

## 182. Wilhelm Traube und W. Passarge. Über luftbeständige Chromoxydul-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. April 1913)

Gelegentlich einiger mit Verbindungen des zweiwertigen Chroms ausgeführter Versuche haben wir die Beobachtung gemacht, daß gewisse Chromoxydul-Salze mit freiem Hydrazin bezw. mit Salzen des Hydrazins zu Verbindungen zusammentreten, die ohne Zweifel noch zweiwertiges Chrom enthalten, die aber im Vergleich mit der großen Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der bisher bekannt gewordenen Chromoxydul-Verbindungen dem Luftsauerstoff gegenüber eine auffallende Beständigkeit zeigen.

Sie können tagelang dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt werden, ohne ihre Eigenschaften im geringsten zu verändern; einige von ihnen oxydieren sich selbst dann nicht, wenn sie in Wasser suspendiert längere Zeit mit Luft in Berührung bleiben.

Diese bemerkenswerte Beständigkeit der neuen Chromoxydul-Salze ist einerseits offenbar in ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser begründet, hängt andererseits aber wohl auch mit den reduzierenden Eigenschaften der Hydrazinkomponente der Verbindungen zusammen.

Löst man die letzteren in Säuren bezw. in Ammoniak auf, so zeigen diese Lösungen nunmehr das typische Verhalten der Chromoxydul-Lösungen; sie nehmen begierig Sauerstoff aus der Luft auf.

Die von uns dargestellten Chromo-Hydrazin-Verbindungen gehören zur Klasse der zuerst von Curtius und Schrader<sup>1)</sup> aus Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Mangan-, Zink- und Cadmiumsalzen erhaltenen Salze des Typus  $R''Cl_2, 2N_2H_4$  und  $R''SO_4, (N_2H_4)_2H_2SO_4$ .

Salze derselben Art sind dann später in großer Anzahl von K. A. Hofmann und Marburg<sup>2)</sup>, von Franzen und O. v. Mayer<sup>3)</sup>, von Franzen und Lucking<sup>4)</sup> und von Ferratini<sup>5)</sup> aus den Salzen zahlreicher Metalle gewonnen worden; gerade die Verbindungen des zweiwertigen Chroms fehlten indessen bis jetzt.

Wir haben bisher die folgenden Chromohydrazin-Salze dargestellt:  $CrCl_2, 2N_2H_4$ ,  $CrBr_2, 2N_2H_4$ ,  $CrJ_2, 2N_2H_4$  und  $CrSO_4, (N_2H_4)_2H_2SO_4$ .

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 311 [1894].

<sup>2)</sup> B. 30, 2019 [1897].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 60, 247 [1909].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. 70 145 [1911].

<sup>5)</sup> G. 42, I, 138 [1912].

## Chromo-dihydrazin-chlorid.

Zur Darstellung dieses sowie aller folgenden Salze gingen wir von frisch hergestelltem, reinem Chromoacetat aus. Dieses befand sich unter luftfreiem Wasser, welches man, um den Zutritt der Luft auch während der Versuche auszuschließen, mit Ligroin überschichtet hatte.

Das Acetat wurde durch Zusatz der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und darauf eine wäßrige Lösung von Hydrazinhydrat zugefügt. Es schied sich alsbald ein fliederfarbiger, feinpulvriger Niederschlag aus, der sich auch in einem Überschusse des Fällungsmittels nicht wieder auflöste.

Er wurde scharf abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz ist in Wasser und ebenso in Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; in Säuren löst es sich leicht. Mit Ammoniak erhält man, sofern die Luft abgehalten wird, eine tiefblaue Lösung, in welcher graue Flocken suspendiert sind. An der Luft wird diese Lösung rasch violett und es scheidet sich Chromhydroxyd aus.

Natronlauge verwandelt das Chromohydrazin-chlorid in einen schwarzen flockigen Niederschlag, der in der Kälte langsam, beim Kochen mit der Mutterlauge rascher unter Entwicklung von Wasserstoff braun wird.

Das Chromo-dihydrazinchlorid verändert sich beim Liegen an der Luft nicht im mindesten. Als das Salz in Wasser suspendiert mit einem abgemessenen Luftvolumen während 24 Stdn. in Berührung gelassen wurde, war keine Sauerstoff-Absorption eingetreten; sie erfolgte erst, nachdem durch Zulassen von Säure das Salz in Lösung gebracht worden war.

0.2229 g Sbst.: 0.0898 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.3317 g Sbst.: 0.1345 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1183 g Sbst.: 0.1780 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1344 g Sbst.: 0.2026 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1199 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 766 mm). — 0.0712 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 760 mm). — 0.3666 g Sbst.: 0.1338 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CrCl}_2, 2\text{N}_2\text{H}_4$ . Ber. Cr 27.79, Cl 37.90, N 29.95, H 4.31.

Gef. » 27.58, » 37.23, » 30.01, » 4.09.

» » 27.74, » 37.29, » 30.41.

Ferner absorbierten in saurer Lösung molekularen Sauerstoff:

0.4172 g Sbst.: 12 ccm O (18°, 774 mm) = 0.0167 g O. — 0.4034 g Sbst.: 12.4 ccm O (21°, 770 mm) = 0.0167 g O. — 0.2800 g Sbst.: 8.8 ccm O (18°, 768 mm) = 0.0112 g O.

Daraus berechnet sich eine Absorption von 4.00 bzw. 4.28 bzw. 4.26% Sauerstoff. Der Theorie nach nimmt eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CrCl}_2, 2\text{N}_2\text{H}_4$  beim Übergang in Chromisalz 4.31% Sauerstoff auf.

Für die Analyse des obigen sowie der folgenden Salze wurde das Chrom in üblicher Weise als Chromhydroxyd gefällt und als Chromoxyd zur Wägung gebracht; für die Halogenbestimmung wurde zuerst durch Erhitzen der Substanzen mit Soda auf etwa 200–250° das Hydrazin entfernt und sodann aus der filtrierten und angesäuerten Lösung das Halogen mit Silbernitrat gefällt. Der Stickstoffgehalt wurde nach Dumas, der Wasserstoffgehalt durch Elementaranalyse ermittelt.

#### Chromo-dihydrazin-bromid.

Die Darstellung dieses Salzes aus Chromobromid — erhalten durch Lösen von Chromoacetat in Bromwasserstoffsäure — ist ganz analog derjenigen der Chlorverbindung; man nimmt indessen zweckmäßig das Vermischen der Chromobromid-Lösung mit Hydrazin unter Abkühlung vor.

Das Salz gleicht im Aussehen und im Verhalten gegenüber Reagenzien durchaus dem Chloride.

0.3550 g Sbst.: 0.0949 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.5661 g Sbst.: 0.7646 g AgBr. — 0.1743 g Sbst.: 30.2 ccm N (17°, 761 mm).

$\text{CrBr}_2, 2\text{N}_2\text{H}_4$ . Ber. Cr 18.85, Br 57.92, N 20.31.

Gef. » 19.40, » 57.48, » 20.42.

Ferner absorbierten 0.4885 g Sbst.: 9 ccm O (19°, 757 mm) = 0.01198 g O und 0.5568 g Sbst.: 11 ccm O (20°, 772 mm) = 0.0145 g O.

Daraus berechnet sich eine Sauerstoffabsorption von 2.45 bezw. 2.61%, während dieselbe der Theorie nach 2.90 betragen müßte.

#### Chromo-dihydrazin-jodid.

Für die Gewinnung dieses Salzes aus Chromojodid- und Hydrazinhydrat-Lösung ist es erforderlich, die Lösungen stark abzukühlen, da sonst leicht Zersetzung eintritt. Ist das Chromo-hydrazin-jodid einmal dargestellt und getrocknet, so verändert es sich beim Liegen an der Luft auch innerhalb längerer Zeit nicht. Die Farbe des Salzes ist graublau.

0.4021 g Sbst.: 51.0 ccm N (20°, 755 mm).

$\text{CrJ}_2, 2\text{N}_2\text{H}_4$ . Ber. N 15.11. Gef. N 14.68.

#### Doppelsalz aus Chromosulfat und Hydrazinsulfat.

Fügt man zu einer möglichst neutralen Lösung von Chromosulfat — dargestellt durch Lösen von Chromoacetat in der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure — eine warme Lösung von Hydrazinsulfat, so scheidet sich alsbald ein sich rasch absetzendes, schön himmelblaues Krystallpulver aus, welches ohne Gefahr an der Luft abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden kann.

Im trocknen Zustande zeigt das Salz die Farbe grob gepulverten Kupfervitriols und behält diese Farbe, auch wenn es tagelang der Luft ausgesetzt bleibt.

Es ist deutlich krystallinisch, doch sind die einzelnen Krystalle meist nur schlecht ausgebildet.

Um die Verbindung möglichst rein — ohne Beimischung von Hydrazinsulfat — zu gewinnen, wendet man von diesem letzteren zur Fällung des Chromosulfates etwas weniger an, als dem Verhältnis gleicher Molekulargewichte der beiden Salze entspricht.

0.3172 g Sbst.: 0.0786 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.3300 g Sbst.: 0.5060 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1163 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{CrSO}_4, (\text{N}_2\text{H}_4)_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ . Ber. Cr 16.76, S 20.65, N 18.06.

Gef. » 16.95, » 21.07, » 18.63.

0.4547 g Sbst. absorbierten ferner 7.9 ccm O (19°, 769 mm) = 0.0106 g O.

Daraus berechnet sich eine Sauerstoffabsorption von 2.35%, während sie der Theorie nach 2.58% betragen müßte.

Das Doppelsulfat ist in Wasser etwas löslich und zwar mit der für viele Chromoverbindungen charakteristischen blauen Farbe. In Säuren löst es sich viel weniger leicht als die oben beschriebenen Salze aus Chromohalogeniden und freiem Hydrazin.

Bringt man das Doppelsulfat zu unter Ligroin befindlicher Ammoniak-Flüssigkeit, so erhält man eine Lösung von der Farbe der Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung. An der Luft wird diese dunkelblaue Lösung unter Sauerstoffaufnahme rasch trübe und mißfarbig.

Die weitere Untersuchung der Chromohydrazin-Salze und -Doppelsalze möchten wir uns vorbehalten.

### 183. Bruno Emmert und Wilhelm Eller: Über metallorganische Esterverbindungen. II. Über Jod-zink-ester-Verbindungen <sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. April 1913.)

Schon mehrfach<sup>2)</sup> wurden Aldehyde oder Ketone mit dem Essigesterrest zu  $\beta$ -Oxysäuren kondensiert, indem man sie mit Zink und Halogenessigester behandelte. Es liegt nahe, hierbei die Entstehung einer Zinkverbindung von der Zusammensetzung  $\text{Hal} \cdot \text{Zn} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$

<sup>1)</sup> Über Jod-zinn-ester-Verbindungen B. 44, 2328 [1911].

<sup>2)</sup> Reformatsky, B. 20, 1210 [1887]; B. 28, 2842 [1895]; Dain, C. 1897, II, 348; C. 1898, I, 884; Barbier und Bouveault, C. r. 122, 393 [1896]; Wallach, A. 314, 147 [1901]; A. 343, 51 [1905] und andere.