

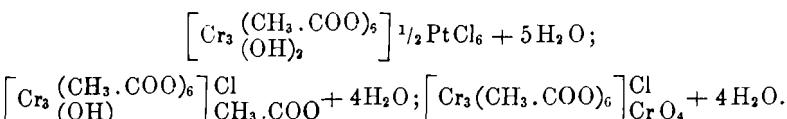
Durch diese kurze Mitteilung möchte ich meinem Mitarbeiter, Hrn. Dipl.-Ing. G. O. Heyer, der zurzeit im Felde steht, und mir die ungestörte Weiterarbeit nach Beendigung des Krieges sichern.

Hannover, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 3. April 1916.

**89. R. F. Weinland und Hermann Spanagel:**  
**Über Chromibenzoate.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 30. März 1916.)

Daß den grünen und violetten Chromisalzen von Fettsäuren eigentümliche, komplexe, mehrkernige Kationen zugrunde liegen, wurde früher nachgewiesen<sup>1)</sup>. Dieses Kation besteht bei den grünen Salzen aus 3 Chromatomen und 6 Fettsäureresten und tritt meistens einbasisch, aber auch zwei- und dreibasisch auf; wir erwähnen von dem grünen Hexaacetato-trichromi-Kation das Chloroplatinat, das Chlorid-acetat und das Chlorid-chromat:



Im ersten ist das Kation einbasisch, im zweiten zwei- und im dritten dreibasisch.

Aus der wäßrigen Lösung dieser Salze fällt Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur kein Chromhydroxyd, erst beim Erhitzen zum Sieden scheidet sich dieses allmählich aus.

Die violetten Komplexe sind ärmer an Fettsäure, sie enthalten auf 3 Chromatome nur 5 bzw. 3 Säurereste.

Bis jetzt fand man den grünen Komplex bei den Fettsäuren bis zur Nonylsäure<sup>2)</sup>, die violetten Komplexe bei der Essigsäure<sup>3)</sup> und Propionsäure<sup>4)</sup>.

Die Chromisalze aller dieser Fettsäuren sind wasserlöslich.

Wir haben nun die wasserunlöslichen Chromisalze einer aromatischen Säure, nämlich der Benzoesäure, auf das Vor-

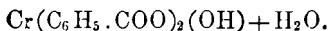
<sup>1)</sup> Zuerst bei den Acetaten von dem einen von uns und fast gleichzeitig von A. Werner, B. 41, 3236 und 3447 [1908].

<sup>2)</sup> I. c. S. 3450; ferner B. 42, 2997 [1909]. <sup>3)</sup> Z. a. Ch. 75, 293 [1912].

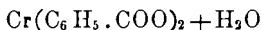
<sup>4)</sup> Ebenda 69, 158 [1910].

handensein derartiger Komplexe hin untersucht und berichten im Folgenden über die bisher erhaltenen Ergebnisse.

Was die Literatur über Chromibenzoate betrifft, so hat Hugo Schiff<sup>1)</sup> durch Fällung eines »Chromoxydsalzes mit Kaliumbenzoat« in der Wärme ein »hellblaues, amorphes, wasserunlösliches« Chromibenzoat erhalten, welches die Zusammensetzung eines basischen Salzes zeigte:

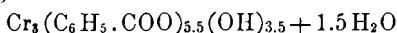


In letzter Zeit hat Calcagni Natriumbenzoat auf Chromalaun einwirken lassen, und er soll hierbei nach dem Referat im Chemischen Zentralblatt<sup>2)</sup> ein Chromobenzoat der Zusammensetzung:



als amorphe, in Wasser unlösliche Masse erhalten haben. Die Angabe, daß unter diesen Umständen ein Chromosalz entstehen soll, kann aber nicht zutreffend sein. Es muß sich um ein Chromisalz handeln.

Wir haben die von uns untersuchten Chromibenzoate durch Einwirkung von Natriumbenzoat auf das ausgezeichnet krystallisierte, grüne Chromchlorid-Hexahydrat,  $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , dargestellt. Hierbei erhält man, je nachdem man auf 1 Mol. Chromchlorid 3 oder weniger Moleküle Natriumbenzoat einwirken läßt, verschiedene Chromibenzoate. Versetzt man die verdünnte, wäßrige Lösung von 1 Mol. Chromchlorid mit einer solchen von 3 Mol. Natriumbenzoat, so tritt nicht sogleich eine Fällung auf. Nach einiger Zeit scheidet sich, wenn man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, ein violettes, pulverförmiges Chromibenzoat in geringer Menge aus. Erhitzt man die Lösung, so findet die Abscheidung dieses Benzoates rascher statt und die Fällung des Chroms ist so gut wie vollständig. Gleichzeitig scheidet sich Benzoesäure aus, das so erhaltene violette Chromibenzoat muß daher ein basisches Salz sein. Da es in Wasser und Alkohol völlig unlöslich ist, haben wir es hiermit gründlich ausgewaschen. Es stellte nach dem Trocknen ein feines, violettes Pulver dar. Der Analyse zufolge enthieilt es, nachdem es im Wasserbadtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war auf 3 Chromatome 5.5 Benzoesäurereste. Es ist also ein ziemlich basisches Salz. Außerdem enthieilt es noch wenig Wasser, so daß seine Zusammensetzung der Formel



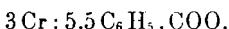
entspricht. Da aber dieses Benzoat nicht krystallisiert ist, läßt sich

<sup>1)</sup> A. 124, 160 [1862].

<sup>2)</sup> C. 1913, II, 1457.

nicht entscheiden, ob man es hier mit einer einheitlichen Verbindung zu tun hat. Über seine anderen Eigenschaften siehe S. 1008.

Versetzt man andererseits die Lösung von 1 Mol. Chromchlorid mit einer solchen von nur 1 Mol. Natriumbenzoat, so scheidet sich bei längerem Kochen ein graugrüner Niederschlag in mäßiger Menge aus. Die Mutterlauge ist violett infolge Bildung von violettem Chromchlorid-hexahydrat,  $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Der graugrüne Niederschlag stellt ein Gemenge zweier Benzoate, die ganz verschiedenen Reihen angehören, vor, denn man kann ihn durch Behandlung mit Alkohol in ein grünes, alkohollösliches und ein violettes, alkoholunlösliches Benzoat trennen. Das letztere ist das oben schon angeführte, violette basische Benzoat der Zusammensetzung



Beim Verdampfen der grünen alkoholischen Lösung scheidet sich ein grüner, schlecht krystallisierter Körper aus. Dieser enthält außer Benzoësäure noch Chlor und ist daher ein Benzoatchlorid des Chroms, und zwar kommen auf 6 Atome Chrom annähernd 13 Benzoësäurereste und 1.5 Atome Chlor. Man hat es daher bei ihm wohl nicht mit einer einheitlichen Verbindung zu tun. Über den grünen, ihm zugrunde liegenden Komplex siehe weiter unten.

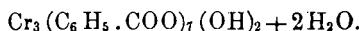
Versetzt man endlich die Lösung von 1 Mol. Chromchlorid mit einer solchen von 2 Mol. Natriumbenzoat, so erhält man beim Kochen eine Ausscheidung, welche sich wiederum mit Alkohol in das violette alkoholunlösliche Benzoat und ein grünes, alkohollösliches Chloridbenzoat trennen lässt.

Bei der Einwirkung von Natriumbenzoat auf Chromchlorid entstehen hiernach zweierlei Chrombenzoate, eine grüne, alkohollösliche und eine violette, alkoholunlösliche Reihe. Bei 3 Mol. Natriumbenzoat bildet sich vorwiegend das violette Chrombenzoat, während bei nur 1 Mol. Natriumbenzoat mehr grünes Benzoat entsteht. In neutraler Lösung ist somit die Bildung der violetten Reihe, in saurer diejenige der grünen Reihe begünstigt.

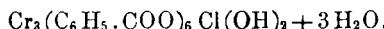
Es handelte sich nun um die Feststellung, ob in diesen Chrombenzoaten ebenfalls komplexe Kationen enthalten sind, wie sie früher bei den Chromsalzen von Fettsäuren aufgefunden worden waren (S. 1003). Der Nachweis eines solchen Kations ist uns bei der grünen Reihe gelungen, für die violette steht er noch aus. Er wird durch die Darstellung von Salzen des betreffenden Kations mit anorganischen Säuren geführt.

Hierzu gingen wir bei der grünen Reihe einerseits von dem grünen, nicht einheitlichen Benzoatchlorid aus, dessen Darstellung weiter oben beschrieben wurde. Wir bereiteten aus ihm zunächst ein

reines Benzoat durch Digestion mit der für das Chlor berechneten Menge Silberbenzoat unter Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung schied sich ein grünes, chlorfreies Chromibenzoat in Tafeln von rhombischem Umriß aus. Es enthielt auf 3 Chromatome 7 Benzoësäurereste und nach dem Trocknen im Wasserbad-Trockenschränke noch 2 Mol. Wasser :



Aus der alkoholischen Lösung dieses reinen Benzoats bekamen wir auf Zusatz von Salzsäure in bestimmter Menge (siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil) ein einheitliches, in schmalen Tafeln krystallisierendes, grünes Benzoat-chlorid, welches auf drei Atome Chrom 6 Benzoësäurereste und 1 Atom Chlor enthielt. Es ist auch nach dem Trocknen im Wasserbad-Trockenschränke wie das reine Benzoat noch wasserhaltig. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel

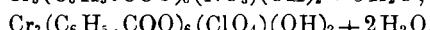


Von den 7 Benzoësäureresten des reinen Benzoates ist hiernach 1 durch Chlor ersetzt worden.

Dasselbe Benzoatchlorid erhält man aber auch direkt aus der mit Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung des nicht einheitlichen Ausgangs-Benzoatchlorids (S. 1005). Unter diesen Umständen krystallisiert es in etwas breiteren, gestreiften Tafeln.

Man kann aber andererseits zur Darstellung dieses grünen Benzoat-chlorids auch von dem oben (S. 1005) beschriebenen, violetten, alkoholunlöslichen Chromibenzoat ausgehen. Dieses verwandelt sich nämlich beim Erhitzen mit Alkohol und anorganischen Säuren in Salze der grünen Reihe. Erwärmst man es mit Alkohol und Salzsäure, so erhält man aus der grünen Lösung das obige grüne Benzoatchlorid.

Von dem violetten Benzoat aus haben wir sodann auf dieselbe Weise noch ein grünes Benzoat-nitrat und ein grünes Benzoat-perchlorat dargestellt, welche wiederum auf 3 Atome Chrom 6 Benzoësäurereste und 1 Rest anorganischer Säure enthalten. Ihre Formeln sind:

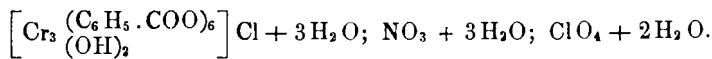


Wie man sieht, besitzen alle Salze der grünen Reihe mit anorganischen Säuren auf 3 Chromatome 6 Benzoësäurereste, das reine Benzoat enthält auf 3 Chromatome 7 Benzoësäurereste. Hieraus kann ohne weiteres geschlossen werden, daß das dieser grünen Reihe zugrunde liegende komplexe Kation aus 3 Chromatomen und 6 Benzoësäureresten besteht, d. h. also dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie

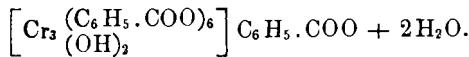
sie bei den grünen Chromisalzen von Fettsäuren nachgewiesen wurde (S. 1003). Wir fügen hinzu, daß der analoge Triferri-hexäsaurerest-Komplex den Ferrisalzen nicht substituierter Monocarbonsäuren ganz allgemein zukommt<sup>1)</sup>.

Dieser Hexabenoato-trichromi-Komplex ist ziemlich beständig, denn Ammoniak fällt aus der alkoholischen Lösung der Salze erst bei längerem Erhitzen Chromihydroxyd.

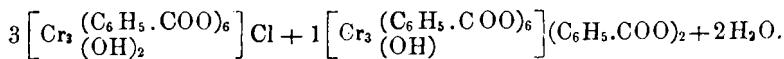
In den obigen Salzen hat man es demnach mit dem Chlorid, Nitrat und Perchlorat jenes Kations zu tun, und sie müssen folgendermaßen formuliert werden:



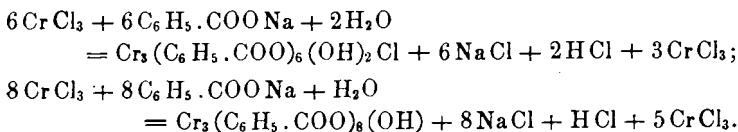
Das reine Benzoat ist dementsprechend das Benzoat der Hexabenoato-trichromibase:



Das grüne, nicht einheitliche Ausgangsbenzoatchlorid, welches auf 6 Atome Chrom 13 Benzoësäurereste und 1,5 Atome Chlor enthält (s. oben S. 1005), enthält natürlich auch die Hexabenoatobase; es erscheint als ein Gemenge von annähernd 3 Mol. des Chlorids der Base mit 1 Mol. des Dibenzoats derselben:



Die Einwirkung von 1 Mol. Natriumbenzoat auf 1 Mol. Chromchlorid, bei welcher dieses Benzoatchlorid entsteht (s. oben S. 1005), kann man sich hiernach so verlaufend denken, daß hierbei einerseits das Chlorid der Hexabenoatobase und andererseits das Dibenzoat derselben entsteht:



Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß das Chrom auch mit einer aromatischen Säure den Komplex aus 3 Chromatomen und 6 Säureresten bildet und man wird schließen dürfen, daß das Chrom wie das Eisen (s. oben) mit allen Monocarbonsäuren diesen Komplex zu bilden imstande ist. Er ist durchweg grün gefärbt, seine Salze sind bei den niedrigen Fettsäuren in Wasser leicht löslich, sie können aber auch wie bei der Benzoësäure in Wasser

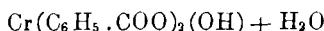
<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 92, 81 [1915].

schwer löslich, in Alkohol aber löslich sein. Ganz ebenso ist es beim dreiwertigen Eisen, die Ferrisalze der niedrigen Fettsäuren sind wasserlöslich, die der Benzoësäure und anderer aromatischer Säuren in Wasser unlöslich, aber in Alkohol löslich<sup>1)</sup>.

Das bei der Einwirkung von 3 Mol. Natriumbenzoat auf 1 Mol. Chromchlorid in der Hitze entstehende violette Chromibenzoat mit dem Verhältnis 3 Cr : 5.5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.COO (s. oben S. 1004) ist wie die grünen Benzoate in Wasser sehr schwer löslich, es unterscheidet sich aber von diesen dadurch, daß es auch in Alkohol so gut wie unlöslich ist. Dagegen löst es sich in Pyridin und in Aceton. Aus beiden Lösungen fällen Wasser oder Alkohol violette, pulvelförmige Körper, von welchen der aus der Pyridinlösung pyridinhaltig ist. Behandelt man das violette Chromibenzoat in Alkohol mit anorganischen Säuren, so geht es, wie oben S. 1006 ausgeführt, in Salze der grünen Base über. Da diese auf 3 Chromatome 6 Benzoësäurereste enthält, das violette Benzoat aber nur 5.5, muß hierbei ein Teil des letzteren vollständig zersetzt werden.

Von diesem violetten Chromibenzoat kann bis jetzt nur gesagt werden, daß es wahrscheinlich einen basischen Komplex mit 3 Chromatomen enthält. Über die Zahl der dazugehörigen Benzoësäurereste läßt sich vorerst noch keine Angabe machen.

Wie oben S. 1004 erwähnt, erhielt Schiff aus einem Chromoxydsalz und Kaliumbenzoat bei 40—50° einen hellblauen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol der Formel:



entsprach. Schiff führte die Analyse so aus, daß er den Verlust, den eine Probe des Salzes bei 100—110° erlitt, als Wasser ansah und den weiteren Verlust beim Glühen als Benzoësäureanhydrid. Den so erhaltenen Wert für das letztere wird man aber kaum als richtig ansehen können, da man keine Gewähr dafür hat, daß bei 100—110° das gesamte Wasser entweicht und die Hydroxylgruppen sich anhydratisieren. Es ist daher wahrscheinlich, daß der Benzoësäurewert von Schiff zu hoch ist. Dann nähert sich die Zusammensetzung des Schiffschen Salzes (Cr : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.COO = 1 : 2) derjenigen des obigen violetten Benzoates (Cr : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.COO = 3 : 5.5). Allerdings ist der Wert von Schiff für das Chrom nur rd. 16 %, während wir 17.0 finden. Trotzdem möchten wir annehmen, daß das Schiffsche Benzoat auch wegen der ähnlichen Bildungsbedingungen zu dieser violetten

<sup>1)</sup> s. d. Anmerkung S. 1007.

Reihe gehört. Vielleicht enthielt es eine kleine Menge des grünen Benzoats.

Und auch das von Calcagni erhaltene Benzoat (s. oben S. 1004) möchten wir hierher rechnen, da Calcagni auf 1 Atom Chrom 2 Benzoatesäurereste angibt.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Grünes Ausgangs-Benzoatchlorid (vgl. oben S. 1005 und 1007).

Wir lösten 79.8 g grünes Chromchlorid-Hexahydrat<sup>1)</sup> ( $\frac{3}{10}$  Mole) in etwa 2 l Wasser, fügten 43.2 g Natriumbenzoat ( $\frac{3}{10}$  Mole) hinzu und erhitzten etwa einen Tag lang in einer Porzellanschale zum schwachen Sieden. Hierbei scheidet sich unter langsamer Verdampfung des Wassers ein graugrüner Körper aus. Man saugt ihn ab, wäscht ihn zunächst mit kaltem Wasser, bis das Filtrat chlorfrei ist, trocknet ihn bei etwa 100° und kocht ihn dann mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler aus. Der in Alkohol unlösliche Rückstand ist das violette Benzoat Nr. 6 S. 1012. Aus der Lösung erhält man beim Abdestillieren des Alkohols das in der Überschrift genannte grüne Benzoat-chlorid. Es wurde bei 100° getrocknet. Unter dem Mikroskop ist es undeutlich krystallinisch. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Analyse. Zur Bestimmung des Chroms lösten wir die Salze in einer Platinschale in Alkohol unter Zusatz von etwas Salpetersäure, fügten Ammoniak in mäßigem Überschuß hinzu und erwärmen bis zur völligen Abscheidung des Chromhydroxydes. Im Filtrat wurde das Chlor in bekannter Weise ermittelt. Die Benzoësäure wurde durch Verbrennung bestimmt.

0.3354 g Sbst.: 0.0708 g  $\text{Cr}_3\text{O}_2 = 14.4\%$  Cr und 0.0364 g AgCl = 2.7% Cl. — 0.1420 g Sbst.: 0.2622 g  $\text{CO}_2 = 72.6\%$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ .

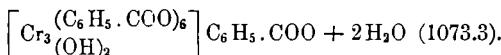
Hier nach verhalten sich Cr :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$  : Cl = 6 : 12.94 : 1.6.

#### 2. Monobenzoat der Hexabenzoato-trichromibase (vergl. oben S. 1006 und 1007).

Man zerreibt 10 g des Ausgangs-Benzoatchlorids (Nr. 1) mit 2 g Silberbenzoat und Alkohol zu einem feinen Brei, läßt mehrere Stunden lang stehen, verdünnt mit etwa 100 ccm Alkohol und saugt vom Chlorsilber ab. Von der erhaltenen grünen Lösung destilliert man den größten Teil des Alkohols ab und stellt über Schwefelsäure. Hierbei scheidet sich das Monobenzoat der Base in grünen Blättchen von rhombischem Umriß aus. Zur Analyse wurde es im Wasserbad-trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

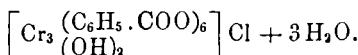
<sup>1)</sup> s. die Darstellung dieses Salzes nach Récoura, B. 34, 1594 [1901].

0.2196 g Sbst.: 0.0464 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.0658 g Sbst.: 0.1320 g CO<sub>2</sub>,  
0.0252 g H<sub>2</sub>O.



Ber. Cr 14.54, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · COO 78.94, H 3.85.  
Gef. » 14.46, » 78.84, » 4.29.

3. Chlorid der Hexabenoato-trichromibase  
(vergl. oben S. 1006—1007).



Dieses Chlorid erhielten wir auf 3 verschiedenen Wegen.

1. Wir lösten 3.2 g des reinen Monobenzoats Nr. 2 ( $\frac{3}{1000}$  Mole) in etwa 60 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 0.33 g HCl ( $\frac{2}{1000}$  Mole) in Form von rauchender, etwa 38-proz. Salzsäure und ließen die Lösung über Schwefelsäure verdampfen. Hierbei schied sich das Salz in langen, schmalen, rechtwinkligen, grünen Tafeln aus. Es wurde wie alle übrigen im Wasserbad-Trockenschränke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2016 g Sbst.: 0.0444 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0274 g AgCl. — 0.0858 g Sbst.: 0.1586 g CO<sub>2</sub>, 0.0288 g H<sub>2</sub>O. — 0.1380 g Sbst.: 0.2574 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O.

2. Man löst 3.2 g des Ausgangs-Benzoatchlorids Nr. 1 in 50 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 0.33 g HCl in Form von 38-proz. Salzsäure (auf 1 Mol. Hexabenoato-trichromibase 3 Mol. HCl) und lässt krystallisieren. Salz a.

Man erhält dasselbe Salz, wenn man die doppelte (Salz b) oder vierfache Menge der Salzsäure zusetzt, ebenso wenn man nur  $\frac{2}{3}$  der selben anwendet.

Das so dargestellte Salz bildet rechtwinklige, gestreifte Tafeln, zuweilen auch solche von rhombischem Umriß.

Salz a. 0.1712 g Sbst.: 0.0386 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0244 g AgCl. — 0.0600 g Sbst.: 0.1110 g CO<sub>2</sub>, 0.0218 g H<sub>2</sub>O.

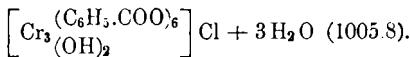
Salz b. 0.2064 g Sbst.: 0.0468 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0286 g AgCl. — 0.2186 g Sbst.: 0.0504 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Man erhitzt 3 g violettes Benzoat (s. unten Nr. 6) mit 50 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 0.36 g HCl (Salz a) bzw. 0.73 g HCl (Salz b) in Form von 38-proz. Salzsäure (auf 1 Mol. des violetten Benzoats 3 bzw. 6 Mol. HCl) bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade, filtriert und lässt über Schwefelsäure krystallisieren.

So dargestellt, bildet das Salz grüne Blättchen von rhombischem Umriß oder auch ungleich sechsseitige Täfelchen.

Salz a. 0.2124 g Sbst.: 0.0468 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0288 g AgCl. — 0.0680 g Sbst.: 0.1246 g CO<sub>2</sub>, 0.0274 g H<sub>2</sub>O.

Salz b. 0.1344 g Sbst.: 0.0302 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.0190 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0608 g Sbst.: 0.1124 g  $\text{CO}_2$ , 0.0282 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

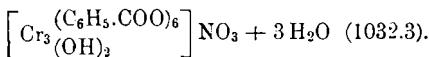


Ber.	Cr	15.51,	Cl	3.53,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$	72.20,	H	3.81.
Gef.	1	{ » 15.07,	» 3.36,	»	72.64,	»	3.76.	
		{ » —	» —	»	73.30,	»	3.63.	
	» 2 a	» 15.43,	» 3.61,	»	72.70,	•	4.07.	
	» 2 b	{ » 15.52,	» 3.43,	»	—	»	—	
		{ » 15.77,	» —	»	—	»	—	
	» 3 a	» 15.08,	» 3.35,	»	72.01,	»	4.51.	
	» 3 b	» 15.38,	» 3.50,	»	72.65,	»	4.20.	

#### 4. Nitrat der Hexabenzoato-trichromibase (vergl. oben S. 1006 und 1007).

Man erhitzt 3 g violettes Benzoat (s. unten Nr. 6) mit 100 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 5.5 g 23-proz. Salpetersäure (auf 1 Mol. des violetten Benzoats 6 Mol. Salpetersäure) bis zur völligen Lösung und lässt über Schwefelsäure verdampfen. Das Salz bildet grüne, rechtwinklige Tafeln.

0.0664 g Sbst.: 0.0146 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (bei vorsichtigem Glühen). — 0.1894 g Sbst.: 0.0418 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.0590 g Sbst.: 0.0130 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 1.2870 g Sbst.: 12.92 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n. HCl}^1$ . — 0.1128 g Sbst.: 0.2022 g  $\text{CO}_2$ , 0.0428 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



Ber.	Cr	15.11,	$\text{NO}_3$	6.01,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$	70.44,	H	3.71.
Gef.	»	15.04,	15.10,	15.07,	» 6.23,	»	70.45,	» 4.25.

#### 5. Perchloraat der Hexabenzoato-trichromibase (vergl. oben S. 1006 und 1007).

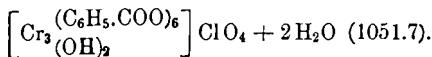
Man erhitzt 3 g violettes Benzoat Nr. 6 mit 80 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 5 g 20-proz. Überchlorsäure (auf 1 Mol. des violetten Benzoats 3 Mol. Überchlorsäure) bis zur völligen Lösung und lässt krystallisieren. Das Salz bildet lange, rechtwinklig abgeschnittene, hellgrüne Tafeln.

0.1382 g Sbst.: 0.0296 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1534 g Sbst.: 0.0324 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1292 g Sbst.: 10.97 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n. S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ <sup>2</sup>). — 0.1188 g Sbst.: 0.0156 g  $\text{AgCl}^3$ . — 0.0744 g Sbst.: 0.1306 g  $\text{CO}_2$ , 0.0218 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1038 g Sbst.: 0.1820 g  $\text{CO}_2$ , 0.0360 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Bestimmung der Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak in alkalischer Lösung mit Dewardascher Legierung.

<sup>2)</sup> Jodometrische Bestimmung des Cr, indem man mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung oxydiert und nach Zusatz von Jodkalium ansäuert.

<sup>3)</sup> Nach vorsichtigem Erhitzen des Salzes mit Natriumcarbonat.



Ber. Cr 14.83,                     $\text{ClO}_4$  9.46,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}$  69.05,            H 3.45.  
 Gef. » 14.65, 14.45, 14.71,    » 9.11,        » 68.98, 68.91, » 3.28, 3.88.

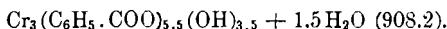
### 6. Violettes Chromibenzoat (vergl. oben S. 1004 und 1008).

Wir lösten 79.8 g grünes Chromchlorid-Hexahydrat ( $\frac{3}{10}$  Mole) in etwa 2 l Wasser, fügten 129.6 g Natriumbenzoat ( $\frac{9}{10}$  Mole) hinzu und erhitzten etwa 1 Tag lang in einer Porzellanschale zum schwachen Sieden. Hierbei scheidet sich das violette Benzoat aus, aber es enthält etwas grünes Benzoatchlorid (Nr. 1). Man wäscht das Salz mit kaltem Wasser gründlich aus, trocknet es bei etwa 100° und kocht es mit Alkohol am Rückflußkühler zur Beseitigung des grünen Benzoats. Schließlich wäscht man das ungelöste violette Benzoat mit Alkohol sorgfältig aus und trocknet im Wasserbad-Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz.

Bei der Darstellung des grünen Ausgangs-Benzoatchlorids Nr. 1 erhält man als Nebenprodukt gleichfalls etwas violettes Benzoat (S. 1009). Endlich kann man es noch aus der violetten Mutterlauge gewinnen, welche man bei der Darstellung des Ausgangs-Benzoatchlorids Nr. 1 (Kochen von je 1 Mol. Chromchlorid und Natriumbenzoat) erhält (S. 1004 und 1009), indem man eine neue Menge Natriumbenzoat hinzusetzt.

Dieses Benzoat bildet ein feines, violettes Pulver ohne bemerkbare Krystallisation unter dem Mikroskop. Es ist in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Seine Löslichkeit in Pyridin und Aceton wurde oben S. 1008 bereits erwähnt. Der in ihm enthaltene basische Komplex geht beim Erhitzen mit Alkohol und anorganischen Säuren in den grünen Hexabenzoato-trichromikomplex über (Nr. 3, 4 und 5).

0.1540 g Sbst.: 0.0380 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup>. — 0.1160 g Sbst.: 0.2160 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1628 g Sbst.: 0.0402 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2252 g Sbst.: 0.4164 g  $\text{CO}_2$ , 0.0830 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2048 g Sbst.: 0.0514 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2598 g Sbst.: 0.0650 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1712 g Sbst.: 0.0432 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



Ber. Cr 17.17,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{COO}$  73.30, H 3.77.

Gef. » 16.88,	»	73.18,	»	—
» » 16.89,	»	72.66,	»	4.12.
» » 17.17,	»	—	»	—
» » 17.12,	»	—	»	—
» » 17.26,	»	—	»	—

Tübingen, 29. März 1916.

<sup>1)</sup> Das Chrom wurde bei diesem Benzoat durch Veraschung bestimmt.