

auch bei Einhaltung der für stufenweise Verseifung günstigsten Bedingungen in allen Verseifungsstadien die Acetylzahl 0 gefunden wird. Die bisherigen Ergebnisse sind schon veröffentlicht, weil sich auch Stritar und Fanto<sup>1)</sup> mit den Acetylzahlen unvollkommen verseifter Fette beschäftigen wollen.

Meine Versuche über die enzymatische Fettspaltung und über das Vorkommen von Mono- und Diglyceriden in ranzigen Fetten sind noch nicht beendet. Nach Abschluß werde ich Gelegenheit nehmen, auch auf die diesbezüglichen Einwände von Lewkowitsch zurückzukommen, sowie auf die Bedeutung der Angaben von Reimer<sup>2)</sup> und Normann<sup>3)</sup>, nach denen Dierucein im Gegensatz zu Stohmanns und Kerls Erfahrungen<sup>4)</sup> nur im rohen Rüböl vorkommt.

### 396. Niels Bjerrum: Über Entwässerungsprodukte des Dichloro-chromichlorids<sup>5)</sup>.

(Eingegangen am 5. Juni 1907.)

#### 1. Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur.

Godefroy<sup>6)</sup>, sowie Werner und Gubser<sup>7)</sup> haben gefunden, daß grünes Chromichlorid  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum zwei Molekülen Wasser verliert, und geben an, daß es selbst bei langem Trocknen nicht gelingt, die übrigen 4 Moleküle Wasser zu entfernen. Als indessen etwas grünes Chromichlorid während 4 Monaten über Schwefelsäure im Vakuum von 2—4 cm gestanden hatte, bemerkte ich, daß es eine violette Farbe an der Oberfläche angenommen hatte. Es schien hiernach, als ob ein wenig von einem Produkt mit weniger als 4 Molekülen Wasser gebildet worden war.

Um zu untersuchen, ob ein solches Produkt wirklich gebildet werden konnte, stellte ich das Chromichlorid über Phosphorpentoxyd

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der Wiener Akademie 1907, Februar.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 256 [1907]. <sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **1907**, 211.

<sup>4)</sup> Muspratt **1891** [3], 650.

<sup>5)</sup> Gekürzte Übersetzung eines Teiles einer der Kgl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften im März 1906 eingelieferten Arbeit. [Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. [7], 4, 117—121]. Vergl. die Arbeit von J. Olie, Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 62 [1907].

<sup>6)</sup> Compt. rend. **100**, 105 [1885].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **34**, 1579 [1901].

in ein Vakuum von 1 mm. Nach 20 Tagen war der Stoff durch und durch rot geworden.

Das benutzte Chromichlorid enthielt 19.72 % Chrom und 39.94 % Chlor.

$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cr 19.55, Cl 39.90.

7.624 g hiervon hatten im Laufe von 4 Monaten über Schwefelsäure im Vakuum von 2—4 ccm 1.085 g verloren, d. i. 14.23 %, ber. für 2  $\text{H}_2\text{O}$  13.52 %. Nach 20 Tagen über Phosphorpentoxyd im Vakuum von 1 mm hatte das Salz wieder 0.958 g verloren d. h. i. ganzen 26.80 %, ber. für 4  $\text{H}_2\text{O}$  27.04 %. Nach 50 Tagen über Phosphorpentoxyd waren im ganzen 2.347 g verloren, d. i. 30.79 %. Die Zusammensetzung des Stoffes mußte hiernach  $\text{CrCl}_3 \cdot 1.444 \text{H}_2\text{O}$  sein. Eine Chrombestimmung im Präparat gab 28.56 % Chrom,  $\text{CrCl}_3 \cdot 1.325 \text{H}_2\text{O}$  entsprechend. Nachdem der Stoff einige Monate über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlichem Druck aufbewahrt worden war, wurden 28.19 % Chrom und 57.19 % Chlor gefunden. Hiernach ist das Verhältnis zwischen Chlor und Chrom: Cl:Cr = 2.990:1. Salzsäure kann also nicht entwichen sein. Noch später wurden gefunden: 27.41 % Chrom, 56.23 % Chlor. Also Cl:Cr = 3.016:1. Eine andere Portion grünes Chromichlorid (dasselbe Präparat) verlor über Phosphorpentoxyd im Vakuum von unter 1 mm im Laufe von einem Tage 14.56 %. Nach 20 Tagen war der Verlust 29.85 %, der Zusammensetzung  $\text{CrCl}_3 \cdot 1.56 \text{H}_2\text{O}$  entsprechend. 3 andere Portionen bekamen nach  $4\frac{1}{2}$  Monaten über Phosphorpentoxyd im Vakuum von 1 mm bis 1 cm folgende Zusammensetzungen (nach den Gewichtsverlusten berechnet):  $\text{CrCl}_3 \cdot 1.475 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 1.40 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_4 \cdot 1.55 \text{H}_2\text{O}$ .

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das grüne Chromichlorid  $\text{CrCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  abgeben kann und dadurch in eine rote Modifikation, wahrscheinlich mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser, umgewandelt wird. Vielleicht ist das rote Chlorid doch  $\text{CrCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; daß der Gewichtsverlust größer wird, muß dann dadurch erklärt werden, daß auch das rote Chlorid, wenn auch nur sehr langsam, Wasser abgeben kann.

Es ist nach der Koordinationstheorie von Werner sonderbar, daß beim Entwässern von grünem Chromichlorid nicht  $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  gebildet wird, sondern daß anscheinend die 3. und 4. Moleküle Wasser gleichzeitig abgespalten werden.

Das neue rote Chromichlorid ist überaus zerfließlich. Es gibt mit Wasser eine gelbgrüne Lösung, die beim Stehen dieselbe blau-violette Farbe wie Lösungen von grünem Chromichlorid annimmt. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung ist bei  $25^\circ$  nach Verlauf von einer Minute kleiner als die von einer Lösung des grünen Chromichlorids, steigt aber sehr schnell. Daher enthält die Lösung des roten Chlorids im ersten Augenblick wahrscheinlich weniger Chlor in Form von Chlorionen als eine Lösung von Dichlorochromichlorid. Die Abspaltung des Wassers aus dem Tetrahydrat ist also von keiner tiefergehenden Änderung in der Konstitution des Salzes begleitet.

## 2. Entwässerung bei höheren Temperaturen.

Wenn man Chromichloridhydrat in einem Strom von Chlorwasserstoff erhitzt, kann man, wie schon Berzelius angibt, Wasser abspalten, ohne daß Salzsäure entweicht. Ich erhitzte 0.374 g grünes Chromichloridhexahydrat im Chlorwasserstoffstrom und ließ die Temperatur so langsam steigen, daß der Stoff nicht schmolz oder sinterte. (2 Stdn. bei 50°, 2 Stdn. bei 70°, 2 Stdn. bei 100°, 2 Stdn. bei 115°, 2 Stdn. bei 130°, 3 Stdn. bei 155°). In dieser Weise wurden 0.237 g eines roten Pulvers gewonnen. Der Gewichtsverlust zeigte, daß 5½ Moleküle Wasser entwichen waren, ber. 0.139 g, gef. 0.137 g. Eine Analyse stimmte auch auf diese Zusammensetzung:

Ber. Cr 31.11, Cl 63.50.

Gef. » 30.91, » 62.29.

Das Salz wurde bei 0° schnell, anscheinend vollständig mit roter Farbe gelöst, nach Verlauf von einer halben Stunde war aber ein roter Niederschlag ausgeschieden. Den nächsten Tag war alles wieder gelöst. Die Erklärung der Bildung des roten Niederschlags ist vielleicht folgende. Das Chromichlorid ist bei der Erhitzung in eine kolloidale Form übergegangen, die im ersten Augenblick gelöst wird, die aber ausgefällt wird, wenn die Lösung durch die Umwandlung des Chlorids einen gewissen Gehalt von aussalzendem Elektrolyt bekommt. Vom Chromisulfat hat Whitney<sup>1)</sup> schon eine solche kolloidale Form dargestellt.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität.

## 397. Niels Bjerrum: Über Dichloro-chromibromid und Dibromo-chromichlorid.

(Eingegangen am 5. Juni 1907.)

Das grüne, krystallinische Chromichloridhydrat,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , das Peligot<sup>2)</sup> zuerst dargestellt hat, ist bekanntlich nach Untersuchungen von Werner und Gubser<sup>3)</sup> Dichlorotetraquochromichlorid, d. h. es ist das Chlorid eines komplexen Radikals, das aus zwei Chloratomen, vier Wassermolekülen und einem Chromatom besteht. Es war nun von Interesse, auch andere Salze dieses Radikals zu kennen. Es gelang schon Werner und Gubser<sup>3)</sup>, ein schwer lösliches Kobaltidiammin-nitrit dieses Radikals zu isolieren, und später sind zwei andere Ver-

<sup>1)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **20**, 59 [1896].

<sup>2)</sup> Ann. chym. phys. [3] **12**, 528 [1844].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 1579 [1907].