

erfolgt die Bildung des Dihydroxychlorids mit reinem Wasser; innerhalb 12 Stunden ist aber auch in diesem Falle der Hydroxydichlorokörper 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.: 0.0856 g Cr₂O₃. — 0.1084 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 728 mm).

0.1011 g Sbst.: 0.0931 g AgCl. — 0.1231 g Sbst.: 0.0290 g Cr₂O₃. — 0.1304 g Sbst.: 10.2 ccm N (24°, 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, 16.13, » 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 stereoisomere¹), coordinationsisomere²) und polymere²) Chromsalze soll im Folgenden über die Darstellung und Constitutionsbestimmung einiger hydratisomerer Chromverbindungen berichtet werden. Es handelt sich um isomere Bromide der empirischen Formel: CrBr₃ + 2Py + 6H₂O und isomere Chloride der Formel CrCl₃ + 2Py + 2H₂O; 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 CrBr₃ + 2Py + 6H₂O.

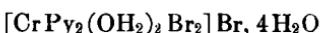
Vor einiger Zeit habe ich die Darstellung eines violettrothen Chrombromids der Formel CrBr₃ + 2Py + 6H₂O beschrieben³) und gezeigt, dass ihm die Constitutionsformel [CrPy₂(OH₂)₄]Br₃, 2H₂O zukommt. Gemäss dieser Formel verliert der Körper über Phosphor-

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

²⁾ Ann. d. Chem. 346, 28 [1906].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 401 [1902].

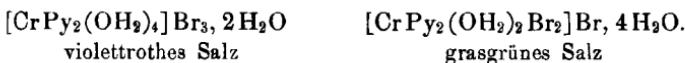
pentoxyd, ohne dass eine Änderung der Farbe eintritt, zwei Moleküle Wasser; ferner verhalten sich alle drei Bromatome des Bromids in wässriger Lösung als Ionen. Erhitzt man nun dieses violettrote Bromid in einem geschlossenen Gefäss einige Stunden lang auf etwa 80—85°, so entsteht eine fest-flüssige, grüne Masse, aus der sich ein in schönen Nadeln krystallisiertes, grünes Salz isoliren lässt, das dieselbe empirische Zusammensetzung $\text{CrBr}_3 + 2\text{Py} + 6\text{H}_2\text{O}$ besitzt, wie das Ausgangsmaterial¹⁾. In ihren chemischen Eigenschaften zeigen die beiden isomeren Salze ganz charakteristische Unterschiede. Während das violettrote Bromid nach Obigem im Exsiccator zwei Moleküle Wasser abgibt, verliert das grüne Bromid unter denselben Bedingungen vier Wassermoleküle; während ferner im violettrothen Bromid sich alle drei Bromatome als Ionen verhalten, besitzt im grünen Bromid nur ein Bromatom Ionencharakter. So wird durch Zusatz von Salpetersäure zur wässrigen Lösung des grünen Bromids nur ein Bromatom durch den NO_3 -Rest substituirt, und das so gebildete Nitrat giebt in salpetersäurehaltiger, wässriger Lösung mit Silbernitrat primär keinen Bromsilberniederschlag, ein Zeichen, dass die beiden im Nitrat noch vorhandenen Bromatome keinen Ionencharakter haben. Berücksichtigt man nun noch die hiermit übereinstimmende Thatsache, dass beim doppelten Umsatz des grünen Bromids mit Jodkalium nur ein Bromatom durch Jod ersetzt wird, so werden wir dem grünen Bromid die Constitutionsformel



zuertheilen; die Einwirkungsproducte von Salpetersäure und Jodkalium, die je 6 Mol. Wasser besitzen, von denen wiederum vier ohne Änderung der Farbe im Exsiccator abgegeben werden, haben dementsprechend die Formeln:



Hiermit ist also die Isomerie der beiden Verbindungen $\text{CrBr}_3 + 2\text{Py} + 6\text{H}_2\text{O}$ als aufgeklärt zu betrachten. Das violettrote Salz ist das Dihydrat des Tetraquodipyridinchrombromids, während das grüne Isomere das Tetrahydraz des Dibromodiaquodipyridinchrombromids darstellt:

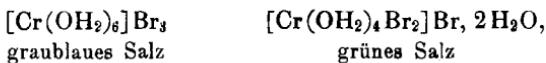


Die Umwandlung des violettrothen Salzes in das grüne müssen wir uns so vorstellen, dass zwei Bromatome in Folge ihrer Tendenz, in direkte Bindung mit dem Chromatom zu gelangen, zwei intraradicale

¹⁾ Im Verlaufe von Monaten tritt die Umwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Wassermoleküle aus dem complexen Radical verdrängen, die dann aber nicht aus dem Molekül austreten, sondern in einer andersartigen, weniger stabilen Bindungsform noch in demselben verbleiben¹⁾.

Wir haben hier also einen typischen Fall von Hydratisomerie vor uns, deren weitgehende Analogie mit der Isomerie des graublauen und grünen Chrombromidhexahydrats sofort ersichtlich ist. Nach den Untersuchungen von Werner und Gubser²⁾ kommen den isomeren Chrombromidhydraten die folgenden Constitutionenformeln zu:



sodass sich auch hier die beiden Isomeren charakteristisch dadurch von einander unterscheiden, dass bei dem einen Körper sämmtliche drei Bromatome, bei dem anderen nur ein Bromatom Ionencharakter hat, wobei noch besonders auffällig ist, dass das Dibromosalz auch in diesem Falle grün gefärbt ist. Dieses Beispiel zeigt wohl von neuem, das zwischen den Chromsalzhydraten und den Chromiaken eine so grosse Uebereinstimmung herrscht, dass ihnen unbedingt analoge Constitutionenformeln zuertheilt werden müssen, womit dann die Annahme von Chromhydrat-Ionen in den wässrigen Chromsalzlösungen von selbst gegeben ist. Es sei noch besonders betont, dass gerade die hier erörterten Isomerieerscheinungen ganz räthselhaft bleiben würden, wenn man nicht den Wassermolekülen, gemäss der Coordinationslehre ganz bestimmte Bindungsweisen im Moleküle zuschreiben wollte.

Interessant ist das Verhalten des grünen Dibromobromids gegen Wasser und Pyridin; dasselbe giebt uns ein Mittel an die Hand, um das grüne Salz wieder rückwärts in das violettrote Isomere zu verwandeln. Verreibt man das grüne Bromid mit etwas Wasser, so entsteht eine grüne Lösung, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines grünen Pulvers, welches sich auf Zusatz von wenig Säure sofort mit grüner Farbe löst. In diesem grünen Pulver liegt, nach Analogie der genauer untersuchten Verhältnisse in der Dichlororeihe (siehe weiter unten), die ψ -Base der Dibromoreihe vor; es findet also durch den Zusatz des Wassers partielle Hydrolyse statt, gemäss der Gleichung:

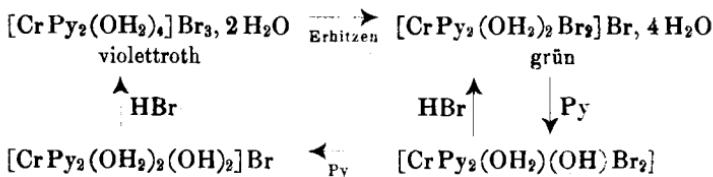


Giebt man zu der durch Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure geklärten grünen Lösung des Dibromobromids Pyridin, so bildet sich wiederum, diesmal aber in reichlicherer Menge, eine grüne, in Säuren

¹⁾ Diese zweite Art der Bindungsform des Wassers hat keinen bestimmenden Einfluss auf den Charakter der negativen Reste.

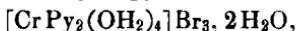
²⁾ Ann. d. Chem. 322, 296 [1902].

mit grüner Farbe lösliche Fällung; sie hat dieselben Eigenschaften, wie das Hydrolysirungsproduct. Lässt man diese Fällung nur etwa eine Minute lang in Berührung mit der überschüssiges Pyridin enthaltenden Mutterlauge, so werden auch die intraradicalen Bromatome herausgenommen, und es verwandelt sich der Niederschlag — unter Aenderung der Farbe nach graugrün hin — in das basische Bromid der Tetraquodipyridinreihe, sodass man dann durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure das violettrothe Tetraquodipyridinchrombromid erhält. Der folgende Kreisprocess möge die gegenseitigen Beziehungen der isomeren Bromide veranschaulichen:

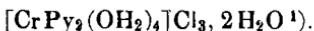


2. Die isomeren Chloride $\text{Cr Cl}_3 + 2\text{Py} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dem violettrothen Tetraquodipyridinchromchlorid,



entspricht ein violettrothes Chlorid der Formel



Die nähere Untersuchung dieses Körpers hat nun wiederum zur Realisirung eines interessanten Isomeriefalles geführt. Wird das violettrothe Tetraquodipyridinchromchlorid in einem geschlossenen Gefässe erwärmt, so färbt es sich allmählich grün. Aus der entstandenen fest-flüssigen, grünen Masse lassen sich zwei Körper isoliren: ein in angesäuertem Wasser leicht lösliches, grasgrünes und ein sehr schwer lösliches, gelbgrünes Salz. Beide Salze besitzen die gleiche empirische Formel $\text{Cr Cl}_3 + 2\text{Py} + 2\text{H}_2\text{O}$, unterscheiden sich aber ganz wesentlich und charakteristisch in ihren chemischen Eigenschaften.

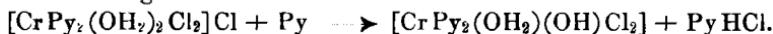
a) Das grasgrüne Chlorid $\text{Cr Cl}_3 + 2\text{Py} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses, in glänzenden, grünen Blättchen krystallisirende Chlorid besitzt die Structurformel $\text{[Cr Py}_2(\text{OH}_2)_2 \text{Cl}_2\text{]} \text{Cl}$, ist also analog constituit wie das weiter oben beschriebene grüne Dibromobromid, $\text{[Cr Py}_2(\text{OH}_2)_2 \text{Br}_2\text{]} \text{Br}$; ferner entspricht es in seiner Constitution dem grünen Chromchloridtetrahydrat, $\text{[Cr}(\text{OH}_2)_4 \text{Cl}_2\text{]} \text{Cl}$, als dessen Dipyridinsubstitutionsproduct es aufgefasst werden kann. Es lässt sich nämlich leicht zeigen, dass nur ein Chloratom des Chlorids ionencha-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 401 [1902].

rakter hat, während die beiden anderen Chloratome fest gebunden sind. So wird durch doppelten Umsatz mit Salpetersäure nur ein Chloratom des Chlorids durch einen NO_3 -Rest ersetzt, indem sich das Nitrat $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ bildet, und dieses Nitrat giebt in mit Salpetersäure angesäuerter Lösung mit Silbernitrat primär keinen Chlorsilberniederschlag; erst bei längerem Stehen oder beim Kochen der Lösung tritt Trübung ein — ein Zeichen, dass die beiden im Nitrat vorhandenen Chloratome nicht ionogen gebunden sind.

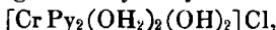
Mit der angegebenen Formulirung des grasgrünen Chlorids steht weiterhin in guter Uebereinstimmung, dass demselben durch Pyridin ein Molekül Salzsäure entzogen werden kann, indem sich die in Wasser unlösliche, fahlgrüne ψ -Base $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Cl}_2]$ bildet¹⁾, gemäss der Gleichung:



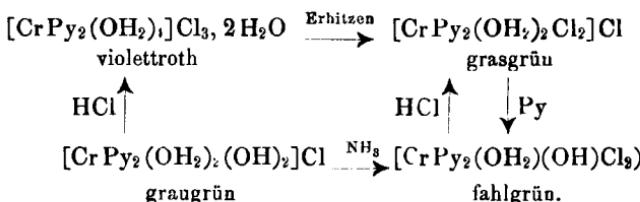
Diese ψ -Base giebt mit concentrirten Mineralsäuren unter Addition je eines Säureäquivalents, krystallisirte grüne Salze der allgemeinen Formel $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{X}$, Dichlorodiaquodipyridinchromsalze. Mit Salzsäure bildet sich so das grasgrüne Chlorid zurück, mit Salpetersäure entsteht das oben erwähnte Dichloronitrat, mit Bromwasserstoffsäure ein Dichlorobromid u. s. w.



Verreibt man den Dichlorohydroxylokokörper (die ψ -Base) mit wässrigem Ammoniak, oder lässt man ihn einige Stunden lang mit wässrigem Pyridin stehen, so verwandelt er sich unter Ionisirung der Chloratome in das graugrüne Dihydroxylochlorid,

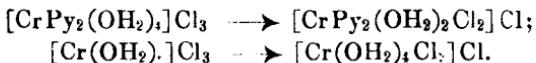


welches mit concentrirter Salzsäure normalerweise nicht mehr das grasgrüne Dichlorochlorid, sondern unter Aufnahme zweier Moleküle Salzsäure das violettrote Tetraquochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, giebt. Da nun aus letzterem durch Erhitzen im geschlossenen Rohr wieder das grasgrüne Chlorid entsteht, so haben wir also folgenden Kreisprocess:



¹⁾ In geringerer Menge bildet sich ein Niederschlag der ψ -Base aus dem Dichlorochlorid schon durch die Einwirkung von reinem Wasser, indem partielle Hydrolyse eintritt. Das Dichlorochlorid löst sich daher klar nur in angesäuertem Wasser.

Es wurde schon darauf aufmerksam gemacht, dass das grasgrüne Chlorid $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ seiner Constitution nach sehr nahe verwandt ist mit dem Chromchloridtetrahydrat, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Dem entsprechend zeigen beide Körper auch manche Aehnlichkeiten in ihren Eigenschaften. So sind beide Chloride grün gefärbt und besitzen beide nur ein ionogenes Chloratom. Ferner lassen sich beide Körper durch Wasserentziehung aus Trichloriden gewinnen, die je zwei Wassermoleküle mehr im Radical enthalten, wobei jedesmal zwei Chloratome Functionswechsel erleiden:



Schliesslich zeigen beide Chloride noch die gemeinschaftliche Eigenschaft, durch Addition gewisser Chloride grüne Doppelsalze zu geben, die mit Wasser sofort wieder in ihre Componenten zerfallen. Vom Chromchloridtetrahydrat ist diese Thatsache durch die Untersuchung von Werner und Gubser¹⁾ bekannt geworden; ein Additionsproduct von salzaurem Pyridin an das neue grasgrüne Chlorid von der Formel $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl} + \text{PyHCl}$, findet sich im experimentellen Theil dieser Arbeit beschrieben. Man ersieht also auch an diesem speciellen Beispiel wieder, dass die Chromsalzhydrate mit den Chromiaken zu einer und derselben Klasse von Verbindungen gehören, und sich im besonderen von den wasserreichen Chromiaken in ihren Eigenschaften nicht wesentlich unterscheiden.

b) Das gelbgrüne Chlorid $\text{CrCl}_3 + 2\text{Py} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das gelbgrüne Chlorid ist im Gegensatz zum grasgrünen Isomeren in Wasser, auch in angesäuertem, nur schwer mit grüner Farbe löslich. Dagegen löst es sich gut in Aceton, Acetonitril, Methylalkohol und einigen anderen organischen Lösungsmitteln. In chemischer Beziehung haben wir folgenden wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Chloriden. Während in dem grasgrünen Chlorid ein Chloratom Ionencharakter hat, lässt sich zeigen, dass sich in dem gelbgrünen Körper kein Chloratom in wässriger Lösung als Ion verhält, dass also hier alle drei Chloratome intraradical gebunden sind. Giebt man nämlich zur wässrigen Lösung des gelbgrünen Chlorids, die mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt ist, eine Lösung von Silbernitrat, so tritt primär überhaupt keine sichtbare Reaction ein; erst nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen, grünlichen Niederschlag, der sich nach und nach unter Bildung von Chlorsilber zersetzt. Der krystallinische Niederschlag konnte wegen seiner leichten Zersetzung nicht rein isolirt werden; er besteht

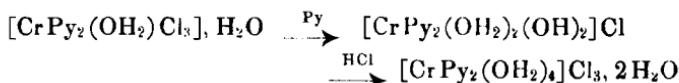
¹⁾ Diese Berichte 34, 1579 [1901].

wahrscheinlich aus einem Additionsprodukt von Silbernitrat an das gelbgrüne Chlorid.

Nach diesem Befund werden wir also, unter Zugrundelegung der Werner'schen Coordinationslehre und der durch die Zusammensetzung zahlreicher Chromiate gewonnenen Ansicht, dass Chrom die Coordinationszahl 6 hat, dem gelbgrünen Chlorid die Constitutionssformel $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)\text{Cl}_3]\text{H}_2\text{O}$ zuertheilen und es als Trichloroquodipyridinchrom bezeichnen. Das extraradical geschriebene Wassermolekül ist in diesem Falle sehr fest gebunden: im Exsiccator über Phosphorpentoxyd wird es nicht abgegeben; ob es in der Wärme austritt, lässt sich nicht constatiren, da die Substanz beim Erhitzen weitergehende Zersetzung erfährt. Die Verhältnisse liegen hier also ganz analog wie beim Trirhodanatokörper $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)(\text{SCN})_3]\text{H}_2\text{O}$. Ob etwa in beiden Fällen jedesmal ein Doppelwassermolekül eine Coordinationsstelle besetzt, wie es von Werner und Richter¹⁾ beim Trirhodanatokörper angenommen wird, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Die Rückverwandlung des Trichlorokörpers in das Tetraquochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem er durch Erhitzen entstanden ist, gelingt leicht folgendermaassen:

Man schüttelt ihn in wässriger Aufschlämmung mit etwas Pyridin, wobei die Farbe des Salzes allmählich in graugrün übergeht, unter Bildung des basischen Chlorids der Tetraquoreihe; aus letzterem entsteht das Tetraquochlorid durch Verreiben mit concentrirter Salzsäure; in Formeln:



Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass das gelbgrüne Chlorid nachgewiesenermaassen zur Klasse der so seltenen, reinen Anlagerungsverbindungen gehört, deren Existenz bekanntlich von Jörgensen bestritten wird. Von hierher gehörigen Chromverbindungen konnte man bisher nur die folgenden beiden: das Chlorid $[\text{CrPy}_3\text{Cl}_3]$ ²⁾ und das Rhodanid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)(\text{SCN})_3]\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Von diesen Körpern ist aber der Erstere in Wasser ganz unlöslich, sodass sich die Natur seiner Chloratome nicht direct bestimmen lässt; der Letztere giebt in der That, wie Werner und Richter gezeigt haben, in wässriger Lösung keine Rhodanionenreaction, doch glaubte Jörgensen³⁾ diese Thatsache durch eine gegenseitige Bindung der com-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 243 [1897].

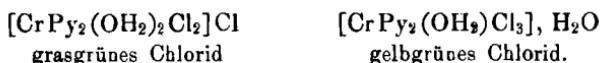
²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 282 [1900].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 144 [1899].

plexen Rhodangruppen erklären zu können. Es ist deshalb von Interesse, dass nunmehr ein einfaches Chromchloridadditionsprodukt bekannt ist, welches sich ganz im Sinne der Werner'schen Theorie als reine Anlagerungsverbindung verhält¹⁾, indem es keine ionogenen Chloratome besitzt.

c) Die Beziehungen der isomeren Chloride zu einander.

Den isomeren Chloriden $\text{CrCl}_3 + 2 \text{Py} + 2 \text{H}_2\text{O}$ kommen also gemäss den obigen Erörterungen die folgenden beiden Constitutionenformeln zu:



Ein derartiger Isomeriefall zwischen einem Diacidosalz und einem Triacidokörper ist bisher noch nicht beobachtet worden. Bei den in der Literatur beschriebenen hydrazisomeren Verbindungen handelt es sich entweder um die Isomerie zwischen einem Monoacidosalz und einem Diacidosalz oder zwischen einem Salz ohne direct gebundenen negativen Rest und einem Diacidosalz.

Entsprechend dem Verhalten der isomeren Bromide, sollte es auch möglich sein, die isomeren Chloride gegenseitig in einander zu verwandeln. In der That ist es gelungen, den Trichlorokörper in das Dichlorochlorid überzuführen. Zu diesem Zwecke lässt man die Lösung des Trichlorokörpers in gewöhnlichem Aceton an freier Luft verdunsten; es hinterbleibt ein grüner Syrup, der in angesäuertem Wasser mit grüner Farbe leicht löslich ist. Setzt man zur wässrigen Lösung desselben Pyridin, so scheidet sich in reichlicher Menge Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Cl}_2]$, ab, welches beim Verreiben mit concentrirter Salzsäure das gesuchte Dichlorochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, giebt. Die umgekehrte Verwandlung des grasgrünen in das gelbgrüne Chlorid ist noch nicht versucht worden.

Experimenteller Theil.

1. Dibromo-diaquo-dipyridin-chrombromid,
 $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Br}_2]\text{Br}, 4\text{H}_2\text{O}$.

Lässt man das violettrethe Tetraquodipyridinchrombromid²), $[\text{Cr Py}_3(\text{OH}_2)_4]\text{Br}_3$, 2 H₂O, wochenlang in einem verschlossenen Glase liegen, so färbt es sich allmählich grün. Aus einer Substanzprobe,

¹⁾ Dass auch das reine Hydrat $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3\text{Cl}_3]$ existenzfähig erscheint, ist von mir vor einiger Zeit nachgewiesen worden (diese Berichte 34, 2559 [1901]).

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 426 [1902].

die etwa $\frac{1}{2}$ Jahr lang aufbewahrt worden war, konnte durch Umfällen mit Bromwasserstoffsäure ein schön krystallisiertes, grünes Salz isolirt werden, dessen Analysen auf die Formel $\text{CrBr}_3 + 2 \text{Py} + 6 \text{H}_2\text{O}$ stimmten; die betreffenden Analyseu finden sich weiter unten. Um den Umwandlungsprocess zu beschleunigen, wurde zunächst eine Probe des rothen Bromids längere Zeit dem Licht ausgesetzt, aber ohne merkbaren Erfolg. Durch Erhitzen des Bromids in einem offenen Gefäss fand weitergehende Zersetzung statt, unter Bildung basischer Salze. Schliesslich gelang es uns, durch Erhitzen des Salzes in einem geschlossenen Gefäss die gewünschte Umwandlung in wenigen Stunden zu erreichen. Am besten verfährt man zur Darstellung des grünen Dibromobromids folgendermaassen:

2 g des violettrothen Tetraquodipyridinchrombromids werden in einem verschlossenen Gläschen im Wasserbade zunächst 3 Stunden lang auf 60° , dann weitere 3 Stunden lang auf 65° erwärmt, wodurch sich schliesslich eine dunkelgrüne, dicke, fest-flüssige Masse bildet, welche man auf einem Uhrglase mit concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt. Es scheiden sich fast momentan grüne Krystalle aus; nach einiger Zeit decantirt man sie ab und trocknet sie an der Lust neben Kalilauge. Zum Umkrystallisiren verreibt man das trockne Product mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen, grünen Brei (Ausscheidung von $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Br}_2]$) und giebt dann tropfenweise concentrirte Bromwasserstoffsäure hinzu; zunächst bildet sich eine klare, grüne Lösung, aus der sich bald die grünen Dibromobromidkrystalle abscheiden. Noch zweckmässiger ist es, das trockne Rohproduct mit wenig Wasser zu verreiben und zunächst soviel Salzsäure hinzuzufügen, bis gerade eine klare, dunkelgrüne Lösung entstanden ist, die dann von eventuellen Verunreinigungen durch Filtriren befreit werden kann, ohne dass man Auskrystallisiren eines Dibromosalzes zu befürchten braucht. Versetzt man diese grüne Lösung nunmehr mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so krystallisiert nach einiger Zeit das grüne Dibromobromid heraus, und zwar in Form dicker, glänzender, grüner Tafeln. Die Ausbeuten an Bromid wechseln etwas; im Maximum wurden nach diesem Verfahren aus 6 g Tetraquobromid 0.8—0.9 g rohes Dibromobromid gewonnen.

Das grüne Dibromobromid löst sich in absolutem Aethylalkohol und absolutem Methylalkohol mit grüner Farbe; es ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und Eisessig. Im Gegensatz zum isomeren, violettrothen Bromid löst es sich nicht klar in Wasser, indem sofort partielle Hydrolyse unter Ausscheidung eines grünen Pulvers stattfindet, welches wohl die Zusammensetzung $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Br}_2]$ besitzt. In angesäuertem Wasser ist es klar mit grüner Farbe löslich.

Wird das Dibromobromid in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst und überschüssiges Pyridin zugegeben, so entsteht momentan eine pulvrigie, grüne Fällung, welche aus der ψ -Base $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Br}_2]$ bestehen muss; denn bei sofortigem Zusatz von Salzsäure zum Niederschlag (alles innerhalb einer Minute ausgeführt) bildet sich wieder

eine klare, grüne Lösung. Wartet man aber mit dem Zusatz der Salzsäure nur stark eine Minute, so entsteht schon eine missfarbene oder sogar schon eine rothe Lösung. Der Hydroxylodibromokörper ist also ausserordentlich labil und verwandelt sich schnell in das basische Bromid der Tetraquoreihe. Auf die Reindarstellung desselben wurde daher verzichtet, zumal in der stabileren Dichlororeihe die einschlägigen Verhältnisse vollständig klar gelegt werden konnten. Bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zur Dibromobromidlösung geht die Umwandlung des primär gebildeten Hydroxylodibromokörpers in das Dihydroxylbromid so schnell vor sich, dass auch sofortiger Zusatz einer Säure eine rothe Lösung erzeugt.

Durch doppelten Umsatz des Dibromobromids in schwach angesäuerte Lösung mit Jodkalium oder Salpetersäure erhält man das Jodid resp. das Nitrat der Reihe. Silbernitrat fällt aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung primär nur einen Theil des Broms als Bromsilber aus. Erhitzt man das Salz auf 80—90°, so nimmt es, unter Aenderung der Farbe nach gelb hin, an Gewicht ab, doch konnte keine Gewichtsconstanz erzielt werden. Neben Natriumhydroxyd an der Luft getrocknet, besitzt es 6 Moleküle Wasser, von denen im Phosphorpentoxyd-Exsiccator 4 Moleküle abgegeben werden, indem die Krystalle zu einem mattgrünen Pulver zerfallen.

1. Analyse des lufttrocknen Productes, entstanden durch längeres Aufbewahren des violettrrothen Bromids.

0.0997 g Sbst.: 0.0136 g Cr_2O_3 . — 0.0966 g Sbst.: 0.0975 g AgBr.
Ber. Cr 9.36, Br 43.01.
Gef. » 9.34, » 42.95.

2. Analyse des lufttrocknen Productes, dargestellt durch Erhitzen des violettrrothen Bromids.

0.1679 g Sbst.: 0.1704 g AgBr. — 0.1284 g Sbst.: 0.1302 g AgBr. — 0.1166 g Sbst.: 0.0165 g Cr_2O_3 . — 0.1079 g Sbst.: 0.0149 g Cr_2O_3 . — 0.2223 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 723 mm). — 0.1717 g Sbst.: 8.1 ccm N (24°, 723 mm). — 0.1681 g Sbst. verloren neben P_2O_5 0.0216 g H_2O . — 0.1983 g Sbst. verloren neben P_2O_5 0.0254 g H_2O .

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellung.

Ber. Br 43.01, Cr 9.36, N 5.03, 4 H_2O 12.90.
Gef. » 43.18, 43.15, » 9.68, 9.46, » 5.03, 5.15, » 12.84, 12.78.

Analyse des neben Phosphorsäureanhydrid getrockneten Productes $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Br}_2]\text{Br}$.

0.1465 g Sbst.: 0.1691 g AgBr } (Proben verschiedener Darstellung).
0.1733 » » : 0.2030 » » }
Ber. Br 49.36. Gef. Br 49.18, 49.85.

2. Dibromo-diaquo-dipyridin-chromnitrat,
 $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

a) Man verreibt das Bromid der Reihe so lange mit etwas Wasser, bis ein Theil mit grüner Farbe in Lösung gegangen ist, der andere Theil sich als basisches Salz abgeschieden hat, wobei man dafür sorgen muss, dass kein unzersetztes Bromid ungelöst zurückbleibt. Nunmehr giebt man tropfenweise Salpetersäure zu; es entsteht eine klare, grüne Lösung, aus der sich bald die Nitratkrystalle abscheiden.

b) Da man die nach dem Zusatz von Salpetersäure entstandene Lösung nicht gut filtriren kann, indem die Abscheidung des Nitrats zu schnell erfolgt, so wendet man, falls das Bromid nicht ganz rein ist, besser folgende Methode an. Man giebt zu der Aufschlämmung des Bromids in Wasser so lange (möglichst wenig!) verdünnte Salzsäure, bis sich eine grüne Lösung gebildet hat, filtrirt dieselbe, fügt Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) hinzu und lässt ruhig auskry-tallisiren. Sobald sich die Krystalle abgeschieden haben, muss man sie von der Mutterlauge trennen, indem sonst durch Zersetzung die Ausbeute sehr gering wird.

Man erhält so nach a) und b) das Nitrat in dunkelgrünen, zum Theil ziemlich grossen, nadelförmigen Krystallen, die man neben Natriumhydroxyd auf einer Thonplatte an der Luft trocknet. In ihrem äusseren Habitus gleichen die Nitratkrystalle ganz ausserordentlich den Krystallen des entsprechenden Jodids. Das nach b) dargestellte Nitrat hat regelmässig einen etwas zu hohen Halogengehalt. Lässt man das Nitrat nach dem Salpetersäurezusatz nicht ruhig auskrytallisiren, sondern reibt man zur Beschleunigung der Abscheidung die Wände des Gefässes mit einem Glasstab, so fällt ein hellgrünes, feinkristallinisches Pulver aus, welches gemäss einer Chrom- und einer Brom-Bestimmung 2 Moleküle Wasser weniger enthält als das dunkelgrüne Salz.

Ebenso wie das Bromid der Reihe löst sich auch das Nitrat nicht klar in Wasser; es erfolgt sofort partielle Abscheidung des Hydroxyldibromokörpers, der dann durch Zusatz von etwas Mineralsäure in Lösung gebracht werden kann. In stark salpetersäurehaltigem Wasser ist das Nitrat sehr schwer löslich.

Wird das Dibromonitrat mit durch Eis gekühltem Wasser so lange geschüttelt, bis ein Theil mit grüner Farbe in Lösung gegangen ist und der Rest sich in eine feine Suspension des Hydroxyldibromokörpers verwandelt hat, und giebt man nunmehr durch Eis gekühlte, mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung hinzu, so bildet sich zunächst eine klare, grüne Lösung, die sich erst ganz allmählich trübt, indem sich mehr und mehr Bromsilber ausscheidet. Die beiden Bromatome des Dibromonitrats haben also primär keinen Ionencharakter.

Analyse der dunkelgrünen Nadeln $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

a) des nach a) dargestellten Productes.

0.1720 g Sbst.: 0.1193 g AgBr. — 0.1410 g Sbst.: 0.0196 g Cr_2O_3 .

Ber. Br 29.62, Cr 9.64.

Gef. » 29.52, • 9.51.

g) des nach b) dargestellten Products.

0.1058 g Sbst.: 0.0762 g AgBr. — 0.1487 g Sbst.: 0.1058 g AgBr. — 0.1000 g Sbst.: 0.0716 g AgBr. — 0.1694 g Sbst.: 0.0236 g Cr₂O₃. — 0.1292 g Sbst.: 0.0182 g Cr₂O₃. — 0.1526 g Sbst.: 10.3 ccm N 19°, 723 mm). — 0.1056 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 723 mm). — 0.1257 g Sbst. verloren neben P₂O₅ 0.0166 g H₂O.

Ber. Br 29.62, Cr 9.64, N 7.77, 4H₂O 13.33.

Gef. » 30.63, 30.28, 30.46, » 9.54, 9.64, » 7.50, 7.54, » 13.20.

Die Doppelanalysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellungen.

Analyse des neben Phosphorsäureanhydrid getrockneten Products [CrPy₂(OH₂)₂Br₂]NO₃.

0.1091 g Sbst.: 0.0867 g AgBr.
Ber. Br 34.18. Gef. Br 33.82.

Analyse des hellgrünen Products [CrPy₂(OH₂)₂Br₂]NO₃, 2H₂O.

0.1364 g Sbst.: 0.1017 g AgBr. — 0.0841 g Sbst.: 0.0129 g Cr₂O₃.
Ber. Br 31.74, Cr 10.34.
Gef. » 31.73, » 10.50.

3. Dibromo-diaquo-dipyridin-chromjodid, [CrPy₂(OH₂)₂Br₂]J, 4H₂O.

Die Darstellung des Jodids erfolgt genau so wie die des Nitrats der Reihe. Man stellt sich zunächst durch Zusatz von möglichst wenig Salzsäure eine klare, concentrirte, wässrige Lösung des Bromids her und giebt dann eine concentrirte Lösung von Jodammonium hinzu. Nach einiger Zeit, oft erst nach einer Viertelstunde, beginnt die Ausscheidung des Jodids, und zwar kry stallisiert es in dunkelgrünen, dicken Nadeln, die sehr den Nitrat-Kristallen gleichen und zuweilen 1—2 cm lang werden. Man trocknet sie zunächst neben Natronkalk und dann an der Luft.

In reinem Wasser ist das Jodid nicht klar löslich, indem sofort partielle Hydrolyse unter Bildung eines Niederschlags der wahrscheinlichen Zusammensetzung [CrPy₂(OH₂)(OH)Br₂] erfolgt; in verdünnten Säuren löst es sich dagegen klar mit grüner Farbe. Bei vorsichtigem Erwärmen färbt sich das Jodid mattgelb, bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Jodabspaltung. Neben Phosphorpentoxid verliert das Salz 4 Moleküle Wasser unter Annahme einer matten Farbe, die einen Stich ins Gelbe zeigt.

Analyse des lufttrocknen Jodids.

0.1032 g Sbst.: 0.1049 g 2AgBr + AgJ. — 0.1416 g Sbst.: 0.1436 g 2AgBr + AgJ. — 0.1453 g Sbst.: 0.1484 g 2AgBr + AgJ. — 0.1354 g dieses Niederschlags gaben nach dem Ueberleiten von Chlor 0.0958 g AgCl, sodass in dem Niederschlag 0.0940 g AgBr und 0.0544 g AgJ vorhanden waren. — 0.1394 g Sbst.: 0.0176 g Cr₂O₃. — 0.1039 g Sbst.: 4.45 ccm N (24°, 722 mm). — 0.1091 g Sbst.: 4.7 ccm N (22°, 706 mm). — 0.3282 g Sbst. verloren im P₂O₅-Exsiccator 0.0391 g H₂O.

Ber. Cr 8.61, N 4.62, 2Br + J 47.42, Br 26.45, J 20.97, 4H₂O 11.90.
 Gef. » 8.64, » 4.67, 4.63, » 47.32, 47.63, » 27.53, » 20.28, » 11.91.

Analyse der neben Phosphorsäureanhydrid getrockneten
 Substanz [CrPy₂(OH₂)₂Br₂]J.

0.1660 g Sbst.: 0.1900 g 2AgBr + AgJ. — 0.1241 g Sbst.: 0.0178 g Cr₂O₃.
 Ber. 2Br + J 53.81, Cr 9.77.
 Gef. » 53.75, » 9.82.

4. Trichloro-aquo-dipyridin-chrom, [CrPy₂(OH₂)Cl₃] + H₂O.

Man erwärmt 2-3 g des violettrothen Tetraquodipyridinchromchlorids¹⁾, [CrPy₂(OH₂)₄Cl₃, 2H₂O, in einem verschlossenen Gläschen von etwa 40 ccm Grösse so lange auf 75°, bis eine fest-flüssige Masse entstanden ist. Dieselbe wird auf einer Thonplatte abgepresst; der grüne Rückstand besteht im wesentlichen aus 2 Körpern. Durch Verreiben mit salzsäurehaltigem Wasser geht der eine Bestandtheil mit grüner Farbe in Lösung, und es hinterbleibt ein krystallinisches, gelbgrünes Pulver, welches zur Reinigung so lange mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird, bis das Filtrat nur noch ganz schwach gefärbt erscheint. Zu dem gelbgrünen Pulver liegt das gesuchte Trichloroquodipyridinchrom vor; man trocknet es neben Natronkalk, aber so, dass die Luft frei circuliren kann.

Der Trichlorokörper ist mit grüner Farbe löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Acetonitril, Chloroform und Essigester²⁾, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether. Beim Verdunsten der Lösung in Acetonitril bleiben kleine, glänzende, gelbstichig grüne Kräställchen zurück. Mit wenig absolutem Methylalkohol verwandelt sich der Trichlorokörper in ein in schönen, grünen Blättchen krystallisirendes Additionsproduct, das an der Luft verwittert und mit Wasser sofort matt wird; es soll noch genauer untersucht werden. In Wasser ist der Trichlorokörper schwer mit grüner Farbe löslich. Wird er mit Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, ordentlich geschüttelt und wird dann filtrirt, so erhält man eine klare, grüne Lösung, welche mit einer 10-proc. Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur primär keinen Niederschlag, nicht einmal eine Trübung, giebt; allmählich aber scheiden sich schöne, grüne, glänzende, durchsichtige Nadeln ab. Lässt man das Gauze nun weiterhin bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verwandeln sich die Nadeln in den bekannten weissen Chlorsilberniederschlag. Es verhält sich also primär kein Chloratom als Ion; in den Nadeln liegt wahrscheinlich ein Silbernitrat-Additionsproduct des Trichlorokörpers vor.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 418 [1902].

²⁾ Die Farbe in Essigester ist grüngelb.

Wird der Trichlorokörper einige Minuten lang in wässriger Aufschlammung mit Pyridin geschüttelt, so verwandelt sich das krystallinische gelbgrüne Pulver in einen feinen, graugrünen Niederschlag, der sich in Salzsäure mit rother Farbe löst, also aus dem Dihydroxylochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ besteht. Im Phosphorsäureanhydrid-Exsiccator giebt der Trichlorokörper kein Wasser ab; erhitzt man ihn auf etwa 85° , so verliert er an Gewicht, in einer Stunde, pro 0.2 g etwa 1 mg, ohne dass aber die Bildung eines bestimmten, niederen Hydrats beobachtet wird.

Analyse der lufttrocknen Substanz.

0.1346 g Sbst.: 0.1632 g AgCl. — 0.0763 g Sbst.: 0.0920 g AgCl. — 0.1123 g Sbst.: 0.0248 g Cr_2O_3 — 0.1032 g Sbst.: 0.0227 g Cr_2O_3 . — 0.1611 g Sbst.: 11.8 cem N (24°, 727 mm).

Ber. Cl 30.20, Cr 14.78, N 7.94.
Gef. » 29.98, 29.81, » 15.12, 15.06, » 8.05.

Uebergang des Trichlorokörpers in das isomere Dichlorochlorid.

Löst man den Trichlorokörper in gewöhnlichem Methylalkohol und lässt die Lösung dann an freier Luft verdunsten, so hinterbleibt eine dickflüssige, grüne Masse, welche sich in mit Salzsäure angesäuertem Wasser mit grüner Farbe löst. Durch Zusatz von Pyridin zu dieser Lösung fällt ein grünes, in salzsäurehaltigem Wasser schmutziggrün lösliches Pulver aus: es besteht aus Dihydroxyloquodipyridinchrom, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})\text{Cl}_2]$, welches mit etwas Dihydroxylochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, verunreinigt ist. Zur Reinigung wird es durch Verreiben mit halbconcentrirter Salzsäure in das Dichlorochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, verwandelt und aus letzterem durch Fällen der wässrigen Lösung mit Pyridin wieder regenerirt. Es stellt dann ein feinkristallinisches, fahlgrünes Pulver dar, das sich in salzsäurehaltigem Wasser mit rein grüner Farbe löst und mit concentrirter Salzsäure reines, dem Trichlorokörper isomeres Dichlorochlorid giebt.

Analyse des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Products $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})\text{Cl}_2]$.

0.0641 g Sbst.: 0.0579 g AgCl.
Ber. Cl 22.46. Gef. Cl 22.33.

Bei einem der Umwandlungsversuche blieb beim Verdunsten der Lösung des Trichlorokörpers in Methylalkohol eine grüne, fest-flüssige Masse zurück, die, auf eine Thonplatte gestrichen, ein grünes, kristallinisches Salz hinterliess. Dasselbe gab mit Wasser sofort eine Ausscheidung des Dichlorohydroxylokörpers $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})\text{Cl}_2]$ und löste sich in salzsäurehaltigem Wasser mit schön grüner Farbe; es verhielt sich also genau so wie das Dichlorochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Die Analysen stimmen auf ein Tribydrat des Dichlorochlorids.

0.1120 g Sbst.: 0.1191 g AgCl. — 0.1154 g Sbst.: 0.0220 g Cr₂O₃.
 Ber. Cl 26.19, Cr 12.81. } Gefundenes Atomverhältniss Cr:Cl = 1:2.95.
 Gef. » 26.29, » 13.05. }

5. **Dichloro-diaquo-dipyridin-chromchlorid-pyridiniumchlorid-doppelsalz**, [CrPy₂(OH₂)₂Cl₂]Cl + ClH Py.

Dieses Doppelsalz krystallisiert aus der grünen Lösung, die beim Verreiben des unter 4. beschriebenen, grünen Rohprodukts (gewonnenen durch Erhitzen von [CrPy₂(OH₂)₄]Cl₃, 2H₂O) mit salzsäurehaltigem Wasser entsteht¹⁾. Beim Verdunsten der Lösung bilden sich grüne, glänzende, nadelförmige, durchsichtige Krystalle, die an der Luft allmählich matt werden. Außerdem lässt sich das Doppelsalz auch auf rein synthetischem Wege darstellen. Man löst das Dichlorochlorid, [CrPy₂(OH₂)₂Cl₂]Cl, in wenig salzsäurehaltigem Wasser und giebt concentrirte Salzsäure hinzu. Hierbei müssen die Concentrationsverhältnisse so gewählt werden, dass durch die concentrirte Salzsäure kein Chlorid ausgefällt wird. Nunmehr versetzt man so lange mit Pyridin, bis die Säure abgestumpft ist und lässt das Ganze ruhig stehen. Nach einigen Stunden krystallisiert dann das Doppelsalz in schönen, grünen, prismatischen Nadeln aus, die in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem nach der ersten Methode erhaltenen Product übereinstimmen. Vor allem geben beide Salze mit Wasser, unter partieller Hydrolyse, sofort einen Niederschlag von [CrPy₂(OH₂)(OH⁻Cl₂)].

Analyse des durch Erhitzen von Tetraquodipyridinchromchlorid gewonnenen Productes.

0.1034 g Sbst.: 0.1256 g AgCl. — 0.1092 g Sbst.: 0.1328 g AgCl. — 0.1076 g Sbst.: 0.0177 g Cr₂O₃. — 0.1086 g Sbst.: 0.0180 g Cr₂O₃. — 0.2764 g Sbst.: 20.1 ccm N (23°, 722 mm). — 0.1229 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 721 mm). —

Ber. Cl 30.34, Cr 11.13, N 8.98.
 Gef. » 30.08, 30.07, » 11.26, 11.34, » 8.15, 8.21.

Analyse des synthetisch dargestellten Productes.

0.0882 g Sbst.: 0.1074 g AgCl. — 0.0796 g Sbst.: 0.0130 g Cr₂O₃.
 Ber. Cl 30.34, Cr 11.10.
 Gef. » 30.11, » 11.18.

6. **Dichlorodiaquodipyridinchromchlorid**, [CrPy₂(OH₂)₂Cl₂]Cl.

Man übergiesst das Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom²⁾ mit wenig concentrirter Salzsäure und presst das entstandene, feste Product auf einer Thonplatte ab. Den trocknen Rückstand verreibt man mit wenig Wasser und fügt soviel Salzsäure hinzu, dass sich gerade eine klare, grüne Lösung bildet, die man eventl. filtrirt. Versetzt man nunmehr die Lösung mit einem Ueber-

¹⁾ Zweckmässig zieht man das grüne Rohproduct mit wenig warmem, salzsäurehaltigem Wasser aus, um so eine möglichst concentrirte Lösung zu gewinnen.

²⁾ Ueber die Darstellung dieses Körpers siehe die vorhergehende Abhandlung dieser »Berichte«.

schuss von concentrirter Salzsäure, so erstarrt sie, namentlich beim Reiben zu einem grünen Krystallbrei¹⁾. Das so gewonnene, auf einer Thonplatte abgepresste Chlorid besteht aus hellen, grasgrünen, feinen, glänzenden Blättchen. Lässt man das Chlorid ganz langsam auskrystallisiren, so erhält man dunkelgrüne, kleine Täfelchen von starkem Glanze, die aber nicht analysirt wurden.

Das Chlorid ist unlöslich in absolutem Aether und Aceton; dagegen löst es sich in absolutem Alkohol und wässrigem Aceton mit grüner Farbe. Mit Wasser erfolgt sofort Hydrolyse unter reichlicher Ausscheidung eines fablgrünen Niederschlags, der aus dem Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom besteht. In angesäuertem Wasser ist das Chlorid gut mit grüner Farbe löslich; aus einer concentrirten, mit angesäuertem Wasser hergestellten Lösung fallen mit concentrirter Salzsäure und concentrirter Bromwasserstoffsäure grüne, krystallinische Niederschläge aus. Das Chlor ist in der salpetersäurehaltigen, wässrigen Lösung nur zum Theil durch Silbernitrat direct fällbar.

Lässt man die grünen Blättchen des Chlorids einige Tage lang an der Luft liegen, so werden sie unter Salzsäureabgabe matt; ebenso verlieren sie Salzsäure beim Trocknen neben Natronkalk oder Kaliumhydroxyd, sodass dann das Atomverhältniss von Chrom zu Chlor nicht genau gleich 1:3 ist. Dagegen erhält man gut stimmende Analysenzahlen, wenn man das Chlorid auf einer Thonplatte neben Chlorcalcium im Vacuum etwa 6 Stunden lang trocknet.

Analyse des neben Chlorcalcium im Vacuum getrockneten
Products.

0.1106 g Sbst.: 0.1340 g AgCl. — 0.1174 g Sbst.: 0.0250 g Cr₂O₃. — 0.1184 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 731 mm).

Ber. Cl 30.20, Cr 14.78, N 7.94.

Gef. » 29.95, » 14.58, » 7.85.

Atomverhältniss: Cr:Cl = 1:3.01.

Eine an der Luft innerhalb 16 Stunden getrocknete Probe besass ebenfalls einen gut stimmenden Chlorgehalt.

0.0976 g Sbst.: 0.1171 g AgCl. Gef. 29.66 pCt. Cl.

Analyse der neben Kali getrockneten Substanz:

1. 0.0904 g Sbst.: 0.1065 g AgCl. — 0.1031 g Sbst.: 0.0221 g Cr₂O₃.

2. 0.1395 g Sbst.: 0.1621 g AgCl. — 0.1023 g Sbst.: 0.0217 g Cr₂O₃.

Substanzprobe 1 lag 12 Stunden, Substanzprobe 2 24 Stunden neben Kali.

Ber. Cl 30.20, Cr 14.78.

Gef. » 29.13, 28.73, » 14.67, 14.52.

Das Atomverhältniss von Cr:Cl ist im erstenen Falle 1:2.91, im letzteren Falle 1:2.90.

¹⁾ Die Lösung des Chlorids ist möglichst concentrirt zu wählen.

7. Dichloro-diaquo-dipyridin-chromnitrat,
 $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$, 2 H_2O .

Zur Darstellung dieses Salzes übergiesst man das Dichlorohydroxylo-aquodipyridinchrom¹⁾ mit concentrirter Salpetersäure, wodurch es sich in eine-kristallinische, grasgrüne Masse verwandelt, die man auf einer Thonplatte abpresst. Den trocknenen Rückstand löst man unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure in wenig Wasser und giebt dann einige Tropfen concentrirter Salpetersäure hinzu. Nach einiger Zeit krystallisiren schöne, grüne, durchsichtige Nadeln aus, die das gesuchte Nitrat darstellen. Man trocknet sie auf einer Thonplatte neben Kali, aber so, dass die Luft frei circuliren kann.

Giebt man zur Lösung des Nitrats in salpetersäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von Silbernitrat, so entsteht überhaupt keine Fällung, nicht einmal eine Trübung; erst beim Erwärmen erscheint ein reichlicher Chlorsilber-Niederschlag.

a) Analyse der lufttrocknen Substanz $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$, 2 H_2O .

0.1063 g Sbst.: 0.0730 g AgCl. — 0.1116 g Sbst.: 0.0763 g AgCl. — 0.1100 g Sbst.: 0.0203 g Cr_2O_3 . — 0.1366 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 735 mm). — 0.1630 g Sbst. verloren neben P_2O_5 0.0151 g H_2O .

Ber. Cl 16.91, Cr 12.58, N 10.14, 2 H_2O 8.65.

Gef. » 16.98, 16.91, » 12.64, » 10.11, » 9.26.

b) Analyse der neben Phosphorsäureanhydrid getrockneten Substanz $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$.

0.1475 g Sbst.: 0.1100 g AgCl.

Ber. Cl 18.68. Gef. Cl 18.44.

8. Dichloro-diaquo-dipyridin-chrombromid,
 $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Br}$, 3 H_2O .

Man verreibt das Dichlorohydroxyloaquodipyridinchrom¹⁾ mit wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure, worauf ein hellgrüner, kristallinischer Brei entsteht, den man auf einer Thonplatte abpresst; den Rückstand löst man unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig Wasser. Ist die Lösung sehr concentrirt, so krystallisirt das Bromid schon beim Erkalten derselben in dunkelgrünen, kleinen Nadeln aus. Aus verdünnteren Lösungen erscheint das Salz erst nach Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure, und zwar in grösseren, dunkelgrünen, prismatischen Nadeln. Man trocknet sie auf einer Thonplatte neben Kali, aber so, dass die Luft frei circuliren kann.

Das Bromid löst sich in angesäuertem Wasser, Aethylalkohol und Methyalkohol mit grüner Farbe, ist aber unlöslich in Aether. Sein Farbenton ist viel dunkler grün, als der des wasserfreien Dichlorochlorids.

¹⁾ Die Darstellung dieses Körpers siehe die vorhergehende Abhandlung dieser »Berichte«.

a) Analyse der lufttrocknen Substanz $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Br}$, 3 H_2O .

0.1117 g Sbst.: 0.1182 g 2 $\text{AgCl} + \text{AgBr}$. — 0.1388 g Sbst.: 0.1464 g 2 $\text{AgCl} + \text{AgBr}$. — 0.1598 g Sbst.: 0.1687 g 2 $\text{AgCl} + \text{AgBr}$; 0.1602 g dieses Niederschlags verloren im Chlorstrom 0.0154 g an Gewicht. — 0.1208 g Sbst.: 0.0205 g Cr_2O_3 . — 0.1281 g Sbst.: 0.0215 g Cr_2O_3 — 0.1637 g Sbst.: 8.9 ccm N (23°, 726 mm). — 0.1369 g Sbst. verloren neben P_2O_5 0.0164 g H_2O .

Ber. 2 Cl + Br 33.47, Cl 15.74, Br 17.73, Cr 11.55.

Gef. » 33.64, 33.53, 33.56, » 15.50, » 18.24, » 11.62, 11.49.

Ber. N 6.20, 3 H_2O 11.97.

Gef. » 5.98, » 11.98.

b) Analyse der neben Phosphorsäureanhydrid getrockneten Substanz $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Br}$.

0.1205 g Sbst.: 0.1454 g 2 $\text{AgCl} + \text{AgBr}$.

Ber. 2 Cl + Br 38.03. Gef. 2 Cl + Br 38.36.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1906.

**293. Hermann Grossmann und Bernhard Schück:
Ueber die Einwirkung von Aethylendiamin auf einige Kobalt- und Platin-Verbindungen.**

(Eingegangen am 9. Mai 1906.)

Das Verhalten des Aethylendiamins gegen Kobalt- und Platin-Salze ist mehrfach, besonders von Jörgensen und Werner, studirt worden. Während beim Platin Verbindungen bekannt sind, die der Plato- und der Plati-Reihe angehören, kennt man vom Kobalt, abgesehen von der überaus leicht oxydablen Verbindung $\text{Co}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{en}^1$), nur Salze, in denen das Kobalt als dreierthig fungirt. Aethylendiamin ist in diesen Verbindungen sehr fest (complex) gebunden und selbst Zusatz von starken Säuren bewirkt nur schwierig und unvollständig die Aufspaltung derselben, während Additionsverbindungen anderer zweierthiger Metalle durch Säuren überaus leicht unter Abspaltung von Aethylendiammoniumsalzen zersetzt werden²). In der vorliegenden Mittheilung haben wir uns mit dem Studium der Einwirkung des Aethylendiamins, welches stets in 10-proc. Lösung zur Anwendung kam, auf wässrige Lösungen von Kobalto-Rhodanid und -Bromid, sowie auf Kaliumplatinrhodanid und die analoge Verbindung des zweierthigen Platins beschäftigt.

¹) Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 229 [1899].

²) Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 201 [1899].