

## 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].

bindungen dieser Art dargestellt worden. Pfeiffer<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß ein von Weinland und Feige<sup>2)</sup> dargestelltes grünes Salz,  $\text{CrCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , als  $[\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{SbCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aufzufassen ist. Werner und Huber<sup>3)</sup> und gleichzeitig mit ihnen auch mir selbst<sup>4)</sup> gelang dann die Darstellung eines Dichlorotetraquochromi-hexaquochromisulfats. Ein Ion von demselben Typus, nur mit Brom statt Chlor, ist in dem grünen, krystallinischen Chromibromidhydrat enthalten. Dieses ist nach Werner und Gubser Dibromotetraquochromibromid. Von anderen Dibromotetraquochromosalzen ist nur das Kobaltidi-amminnitrit, von Werner und Gubser<sup>5)</sup> dargestellt, bekannt.

Durch Arbeiten mit dem Dichlorochromichlorid und dem Dibromochromibromid hatte ich die Eigenschaften dieser Stoffe kennen gelernt, und nach ihrer verhältnismäßig geringen Löslichkeit in rauchender Halogenwasserstoffsäure und ihrer recht großen Beständigkeit in konzentrierter Lösung war es mir wahrscheinlich, daß mit Bromwasserstoff aus einer konzentrierten Lösung des Dichlorochlorids Dichlorobromid, resp. mit Chlorwasserstoff aus Dibromobromidlösung das Dibromochlorid sich ausfällen lassen würde. Dies ließ sich auch leicht verwirklichen.

#### Dibromo-chromichlorid, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung von Dibromochromichlorid werden 10 g grünes Chromibromid in 12 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und mit Chlorwasserstoff unter Kühlen mit kaltem Wasser gefällt. Wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt worden ist, wird abfiltriert und mit rauchender Salzsäure, worin das Salz fast unlöslich ist, abgespült und nachher mit Aceton säurefrei gewaschen. Durch kurzes Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wird das Aceton weggeschafft. Ausbeute ca. 6.8 g, Theorie 7.8 g.

Zur Analyse des Salzes wurde das Chrom als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Das Halogen wurde mit einem kleinen Überschuß titrierter Silbernitratlösung ausgefällt, indem die vollständige Fällung des komplex gebundenen Halogens durch Übersättigung mit Ammoniak und nachher wieder Ansäuern mit Salpetersäure bewirkt wurde. Nach Abfiltrieren im Gooch-Tiegel wurde das Gewicht der gefällten Silbersalze bestimmt und dann durch Zurücktitrieren des Silbers im Filtrat die zur Fällung verbrauchte Silbermenge ermittelt. Aus diesen Daten berechnete ich das Mole-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **36**, 349 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 244 [1903]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 329 [1906].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 1597 [1906]; Kgl. Danske Vid. Gelsk. Skr. [7] **4**, 1 [2907]

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **322**, 240 [1902].

kulargewicht des Salzes (3 Ag entsprechen einem Molekül) und das »scheinbare« Molekulargewicht der gefällten Silbersalzmischung, und diese Größen verglich ich mit den berechneten. Wenn man sich erinnert, daß das Molekulargewicht der Silbersalze von 143.39 für reines Silberchlorid bis 187.89 für reines Silberbromid variiert, kann man den Wert dieser indirekten Bestimmungsmethode der Halogene beurteilen.

0.3964 g Sbst. gaben 0.0843 g Chromoxyd, 0.5708 g Silbersalz und verbrauchten 34.6 ccm Silberlösung (0.09517-n.). — 0.3487 g Sbst. gaben 0.5065 g Silbersalz und verbrauchten 30.58 ccm Silberlösung (0.09517-n.).

Cr	Mol.-Gew.d.Salzes	Mol.-Gew.d.Silberhalogenids
CrBr <sub>2</sub> Cl·6H <sub>2</sub> O. Ber.	14.66%	355.6
Gef.	14.56%	361.1, 359.5

Die Analyse zeigt, daß das Salz die Formel CrBr<sub>2</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O hat. Daß das Salz ein Dibromochlorid ist, also das Brom komplex gebunden enthält, schließe ich hauptsächlich aus seiner Darstellung aus Dibromobromid und aus seiner Zusammensetzung. Dieser Schluß wird durch die Farbe des Salzes bestätigt, welche dieselbe wie die des Dibromobromids und gelblicher als die des Dichlorochlorids ist. Die Schnelligkeit der Abspaltung des komplex gebundenen Halogens als Ion in Wasser und selbst in salpetersaurer Lösung, die eine Bestimmung des komplex gebundenen Halogens durch Fällen mit Silbernitrat unmöglich macht, stimmt mit dieser Ansicht überein, denn sie ist von ähnlicher Größe, wie die des Dibromobromids und viel größer als die des Dichlorochlorids.

### Dichloro-chromibromid, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Br.

Zur Darstellung von Dichlorobromid löste ich 10 g Dichlorochromichlorid in 10 ccm Wasser und 1 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.68) und sättigte die Lösung unter Kühlung in Eiswasser mit Bromwasserstoff (im Laufe von 15 Minuten). Danach wurde der Niederschlag im Neubauer-Tiegel von der rotbraunen Mutterlauge abfiltriert, dreimal mit eisgekühlter, rauchender Bromwasserstoffsäure, dreimal mit bromwasserstoffgesättigtem Äther und zuletzt mit wasserfreiem Äther gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk auf eine Tonplatte hingestellt und aufbewahrt. Ausbeute 6.09, Theorie 10.39.

Das gewonnene Salz ist ein grünes, krystallinisches Pulver von der Farbe des Dichlorochromichlorids. Es ist sehr zerfließlich und in Alkohol, Aceton, in rauchender Bromwasserstoffsäure, ja selbst in einer Mischung von gleichen Volumen Äther und rauchender Bromwasserstoffsäure löslich.

0.3434 g Sbst. verbrauchten 39.37 ccm Silberlösung (0.09517-n.) und gaben 0.5901 g Silberhalogenid. — 0.2810 g Sbst. verbrauchten 32.20 ccm Silberlösung (0.09517-n.).

	Mol.-Gew. des Salzes	Mol.-Gew. des Silberhalogenids
CrCl <sub>2</sub> Br·4H <sub>2</sub> O.	Ber. 274.9	157.5
	Gef. 275.1, 275.0,	157.9
	I. 291.2	164.1
	II. 281.3	159.7

In der Tabelle habe ich unten in den Reihen I und II die Werte angeführt, die in Präparaten gefunden wurden, die bei dem ersten und zweiten Versuch zur Darstellung des Salzes resultierten. Diese Präparate waren nicht resp. nur einmal mit rauchender Bromwasserstoffsäure gewaschen. Diese Werte erreichen nicht die theoretischen Werte, und sie zeigen die Notwendigkeit des Waschens mit rauchender Bromwasserstoffsäure, das sonst unangenehm ist wegen des damit verbundenen, ziemlich großen Substanzverlustes, da das Salz etwas löslich ist.

Die Analyse des reinen Salzes zeigt, daß es die Formel CrCl<sub>2</sub>Br·4H<sub>2</sub>O hat. Dieser Typus mit 4H<sub>2</sub>O ist bekanntlich auch beim Dichlorochlorid bekannt, wird dort aber erst durch Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum hergestellt.

Auch das Dibromochloridhexahydrat gibt über Schwefelsäure im Vakuum 2 Moleküle Wasser ab und geht in ein Tetrahydrat über. 0.3381 g verlor im Laufe eines Monats 0.0345 g, also 10.20 %, berechnet für 2H<sub>2</sub>O 10.12 %. Bei noch längerem Stehen über Schwefelsäure geht der Verlust sehr langsam weiter. Im Laufe von 3 Monaten verlor das Salz noch 0.0038 g und wurde gleichzeitig bräunlich an der Oberfläche — also ganz ähnliche Verhältnisse, die sich beim Dichlorochlorid zeigen<sup>1)</sup>. Das Dibromochromichloridtetrahydrat scheint dagegen über Schwefelsäure in 4 Monaten nichts abzugeben und ändert seine Farbe auch nicht.

Daß das Salz ein Dihalogenochromihalogenid ist, kann durch Titrieren mit Silbernitrat nach Volhard in salpetersaurer Lösung in der Kälte gezeigt werden<sup>2)</sup>. Hierdurch wird nämlich nur etwa ein Drittel des gesamten Halogens abgegeben.

0.2810 g CrCl<sub>2</sub>Br·4H<sub>2</sub>O wurden in 10 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Volhard titriert. Es wurde ein kleiner Überschuß von 0.1-n. Silbernitratlösung hinzugesetzt, umgeschüttelt, abdekantert und zurücktitriert. Die verbrauchte Silbernitratmenge war nach 4 Minuten 11.18 ccm, nach 8 Minuten 11.21 ccm. Nach Zusatz von einem Überschuß von Silberlösung und Übersättigung mit Ammoniak und Salpetersäure, wodurch alles Halogen gefällt wird, waren 32.20 ccm Silberlösung verbraucht. Ein Drittel davon ist 10.73 ccm.

<sup>1)</sup> Siehe die vorangehende Abhandlung und J. Olie jr., Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 62 [1907].

<sup>2)</sup> Vergl. Bjerrum, Kgl. Danske Vid. Gelsk. Skr. [7] **4**, 99 [1907]. Eine deutsche Übersetzung wird in der Ztschr. für physik. Chem. **59** oder **60** veröffentlicht.

Daß die zwei Chloratome das komplex gebundene Halogen sind, geht bereits mit Wahrscheinlichkeit aus der Darstellung des Salzes und aus seiner Zusammensetzung hervor. Die Nichtfällbarkeit der zwei komplex gebundenen Halogenatome in der Kälte in salpetersaurer Lösung zeigt aber dasselbe, weil Bromverbindungen von Chrom viel unbeständiger sind, während Chlorverbindungen dieselbe Beständigkeit zeigen. Außerdem ist die Farbe des Salzes ganz wie die des Dichlorochromichlorids und nicht wie die des Dibromochromichlorids und -bromids.

#### Dibromo-chromibromid.

Ich will auch einige Beobachtungen über das Dibromobromid anführen, die ich gelegentlich gemacht habe.

Ich stelle dieses Salz nach Recoura<sup>1)</sup> aus Chromsäure und Bromwasserstoffsäure dar, indem ich nicht wie Werner und Gubser<sup>2)</sup> während des Eindampfens der Lösung Bromwasserstoff einleite. Ich habe es besser gefunden, bis etwas unter dem theoretischen Gewicht von  $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  über freier Flamme einzudampfen und nachher Wasser zur genauen Erreichung dieses Gewichts zuzusetzen. Im Laufe kürzerer oder längerer Zeit erstarrt dann die ganze Masse zu einem festen Kuchen von  $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sollte die Masse den nächsten Tag nicht erstarrt sein, setze ich etwas Bromwasserstoffsäure zu und wiederhole das Eindampfen. Das gewonnene Salz kann durch Lösen in ein wenig Wasser und Fällen mit Bromwasserstoff und dem gleichen Volumen Äther umgefällt werden; ist aber für viele Zwecke schon genügend rein.

Wenn man das Salz über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum trocknet, verliert es ziemlich schnell  $2\text{H}_2\text{O}$ . Nachher setzt sich der Verlust ganz langsam weiter fort, und das Salz wird oberflächlich bräunlich.

Gewichtsverlust ber. für $2\text{H}_2\text{O}$	9.0 %
» gef. nach 9 Tagen	9.5 »
» » 35 »	9.8 »
» » 4 Monaten	10.3 »

Also auch vom Dibromochromibromid existiert das Tetrahydrat. Ich habe versucht, ein Dekahydrat durch Zusammenreiben vom Hexahydrat mit der berechneten Menge Wasser darzustellen. Aber diese Methode, die beim Chlorid zum Ziele führt<sup>3)</sup>, gelingt hier nicht. Wahrscheinlich ist das Dekahydrat nur bei niedriger Temperatur beständig.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **110**, 1193.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **322**, 240 [1902].

<sup>3)</sup> G. Olie jr., Ztschr. für analyt. Chem. **53**, 269 [1907].

Das grüne Dibromchromibromid wandelt sich nicht nur in verdünnter Lösung schneller als das Dichlorochlorid in blaues Chromisalz um, wie Werner und Gubser gezeigt haben, sondern seine Umwandlung in konzentrierter Lösung verläuft auch vollständiger.

2.4 g Dibromobromidhexahydrat wurden in 2.4 g Wasser gelöst und 3 Minuten gekocht. Nach schnellem Abkühlen wurde unter Kühlung mit kaltem Wasser mit Chlorwasserstoff gefällt und das gefallte blaue Chromichlorid in einem Neubauerschen Tiegel abfiltriert und nach dem Waschen mit Aceton und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum gewogen. Gefunden 1.11 g. Das Produkt war nicht bromfrei, sondern enthielt 15 % blaues Chromibromid. Wenn dieses mit in Betracht gezogen wird, berechnet sich nach der gefallten Menge Salz, daß beim Kochen mit dem gleichen Gewicht Wasser 65 % blaues Bromid gebildet worden sind. Unter denselben Umständen werden aus dem Dichlorchromibromid nur etwa 20 % blaues Chromisalz gebildet<sup>1)</sup>.

Es ist interessant, die Wirkung des Umtausches von Chlor und Brom in diesen Verbindungen zu studieren.

Erstens sieht man, daß nur Umtausch von komplex gebundenem Halogen die Farbe des Salzes sowohl in fester Form wie in Lösung sichtlich ändert. Die beiden Dichloro- resp. die beiden Dibromoverbindungen haben dieselbe Farbe.

Und zweitens zeigt sich, daß während ein Umtausch von komplex gebundenem Chlor mit Brom die Verbindung unlöslicher zu machen scheint, der Umtausch von ionogen gebundenem Chlor mit Brom aber in entgegengesetzter Richtung wirkt. Dibromochlorid ist nämlich fast unlöslich in rauchender Salzsäure, während Dichlorochlorid darin löslich ist. Umgekehrt ist Dichlorochlorid in Äther und rauchender Salzsäure unlöslich, während Dibromobromid in Äther und rauchender Bromwasserstoffsäure löslich ist. Das Dibromochlorid ist dagegen in rauchender Salzsäure unlöslich, während das Dibromobromid in rauchender Bromwasserstoffsäure löslich ist.

Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität.

---

<sup>1)</sup> Bjerrum, Kgl. Danske Vid. Gelsk. Skr. [7] 4, 83 [1907]. Eine deutsche Übersetzung wird in der Ztschr. für physikal. Chem. 59 oder 60 veröffentlicht.