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ , also entweder ein Körper, dessen neu ein-

geführte Chloratome nicht ionogener Natur sind, oder aber ein solcher, bei dem sie typischen Ionencharakter haben. Der erstere Körper, der in der nächsten Abhandlung ausführlich beschrieben werden soll, stellt eine grüne, gut krystallisierte Verbindung dar; der Letztere ist nichts anderes, als das violettrothe Tetraquochlorid, aus dem der Hydroxylokörper durch Salzsäureabspaltung dargestellt worden ist. Lässt man nun auf die wässrige Aufschlammung des Dihydroxylochlorids Salzsäure einwirken, so entsteht quantitativ das violettrothe Tetraquochlorid und keine Spur von dem grünen Dichlorochlorid. Erst durch Erhitzen lässt sich das Tetraquochlorid unter Wasserabspaltung in das Dichlorochlorid verwandeln, sodass wir also in der Einwirkung von Salzsäure auf den Dihydroxylokörper keine Substitutionsreaction vor uns haben, wie sie bei den echten Basen eintritt, sondern eine Salzbildung durch Additionsreaction, gemäss der Gleichung:



Der Hydroxylokörper unterscheidet sich also in der That ganz wesentlich von den eigentlichen Basen und zwar so, dass seine Reactionsweise im Einklang mit der angewandten Formulierung steht. Die Constitutionsfrage desselben kann mithin als erledigt betrachtet werden.

Das hier aufgefundene additive Schema der Salzbildung bei einem hydroxylhaltigen Körper mit direct an das Chromatom gebundenen Hydroxylgruppen hat sich noch in verschiedenen anderen Fällen realisiren lassen, sodass ihm allgemeinere Bedeutung zuzukommen scheint.

Zunächst sei das Verhalten eines Hydroxylokörpers beschrieben,

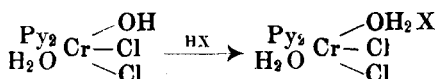
der aus dem oben erwähnten grünen Dichlorochlorid,  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

dargestellt werden kann. Lässt man auf dasselbe Pyridin einwirken, so erfolgt Abspaltung eines Moleküls Salzsäure, und es entsteht in glatter Reaction ein krystallinischer, fahlgrüner, in Wasser unlöslicher

Körper, dessen Analysenwerthe und Eigenschaften mit der Formel

$\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$   $\text{H}_2\text{O}$  im Einklang stehen. Gemäss dieser Formel haben die

beiden Chloratome, wie sich leicht nachweisen lässt, keinen Ionencharakter; die Hydroxylgruppe zeigt, in Uebereinstimmung mit der Annahme, dass sie direct an Chrom gebunden ist, gegen Säuren ein Verhalten, das wiederum durchaus von dem der Hydroxylgruppen echter Basen abweicht. Der Hydroxylokörper reagirt nämlich mit den verschiedensten Mineralsäuren bei der Salzbildung so, dass jedesmal ein Molekül Säure addirt wird und keine Substitution erfolgt gemäss dem allgemeinen Schema:



Untersucht wurde die Einwirkung von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure. Das durch Addition von Salzsäure gebildete

Chlorid  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O}$  ist identisch mit dem grünen Ausgangsproduct, dem Dichlorodiaquodipyridinchromchlorid, aber grundverschieden

von dem Substitutionsproduct:  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O}$ , welches, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt werden wird, ebenfalls dargestellt werden kann und gemäss der angegebenen Constitutionsformel kein ionogenes Chloratom besitzt. Also auch hier Salzbildung durch Addition und nicht durch Substitution.

Ganz analoge Verhältnisse treffen wir bei den Bromiden der Dipyridinchromreihe. Das violettrothe Tetraquobromid,  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Br} \\ \text{OH}_2\text{Br} \\ \text{OH}_2\text{Br} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O}$

giebt mit Ammoniak oder Pyridin unter Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoffsäure das in Wasser fast unlösliche, graugrüne Dihydroxylobromid

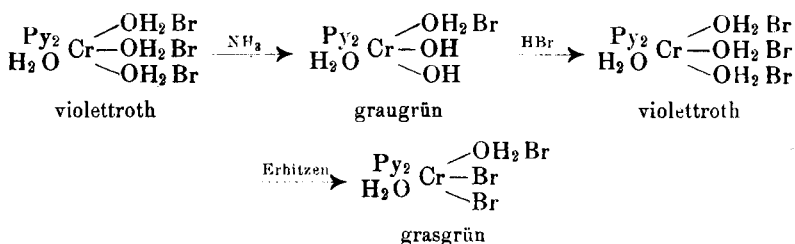
$\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Br} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O}$  Dieser Hydroxylokörper verhält sich

gegen Säuren nun genau so, wie die oben erwähnten hydroxylhaltigen Verbindungen, indem sich auch hier mit Bromwasserstoffsäure nicht

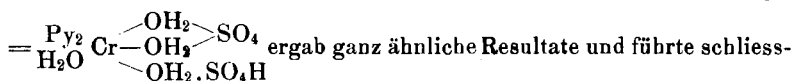
das grüne Substitutionsproduct  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Br} \\ \text{Br} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O}$ , sondern das violett-

rothe Additionsproduct  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2\text{Br} \\ \text{OH}_2\text{Br} \\ \text{OH}_2\text{Br} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O}$  bildet, aus dem erst secundär

bei längerem Liegen oder beim Erhitzen das Substitutionsproduct entsteht; in Letzterem verhält sich, im Gegensatz zum primären Product der Salzbildung, nur noch ein Bromatom als Ion. In Formeln:



Die Untersuchung des sauren Tetraquosulfats,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4\text{H}$



lich zur Auffindung des den violettrothen Salzen  $\begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{l} \diagup \text{OH}_2\text{X} \\ \text{---} \text{OH}_2\text{X} \\ \diagdown \text{OH}_2\text{X} \end{array}$  zu

Grunde liegenden Trihydroxylokkörpers  $\begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ . Fügt man zu

einer wässrigen Lösung des violettrothen, sauren Sulfats Pyridin, so entsteht das in Wasser sehr schwer lösliche graublaue Monohydroxylo-

sulfat,  $\begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{l} \diagup \text{OH}_2 \\ \text{---} \text{OH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \text{SO}_4$ ; dieser Körper wandelt sich durch Pyridin

auch bei einem grossen Ueberschuss desselben nicht weiter um. Nimmt man aber zur Abspaltung der Schwefelsäure statt Pyridin Ammoniak, so bildet sich zwar zunächst wiederum graublaues Monohydroxylo-

sulfat; durch einen Ueberschuss von Ammoniak geht aber dieser Körper in ein Hydrat des fein krystallinischen, grauvioletten Dihydroxylosul-

fates  $\begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{l} \diagup \text{OH}_2(\text{SO}_4)^{1/2} \\ \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , über, welches nun seinerseits in der Mutter-  
 lauge, auch bei grossem Ueberschuss von Ammoniak, keine Schwefel-  
 säure mehr verliert. Es wurde aber die interessante Beobachtung ge-  
 macht, dass, wenn man das von seiner Mutterlauge befreite Dihydroxylo-  
 sulfat in Wasser aufschlämmt und wieder mit Ammoniak versetzt, zu-  
 nächst Lösung erfolgt und dann momentan das Ganze zu einem Kry-  
 stallbrei schimmernder, weisslich-violetter Blättchen erstarrt. Diese  
 haben sich als völlig säurefrei erwiesen; gemäss den Ergebnissen der

Analyse und den Eigenschaften des Körpers liegt hier das Hexahydrat

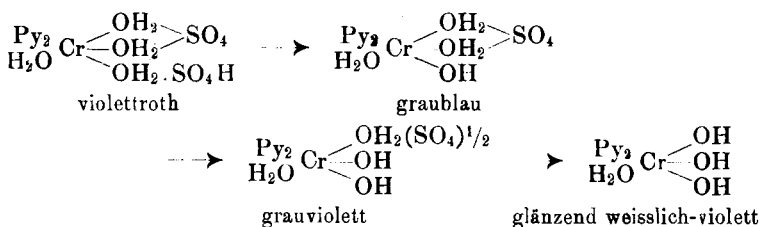
des Trihydroxylokörpers  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \text{ vor}^1).$

Ueber die speciellen Eigenschaften der zuletzt erwähnten Körper ist Folgendes zu bemerken: Das Monohydroxylosulfat löst sich in sehr viel Wasser mit grau-grüner Farbe zu einer Lösung, die ganz schwach sauer reagiert, welche Reaction wohl bedingt wird durch das Eintreten einer partiellen Hydrolyse. Das Hydrat des Dihydroxylosulfats hat im lufttrocknen Zustand etwa die Formel:



im Exsiccator werden 11 Mol. Wasser abgegeben, sodass ein Monohydrat zurückbleibt, eine Thatsache, die nicht überraschend ist, da vielfach Sulfate fest gebundene Wassermoleküle besitzen. In Wasser löst sich das Dihydroxylosulfat etwas besser als das Monohydroxylosulfat auf; diese Lösung zeigt eine ganz minimale, alkalische Reaction, etwa von der Grössenordnung der Reaction einer wässrigen Pyridinlösung, also nicht zu vergleichen mit der einer echten Base<sup>2</sup>). Das Trihydroxylochrom ist eins der unbeständigsten complexen Chromsalze. Schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert es allmählich Pyridin, ebenso im Exsiccator, sodass an eine Bestimmung der extraradicalen Wassermoleküle nicht gedacht werden kann. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften sind aber so analog denen der übrigen hydroxylhaltigen Dipyridinchromverbindungen, dass es unzweifelhaft als das Hexahydrat des Trihydroxyloaquadipyridinchroms aufgefasst werden muss.

Der Entzug von Schwefelsäure aus dem sauren Tetraquosulfat stellt sich nach alledem folgendermaassen dar:



Diese ganze Reactionsfolge kann nun auch rückwärts durchlaufen werden. Der Trihydroxylokörper geht bei tropfenweisem Zusatz von

<sup>1</sup>) Dass die Bildung dieses Körpers nicht erfolgt, wenn die Mutterlauge zugegen ist, beruht wahrscheinlich darauf, dass die Löslichkeit des Dihydroxylosulfates in Wasser durch die Gegenwart des Ammoniumsulfates zu stark herabgesetzt wird.

<sup>2</sup>) Die Erklärung hierfür siehe weiter unten.

Schwefelsäure zur wässrigen Aufschlammung zuerst in Dihydroxylo-, dann in Monohydroxylo- und schliesslich in saures Tetraquosulfat über. Ähnliche Verhältnisse treffen wir beim Behandeln des Trihydroxylochroms mit Halogenwasserstoffsäuren. Lässt man Salzsäure auf dasselbe einwirken, so verwandelt es sich sofort in graugrünes Dihydroxylochlorid, mit Bromwasserstoffsäure in graugrünes Dihydroxylobromid; aus beiden entstehen durch weiteren Säurezusatz die violett-rothen Tetraquohalogenide. Wieder rückwärts aus diesen Halogeniden den Trihydroxylokörper darzustellen, gelingt nicht. So lässt sich aus dem Dihydroxylochlorid mit Ammoniak das letzte Salzsäuremolekül nicht abspalten, während ja bei dem Dihydroxylosulfat die analoge Reaction leicht gelingt. Diese eigenthümliche Thatsache wird wohl durch die vollständige Unlöslichkeit des Dihydroxylochlorids bedingt.

Als letzter Hydroxylokörper sei noch das Hydroxylorhodanid,

$\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{array}{l} \text{OH}_2.\text{SCN} \\ \text{OH}_2.\text{SCN} \\ \text{OH} \end{array}$  erwähnt; dasselbe entsteht durch Einwirkung von

Rhodanammonium auf das Tetraquochlorid, indem das primär gebil-

dete normale Rhodanid:  $\text{Py}_2 \text{Cr} \begin{array}{l} \text{OH}_2.\text{SCN} \\ \text{OH}_2.\text{SCN} \\ \text{OH}_2.\text{SCN} \end{array}$ , sofort 1 Molekül Rho-

danwasserstoffsäure abgibt. In Wasser ist das Hydroxylorhodanid etwas löslich; die Lösung reagirt schwach sauer. In Mineralsäuren löst sich das Rhodanid mit rother Farbe unter Bildung von Tetraquosalzen.

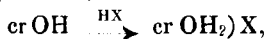
In der Tabelle auf S. 1871 sind die gegenseitigen Beziehungen der erwähnten Salze zu ihren Hydroxylokörpern übersichtlich zusammengestellt.

Zusammenfassend ergibt sich also, dass eine Reihe von hydroxylhaltigen Chromverbindungen existirt, deren Hydroxylgruppen direct an das Chromatom gebunden sind und die, abweichend vom Verhalten der eigentlichen, dissociationsfähigen Basen, mit Säuren durch Anlagerung und nicht durch Substitution Salze geben. Stellt man sich auf den Standpunkt von Werner, dass in den wässrigen Lösungen der Schwermetallsalze keine Metallionen, sondern Metallhydrat-Ionen vorhanden sind, dass also die Salzhydrate constitutionell  $[\text{Me}(\text{OH}_2)_n]\text{X}_m$  geschrieben werden müssen, so erscheint mir der Schluss berechtigt, dass allgemein bei den Schwermetallhydroxyden, insofern sie direct an das Schwermetallatom gebundene Hydroxylgruppen haben, die Salzbildung primär eine Additionsreaction ist. Jedoch wird es meist schwer sein, einen directen experimentellen Beweis für diese Ansicht zu erbringen.



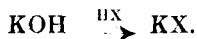


In der Dipyridinchromreihe hingegen glaube ich die Berechtigung meiner Auffassung experimentell begründet zu haben. Die Salzbildung verläuft hier als additiver Vorgang nach folgendem allgemeinem Schema ( $cr$  = Chromäquivalent):



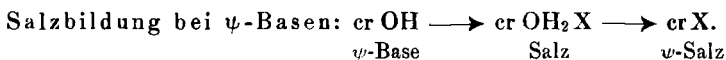
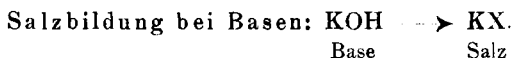
wobei noch besonders betont sei, dass die Beziehungen zwischen den Verbindungen  $crOH$  und  $crOH_2X$  im allgemeinen reversibler Natur sind.

Bei den echten Basen aber, als deren Repräsentant das Kaliumhydroxyd gelten möge, haben wir die bekannte Substitutionsbeziehung:

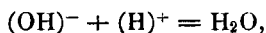


Sowohl das »Additionsproduct«  $crOH_2X$ , wie auch das »Substitutionsproduct«  $KX$  sind echte, in wässriger Lösung elektrisch dissociirte Salze; sie unterscheiden sich scharf von der durch Wasserentziehung aus dem Salze  $crOH_2X$  darstellbaren Verbindung  $crX$ , deren negativer Rest keinen Ionencharakter hat, die also zweckmässig nach Ley als  $\psi$ -Salz bezeichnet wird.

Nach alledem müssen wir die mit Säuren Salze bildenden Hydroxyle in zwei, vorläufig scharf getrennte Klassen eintheilen. Wir haben einerseits die echten Basen, aus denen echte dissociationsfähige Salze durch Substitution der Hydroxylgruppe durch einen negativen Rest hervorgehen, andererseits nicht dissociirende Hydroxyde, die wir als » $\psi$ -Basen« bezeichnen wollen, aus denen die echten Salze durch Addition eines Säuremoleküls entstehen. Die Gegenüberstellung des Verhaltens der zwei Arten von Hydroxyden gegen Säuren giebt folgendes Bild<sup>1)</sup>:

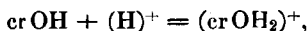


Formuliren wir die Salzbildung jedesmal als Ionenreaction, so zeigt es sich, dass eine gewisse Verwandtschaft zwischen beiden Vorgängen existirt. Bei den eigentlichen Basen haben wir die Ionen-gleichung:



<sup>1)</sup> Es ist wohl ohne weiteres ersichtlich, dass die unbekannten, echten, den Salzen  $crOH_2X$  entsprechenden Basen die Constitutionsformel  $crOH_2.OH$  haben würden. Sie wären aufzufassen als Wasseradditionsproducte an die  $\psi$ -Basen  $crOH$ . Durch die partielle Bildung eines derartigen Wasseranlagerungsproductes ist wohl zu erklären, dass das Dihydroxylosulfat in wässriger Lösung eine ganz geringe alkalische Reaction zeigt.

also Addition eines Wasserstoff-Ions an ein Hydroxyl-Ion; bei den  $\psi$ -Basen lagert sich ein Wasserstoff-Ion an das Metallhydroxyd an:



das ganze Metallhydroxyd übernimmt hier also die Rolle des Hydroxyl-Ions.

Zum Schluss möge noch darauf hingewiesen werden, dass die neue Art der Salzbildung ihr Analogon im Verhalten der Amine gegen Säuren hat. Die folgenden beiden Vorgänge entsprechen einander vollständig:



ebenso zeigen die in beiden Fällen durch Addition gebildeten Salze grosse Aehnlichkeit miteinander.  $\text{crOH}_2\text{X}$  wie auch  $\text{RNH}_3\text{X}$  sind echte, dissociationsfähige Salze, die erst durch Wasser- resp. Ammoniak-Austritt in nichtdissociirende Körper übergehen. Den »Ammoniumsalzen«  $\text{RNH}_3\text{X}$  sind also die »Oxoniumsalze«  $\text{crOH}_2\text{X}$  an die Seite zu stellen. Die Existenz derartiger metallsubstituierter, anorganischer Oxoniumsalze, zu denen ja nach Werner ein grosser Theil der Schwermetallsalzhydrate gehört, bietet deshalb besonderes Interesse, weil organische Oxoniumsalze  $\text{ROH}_2\text{X}$ , soweit wir bisher wissen, ausserordentlich labil sind, und daher die nähere Untersuchung derselben grosse Schwierigkeiten bietet.

#### Experimenteller Theil<sup>1)</sup>.

Ein Theil des zu den obigen Auseinandersetzungen dienenden experimentellen Materials befindet sich schon in der Arbeit: Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 401. Ueber die Dichloro- und Dibromo-Salze, wird von einem anderen Gesichtspunkt aus in der nächstfolgenden Arbeit referirt werden.

##### 1. Dihydroxylo-diaquo-dipyridin-chrombromid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Br}$ .

Man kann diesen Körper,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Br}$  wie schon in der vorigen Abhandlung, Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 429, angegeben worden ist, darstellen, indem man zur wässrigen Lösung des Tetraquobromids,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Br}_3$ , Pyridin hinzufügt. Doch ist das Atomverhältniss vom Chrom zu Brom dann nicht genau 1:1, sondern 1:1.1. Fällt man nun mit Ammoniak statt mit Pyridin, so erhält man einen Körper mit genau stimmendem Atomverhältniss. Wir treffen hier also dieselben Verhältnisse wie bei der Darstellung

<sup>1)</sup> Die Salze 1. und 2. sind von Hrn. Osann, die übrigen von Hrn. Tapnack dargestellt worden.

des entsprechenden Dihydroxylochlorids, das auch nur durch Fällen mit Ammoniak völlig rein gewonnen werden kann.

Man löst 1 g rothes Tetraquobromid in Wasser und giebt dann vorsichtig tropfenweise so lange Ammoniak hinzu, als noch eine Fällung eintritt. Es entsteht ein weisslich-grüngrauer Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 0.5 g. In reinem Wasser ist das Dihydroxylobromid unlöslich, dagegen löst es sich in mit Mineralsäuren angesäuertem Wasser mit rother Farbe.

Analysirt wurde das lufttrockne Product; die Doppelanalysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellung.

0.0842 g Sbst.: 0.0438 g AgBr; 0.0887 g Sbst.: 0.0460 g AgBr. —  
0.1638 g Sbst.: 0.0351 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 0.1429 g Sbst.: 0.0308 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1043 g  
Sbst.: 7.2 ccm N ( $18^\circ$ , 732 mm); 0.0904 g Sbst.: 6.4 ccm N ( $17^\circ$ , 720 mm)  
Ber. Br 22.22, Cr 14.47, N 7.78.  
Gef. » 22.15, 22.05, » 14.68, 14.76, » 7.77, 7.85.

## 2. Hydroxylo-triaquo-dipyridin-chromrhodanid, [CrPy<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)](SCN)<sub>2</sub>.

1 g Tetraquodipyridinchromchlorid wird in möglichst wenig Wasser gelöst und dann eine kalt gesättigte Lösung von 3 g Rhodanammonium hinzugegeben. Beim Reiben mit dem Glasstab scheidet sich sofort ein violettstichigrother, feinkrystallinischer Körper ab, der schnell abgesaugt und dann mit Wasser gehörig ausgewaschen wird. Man trocknet ihn an der Luft. In viel Wasser löst sich das basische Rhodanid mit graustichiggrüner Farbe. Diese Lösung giebt mit Eisenchlorid starke Rhodanreaction; gegen Lackmuspapier reagirt die Lösung schwach sauer.

Analysirt wurde die lufttrockne Substanz; Analysen 1. und 2. stammen von derselben Substanzprobe; zur Analyse 3. diente eine neu dargestellte.

1. 0.0744 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $14^\circ$ , 715 mm). — 2. 0.0958 g Sbst.: 11.1 ccm N ( $17^\circ$ , 720 mm). — 3. 0.0799 g Sbst.: 9.5 ccm N ( $17^\circ$ , 718 mm).

1. 0.0875 g Sbst.: 0.0716 g AgSCN. — 2. 0.0642 g Sbst.: 0.0522 g AgSCN. — 3. 0.0866 g Sbst.: 0.0719 g AgSCN.

1. 0.0655 g Sbst.: 0.0127 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 2. 0.0690 g Sbst.: 0.0129 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 3. 0.0764 g Sbst.: 0.0144 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ber. CNS 29.22, Cr 13.12, N 14.10.  
Gef. » 28.95, 28.41, 29.01, » 13.26, 12.83, 12.91, » 13.84, 12.93, 13.25.

## 3. Hydroxylo-triaquo-dipyridin-chromsulfat, [CrPy<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)]SO<sub>4</sub>.

Die Darstellung dieses Körpers durch Zusatz von Pyridin zur wässrigen Lösung des sauren Sulfats [CrPy<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H ist schon in der vorigen Abhandlung angegeben worden. Denselben Körper gewinnt man durch Zusatz von Ammoniak. Zweckmässig verfährt man so, dass man das Ammoniak vorsichtig tropfenweise zugiebt und zwar

nur soviel, dass die Mutterlauge noch stark roth gefärbt erscheint. Man vermeidet so eventuelle Beimengung von Dihydroxylosulfat. Das Monohydroxylosulfat entsteht auch bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure zum Dihydroxylosulfat. — An freier Luft zieht das Monohydroxylosulfat kein Kohlendioxyd an; in viel Wasser löst es sich mit schwach grüner Farbe, aber bedeutend schwerer als Dihydroxylosulfat. Die wässrige Lösung ändert die Farbe von rothem Lackmuspapier nicht; dagegen wird blaues Lackmuspapier ganz schwach roth gefärbt; sie reagirt also schwach sauer. Wird die wässrige Aufschlämmung des Hydroxylosulfats mit Ammoniak versetzt, so entsteht zunächst grauvioletttes Dihydroxylosulfat, und dann erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei der Trihydroxyloverbindung.

Analyse des mit Ammoniak gefällten Products:

0.5013 g Sbst.: 0.3051 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2654 g Sbst.: 0.0531 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. Cr 13.80, SO<sub>4</sub> 25.45.

Gef. „ 13.70, „ 25.04.

#### 4. Dihydroxylo-diaquo-dipyridin-chromsulfat, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4 + 12-14\text{H}_2\text{O}$ .

Zu einer wässrigen Lösung von saurem Tetraquodipyridinchromsulfat wird vorsichtig in ganz kleinen Portionen Ammoniak gegeben; zunächst bildet sich graublaues Monohydroxylosulfat, welches dann bei weiterem Zusatz von Ammoniak in grauvioletttes, fein krystallinisches Dihydroxylosulfat übergeht. Man setzt nun so lange Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, saugt dann sofort stark ab und wäscht mit Wasser gut aus. Das Product wird auf einer Thonplatte an der Luft getrocknet. Das Dihydroxylosulfat bildet sich auch aus dem Trihydroxylokörper, indem man zur wässrigen Aufschlämmung desselben vorsichtig tropfenweise Schwefelsäure giebt. — Durch Schwefelsäurezusatz lässt sich das Dihydroxylosulfat in Monohydroxylosulfat und weiterhin in saures Tetraquosulfat überführen. Wird die wässrige Aufschlämmung des Dihydroxylosulfats mit Ammoniak versetzt, so erfolgt primär Auflösung, und dann erstarrt plötzlich das Ganze zu einem krystallinischen Kuchen des Trihydroxylokörpers. Das Dihydroxylosulfat ist eine der löslichsten aller bisher untersuchten Hydroxylochromverbindungen; in viel Wasser löst es sich mit schmutzig graugrüner Farbe, welche Lösung durch Zusatz von Mineralsäuren sofort roth gefärbt wird. Die graugrüne Lösung zeigt gegen gutes Lackmuspapier nur eine ganz minimale alkalische Reaction. Das Lackmuspapier nimmt einen mehr neutralen Ton an, wird aber nicht blau. Lässt man die wässrige Lösung einige Stunden stehen, so ist die graugrüne Farbe in reingrün übergegangen, und nunmehr tritt durch Mineralsäuren keine Rothfärbung mehr ein, sodass sich die Lösung weitgehend zersetzt hat.

Gemäss den Ergebnissen der Analyse krystallisirt das Dihydroxylosulfat mit etwa 12–14 Molekülen Wasser; im Phosphorpentoxyd-Exsiccator wird soviel Wasser abgegeben, dass ein Monohydrat übrig bleibt, wobei sich gleichzeitig die Farbe von grauviolett nach blautichiggrau hin ändert. Das Mono-

hydrat löst sich, wie auch das höhere Hydrat, in Mineralsäuren mit rother Farbe, indem Salze des Tetraquodipyridinchromradicals entstehen.

Analyse:

a) der lufttrocknen Substanz:

Substanzprobe I.

0.2007 g Sbst.: 0.0366 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1843 g Sbst.: 0.0336 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2677 g Sbst.: 0.0652 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1645 g Sbst.: 0.0427 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1215 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $19^\circ$ , 732 mm). — 0.1892 g Sbst. verloren neben  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.0429 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Für ein Hydrat mit 12  $\text{H}_2\text{O}$ :

Ber. Cr 11.95,  $\text{SO}_4$  11.01, N 6.42, 11  $\text{H}_2\text{O}$  22.71.

Gef. » 12.48, 12.49, » 10.02, 10.68, » 6.77, » 22.67.

Substanzprobe II.

Eine andere Substanzprobe zeigte einen etwas höheren Wassergehalt, indem 0.3234 g derselben neben Phosphorpentoxyd 0.0826 g  $\text{H}_2\text{O}$  abgaben. Gef. 25.54 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe. Unter der Annahme, dass ein Hydrat mit 14 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  vorlag, welches 13 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  abgab, berechnen sich 25.77 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) der neben Phosphorsäureanhydrid getrockneten Substanz:

0.1178 g Sbst.: 0.0386 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1092 g Sbst.: 0.0248 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1235 g Sbst.: 0.0402 g  $\text{BaSO}_4$ .

Für ein Monohydrat: Ber. Cr 15.46,  $\text{SO}_4$  14.24.

Gef. » 15.55, » 13.48, 13.39.

Die erstere Analyse bezieht sich auf Substanzprobe I, die beiden Letzteren auf Substanzprobe II.

### 5. Trihydroxylo-aquo-dipyridin-chrom, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})_3] + 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Wird Dihydroxylosulfat mit wenig Wasser aufgeschlämmt und concentrirtes Ammoniak zugegeben, so erfolgt zunächst Lösung, dann erstarrt das Ganze plötzlich zu einem Krystallbrei, der aus glänzenden, weisslich violetten Kryställchen besteht. Dieselben werden abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte an der Luft getrocknet. Zu demselben Körper gelangt man beim Behandeln von Monohydroxylosulfat mit Ammoniak, wobei das Dihydroxylosulfat als Zwischenproduct auftritt. Lässt man aber auf eine Lösung des sauren Tetraquosulfats Ammoniak einwirken, so entsteht als Endproduct Dihydroxylosulfat, welches sich in der Mutterlauge nicht weiter umwandelt. Eben- sowenig gelingt es, durch Einwirkung von Ammoniak auf die wässrige Aufschlammung des Dihydroxylochlorids und Dihydroxylobromids den Trihydroxylokörper darzustellen. Es scheinen hier die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Hydroxylokörper eine maassgebende Rolle zu spielen.

Der Trihydroxylokörper ist in Wasser unlöslich; schüttelt man ihn längere Zeit mit Wasser, so geht allerdings ein Theil in Lösung; da aber dann mit Salpetersäure keine Rothfärbung mehr eintritt, sondern sich eine hellblaue Lösung bildet, so hat Zersetzung stattgefunden. In verdünnten Mineralsäuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w., löst sich der Trihydroxylokörper mit rother, in essigsäurehaltigem Wasser mit schmutzgröther Farbe.

Durch Einwirkung von wenig Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure auf die wässrige Aufschlammung desselben entstehen die betreffenden Dihydroxylosalze. Giebt man zu dem festen Trihydroxylokörper einen Ueberschuss an concentrirter Salzsäure, so scheidet sich sofort festes, rothes Tetraquodipyridinchromchlorid ab; mit concentrirter Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure bilden sich tiefrothe Lösungen, aus denen beim Verdunsten bald rothe Nadeln des Tetraquodipyridinchrom-Bromids resp. -Nitrats auskrystallisiren. Es lässt sich also das bisher noch unbekannte Nitrat der Tetraquodipyridinreihe nunmehr leicht darstellen.

Das Trihydroxyloaquadipyridinchrom ist ausserordentlich unbeständig; lässt man es nur etwa einen Tag lang an freier Luft liegen, so ist schon theilweise Zersetzung eingetreten. Bringt man den Körper in einen Phosphorperoxyd-Exsiccator, so findet gleichzeitig Wasser- und Pyridin-Abgabe statt, und es hinterbleibt ein grünes Pulver, welches sich in concentrirter Salzsäure mit bläulichgrüner Farbe löst; auch beim Aufbewahren neben Pyridin erfolgt Zersetzung. Näher verfolgt wurde das Verhalten des Trihydroxylokörpers im Vacuum.

0.6196 g Substanz verloren, indem starker Geruch nach Pyridin auftrat, zunächst etwa 2—3 Centigramm Pyridin und Wasser pro Stunde, später wurde der Gewichtsverlust geringer; im ganzen konnte eine Gewichtsabnahme von 0.3390 g constatirt werden<sup>1)</sup>. Der grüne Rückstand roch nicht mehr nach Pyridin; wie eine Chrom- und eine Stickstoff-Bestimmung desselben zeigten, war derselbe noch pyridinhaltig. Das Atomverhältniss von Chrom und Stickstoff betrug etwa 1:0.47.

Die frisch dargestellte Substanz wurde für die Analyse 3—4 Stunden an freier Luft auf einer Thonplatte getrocknet.

0.2654 g Sbst.: 0.0531 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1130 g Sbst.: 0.0226 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1830 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 724 mm).

Für Hexahydrat: Ber. Cr 13.46, N 7.23.  
Gef. » 13.70, 13.69, » 6.10.

<sup>1)</sup> Die Gewichtsabnahme pro Tag war dann nur noch ganz minimal.

Dass die Analyse einen zu niedrigen Gehalt an Stickstoff ergeben hat, wird bedingt durch den ausserordentlich leichten Zerfall der Substanz unter Pyridinabgabe (Stickstoff bestimmt nach Dumas).

## 6. Dichloro-hydroxylo-aquo-dipyridin-chrom, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Cl}_2]$ ,

Das getrocknete grüne Rohproduct, welches durch Erhitzen des Tetraquodipyridinchromchlorids im geschlossenen Rohr entsteht (siehe nächste Abhandlung), wird mit salzsäurehaltigem Wasser verrieben, wobei sich eine grüne Lösung bildet und Trichloroaquodipyridinchrom als gelbgrünes Pulver ungelöst zurückbleibt. Zu der filtrirten Lösung setzt man dann, solange noch ein Niederschlag entsteht, tropfenweise Pyridin, saugt die entstandene grüne Fällung sofort ab und trocknet sie im Vacuumexsiccator. Sollte der entstandene Körper nicht ganz rein sein, so muss man ihn mit concentrirter Salzsäure in das Dichlorodiaquodipyridinchromchlorid überführen, Letzteres in salzsäurehaltigem Wasser lösen und aus der Lösung dann wieder mit Pyridin das Dichlorohydroxylochrom ausfällen.

Das reine Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom stellt ein fahlgrünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, welches sich bei längerem Liegen an der Luft zersetzt und unlöslich in Wasser, Aethylalkohol, Methylalkohol, Chloroform und Essigester ist. Dagegen löst es sich leicht mit grüner Farbe in verdünnten Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Mit concentrirter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure resp. Salpetersäure erhält man die festen Dichlorodiaquodipyridinchromsalze der entsprechenden Säuren. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitrat primär keinen Chlorsilberniederschlag: derselbe tritt erst beim Kochen auf.

Wird zur wässrigen Aufschlammung des Hydroxylodichlorokörpers etwas Ammoniak gegeben und dann umgerührt, so verwandelt sich das fahlgrüne Pulver bald in ein weisslichgraublaues bis graugrünes Pulver der Zusammensetzung:  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ , welches, mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure überschichtet, krystallisirtes, violett-rothes Tetraquodipyridinchromchlorid,  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , giebt. Setzt man bei diesem Versuch zuviel Ammoniak zu, so löst sich das primär gebildete Dihydroxylochlorid wieder auf, und zwar mit schmutzig rothvioletter Farbe, indem sich ammoniakhaltige Chromiake bilden. Dieselbe Umwandlung des Hydroxylodichlorokörpers in das Dihydroxylochlorid kann man auch beobachten, wenn man seine wässrige Aufschlammung mit etwas Pyridin schüttelt. Schon nach wenigen Minuten wird die ursprünglich grüne Farbe heller, und schliesslich entsteht auch hier wieder reines Dihydroxylochlorid, nur geht der Process mit Ammoniak ganz bedeutend schneller vor sich. Am langsamsten

erfolgt die Bildung des Dihydroxylochlorids mit reinem Wasser; innerhalb 12 Stunden ist aber auch in diesem Falle der Hydroxylodichlorokörper ganz umgewandelt.

Analysirt wurde das lufttrockne Salz; neben Phosphorpentoxyd wird kein Wasser abgegeben.

0.1593 g Sbst.: 0.1475 g AgCl. — 0.1510 g Sbst.: 0.0356 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1084 g Sbst.: 8.4 ccm N ( $21^\circ$ , 728 mm).

0.1011 g Sbst.: 0.0931 g AgCl. — 0.1231 g Sbst.: 0.0290 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1304 g Sbst.: 10.2 ccm N ( $24^\circ$ , 730 mm).

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzproben verschiedener Darstellung.

Ber. Cl 22.46, Cr 16.48, N 8.85.

Gef. » 22.89, 22.78, » 16.14, 16.18, » 8.61, 8.63.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1906.

## 292. P. Pfeiffer:

### Zur Kenntniss der Hydrat-Isomerie bei Chromsalzen.

(Gemeinsam mit M. Tapnach.)

(Eingegangen am 4. Mai 1906.)

Im Anschluss an die vor kurzem von mir publicirten Arbeiten über stereoisomere<sup>1)</sup>, coordinationsisomere<sup>2)</sup> und polymere<sup>2)</sup> Chromsalze soll im Folgenden über die Darstellung und Constitutionsbestimmung einiger hydratisomerer Chromverbindungen berichtet werden. Es handelt sich um isomere Bromide der empirischen Formel:  $\text{CrBr}_3 + 2\text{Py} + 6\text{H}_2\text{O}$  und isomere Chloride der Formel  $\text{CrCl}_3 + 2\text{Py} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; die genaue Untersuchung dieser Salze hat eine weitere Bestätigung der von Werner bewiesenen analogen Constitution von Chromsalzhydraten und Chromiaken ergeben, sodass also die Annahme der Existenz von Chromhydrat-Ionen in der wässrigen Lösung der Chromsalze eine neue Stütze erhält.

#### 1. Die isomeren Bromide $\text{CrBr}_3 + 2\text{Py} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Vor einiger Zeit habe ich die Darstellung eines violettrothen Chrombromids der Formel  $\text{CrBr}_3 + 2\text{Py} + 6\text{H}_2\text{O}$  beschrieben<sup>3)</sup> und gezeigt, dass ihm die Constitutionsformel  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zukommt. Gemäss dieser Formel verliert der Körper über Phosphor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 4255 [1904]. Ann. d. Chem. 342, 283 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 346, 28 [1906].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 401 [1902].