

Hydroxylamin.

Auch mit dieser Base setzen sich die Lignocellulosen unter Veränderung der Färbung um, und zwar kann diese Veränderung allgemein als ein teilweises Bleichen bezeichnet werden. Wir haben die sich hier abspielenden Vorgänge noch nicht in quantitativer Richtung verfolgt, möchten jedoch bereits erwähnen, daß durch die eintretende Vereinigung mit dem Hydroxylamin die Fähigkeit zum Geben von Färbungen mit Anilin oder Diaminen aufgehoben wird. Der Wiedereintritt der Phloroglucinreaktion in der ursprünglichen Stärke wird auch hier nur ermöglicht durch ein vorausgehendes längeres Digerieren der Produkte mit dem sauren Reagens.

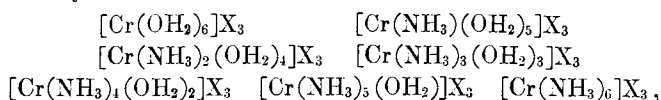
Nach den voranstehend mitgeteilten Ergebnissen kann es nicht zweifelhaft sein, daß die Phloroglucide der Lignocellulosen gut charakterisierte Derivate dieser Körperklasse darstellen und uns in den Stand setzen, die reaktiven Gruppen des Lignonkomplexes festzulegen. Wir hoffen demgemäß, unter Benutzung der genannten Derivate in die Lage zu kommen, gewisse Umwandlungen der Lignocellulosen in verwandte Produkte untersuchen zu können, ohne befürchten zu müssen, daß auch hierbei die gleichen Komplikationen eintreten, welche den Gegenstand bis jetzt zu einem experimentell so ungewöhnlich schwierigen gemacht haben.

In einer späteren Mitteilung wollen wir dann die Ergebnisse unserer inzwischen weiter fortgeführten Untersuchungen über die Konstitution der Lignocellulosen bekannt geben.

438. P. Pfeiffer: Diaquo-tetrammin-chromisalze.

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Von den Gliedern der Übergangsreihe zwischen den violetten Chromsalzhdraten und den Hexamminchromsalzen:



fehlen noch zwei, nämlich die Pentaquo-monamminsalze und die Diaquo-tetramminsalze. Über die Darstellung und die Eigenschaften der letzteren soll im Folgenden berichtet werden. Sie fügen sich vollständig in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften in das Wernersche System ein und bildet ihre Existenz eine weitere Stütze für die Theorie der Metallhydratationen.

Zur Darstellung der Diaquotetramminsalze geht man zweckmäßig von dem zuerst von Cleve und Jörgensen untersuchten Chloro-aquotetramminchlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, aus, für dessen Gewinnung ich vor kurzem eine etwas bequemere Methode angeben konnte¹⁾. Behandelt man dasselbe unter bestimmten Bedingungen in wäßriger Lösung mit Pyridin und Natriumdithionat, so erhält man ein bordeauxrotes Salz der Formel $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$, also ein Hydroxo-aquotetramminchromdithionat²⁾. Aus diesem basischen Salz lassen sich nun durch Einwirkung von Mineralsäuren verhältnismäßig leicht die gesuchten Diaquotetramminsalze gewinnen. Verreibt man z. B. das Dithionat mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht ein ziegelrotes krystallinisches Pulver, welches in Wasser spielend mit oranger Farbe löslich ist. Aus dieser Lösung fällt mit konzentrierter Salzsäure reines Diaquotetramminchlorid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$ aus. Der Bildungsprozeß geht so vor sich, daß ein Molekül Salzsäure addiert und gleichzeitig der S_2O_6 -Rest durch zwei Cl-Atome substituiert wird. Ganz analog wird auch das Diaquotetramminbromid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$ erhalten.

Die Diaquotetramminsalze stellen orangerote bis ziegelrote, krystallinische Pulver dar, die in Wasser außerordentlich leicht mit oranger Farbe und saurer Reaktion löslich sind und aus der wäßrigen Lösung bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels in orangeroten Tafeln auskrystallisieren. Berücksichtigt man nun, daß die Hexamminsalze gelb, die Aquopentamminsalze orangegelb, die Triaquosalze blaßrot, die Tetraquosalze violettrot und die Hexaquosalze blauviolett gefärbt sind, so sieht man, daß die Diaquosalze mit ihrer ziegelroten bis orangeroten Farbe gut in das Wernersche System hineinpassen. Die Farbe vertieft sich ganz systematisch von den Hexamminsalzen zu den Hexaquosalzen.

In Übereinstimmung mit den angegebenen Konstitutionsformeln verhalten sich in den beiden Diaquosalzen alle drei Halogenatome als Ionen; durch Silbernitrat wird auch bei 0° sämtliches Halogen sofort als Halogensilber ausgefällt, ohne daß irgend eine Farbenänderung zu konstatieren wäre; hierdurch unterscheiden sich die Diaquosalze scharf von den um ein Molekül Wasser ärmeren Acidoaquoverbindungen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2$, in denen nur zwei Halogenatome Ionencharakter besitzen.

¹⁾ Pfeiffer, diese Berichte **38**, 3594 [1905].

²⁾ Dieser Vorgang ist so aufzufassen, daß das direkt gebundene Chloratom durch Einschlebung eines Wasser-Moleküls ionisiert wird und daß dann durch die Einwirkung des Pyridins ein Molekül Salzsäure abgespalten wird. Das so entstandene Hydroxo-aquotetramminradikal fällt in Form des schwer löslichen Dithionats aus.

Zur Veranschaulichung der nahen Verwandtschaft der Diaquosalze mit den Hexamin- und Aquopentamminsalzen sei besonders auf folgende Reaktionen hingewiesen: Die Aquopentamminhalogenide gehen nach der Untersuchung von Christensen¹⁾ leicht unter Wasserverlust in die Acidopentamminsalze über; ebenso zeigen die neuen Diaquotetramminsalze große Tendenz, schon beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, Wasser abzuspalten; hierbei entstehen unter Änderung der Farbe von ziegelrot nach rotviolett die bekannten Acidoaquotetramminsalze:



Dieser Prozeß wurde speziell beim Diaquochlorid genauer verfolgt. Während das Diaquochlorid selbst mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ keine Fällung gibt, bildet sich nach 1—2-wöchentlichem Lagern der Substanz in reichlicher Menge das charakteristische Chloroaquosulfat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$.

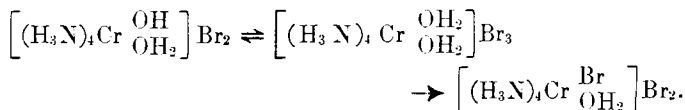
Besonders bemerkenswert ist ferner die Eigenschaft des Hexamin- und Aquopentamminradikals, saure Nitrate zu geben, denen die Formeln $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_4\text{H}$ und $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)](\text{NO}_3)_4\text{H}$ zukommen. Auch vom Diaquotetramminchrom konnte leicht das ganz analog zusammengesetzte saure Nitrat $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_4\text{H}$ dargestellt werden.

Das Studium der Einwirkung von Pyridin auf das Diaquobromid ergab einen neuen Beitrag zur Chemie der Hydroxometallsalze. Durch dieses Reagens wird dem Bromid ein Molekül Bromwasserstoff entzogen, und es entsteht ein in Wasser gut lösliches bordeauxrotes Salz der Formel $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$, welches man als Hydroxo-aquotetramminchrombromid bezeichnen muß.

Dieses Hydroxobromid zeigt in wäßriger Lösung keine alkalische Reaktion und gibt auch mit Silbernitrat keine Silberoxyd-Abscheidung. Die Hydroxylgruppe hat also keinen Ionencharakter. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf diesen Körper sind, je nachdem ob Substitution von Hydroxyl durch Brom oder Addition eines Moleküls Bromwasserstoff erfolgt, zwei ganz verschiedene Verbindungen zu erwarten; im ersteren Falle sollte Bromoaquotetramminbromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2$, im letzteren Falle das Diaquobromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$, entstehen. Wie das Experiment nun zeigt, bildet sich bei dieser Reaktion glatt das Anlagerungsprodukt; erst beim Lagern geht dieser Körper, wie schon oben betont, unter Verlust eines Wasser-Moleküls in das »Substitutionsprodukt« $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2$ über, indem gleichzeitig Funktionswechsel eines Brom-

¹⁾ Christensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 26.

atoms erfolgt. Wir haben also folgende gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Körper:



Genau dasselbe Verhalten wie das Hydroxobromid zeigt auch das im Anfang erwähnte Hydroxodithionat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$. Auch dieser Körper addiert ein Molekül Säure an die Hydroxylgruppe unter Bildung eines Diaquosalzes.

Derartige Metallhydroxyde, die mit Säuren Salze durch Addition und nicht durch Substitution erzeugen, sind von mir vor kurzem zum erstenmal in der Dipyridinchromreihe aufgefunden und näher beschrieben worden¹⁾; sie existieren nach obigem auch in der Tetramminchromreihe. Berücksichtigt man nun weiterhin, daß sie, wie binnen kurzem gezeigt werden soll, auch in der Äthylendiamminchromreihe dargestellt werden können, daß ferner, nach den Mitteilungen von A. Werner²⁾, solche Hydroxokörper mit all ihren charakteristischen Eigenschaften auch zahlreich unter den Kobaltsalzen und Rutheniumsalzen vertreten sind, so kann man wohl jetzt schon erkennen, daß die additive Salzbildung bei Metallhydroxyden nicht etwa eine Ausnahmereaktion darstellt, sondern ein häufig auftretender, besonders charakteristischer Fall derselben ist.

Experimentelles.

1. Hydroxo-aquo-tetrammin-chromdithionat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$.

Als Ausgangsprodukt dient das Chloroaquochlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{Cl})\text{Cl}_2]$, dessen zweckmäßige Darstellung diese Berichte **38**, 3594 [1905] angegeben ist. 1 g desselben wird mit 5 ccm Wasser erwärmt (nicht gekocht!) bis Lösung eingetreten ist. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten und gibt 0.7 ccm Pyridin und überschüssiges Natriumdithionat hinzu. Innerhalb etwa einer Stunde krystallisiert das gesuchte Hydroxodithionat in roten Krystallen aus. Man saugt das Gemenge von Hydroxodithionat und überschüssigem Natriumdithionat ab und trennt die beiden Körper durch häufiges Schlämmen mit Wasser. Es bleibt so schließlich reines basisches Dithionat zurück und zwar durchschnittlich in einer Menge von etwa 0.25 g. Da nun das Chloroaquochlorid über das Dihydroxochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, aus grünem Chromchloridhydrat dargestellt wird, so muß man auf Grund der früheren Ausbeuteangaben zur Gewinnung von 1 g Hydroxodithionat etwa 60 g Chromchloridhydrat anwenden.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1864 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 272, 468, 2614 [1907].

Voraussetzung zum Gelingen der Darstellung ist vor allem die Reinheit des Chloroquochlorids; ist dasselbe mit NH_4Cl verunreinigt, so sinkt die Ausbeute auf minimale Beträge. Als statt Pyridin Kaliumhydroxyd genommen wurde, entstand überhaupt kein basisches Dithionat.

Das Hydroxodithionat stellt kompakte, bordeauxrote, glänzende, kleine Krystalle dar. Sie sind in Wasser schwer mit rosa Farbe löslich. Mit Mineralsäuren schlägt die Lösungsfarbe unter Bildung von Diaquosalzen in gelbstichigrot um. Gegen gutes Lackmuspapier reagiert die wäßrige Lösung neutral; läßt man sie etwa 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hat sich ein violettes Pulver abgesetzt; mit festem Jodkalium oder einer konzentrierten wäßrigen Lösung desselben gibt sie keine Fällung. Das basische Dithionat ist gut löslich in einer wäßrigen Chlorammonium- oder Ammoniumsulfatlösung; in verdünnter Salpetersäure löst es sich mit der typischen Farbe der Diaquosalze; diese Lösung gibt mit Silbernitrat keine Fällung, ein Beweis, daß das Hydroxodithionat chlorfrei ist. Verreibt man das feste Dithionat mit Mineralsäuren, so verwandelt es sich in ein krystallinisches Pulver der entsprechenden Diaquosalze.

Analyse (über Phosphorsäureanhydrid fand keine Abnahme statt).

0.1226 g Sbst.: 0.0292 g Cr_2O_3 . — 0.1124 g Sbst.: 0.0268 g Cr_2O_3 . — 0.1182 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 728 mm). — 0.1534 g Sbst.: 24.8 ccm N (19°, 727 mm). — 0.1620 g Sbst.: 0.2355 g BaSO_4 .

Ber. Cr 16.53, N 17.71, S 20.31.

Gef. » 16.31, 16.32, » 18.16, 18.08, » 19.96.

2. Diaquo-tetrammin-chromichlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_3$.

Zur Darstellung des Diaquochlorids überschichtet man das Hydroxodithionat mit konzentrierter Salzsäure und preßt die orangerot gewordene Masse auf einer Tonplatte ab. Das entstandene Produkt löst man in möglichst wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure. Es bildet sich so reines Diaquochlorid in guter Ausbeute in Form eines ziegelroten krystallinischen Pulvers.

Das Diaquochlorid gleicht äußerlich, in Farbe und Löslichkeit, durchaus dem Diaquobromid. Es ist in Wasser spielend mit tief-oranger Farbe löslich; die Lösung reagiert ausgesprochen sauer. Gibt man zur konzentriert-wäßrigen Lösung eine Lösung von Kobaltcyan-kalium, so beobachtet man die allmähliche Ausscheidung von schön orangeroten, durchsichtigen, kompakten Krystallen, die unter dem Mikroskop rhombische Seiten erkennen lassen. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zur wäßrigen Lösung des Diaquochlorids entstehen pulvrige, ziegelrote Niederschläge. Löst man das Chlorid bei 0° in 10-prozentiger Salpetersäure und gibt

zur frisch bereiteten Lösung eine kalte Lösung von Silbernitrat, so wird sofort der gesamte Chlorgehalt als Chlorsilber ausgefällt. Die Farbe des Chlorsilber-Filtrats stimmt vollständig mit der ursprünglichen Lösungsfarbe überein.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Diaquochlorids fällt mit überschüssigem Pyridin rotes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Hydroxo aquochlorid aus, welches seinem Aussehen und seinen Eigenschaften nach mit dem analysierten und genauer untersuchten Hydroxo aquobromid übereinstimmt. Durch konzentrierte Salzsäure verwandelt sich das Hydroxochlorid wieder in das ziegelrote Diaquochlorid.

Über die Umwandlung des Diaquochlorids in das Chloro aquochlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, wurde folgendes beobachtet. Während eine konzentrierte wäßrige Lösung des Diaquochlorids beim sofortigen Verdunsten unverändertes Diaquosalz in Form durchsichtiger, orangefarbener Täfelchen abscheidet, krystallisieren aus einer einige Tage alten Lösung die rotvioletten Kryställchen des Chloro aquochlorids aus. Läßt man festes Diaquochlorid einige Tage lang im Chlorcalcium-Exsiccator liegen, so verändert sich seine Farbe nach rotviolett hin. Mit wenig Wasser verrieben, bleibt dann ein rotvioletttes Pulver zurück, das sich in mehr Wasser mit der Farbe der Chloro aquosalze löst; aus dieser Lösung fällt durch Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ein roter krystallinischer Niederschlag aus, von der Farbe und dem sonstigen Aussehen des Chloro aquosulfats, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]\text{SO}_4$. Als eine andere Probe des ziegelroten Diaquochlorids etwa 4 Wochen lang in einem geschlossenen Glas vor Licht geschützt, aufbewahrt worden war, war die Farbe des Salzes völlig violettstichig rot geworden; aus der violettroten Lösung des umgewandelten Salzes entstand mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in guter Ausbeute wiederum Chloro aquosulfat.

Analyse des Diaquochlorids (das Salz wurde über Chlorcalcium + Natronkalk getrocknet):

0.1062 g Sbst.: 0.0312 g Cr_2O_3 . — 0.1151 g Sbst.: 0.1883 g AgCl. — 0.1258 g Sbst.: 24.4 ccm N (21°, 730 mm).

Ber. Cr 19.84, Cl 40.56, N 21.33.

Gef. » 20.11, » 40.45, » 21.63.

Analyse des aus dem Umwandlungsprodukt gewonnenen Chloro aquosulfats (es wurde vor der Analyse nicht umkrystallisiert):

0.1003 g Sbst.: 0.0504 g AgCl.

Ber. Cl 13.15. Gef. Cl 12.42.

3. Diaquo-tetrammin-chromibromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3$.

Verreibt man das Hydroxo aquodithionat mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so geht die bordeauxrote Farbe bald in orangerot über. Man preßt dann die entstandene Masse auf einer Tonplatte ab. Den Tonplatte-Rückstand löst man in wenig Wasser, filtriert und fällt das orangefarbene Filtrat mit kon-

zentrierter Bromwasserstoffsäure. Es entsteht ein reichlicher, ziegelroter, krystallinischer Niederschlag, dessen Mutterlauge fast farblos ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, wiederum in Wasser gelöst und mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure wieder ausgefällt. Man erhält so analysenreines Diaquobromid in Form eines ziegelroten, krystallinischen Pulvers, dem Diaquochlorid in Farbe und sonstigem Aussehen zum Verwechseln ähnlich. In schönen, kleinen, durchsichtigen Tafelchen von orangeroter Farbe entsteht das Salz, wenn man die konzentrierte wäßrige Lösung des krystallinischen Pulvers unter einer Glasglocke neben ein Schälchen mit rauchender Bromwasserstoffsäure stellt. Man trocknet das Bromid auf einer Tonplatte in einem mit Chlorcalcium und Natronkalk versehenen Exsiccator; das Bromid darf nicht mit Alkohol gewaschen werden, da es dann allmählich, auch im Chlorcalciumexsiccator, in der Tonplatte verschwindet.

Das Diaquobromid ist in Wasser spielend mit tieforanger Farbe löslich. Die wäßrige Lösung reagiert ausgesprochen sauer; mit konzentrierter Salzsäure gibt sie sofort eine mikrokrySTALLINISCHE, orangerote Fällung. Versetzt man sie mit Pyridin, so schlägt die Farbe nach rot um, und es fällt bald ein rotes krystallinisches Pulver von Hydroxo-aquobromid aus. Eine bei 0° hergestellte, frisch bereite Lösung des Diaquobromids in 10-prozentiger Salpetersäure gibt mit einer kalten Silberrnatrlösung sofort quantitative Fällung von Bromsilber.

Schon nach etwa 3 Tagen ist das feste Diaquobromid partiell in das Bromoaquobromid übergegangen; nach mehreren Wochen ist es ganz rotviolett geworden. Es löst sich dann in Wasser, weit schwieriger als das ursprüngliche Salz, mit rotvioletter Farbe. Aus der entstandenen Lösung fällen konzentrierte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure krystallinische, violettrote Niederschläge der betreffenden Bromoaquosalze.

Analyse (die Substanz wurde drei Stunden lang über Chlorcalcium + Natronkalk getrocknet).

0.1116 g Sbst.: 0.0212 g Cr_2O_3 . — 0.1304 g Sbst.: 0.1862 g AgBr.

Ber. Cr 13.15, Br 60.59.

Gef. » 13.01, » 60.76.

4. Hydroxo-aquo-tetrammin-chromibromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{OH})]\text{Br}_2$.

Zur Darstellung des Hydroxo-aquobromids geht man vom Diaquobromid aus. Man gibt zur konzentrierten, wäßrigen Lösung desselben überschüssiges Pyridin. Es scheidet sich dann das basische Bromid fast quantitativ in roten Kryställchen aus.

Das basische Bromid stellt kleine, glänzende, rote Blättchen dar, die in Wasser spielend mit schön roter Farbe löslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier nicht merklich alkalisch; mit AgNO_3 gibt sie einen weißen Niederschlag von AgBr, dem keine

Spur von Silberoxyd beigemischt ist. Hiernach muß also die Hydroxyionenkonzentration sehr gering sein. Beim Aufbewahren zersetzt sich die wäßrige Lösung unter Abscheidung eines violetten Pulvers; durch Zusatz von Mineralsäuren geht die rote Farbe der Lösung in die orange der Diaquosalzlösungen über. Fügt man zu festem Hydroxo-aquobromid konzentrierte Bromwasserstoffsäure, so bildet sich sofort quantitativ orangerotes Diaquobromid. Die konzentrierte, wäßrige Lösung des basischen Bromids gibt mit Natriumdithionat in reichlicher Menge schön bordeauxrote, kleine Nadeln von genau der Farbennuance und dem Verhalten des weiter oben beschriebenen Hydroxo-aquodithionats; mit Jodkalium bilden sich in reichlicher Menge kleine, glänzende, rote Nadelchen, die wahrscheinlich das entsprechende Hydroxo-aquojodid darstellen.

0.1136 g Sst.: 0.0273 g Cr_2O_3 . — 0.1434 g Sbst.: 0.1711 g AgBr.

Ber. Cr 16.53, Br 50.78.

Gef. » 16.44, » 50.77.

5. Saures Diaquo-tetrammin-chrominitrat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_4\text{H}$.

Zur Darstellung des sauren Nitrats der Reihe wird das Hydroxo-aquodithionat mit konzentrierter Salpetersäure übergossen. Es verwandelt sich dann das basische Salz unter Wärmeentwicklung in ein krystallinisches, orangefarbenes Pulver. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenig Wasser und gibt zur Lösung einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure. Das Nitrat krystallisiert dann bald, schneller beim Reiben, in analysenreiner Form aus.

Das saure Nitrat besteht aus leuchtend orangefarbenen, durchsichtigen, prismatischen Nadeln, die völlig schwefelfrei sind; in Wasser sind sie spielend leicht löslich. Verreibt man die Krystalle mit Alkohol, so werden sie unter Salpetersäure-Abgabe matt; dieselbe Zersetzung tritt allmählich ein, wenn die Krystalle auf einer Tonplatte an freier Luft liegen; bei diesem Vorgang verändert sich gleichzeitig die Farbe des Salzes nach rot hin.

Läßt man das saure Nitrat über Natronkalk im Vakuumexsiccator verwittern, so verliert es nach und nach nicht nur ein Molekül Salpetersäure, sondern auch noch ein Molekül Wasser unter Bildung eines Nitratonitrats. Der gewichtskonstante Rückstand ist rotgefärbt und löst sich schwieriger in Wasser als das ursprüngliche Nitrat. Aus der entstandenen Lösung wird durch Salpetersäure nicht wieder das charakteristische saure Nitrat gefällt, sondern ein pulvriger, roter Niederschlag.

Analyse: 0.2197 g Sbst. ($\frac{1}{2}$ Stunde lang auf einer Tonplatte getrocknet) nahmen im Vakuumexsiccator ab, um 0.0406 g = 18.4 %. Für 1 Mol. Sal-

petersäure berechnet 15.55 %, für 1 $\text{HNO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$: 19.14 %. — 0.1289 g des Rückstands gaben 0.0299 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$. Ber. Cr 16.07. Gef. Cr 15.88.

Meinem Assistenten, Hrn. R. Prade, spreche ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank aus.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Juni 1907.

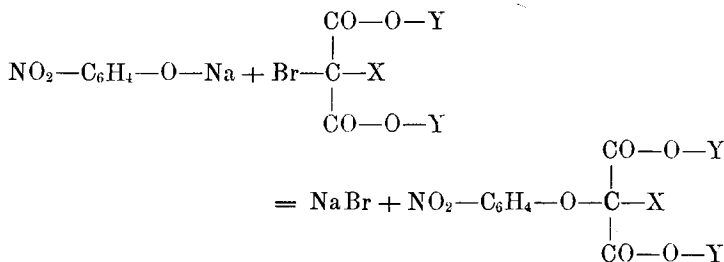
439. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LXX. Nitrophenoxymalonsäureester ¹⁾.

[Mitteilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Im folgenden sind 18 Kombinationen der Nitrophenoxyreste mit Malonsäurederivaten beschrieben. Der Verkettungsvorgang:



führte in 16 Fällen zu dem normalen, analysierbaren Umsetzungsprodukt. Abspaltung von Nitrophenol bzw. das Auftreten von ungesättigten Verbindungen ist nicht beobachtet worden. In denjenigen Fällen, in denen die Umsetzung quantitativ nur ungenügend eingetreten war, wurden die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen. Die Natriumnitrophenolate wurden ebenso dargestellt bzw. getrocknet, wie bei den früher²⁾ beschriebenen anderweitigen Umsetzungen. In einzelnen Fällen wurden auch die Kaliumnitrophenolate verwendet. Hierbei ist die Anwendung von Toluol geboten, während die Natriumsalze auch in siedendem Xylol gekocht werden können, ohne daß es zu störenden Nebenreaktionen kommt. Um die Verkettungshindernisse kennen zu lernen, variierte man mit siedendem Benzol, Toluol und Xylol in verschiedenen Konzentrationen der bromierten Ester die Zeiten der Einwirkung, so daß sich mit

¹⁾ LXIX. Abhandlung s. diese Berichte **39**, 3854 [1906].

²⁾ Diese Berichte **33**, 1591 [1900].