

Das Oxydationsprodukt besaß saure Eigenschaften. In Wasser und in Alkohol war es schwer, in Äther, Ligroin und Aceton unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Chloroform. Zu ihrer Reinigung wurde die Säure in 70-prozentigem Alkohol aufgeschlämmt und bis zur Lösung alkoholisches Ammoniak zugefügt. Die filtrierte Lösung schied auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure die Säure in kleinen, ausgezackten Säulen ab, die sich zwischen 243° und 245° zersetzten.

7.537 mg Sbst. (bei 110° getr.): 19.705 mg CO₂, 3.985 mg H₂O. — 0.1166 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3048 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1882 g Sbst. (bei 110° getr.): 6.2 ccm N (22°, 755 mm). — 0.3462 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2498 g AgI (nach Zeisel). — 0.3150 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2225 g AgI (nach Zeisel).

C₂₄H₂₅NO₅. Ber. C 70.76. H 6.14, N 3.44, OCH₃ 7.61.

Gef. » 70.30, 70.30, » 5.87, 6.04, » 3.68, » 9.51, 9.31

Die zu hoch gefundenen Werte bei der Methoxylbestimmung finden ihre Ursache vielleicht in der Abspaltung von Methyl am Stickstoff neben Methoxyl.

Die oben beschriebene Säure löste sich mit intensiv gelber Farbe in konzentrierten Säuren auf. Schweflige Säure war ohne Einfluß auf die Substanz.

Bariumsalz.

0.5 g Säure wurden unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak in 100 ccm Wasser gelöst und der siedend heißen, klaren Lösung 10 ccm 10-prozentiger Bariumchloridlösung zugefügt. Beim Erkalten schied sich das Bariumsalz in kleinen Nadeln vom Zersetzungspunkt 280° analysenrein ab.

0.7300 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2030 g BaO.

C₂₄H₂₃NO₅Ba. Ber. Ba 25.28. Gef. Ba 24.90.

Mit Magnesiumchloridlösung bildete sich ein krystallisiertes Magnesiumsalz. Silbernitratlösung erzeugte Fällung eines amorphen Silbersalzes.

132. Hj. Mandal: Äthylamino-chromverbindungen¹⁾.

II. Chloro-pentaäthylamino-chromisalze.

(Eingegangen am 26. April 1916.)

Bei der großen Übereinstimmung, die zwischen den Eigenschaften und Verbindungen des Ammoniaks und seiner einfachsten Homologen, der Alkylamine, herrscht, ist von vornherein zu erwarten, daß auch in den ammoniakalischen Metallverbindungen das Ammoniak von solchen Aminen ersetzt werden könne. Von mehreren der Metalle, die ammoniakalische Verbindungen geben, sind auch Verbindungen bekannt, die Alkylamine enthalten. Schon 1850 stellte Wurtz²⁾ die dem Pla-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, B. 48, 2055 [1915].

²⁾ A. ch. [3] 30, 485

todiamminchlorid und -sulfat analogen äthylaminhaltigen Verbindungen dar, und später haben Jörgensen¹⁾ und Cossa²⁾ andere Alkylaminoplatinverbindungen beschrieben. Später haben mehrere Forscher³⁾ Angaben über Alkylaminbasen verschiedener Metalle geliefert. Unter den Kobaltiakten findet man eine alkylaminhaltige Verbindungsreihe, die Di-äthylamin-di-methylglyoximinsalze von Tschugaeff⁴⁾; bei Chrom findet man drei von Lang und zwei Mitarbeitern gefundene Verbindungen: $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ (Lang und Joliffe⁵⁾), $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, H_2O und $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lang und Carson⁶⁾).

Es dürfte nun von Interesse sein, die Veränderungen zu untersuchen, die in den Eigenschaften der ammoniakalischen Verbindungen beim Ersatz des Ammoniaks durch Äthylamin eintreten. Zu diesem Zwecke müssen aber analoge Reihen von NH_3 - und R.NH_2 -haltigen Verbindungen dargestellt werden. In dieser ersten Abhandlung sollen nun Verbindungen beschrieben werden, die aus den Chloropentamminchromverbindungen, den Chloropurpleochromsalzen, durch Ersatz sämtlicher Ammoniakgruppen durch Äthylamin, hervorgehen. Ich habe mit den Chromiakten angefangen, weil hier die Verbindungen von Lang und seinen Mitarbeitern schon Verbindungen der gesuchten Art darstellen und die von ihnen benutzte Reaktion zwischen violetterm Chromichlorid und wasserfreiem Äthylamin versprach, Untersuchungsmaterial ohne allzu großen Aufwand an Äthylamin zu liefern. Diese Reaktion ist der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf violettes Chromchlorid, welche Reaktion von Christensen⁷⁾ entdeckt wurde, ganz analog.

Chloro-pentaäthylamino-chromichlorid, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$.

Dieses Salz, das als Ausgangsmaterial bei der Darstellung anderer Äthylaminochromverbindungen dient, entsteht, wie erwähnt, bei der Einwirkung von wasserfreiem Äthylamin auf violettes, sublimiertes Chromichlorid. Die Reaktion ist äußerst heftig und findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt. Sie verläuft nur zwischen flüssigem Amin und Chromichlorid, nicht mit gasförmigem Amin; nach Christensen⁸⁾ findet bei Ammoniak und nach Lang und

¹⁾ J. pr. [2] **33**, 489 [1886]. ²⁾ Z. a. Ch. **2**, 182 [1892].

³⁾ Z. B.: Euler, B. **36**, 1858, 2878 [1903] (Ag-Verbindung); Tschugaeff, B. **37**, 1479, [1904]; **38**, 2899 [1905]; **40**, 173 [1907] (Cu, Ag, Pt, Ni^{II}); Gutbier und Krell, B. **39**, 1292 [1906] (Pd) und in neuester Zeit Mertes und Fleck, J. of Ind. and Engin. Chem. **7**, 1037 (C. **1916**, I, 538) (Vanadium).

⁴⁾ B. **39**, 2699 [1906].

⁵⁾ Am. Soc. **26**, 417 [1904].

⁶⁾ Am. Soc. **26**, 758 [1904].

⁷⁾ Z. a. Ch. **4**, 227 [1893].

⁸⁾ loc. cit.

Joliffe¹⁾ bei Methylamin dasselbe statt. Auch in Alkohol- oder Ätherlösung reagiert das Amin mit Chromichlorid. Dabei entstehen tief violette Lösungen, die auch freies Äthylamin enthalten und woraus krystallisierte Produkte schwer zu erhalten sind; beim Stehen erstarren diese Lösungen zu leimähnlichen Massen. Zu einer reinen festen Verbindung gelangt man am leichtesten durch Verwendung des reinen Amins; die Reaktion verläuft dann nach der einfachen Gleichung $\text{CrCl}_3 + 5 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = [\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$ und Nebenreaktionen finden nicht oder nur in äußerst untergeordnetem Maße statt. Das Chromchlorid ist im Überschuß anzuwenden, und während der Reaktion wird kräftig gekühlt, um die durch die Reaktionswärme veranlaßte Verflüchtigung des Amins möglichst zu vermindern. Zu 20 g Äthylamin nimmt man ca. 17–18 g Chromichlorid (ber. 13.5 g). Die Äthylaminflasche und der Becher mit Chromichlorid werden in einer Schnee-Kochsalz-Mischung gekühlt. Dann gibt man das Amin in kleinen Portionen zum Chlorid. Nach jedem Zusatz wird die Masse durchgerührt und gröbere Stücke mit dem Glasstabe zerdrückt. Nachdem die Masse die niedrige Temperatur wieder angenommen hat, setzt man mehr Äthylamin hinzu usw. In dieser Weise erreicht man, daß gewöhnlich 16–17 g, zuweilen noch mehr, von dem Amin sich mit dem Chromichlorid vereinigen.

Die erhaltene rote Masse besteht aus Chloropentaäthylaminochromichlorid nebst unverändertem Chromichlorid. Das Gemisch wird mit etwa der zehnfachen Menge Wasser und etwas verdünnter Salzsäure versetzt; das Chromichlorid bleibt dann zurück, und man bekommt eine Lösung des komplexen Chlorides. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert und läßt bei gewöhnlicher Temperatur krystallisieren. Die schwachsaure Lösung kann auch bei gelinder Wasserbad-Temperatur eingeengt werden.

Man erhält so dunkelrote Krystalle mit einem Stich ins Violette. Sie sind doppeltbrechend. In Wasser sind sie leicht löslich; bei 18.5° hält die durch tagelanges Schütteln des festen Salzes mit Wasser dargestellte gesättigte Lösung 9.7 g Salz pro 100 ccm Lösung, das heißt 1 Tl. Salz löst sich in 9.35 Tln. Wasser bei der genannten Temperatur. Das Salz löst sich auch in Alkohol, aber nicht in Äther. Nach Lang und Carson²⁾ bildet sich unter diesen Bedingungen eine Verbindung $\text{CrCl}_3, 5 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2, \text{H}_2\text{O}$. Ich habe indessen nie eine solche Verbindung in dieser Weise erhalten, nur die wasserfreie Verbindung $\text{CrCl}_3, 5 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$. Die Verbindung von Lang und Carson muß eine »Roseo«-Verbindung sein; auf anderem Wege habe ich diese, also

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Am. Soc. 26, 758 [1904].

Aquo-pentaäthylamino-chromichlorid, dargestellt und ihre Reaktionen untersucht, aber nie gefunden, daß die Lösung des Chloropentaäthylaminochromichlorids diese Reaktionen nach Stehen oder vorsichtigem Eindampfen (evaporating carefully, Lang und Carson) gibt. In dieser Hinsicht weicht also die Äthylaminverbindung von der Ammoniakverbindung ab.

Das lufttrockne Präparat verliert bei 60–70° einige wenige Zehntel Prozent Feuchtigkeit. Bei 90–100° tritt teilweise Zersetzung ein. Zu den Analysen ist bei 60° getrocknetes Material benutzt worden; bei derselben Temperatur ist, wenn nicht anders angegeben, auch das Analysenmaterial der anderen Salze getrocknet worden.

1. 0.0564 g Sbst. gaben bei heftigem Glühen 0.0111 g Cr_2O_3 , 13.47% Cr entsprechend.

2. 0.1175 g Sbst. gaben in derselben Weise 0.0233 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 13.57\%$ Cr.

3. 0.4712 g Sbst. wurden mit NH_3 versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, das ausgeschiedene Chromhydrat abfiltriert und im Filtrat Cl als AgCl gefällt. So wurden 0.0937 g Cr_2O_3 und 0.5288 g AgCl $= 13.61\%$ Cr und 27.76% Cl erhalten.

4. 0.1184 g Sbst. wurden in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade nach Ansäuern mit HNO_3 mit AgNO_3 -Lösung gefällt. Als sich die Lösung vollkommen geklärt hatte, wurde filtriert. Erhalten 0.1319 g AgCl.

5. 0.1394 g Sbst. wurden bei Zimmertemperatur mit AgNO_3 gefällt, AgCl abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade erhitzt, nach vollendeter Fällung das noch erhaltene AgCl abfiltriert und zur Wägung gebracht. So wurden 0.0997 + 0.0486 g AgCl erhalten.

6. 0.2549 g Sbst. wurden bei 0° mit AgNO_3 gefällt; erhalten 0.1909 g AgCl, was 18.53% ionisiertem Chlor entspricht.

7. 0.1684 g Sbst. wurden mit Kalilauge destilliert und das freie Amin in 0.1-n. H_2SO_4 aufgefangen; dann wurde zum Destillat unter Verwendung von Methylorange als Indicator 0.1-n. Natronlauge bis zur Neutralisation zugesetzt. Das Amin hatte zur Neutralisation 21.82 ccm H_2SO_4 verbraucht; hiernach berechnet sich der Äthylamingehalt der Substanz auf 58.40%. In dieser Weise ist im allgemeinen Äthylamin in diesen Substanzen bestimmt worden, und es hat sich gezeigt, daß in allen Fällen, wo nicht Nebenreaktionen stören, die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch befriedigend ist.

8. Das Äthylamin, das aus 0.3698 g Sbst. durch Destillation mit Kalilauge erhalten wurde, verbrauchte zur Neutralisation 48.06 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. Cr 13.55, 2 Cl 18.48, 3 Cl 27.72,

Gef. » 13.47, 13.57, 13.61, » 18.60, 18.53, » 27.76, 27.56, 27.67.

Ber. $5\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 58.73.

Gef. » 58.40, 58.57.

Aus den Analysen geht hervor, daß die Krystalle die Zusammensetzung $\text{CrCl}_3\cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ haben, und daß zwei von den drei Chloratomen in der Kälte ionisiert sind, was zu der Formel $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_2$ führt.

Die neutrale Lösung des Salzes zersetzt sich beim Stehen unter Abscheidung von Chromhydrat; schwach saure Lösungen sind vollkommen haltbar auch bei längerem Stehen und geben bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Lösungen von anderen Chromiaken, etwa Aquo-äthylaminosalze, über. Wird eine saure Lösung des Salzes auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, so wird sie mehr violett und man kann nunmehr daraus alles Chlor mit AgNO_3 fällen (vergl. Analyse 4). Dabei hat kein Übergang in Aquo-pentaäthylaminochromisalz stattgefunden, denn die Lösung zeigt weder die Farbe noch die Reaktionen dieses Salzes. Ich habe Anlaß zu der Annahme, daß sich Acido-aquo-tetraäthylaminosalz gebildet hat.

Wird eine saure Lösung des Salzes zur Trockne eingedampft, wobei so viel Säure anwesend sein soll, daß kein Chromhydrat ausfällt, erhält man ein rotvioletttes Doppelsalz, etwa von der Farbe des Purpureokobaltchlorids, von CrCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\text{Cl}$. Es ist deliquescent und zerfließt an der Luft zu einer grünen Lösung.

Die Lösung des Chloro-pentaäthylamino-chromichlorids zeigt gegen Reagenzien das folgende Verhalten:

Aus der konzentrierten Lösung fällt konzentrierte Bromwasserstoffsäure das Bromid, konzentrierte Jodwasserstoffsäure das Jodid (s. u.) und eingeleitetes HCl -Gas das unveränderte Chlorid. Platinchlorwasserstoff ruft in der verdünnten Lösung des Chlorids einen gelbbraunen, seideglänzenden Niederschlag hervor; Platinbromwasserstoff gibt einen orangeroten Niederschlag (s. u.). HgCl_2 -Lösung gibt mit nicht zu verdünnten Lösungen beim Stehen einen roten Niederschlag (s. u.). Kaliumbromomercuroat¹⁾ und -jodomercuroat schlagen lilarote Verbindungen nieder (s. u.).

Gelbes Kaliumchromat fällt nicht, Kaliumbichromat gibt einen Niederschlag vom Bichromat der Reihe (s. u.). Pikrinsäure gibt einen voluminösen, gelbbraunen Niederschlag, der sich später in rotbraune, kleine Krystalle umwandelt. Sie bestehen aus dem neutralen Pikrate. Phosphormolybdänsäure ruft einen weißlichen Niederschlag hervor, Ammoniumdiphosphorpentamolybdenat gibt einen violett-roten Niederschlag. Natriumdithionatlösung schlägt, aus verdünnten Lösungen erst beim Stehen, das Dithionat der Reihe nieder (s. u.). Antimon- und Wismuttrichlorid geben mit sauren Lösungen des komplexen Chlorids Niederschläge von Doppelverbindungen (s. u.). Goldchloridlösung gibt einen gelben Niederschlag (s. u.). Eine gesättigte Lösung von Ammoniumtetrarhodanatomdiammin-

¹⁾ Ich habe die Wernersche Nomenklatur benutzt. Die Bezeichnung »Mercurio« bezieht sich also auf Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers.

chromiat (Reineckes Salz) ruft einen violetten Niederschlag hervor (s. u.).

Eine nicht zu verdünnte, neutrale Lösung des Chlorids gibt mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium einen ziegelroten, beim Trocknen gelben Niederschlag vom Pentasulfid (s. u.).

Sehr konzentrierte Lösungen von Kaliumhexacyanoferrat, -chromiat oder -kobaltiat rufen in der konzentrierten Lösung beim Stehen schön krystallisierte Niederschläge hervor. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt auch die konzentriertesten Lösungen nicht; in dieser Hinsicht weicht das Chloropentaäthylaminochromichlorid scharf von der analogen Ammoniakverbindung und auch vom Purpureokobaltchlorid ab.

Mit Ammoniumoxalat, Natriumpyrophosphat, Ferrocyankalium erhält man keinen Niederschlag, auch nicht mit den komplexen Kaliumkobalti- oder -chromioxalaten.

Die Messung der molekularen Leitfähigkeit, bei 25° ausgeführt, gab folgendes Resultat:

ν	=	125	250	500	1250	2500
Δ_{25°	=	189	204	217	232	245

Die molekulare Leitfähigkeit ist von derselben Größenordnung wie diejenige anderer Verbindungen derselben Konstitution, aber doch erheblich niedriger, als die der Ammoniakverbindung, $[\text{ClCr}(\text{H}_3\text{N})_5]\text{Cl}_2$, welche, für $\nu = 500$, 250¹⁾ beträgt. Die Leitfähigkeit steigt langsam; drei Stunden nach Herstellung der Lösung wurde für $\nu = 500$, $\Delta = 227$ gefunden.

Die Dichte des Chlorids, bei 18.5° in Benzol bestimmt, betrug 1.250, das Molekularvolumen ist also 307. Man kann versuchen, diese Größe aus dem bekannten Mol.-Vol. des Purpureokobaltchlorids durch Rechnung zu finden. Das genannte Mol.-Vol. ist von Jörgensen²⁾ zu 139 bestimmt worden; aus den Dichten 1.71 und 1.906³⁾ für $\text{K}_3(\text{CN})_6\text{Cr}$ bzw. $\text{K}_3(\text{CN})_6\text{Co}$ erhält man die Differenz der Atom-Vol. $\text{Cr} - \text{Co} = 15.9$. Mit Benutzung des Inkrementes 16.5 für ein CH_2 berechnet sich dann das Mol.-Vol. von $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_5]\text{Cl}_2$ auf 319.

Bei der Auflösung des Chlorids in Wasser beobachtet man an Kry stallen, die an der Wasseroberfläche schwimmen, eine heftige, drehende Bewegung. Diese bemerkt man bei allen diesen Salzen, am besten an den leicht löslichen und wohlkrystallisierten. (Dieselbe Beobachtung ist von Simon⁴⁾ an den Verbindungen $\text{LiCl} + 4 \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ und $\text{MgCl}_2 + 6 \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ gemacht worden. Vielleicht gibt es auch andere Beispiele.)

¹⁾ Werner und Miolati, Ph. Ch. 14, 514.

²⁾ J. pr. 19, 68.

³⁾ Chemikerkalender 1916.

⁴⁾ J. pr. 20, 374.

Bei der Darstellung anderer Chloro-pentaäthylaminochromi-salze geht man zweckmäßig von dem direkt erhaltenen rohen Reaktionsprodukte, der Mischung von Chromichlorid mit dem komplexen Chloride, aus. Der Gehalt dieser Mischung an der Äthylaminverbindung ist ja leicht zu berechnen, da man die aufgenommene Äthylaminmenge kennt. Die Mischung wird mit 10—15 Tln. Wasser, dem man etwas Säure zugesetzt hat, behandelt; nach etwa einer halben oder ganzen Stunde filtriert man vom Chromchlorid ab und erhält so eine reine Lösung von Chloro-pentaäthylamino-chromichlorid.

Der Ersatz der NH_3 -Gruppen in Chloropentamminchromchlorid durch $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ -Gruppen hat somit folgende Veränderungen herbeigeführt: Die Löslichkeit ist sehr vergrößert worden; in beiden Reihen bilden aber dieselben negativen Ionen schwer lösliche Verbindungen (wichtige Ausnahme: das Ion SiF_6^{--}). Das Molekularvolumen ist vergrößert worden und die Vergrößerung ist in Übereinstimmung mit der nach Kopps Gesetz erwarteten. Das molekulare elektrolitische Leitvermögen ist nach der Vergrößerung des Moleküls herabgesetzt worden.

Chloro-pentaäthylamino-chromibromid,
 $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{Br}_2$.

Dieses Salz schlägt sich aus einer konzentrierten Chloro-pentaäthylaminochromichloridlösung beim Versetzen derselben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure oder Bromkaliumlösung nieder. Man bekommt so einen sehr feinkrystallinischen, roten oder zuweilen etwas bräunlichen Niederschlag; er hält noch einige wenige Prozente Chloropentaäthylaminochromichlorid; er wird abgesaugt, mit HBr -haltigem Wasser gewaschen und dann in lauwarmem, schwach HBr -saurem Wasser gelöst. Die Lösung wird bei ca. 40° konzentriert. Es scheiden sich dann Krystalle von ganz reinem Bromid aus. Sie werden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier und schließlich im Trockenschranke bei 60° getrocknet.

Das so dargestellte Bromid stellt mm-breite Krystalltäfelchen oder Blätter dar. Die Farbe ist fast genau dieselbe wie die des Chlorids. Eine Doppelbrechung konnte nicht wahrgenommen werden. In Wasser ist das Salz leicht löslich, jedoch schwerer als das Chlorid. In Alkohol löst es sich auch.

1. 0.5212 g Sbst. gaben nach Glühen 0.0837 g Cr_2O_3 .
 2. 0.2057 g Sbst. gaben bei der Destillation mit Kalilauge so viel Amin, als 21.84 cem 0.1-n. H_2SO_4 zur Neutralisation verbrauchte.
 3. 0.4356 g Sbst. gaben nach Abscheidung des Chroms 0.4779 g Halogensilber, das im Chlorstrom in 0.3962 g Chlorsilber übergeführt wurde.
- Ber. Cr 11.00, 5 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 47.68, Cl 7.56, 2 Br 33.82.
 Gef. » 10.99, » 47.85, » 7.54, » 33.72.

Chloro-pentaäthylamino-chromijodid, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{J}_2$.

Diese Verbindung wird aus dem Chlorid durch Fällen mit konzentrierter KJ-Lösung und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes aus lauwarmem, HJ-haltigem Wasser in derselben Weise wie das Bromid dargestellt. Sie stellt kleine, rote Krystallblätter dar; die Farbe ist ein wenig reiner rot als die des Chlorids. Es ist in Wasser leicht löslich, schlechter in Alkohol.

1. 0.4924 g Sbst. gaben beim Glühen 0.0660 g Cr_2O_3 .
2. 0.5038 g Sbst. gaben 0.5447 g Halogensilber, das durch Erhitzen im Chlorstrom 0.3830 g Chlorsilber gab.

Ber. Cr 9.18, Cl 6.25, 2 J 44.83.

Gef. » 9.17, » 6.36, » 44.54.

Chloro-pentaäthylamino-chromichloroplateat,
 $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Entsteht beim Versetzen der Lösung des Chlorids mit Platinchlorwasserstoffsäure und schlägt sich dann auch aus sehr verdünnten Lösungen als gelbbrauner, seideglänzender Niederschlag nieder. Die Krystalle sind sehr klein; unter dem Mikroskop bemerkt man vierzählige, sternförmige Bildungen. Das Salz ist in Wasser äußerst schwer löslich. Beim Erhitzen über 70° wird die Verbindung zersetzt. Zur Analyse wurde bei 60° getrocknetes Präparat benutzt; bei dieser Temperatur verliert das lufttrockne Präparat nur einige wenige Zehntel Prozente hygroskopischen Wassers. Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht ausgeführt werden, da die Substanz wegen der Unbeständigkeit des komplexen Ions zerfällt, ehe sie das Krystallwasser verliert.

1. 0.1754 g Sbst. gaben nach heftigem Glühen 0.0627 g Chromoxyd und Platin, woraus nach Schmelzen mit Sodasalpeter 0.0452 g Platin erhalten wurde.

2. 0.8591 g Sbst. lieferten nach Schmelzen mit Sodasalpeter 0.2199 g Pt: aus dem Filtrat wurden 1.1328 g AgCl erhalten.

3. 0.5198 g Sbst. lieferten bei der Destillation mit Kalilauge eine Äthylaminmenge, die zur Neutralisation 34.18 ccm H_2SO_4 verbrauchte.

Ber. Cr 6.87, Pt 25.79, 7 Cl 32.80, 5 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 29.78.

Gef. » 6.83, » 25.77, 25.60, » 32.62, » 29.50.

Bromoplateat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{PtBr}_6$.

Platinbromwasserstoffsäure ruft in Lösungen der Chloro-pentaäthylamino-chromisalzlösungen einen orangeroten, nach dem Trocknen orangegelben Niederschlag hervor. Rein wird das Bromoplateat durch Fällung der Lösung des Bromids (wozu das einmal gefällte, nicht umkrystallisierte Bromid verwandt werden kann) dargestellt. Das Bromoplateat ist sehr schwer löslich, aber doch löslicher als das Chloroplateat.

1. 0.2556 g Sbst. gaben beim Glühen 0.0698 g Platin und Chromoxyd: nach dem Schmelzen mit Sodasalpeter wurden daraus 0.0502 g Platin erhalten.

0.2847 g Sbst. gaben nach Entfernung der Metalle 0.3655 g Halogensilbergemisch, woraus 0.2888 g Chlorsilber erhalten wurden.

Ber. Cr 5.27, Pt 19.77, Cl 3.59, 6Br 48.56.

Gef. » 5.25, » 19.64, » 3.61, » 48.43.

Chloroauriat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_3](\text{AuCl}_4)_2$.

Wird durch Fällung einer Chloridlösung mit Goldchloridlösung dargestellt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit ein wenig destilliertem Wasser gewaschen und bei ca. 60° getrocknet.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich und stellt sehr kleine, gelbliche Krystalle dar. Der Niederschlag, den man bei seiner Darstellung erhält, sieht flockig aus, aber bei starker Vergrößerung kann die krystallinische Struktur erkannt werden. Eigentümlicherweise ist das Salz in Alkohol leicht zu einer goldgelben Lösung löslich.

1. 0.7544 g Sbst. wurden mit SO_2 -Wasser versetzt, wobei 0.2944 g Gold niedergeschlagen wurden. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade mit Ammoniak erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und gegläht und nach Wägung mit Sodasalpeter geschmolzen, wonach ein Rückstand von 0.0049 g Gold erhalten wurde: da der ganze Glührückstand 0.0642 g wog, waren also 0.0593 g Cr_2O_3 und 0.2993 g Gold erhalten worden. Das Filtrat von der Ammoniakfällung lieferte 0.9770 g Chlorsilber.

Ber. Cr 5.25, 2Au 39.80, 9.Cl 32.21.

Gef. » 5.38, » 39.67, » 32.04.

Chloromercuroat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_3]\text{HgCl}_4$.

Eine konzentrierte Lösung des Chlorids gibt mit HgCl_2 -Lösung sogleich einen roten Niederschlag von kleinen Krystallen. In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einigen Stunden. Er besteht gewöhnlich aus doppeltbrechenden Tafeln, bei langsamer Bildung oder nach Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem, heißem Wasser zuweilen mm breit, mit anscheinend rechten Winkeln; zuweilen erhält man das Salz in der Form vierseitiger, zugespitzter Prismen, die dieselbe Zusammensetzung wie die Tafeln haben.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiertes, bei 50° getrocknetes Präparat verwandt.

1. 0.3422 g Sbst. wurden in heißem Wasser gelöst, das Chrom mit Ammoniak ausgefällt und dann, ohne daß filtriert wurde, das Hg durch Sättigung der Lösung mit H_2S abgeschieden. Das überschüssige H_2S wurde nach Abfiltrieren der Metallverbindungen durch Einleiten von CO_2 und Versetzen mit H_2O_2 entfernt und dann die Lösung mit AgNO_3 gefällt. 0.3736 g Chlorsilber wurden erhalten.

2. 0.2380 g Sbst. wurden in salzsäurehaltigem, heißem Wasser gelöst und dann Hg als HgS abgeschieden, durch einen Gooch-Tiegel filtriert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erhalten 0.0849 g HgS.

3. 0.4926 g Sbst. gaben bei der Destillation mit Kalilauge so viel Äthylamin, als 37.57 cem 0.1-n. H_2SO_4 entsprach.

4. 0.1741 g Sbst. gaben beim Glühen 0.0205 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 7.94, Hg 30.61, $5C_2H_5.NH_2$ 34.39, 5 Cl 27.06.

Gef. » 8.06, » 30.75, » 34.37, » 27.01.

Bromomercuroat, $[ClCr(C_2H_5.NH_2)_5]HgBr_4$.

Das rohe Bromid (vergl. dieses) wird in einer kleinen Menge Wasser gelöst und mit Kaliumquecksilberbromidlösung gefällt. Das Brommercuroat fällt dann aus; wenn das Fällungsmittel im Überschuß zugesetzt worden ist, ist die überstehende Flüssigkeit fast farblos. Der Niederschlag besteht aus kleinen, doppeltbrechenden, oft sternförmig zusammengewachsenen Krystallnadeln.

Zur Analyse wurde das Salz aus heißem, Bromwasserstoffsäure enthaltendem Wasser umkristallisiert (was mit ziemlich bedeutenden Verlusten an Material verbunden war) und dann bei 50° getrocknet.

1. 0.9564 g Sbst. lieferten beim Glühen 0.0878 g Cr_2O_3 .

2. 0.3818 g Sbst. lieferten 0.1063 g HgS. Dieses und das folgende Salz wurden bei der Hg-Bestimmung in Cyankaliumlösung gelöst; man erhält eine von Chromicyankalium gelbgefärbte Lösung, aus der nach Sättigung mit H_2S das HgS sich gut absetzt und leicht filtrieren läßt.

3. Das Äthylamin aus 0.3241 g Substanz entsprach 19.58 cem 0.1-n. H_2SO_4 .

4. 0.7500 g Sbst. lieferten nach Entfernung von Chrom und Quecksilber 0.8048 g Halogensilbergemisch, woraus 0.6455 g Chlorsilber erhalten wurde.

Ber. Cr 6.24, Hg 24.08, Cl 4.26, 4 Br 38.37, $5C_2H_5.NH_2$ 27.05.

Gef. » 6.28, » 24.00, » 4.36, » 38.18, » 27.23.

Jodomercuroate.

Es existieren wenigstens zwei Doppelsalze mit den Komponenten $[ClCr(C_2H_5.NH_2)_5]J_2$ und HgJ_2 . Versetzt man eine Lösung des ersten Salzes mit Kaliumquecksilberjodid, entsteht ein weißer Niederschlag, der beim Schütteln flockig zusammenballt und dann in einen rötlichen, feinkrystallinischen Niederschlag übergeht, in dem man eingemischte rote HgJ_2 -Krystalle wahrnehmen kann. Die rote Verbindung erhält man rein durch Versetzen einer Lösung von Chloropentaäthylaminochromijodid mit Jodkaliumlösung und nachfolgendes Fällen mit Kaliumquecksilberjodid.

1. 0.9433 g Sbst. gaben nach heftigem Glühen 0.0712 g Cr_2O_3 .

2. 0.7455 g Sbst. gaben nach Lösen in Cyankaliumlösung und Fällen mit H_2S 0.1685 g HgS.

Nach diesen Analysen enthält diese Verbindung ein Hg auf ein Cr.

$[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{HgJ}_4$. Ber. Cr 5.09, Hg 19.65.

Gef. » 5.17, » 19.48.

Setzt man dagegen die Chloropentaäthylaminochromijodidlösung zu einer überschüssigen Kaliumquecksilberjodidlösung, erhält man einen gelblichbraunen Niederschlag. Wenn dieser bei 50° getrocknet wird, wird seine Farbe schwach rot, aber der Niederschlag scheint doch homogen zu sein. Die Analyse ergab 24.35 % Hg und 4.10 % Cr. Für die Formel $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]_2\text{Hg}_3\text{J}_{10}$ berechnet sich 3 Hg = 24.11 und 2 Cr = 4.17.

Chlorostibiat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]\text{SbCl}_5$.

Wird eine saure (um Ausfallen von SbOCl zu verhindern) Lösung des Chlorides dieser Reihe mit einer SbCl_5 Lösung versetzt, entsteht ein Niederschlag von oben angegebener Zusammensetzung. Nach einigen Stunden Stehen wird er abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier abgepreßt und schließlich im Trockenschranke bei 80–90° getrocknet. Die Verbindung stellt eine aus roten, kleinen Nadeln bestehende Krystallmasse dar. Von Wasser wird es unter Abscheidung von SbOCl zersetzt; wegen der Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft riecht das Präparat oft nach Chlorwasserstoff. Es zerfällt beim Erhitzen erst bei gegen 100°, ist also in dieser Hinsicht relativ beständig.

1. 0.3246 g Subst. wurden in weinsaurer Lösung mit H_2S gefällt, das Antimontrisulfid bei 100° getrocknet und dann gewogen. Dann wurde ein aliquoter Teil davon in die graue Modifikation übergeführt. Es wurden so, aufs Ganze berechnet, 0.0888 g Sb_2S_3 erhalten.

2. 1.0901 g Subst. wurden in verdünnter HCl gelöst, Sb als Sulfid abgeschieden, das Filtrat eingedampft und der Rückstand geglüht. Erhalten 0.1370 g Cr_2O_3 .

3. 0.5140 g Subst. gaben so viel Äthylamin, wie 42.08 ccm 0.1-n Säure entsprach.

4. 0.5130 g Subst. wurden mit H_3N gekocht und im Filtrate von den Hydraten das Chlor bestimmt. 0.7170 g AgCl wurden erhalten.

Ber. Cr 8.58, Sb 19.69, 6 Cl 34.81, 5 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 36.92.

Gef. » 8.60, » 19.54, » 34.63, » 36.90.

Chlorowismutiat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]_2\text{BiCl}_7$.

Eine konzentrierte, saure Chloro-pentaäthylamino-chromichloridlösung gibt mit BiCl_5 -Lösung einen Niederschlag, der die oben angegebene Zusammensetzung hat und also nicht analog der Antimonverbindung zusammengesetzt ist. Es wird wie das Chlorostibiat dargestellt und krystallisiert in mikroskopischen, sehr lebhaft carmoisinroten Krystallen. Das Salz wird von Wasser zersetzt.

0.4921 g Sbst. wurden in Wasser gelöst und Bi als Bi_2S_3 gefällt, das dann in Oxyd übergeführt wurde. Im Filtrate wurde durch Eindunsten desselben und Glühen des Rückstandes Cr als Cr_2O_3 bestimmt. Erhalten 0.1052 g Bi_2O_3 und 0.0684 g Cr_2O_3 .

Ber. 2Cr 9.61, Bi 19.22.

Gef. » 9.51, » 19.17.

Nitrat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_3](\text{NO}_3)_2$.

Konzentrierte Salpetersäure fällt das Nitrat aus konzentrierten Chloridlösungen nicht. (Dagegen bemerkt man dabei Bildung einer kleinen Menge graugrüner Krystalle von noch nicht bestimmter Zusammensetzung.) Zur Darstellung des Nitrates reibt man das rohe Reaktionsprodukt zwischen Chromichlorid und Äthylamin mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch gefällten Silbercarbonats zusammen, läßt einige Minuten einwirken und filtriert dann unter Saugen. Das Filtrat, das gewöhnlich nicht ganz klar ist, versetzt man mit konzentrierter Salpetersäure, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Nach 12 Stunden hat eine reichliche, aus feinen, verfilzten Nadeln bestehende Krystallisation stattgefunden. Diese werden abfiltriert und das Filtrat bei sehr gelinder Wärme konzentriert. Sowohl die ausgeschiedenen Krystalle wie besonders die Lösung enthalten beträchtliche Mengen Silberchlorid, die in der Nitratlösung gelöst waren. Wahrscheinlich liegt in der Lösung eine Verbindung vor, die den von Werner¹⁾ gefundenen Additionsprodukten von Silber-salzen und Rhodanatopentamminokobaltsalzen analog ist. Bei Belichtung fällt das AgCl größtenteils aus. Um das Nitrat rein zu gewinnen, krystallisiert man die erhaltenen Krystalle aus kaltem Wasser um; wenn man in lauwarmem Wasser löst, geht auch AgCl teilweise in Lösung.

Das so erhaltene Salz stellt rote, zuweilen mehrere Millimeter lange, doppeltbrechende Krystallnadeln dar. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und löst sich darin unter lebhaftem Umherfahren der Krystalle auf der Wasseroberfläche. Beim Erhitzen verpufft das Salz.

1. 0.1744 g Sbst. wurden mit konzentrierter HCl eingedampft und lieferten dann beim Glühen 0.0304 g Cr_2O_3 ; 0.1603 g Sbst. lieferten in derselben Weise 0.0280 g Cr_2O_3 .

2. 0.5907 g Sbst. lieferten nach Abscheidung des Chroms 0.1915 g AgCl .

Ber. Cr 11.90, Cl 8 12.

Gef. » 11.92, 11.95, » 8 02.

Aus einer Nitratlösung, die bei niedriger Temperatur, etwa 13—14°, gestanden hatte, krystallisierten einmal rote Krystalle von anderm Aussehen als die gewöhnlichen Nadeln. Es waren kleine Prismen,

¹⁾ Z. a. Ch. 22, 91.

die bei der Analyse 7.21 % Cl anzeigten und vielleicht ein mit 3 Mol. H_2O krystallisierendes Nitrat darstellten; dafür berechnet sich 7.21 Cl. (Die Chrombestimmung verunglückte leider.)

Saures Sulfat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_3](\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wird folgendermaßen dargestellt: Das rohe Chlorid wird mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei ausgehört. Es entwickelt sich heftig Chlorwasserstoff; das nichtionogen gebundene Chlor wird aber nicht angegriffen. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, streicht man die Masse auf Porzellan auf, so daß überschüssige Schwefelsäure entfernt wird. Das trockne Rohsulfat wird in möglichst wenig Wasser gelöst, das Chromichlofid abfiltriert und das Filtrat bei Zimmertemperatur zur Krystallisation gesetzt. Das saure Sulfat krystallisiert dann in Form zuweilen mehrere Zentimeter langer Nadeln oder Prismen aus. Zuweilen erhält man auch Doppelpyramiden, einige Millimeter lang und breit, die aber dieselbe Zusammensetzung wie die Nadeln haben. Wenn man das Rohsulfat aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man das wasserfreie Sulfat, das auch in langen Nadeln krystallisiert. Das Salz ist doppeltbrechend.

An diesem Salze wurde die eigentümliche Bewegung beim Lösen in Wasser zuerst beobachtet. Die Bewegung besteht aber hier nicht nur aus einer Rotation um die Längsachse der Krystalle, wie dies sonst der Fall zu sein scheint, sondern die Krystalle zeigen auch ein regelloses, stoßweises Umherfahren auf der Wasseroberfläche. Wenn die Lösung einigermaßen konzentriert zu werden anfängt, hört die Bewegung auf, und die Krystalle lösen sich ruhig.

Analysen des lufttrocknen, wasserhaltigen Salzes: 1. 1.0387 g Sbst. verloren bei 55° während 8 Stunden 0.0711 g, dann nichts mehr, bis das Salz bei höherer Temperatur zerfiel, 0.9177 g Sbst. verloren in derselben Weise 0.0605 g.

2. 0.1780 g Sbst. gaben so viel Äthylamin, wie 16.41 cem 0.1-n. H_2SO_4 zur Neutralisation verbrauchten.

3. 0.2221 g Sbst. lieferten nach Abscheidung des Chroms 0.0585 g AgCl .

4. 0.4102 g des (in Doppelpyramiden krystallisierten) Salzes lieferten beim Glühen 0.0576 g Cr_2O_3 .

5. 0.5182 g Sbst. gaben nach Abscheidung des Chroms 0.4465 g BaSO_4 .

Ber. Cr 9.58, $5\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ 41.50, 2SO_4 35.38, Cl 6.53, $2\text{H}_2\text{O}$ 6.64.

Gef. » 9.61, » 41.55, » 35.46, » 6.51, » 6.85, 6.59.

Das Salz ist also dem von Jörgensen¹⁾ beschriebenen sauren Purpureokobalt- oder dem Purpureochromsulfat nicht analog zusammengesetzt; Jörgensen gibt die Zusammensetzung $[\text{ClCr}$ (oder

¹⁾ J. pr. 18, 210; 20, 141.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_4\text{SO}_4(\text{HSO}_4)_6$ an. (Nach einer Mitteilung von Biltz und Alefeld¹⁾ hat aber die Kobaltverbindung die Zusammensetzung $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4\text{H})_2$.)

Das neutrale Sulfat habe ich nur bei einer Gelegenheit und wahrscheinlich nicht ganz rein erhalten. Das Chlorid wurde mit Ag_2SO_4 und wenig Wasser zusammengerieben und nach etwa zehn Minuten die Lösung abfiltriert. Das Sulfat wird daraus durch Alkohol nicht gefällt. Läßt man die Lösung im Sonnenlicht stehen, so fällt ziemlich viel gelöstes Silberchlorid allmählich aus. Die filtrierte Lösung wurde dann zur Krystallisation gestellt. Ist die Lösung ganz neutral, so verdirbt sie ziemlich bald und Chromhydrat fällt aus. Man muß sie daher mit einem Tropfen Schwefelsäure sauer machen, aber dann zeigt sich, daß die Krystalle, die bei dem Eintrocknen der Lösung sich abscheiden, gewöhnlich das saure Sulfat darstellen. Einmal bekam ich aber eine halbfeste Krystallmasse, die auf einem Tonteller im Exsiccator getrocknet wurde. Eine kleine Menge einer roten, an der Luft ziemlich bald zerfließenden Verbindung wurde erhalten, die 25 % SO_4 enthielt; für $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_5]\text{SO}_4$ berechnet sich 23.5 % SO_4 , weshalb das erhaltene neutrale Sulfat von dem sauren Sulfat verunreinigt war. Indessen geht hieraus hervor, daß das neutrale Sulfat in der oben angegebenen Art dargestellt werden kann und äußerst leicht löslich und schlecht krystallisierend ist. Das reine Salz kann möglicherweise Krystallwasser enthalten, das es über der Schwefelsäure verloren hatte.

Dithionat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_5]\text{S}_2\text{O}_6$.

Dieses für die Reihe sehr charakteristische Salz entsteht beim Versetzen einer Chloro-pentaäthylamino-chromisalzLösung mit Natriumdithionatlösung, bei verdünnten Lösungen erst beim Stehen. Das Dithionat der komplexen Base krystallisiert dann in sehr schön entwickelten, mikroskopischen Krystallen aus, die aus Kombinationen von Oktaeder und Hexaeder bestehen. Man kann alle möglichen Formen zwischen dem Oktaeder und der Kombination, in der beide Formen im Gleichgewicht sind, wahrnehmen.

Zur Analyse wurde das Salz aus heißem Wasser umkrystallisiert, an der Luft und schließlich bei 60° getrocknet.

1. 0.1823 g Subst. gaben beim Glühen 0.0295 g Cr_2O_3 .
2. 0.5360 g Subst. wurden nach Entfernung des Chroms mit AgNO_3 gefällt, aus dem Filtrat das Silber abgeschieden und dann nach Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd der Schwefel als BaSO_4 gefällt und gewogen. Erhalten 0.1627 g AgCl und 0.5190 g BaSO_4 .

¹⁾ B. 39, 3372 [1906].

3. 0.2665 g Sbst. lieferten so viel Äthylamin, als 28.15 ccm 0.1-n. H_2SO_4 zur Neutralisation verbrauchten.

Ber. Cr 10.99, 2S 13.56, Cl 7.50, 5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 47.65.

Gef. » 11.07, » 13.30, » 7.50, » 47.61.

Pentasulfid, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2)_5]\text{S}_5$.

Eine neutrale, konzentrierte Chloro-pentaäthylamino-chromichloridlösung wird mit gelbem Schwefelammonium, das mit Schwefel gesättigt ist, versetzt. Es entsteht ein gelblicher, flockiger Niederschlag, der aber beim Rühren in ein rotbraunes, nach dem Trocknen gelbes Krystallpulver übergeht. Der Niederschlag ist in der Schwefelammonium enthaltenden Lösung und auch in Alkohol fast unlöslich. Er wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Da das Salz ziemlich zersetzlich ist, so verdrängt man zwecks Nehmen der Analysenproben den Alkohol mit Äther und läßt dann so schnell wie möglich bei 20—25° trocknen. Es wird dann sogleich zur Analyse abgewogen.

Das Salz riecht nach Schwefelwasserstoff und zersetzt sich langsam, auch im Dunkeln. Ein vier Wochen altes Präparat war grau und hinterließ beim Behandeln mit Wasser Schwefel; die Lösung zeigte jedoch die Reaktionen des Chloro-pentaäthylamino-chromiionens. Das Salz krystallisiert in mikroskopischen Doppelpyramiden; sehr häufig nimmt man Durchkreuzungszwillinge wahr. Die Krystalle sind kräftig doppeltbrechend.

1. 0.6540 g Sbst. gaben beim Glühen 0.1063 g Cr_2O_3 .

2. Das Äthylamin aus 0.7442 g Sbst. verbrauchte zur Neutralisation 78.18 ccm 0.1-n H_2SO_4 .

3. 0.5130 g Sbst. wurden mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd oxydiert, das Chrom reduziert und als Chromhydrat abgeschieden und dann im Filtrat Cl bestimmt. Erhalten 0.1500 g AgCl .

4. 0.2028 g Sbst. wurden erst mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd und dann mit roter, rauchender Salpetersäure eingedampft, dann das Chrom reduziert und entfernt und schließlich der Schwefel als BaSO_4 bestimmt. So wurden 0.4980 g BaSO_4 erhalten.

Ber. Cr 10.99, 5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2$ 47.63, 5S 33.89, Cl 7.49.

Gef. » 11.12, » 47.34, » 33.72, » 7.23.

Bichromat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2)_5]\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Das Chromat dieser Reihe ist löslich; versetzt man aber eine Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromat, so fällt das Bichromat aus. Aus nicht zu konzentrierten Lösungen erhält man es dann in Form schön goldgelber, glänzender, dünner Tafeln; bei der Darstellung des Salzes geht man, um bessere Ausbeute zu erhalten, von konzentrierten Lösungen aus und erhält es dann in der Form mikroskopischer, gewöhnlich vierzählig sternförmiger Kryställchen. Sie sind doppeltbre-

chend und in Wasser schwer löslich. Das Salz wird mit destilliertem Wasser gewaschen und ist dann analysenrein.

1. 0.1552 g Sbst. wurden im Tiegel mit Ammoniak, dann mit SO_2 -Wasser eingedampft und dann geglüht. Erhalten 0.0667 g Cr_2O_3 .

2. 0.4212 g Sbst. lieferten in derselben Weise 0.1811 g Cr_2O_3 .

3. 0.7050 g Sbst. gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 80.6 ccm Stickstoff von 16° und 746 mm Druck, über Kalilauge gemessen.

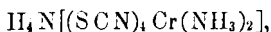
4. 0.4901 g Sbst. lieferten nach Entfernung des dreiwertigen Chroms 0.1346 g AgCl.

Ber. Cr 29.50, Cl 6.71, 5N 13.25.

Gef. » 29.41, 29.42, » 6.79, » 13.11.

Tetrarhodanatodiamminchromiat,
 $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5][(\text{SCN})_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]$.

2 g Rohchlorid (= 1.6 g des reinen Salzes) wurden mit 50 ccm Wasser behandelt; das Filtrat von CrCl_2 wurde dann mit 3 g



in heißem Wasser gelöst, versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Ausbeute 3.5 g des gesuchten Salzes. Es wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und stellte dann mikroskopische Doppelpyramiden dar. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich.

1. 0.1924 g Sbst. lieferten bei heftigem Glühen 0.0462 g Cr_2O_3 .

2. 0.4403 g Sbst. wurden mit Natronkalk geglüht, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt und im Filtrat das Chrom reduziert und entfernt. Das Filtrat wurde mit AgNO_3 gefällt, der Niederschlag im Tiegel mit HNO_3 eingedampft und dann geschmolzen; schließlich wurde das geschmolzene Silbersalz mit Zink und Schwefelsäure reduziert und im Filtrat vom Zink das Cl bestimmt. Erhalten 0.0657 g AgCl. In dieser Weise wurde auch die Chlorbestimmung in den komplexen Cyaniden ausgeführt.

3. 0.3802 g Sbst. wurden mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, dann mit rauchender Salpetersäure oxydiert, das Chrom entfernt und dann der Schwefel als BaSO_4 bestimmt. Erhalten 0.7555 g BaSO_4 .

Ber. 3Cr 16.43, Cl 3.73, 8S 27.03.

Gef. » 16.43, » 3.69, » 27.29.

Hexacyanochromiat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2)_5]_3[(\text{CN})_6\text{Cr}]_2$.

Eine möglichst konzentrierte Lösung des Chlorids wird mit einer gesättigten Chromicyankaliumlösung im Überschuß versetzt. Nach einigen Augenblicken beginnt die Abscheidung mm-großer, schön glänzender, roter Blätter der oben angegebenen Zusammensetzung. Nach einigen Stunden wird filtriert, das Salz mit Wasser gewaschen und wie gewöhnlich getrocknet. Das einmal gebildete Salz ist in Wasser sehr schwer löslich.

1. 0.2105 g Sbst. lieferten beim Glühen 0.0588 g Cr_2O_3 .
2. In 0.2857 g Sbst. wurde das Chlor in bei der vorigen Verbindung beschriebener Weise bestimmt; 0.0898 g AgCl wurden erhalten.
 Ber. 5 Cr 19.19, 3 Cl 7.82.
 Gef. » 19.11, » 7.78.

Hexacyanokobaltiat, $[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_3][(\text{CN})_6\text{Co}]_2$.

Das Salz wird ganz wie die vorhergehende Verbindung dargestellt nur mit Kobaltcyankalium. Indessen entsteht hier gewöhnlich auch ein flockiger Niederschlag, von dem aber die Krystalle durch Schlämmen mit Wasser befreit werden können. Auch dieses Salz stellt rote Krystalle dar.

1. 0.4011 g Sbst. wurden auf dem Wasserbade mit Ammoniak gewärmt, das abgeschiedene Chromhydrat abfiltriert und geglüht. Erhalten 0.0674 g Cr_2O_3 .
2. 0.2700 g Sbst. wurden mit Soda-Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit warmem Wasser ausgelaugt und die erhaltenen Kobaltoxyde reduziert. Nach Entfernung von Alkalien und einer geringen Menge Chromoxyd betrug die erhaltene Kobaltmenge 0.0229 g.
 Ber. Cr 11.40, Co 8.62.
 Gef. » 11.77, » 8.48.

Saures Hexacyanoferriat, $\text{H}[\text{ClCr}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_3][(\text{CN})_6\text{Fe}]$.

Beim Versetzen einer sauren, konzentrierten Lösung des Chlorids mit gesättigter Ferricyanalkiumlösung fällt dieses Salz aus. Es stellt ein rotbraunes, nach dem Trocknen gelbbraunes Krystallpulver dar. Ist, wenn einmal ausgefällt, in Wasser sehr schwer löslich.

1. 0.3069 g Sbst. gaben in schon beschriebener Weise 0.0852 g AgCl .
2. 0.3657 g Sbst. wurden im Trockenschranke sehr langsam bis zu $130-140^\circ$ erhitzt, dann über freier Flamme, jedoch nicht zum Glühen, weiter erhitzt. Nachdem sich alles Äthylaminhydrochlorid verflüchtigt hatte, wurde schließlich kräftig längere Zeit geglüht. (In dieser Weise wurde vermieden, daß sich Eisen als FeCl_3 verflüchtigte, was bei mehreren Analysen, die nicht unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden, geschah.) Erhalten 0.1084 g Oxyde.
3. 0.3901 g Sbst. wurden mit Soda-Salpeter geschmolzen und das Eisen dann wie gewöhnlich bestimmt. Erhalten 0.0596 g Fe_2O_3 .
 Ber. $\frac{1}{2}(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 29.64, Fe 10.62, Cl 6.74.
 Gef. » 29.64, » 10.69, » 6.87.

Upsala, Universitätslaboratorium, April 1916.