

Für das Drehungsvermögen des *l*-Prolins aus Casein sind früher von E. Fischer<sup>1)</sup> ziemlich verschiedene Zahlen gefunden worden. Der höchste Wert war  $[\alpha]_D^{20} = -77.40^\circ$ , aber wie er dazu bemerkte, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch dieser Wert noch zu niedrig sei.

Die Untersuchung des synthetischen Präparates hat diese Vermutung in der Tat bestätigt, denn der höchste Wert beträgt hier für die wäßrige Lösung  $[\alpha]_D^{20} = -80.9^\circ$ , und für das *d*-Prolin, das aus der reinen *m*-Nitrobenzoylverbindung bereitet war, wurde als höchste Zahl  $[\alpha]_D^{20} = +81.9^\circ$  gefunden.

Diese Schwankungen sind bei den synthetischen Präparaten wohl größtenteils durch die unangenehmen Eigenschaften der Aminosäure, d. h. ihre Hygroskopizität und ihre verhältnismäßig schwierige Krystallisation, bedingt. Bei den Präparaten, die aus Proteinen gewonnen werden, kommt dazu noch die Möglichkeit einer Verunreinigung des Prolins durch kleine Mengen anderer Aminosäuren.

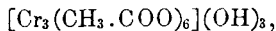
#### 443. R. Weinland und P. Dinkelacker:

##### Über Salze einer Hexaacetato(formiato)-trichrombase. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. August 1909.)

In einer ersten Mitteilung<sup>2)</sup> hatte der eine von uns die Beobachtung veröffentlicht, daß sich beim Erhitzen von Chromsäure mit Eisessig, indem ein Teil der Chromsäure durch Oxydation der Essigsäure zu dreiwertigem Chrom reduziert wird, gut krystallisierte Salze einer grünen, dreisäurigen Hexaacetato-trichrombase,

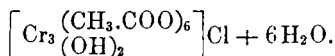


bilden, und er hatte eine Anzahl tertiärer, sekundärer und primärer Salze derselben beschrieben. Kurze Zeit darauf teilte A. Werner<sup>3)</sup> in einer Abhandlung »Über ameisensaure und essigsäure Salze des Chroms« mit, daß er durch Erhitzen von Chromhydroxyd mit Essigsäure unter Zusatz von Säuren (Salzsäure usw.) primäre Salze einer gleichfalls grünen Hexaacetatotrchrombase erhalten habe, welche

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **33**, 151 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3236 [1908]. <sup>3)</sup> Ebenda **41**, 3447 [1908].

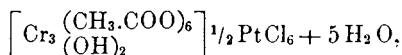
er, da er nur primäre Salze beobachtet hatte, als Hexaacetatdiol-trichromsalze bezeichnete und formulierte, z. B. das Chlorid



Wir haben uns daraufhin vereinbart, die Frage nach der Identität der von uns erhaltenen Verbindungen und nach der Mehrsäuigkeit der Base unabhängig von einander zu untersuchen.

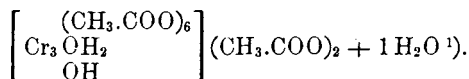
Werner beschreibt folgende primären Salze der Base: Das Nitrat, das Chlorid, das Bromid, das Jodid, das Perjodid, das Chlorauriat und das Chloroplatinat. Weinland hatte von tertiären Salzen ein Bichromatacetat, ein Sesquichromatacetat, ein Chromacetat, ein Chloridchromat, von sekundären ein Chloridacetat, ein Nitratacetat, ein Biacetat, von primären ein Chloroplatinat und ein Chlorid erhalten.

Es ist zunächst zu bemerken, daß die Zusammensetzung der beiderseitigen Chloroplatinat dieselbe ist:



und daß auch die Beschreibung der Krystallform eine übereinstimmende ist. Beim Chlorid fand Werner 6 Moleküle Wasser, Weinland in einer zu scharf getrockneten Probe 5 Mol. Sodann hatte Weinland die Bildung des Chromatacettes sowohl beim Erhitzen von Chromsäure mit Essigsäure, als auch von Chromihydroxyd mit Essigsäure (unter späterem Zusatz von Chromsäure) beobachtet. Die letztere Darstellungsweise eines Salzes der Base stimmt also mit derjenigen von Werner überein.

Wir (Weinland und Dinkelacker) haben nun zuerst das Chlorid sowohl über das Bichromatacetat, als durch Erhitzen von Chromihydroxyd mit Eisessig und Salzsäure dargestellt. Um dieses Chlorid aus dem Bichromatacetat darzustellen, fällt man zunächst aus dessen wäßriger Lösung die Chromsäure mit Bleiacetat in mäßigem Überschuß, beseitigt das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Hierbei hinterbleibt das Biacetat der Base (s. unten S. 3010):

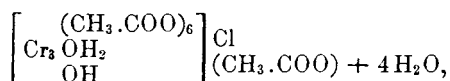


Aus einer Lösung dieses Biacetats in verdünnter Salzsäure scheidet sich dann das gesuchte, ausgezeichnet krystallisierende Chlorid

<sup>1)</sup> Je nach der Dauer des Trocknens kann der Wassergehalt auch ein anderer sein.

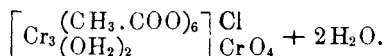
aus. Es war nach Form und Wassergehalt identisch mit dem nach Werner dargestellten. Aber wir fanden in den auf beiden Wegen erhaltenen Salzen 8 Mol. Wasser, während Werner nur 6 angibt.

Aus dem nach der Methode von Werner dargestellten Chlorid haben wir sodann das sekundäre Chloridacetat,



bereitet, das wir früher aus dem Bichromatacetat über das Biacetat erhalten hatten. Beide Salze zeigten keine Unterschiede.

Des weiteren haben wir aus dem nach Werner dargestellten Chlorid mittels Chromsäure und Salzsäure dasselbe sehr gut krystallisierende Chloridchromat bereit, welches sich leicht aus dem Bichromatacetat mittels Salzsäure darstellen läßt:

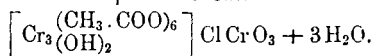


Wir glauben hiernach, die Identität der Wernerschen und unserer Base nachgewiesen zu haben.

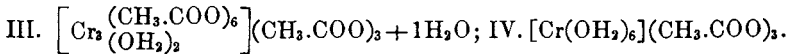
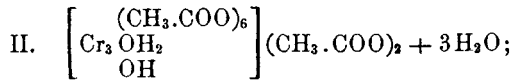
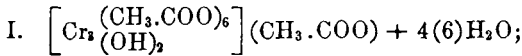
Auch die Mehrsaurigkeit der Base geht aus der Zusammensetzung der oben angeführten Salze hervor, z. B. sind das Bichromacetat,  $\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_6 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array} \right] \text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{CH}_3 \cdot \text{COO})$ , das Chromatacetat, das Chloridchromat<sup>1)</sup> tertiäre, das Chloridacetat, das Nitratacetat, das Biacetat sekundäre Salze. Wir haben aber außer diesen eine Anzahl anderer Salze der Base darstellen können, deren Existenz ihre Mehrsaurigkeit und ihre Fähigkeit zur Bildung der verschiedensten Salze dartut.

Zur Darstellung der Mehrzahl von ihnen gingen wir von dem oben (S. 2998) erwähnten, als Verdampfungsrückstand erhaltenen, grünen, sekundären Acetat (dem Biacetat) aus. Es lassen sich aus ihm fürs erste das primäre und das tertiäre Acetat und das sekundäre krystallisiert erhalten. Das erstere (I) scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Biacetats über Schwefelsäure aus. Das tertiäre (III) erhält man durch Eingießen einer Lösung des sekundären, im Wasserbade scharf getrockneten Salzes in wasserfreiem Eisessig in absoluten

<sup>1)</sup> Das Chloridchromat könnte vielleicht auch ein Chlorochromat der Base sein und wäre dann ein primäres Salz:

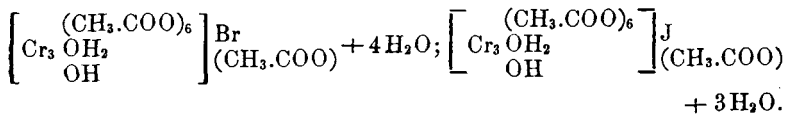


Äther als grünliches Pulver. Löst man das Biacetat in 90-prozentiger Essigsäure, so erhält man es krystallisiert (II).

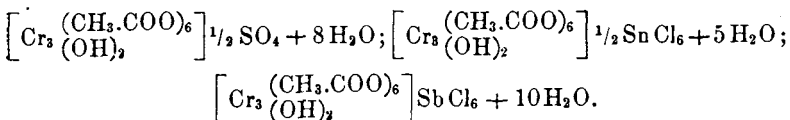


Das tertiäre Acetat steht, wenn man vom Wasser absieht, im Verhältnis der Koordinationspolymerie<sup>1)</sup> zu dem von Recoura<sup>2)</sup> zuerst dargestellten, von Werner<sup>3)</sup> genauer untersuchten Triacetat der Hexaquochrombase (IV). Beide Salze enthalten 3 in wäßriger Lösung als Ionen fungierende Essigsäurereste.

Das Bromid und Jodid hat Werner schon beschrieben. Wir haben beide Salze aus dem Biacetat dargestellt, und beim Bromid wie beim Chlorid (s. oben S. 2999) 8 Mol. Wasser gefunden, während Werner 6 angibt, und beim Jodid 5, während Werner diesem wiederum 6 Mol. zuschreibt. Aus ihnen lassen sich wie beim Chlorid die sekundären Salze, das Bromid- und das Jodidacetat bereiten:



Das Sulfat, das Chlorostannat, das Chloroantimoniat sind leicht aus dem Biacetat, bzw. dem Chlorid, darzustellen; es sind primäre Salze:

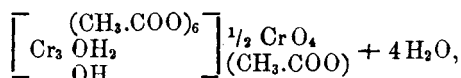


Das Chlorostannat zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Chloroplatinat (s. oben S. 2998) und ist mit diesem isomorph. Das Chloroantimoniat ist das am schwersten lösliche Salz von allen bis jetzt von uns erhaltenen.

<sup>1)</sup> Werner, Neuere Anschauungen usw., 2. Aufl. 1909, S. 256.

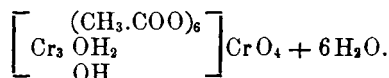
<sup>2)</sup> Compt. rend. **129**, 158 [1899]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 3452 [1908].

Es existiert sodann außer den drei in der ersten Abhandlung beschriebenen tertiären Chromatacetatn noch ein weiteres und zwar das sekundäre Semichromatacetat,

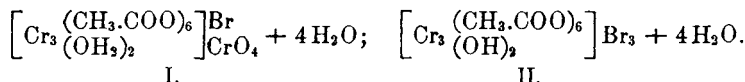


welches aus dem Bichromatacetat durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Bleiacetat gewonnen wird.

Zu einem Chromat ohne Essigsäurerest im Anion gelangten wir vom Chlorid aus, indem wir dieses in konzentrierter, wäßriger Lösung mit Silberchromat behandelten und zum Filtrat vom Chlorsilber Chromsäure hinzufügten:

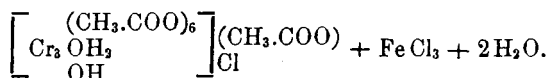


Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Bichromatacetat läßt sich ein dem Chloridchromat (s. oben S. 2999) entsprechendes Bromidchromat (I) bereiten:



Je nach der Menge der Bromwasserstoffsäure erhält man aber auch ein Perbromid (II). Ein Perjodid hatte Werner bereits beschrieben.

Aus Chloridacetat und Eisenchloridhydrat in mäßig konzentrierter Essigsäure scheidet sich ein grünes Doppelchlorid aus:

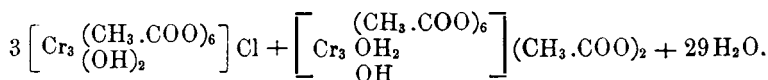


Arbeitet man aber in stärker essigsaurer Lösung, so erhält man anders zusammengesetzte, sehr essigsäurereiche Salze, darunter ein sehr schönes, oktaedrisches, dichroitisches (rot und grün). Mit der Untersuchung dieser Salze sind wir noch beschäftigt.

Auch bei der Darstellung des Chloroantimonates in stark essigsaurer Lösung scheiden sich sehr essigsäurereiche Salze aus, so daß Krystalleisessig vorhanden zu sein scheint.

Beim Versuch, das Chloridacetat (s. o. S. 2999) aus Wasser umzukristallisieren, erhielten wir ein sehr gut kristallisierendes, chlor-

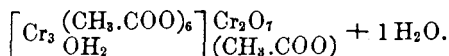
ärmeres Salz, welches bei weiterer Umkrystallisation seine Zusammensetzung nicht mehr ändert. Es erscheint als eine Verbindung (?) von 3 Mol. primären Chlorids mit 1 Mol. Biacetat:



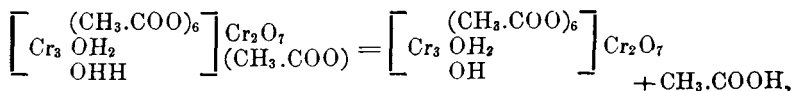
Daß diesem Salz noch die Trichrombase zugrunde liegt, geht daraus hervor, daß es in das charakteristische Chloroplatinat übergeführt werden kann.

Bezüglich der Bildungsweise der Base haben wir endlich noch gefunden, daß sie sich auch beim Kochen von grünem oder violetter Chromchloridhydrat und von violetter Chrominitrat mit Eisessig bildet.

Über die zum Kation der Salze zu rechnenden Wassermoleküle war in der ersten Mitteilung angegeben worden, daß dies bei den Chromatacetat 1 Mol. sei, da dieses beim Trocknen der Salze über Schwefelsäure im Vakuum zurückbleibe. Hiernach wurde das Bichromatacetat, welches im ganzen 2 Mol. Wasser enthält, geschrieben:

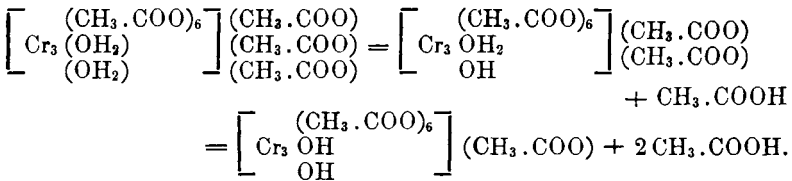


Wenn aber ein Teil des Salzes hierbei Essigsäure verlöre:



so erhöht ein Verlust von  $\frac{1}{3}$  Mol. Essigsäure die Werte von 6- und 3-wertigem Chrom, welche damals allein bestimmt worden waren, etwa ebenso, wie die Verflüchtigung von 1 Mol. Wasser. Eine erneute Untersuchung hat nun in der Tat ergeben, daß sich Essigsäure verflüchtigt; das getrocknete Salz enthält weniger Essigsäure und zwar etwa gerade soviel, als 1 Mol. Wasser entspricht. Das Salz verliert also über Schwefelsäure im Vakuum kein Wasser, und beide Wassermoleküle müssen zum Kation gerechnet werden. Wir haben dann noch in dieser Hinsicht das tertiäre Chloridchromat mit 4 Mol. Wasser untersucht und auch bei diesem gefunden, daß ziemlich genau 2 Mol. Wasser zurückbleiben. Würden nun die sekundären und primären Salze der Base Hydroxosalze im Sinne der Hydroxosalz-Theorie von Werner und Pfeiffer vorstellen, so müßten im Kation der tertiären Salze 2 Mol. Wasser enthalten sein, denn die sekundären und primären Hydroxosalze könnten aus den tertiären Aquosalzen nur ent-

stehen, wenn deren Kation mindestens 2 Mol. Wasser enthielte, wie folgende Formulierung des Übergangs der Acetate in einander zeigt:



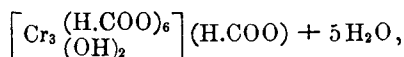
Indessen ist es, so lange man über die Konstitution des Kations der Base nicht unterrichtet ist, nicht möglich, zu entscheiden, ob die sekundären und primären Salze wirklich Hydroxosalze sind. Vom primären Nitrat und Chlorid hat Werner nachgewiesen, daß diese bei 100° sämtliches Wasser verlieren, ohne eine andere Veränderung zu erleiden, und er schreibt daher das gesamte Wasser außerhalb des Kations. Hiernach können im Kation der tertiären Salze nicht mehr als 2 Mol. Wasser enthalten sein, wie wir auch gefunden haben.

Wir haben in dieser Abhandlung unter der einstweiligen Annahme, daß die sekundären und primären Salze Hydroxosalze sind, die Salze so formuliert, daß wir bei den tertiären jeweils 2 Mol. Wasser in das Kation schrieben, bei den sekundären 1 Mol. Wasser und eine Hydroxylgruppe, bei den primären beide Hydroxylgruppen.

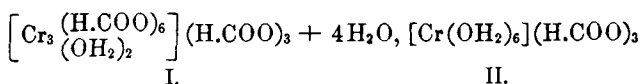
Die freie Base hatten wir früher (s. 1. Mitteilung) in konzentrierter, wäßriger Lösung durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Chloridacetat erhalten; hierbei schied sich nachher Silberacetat ab. Wir haben sie daher neuerdings durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine konzentrierte Lösung des Chlorids dargestellt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte grüne Flüssigkeit reagiert alkalisch. Sie wird aber im Laufe von einigen Stunden sauer und riecht dann schwach nach Essigsäure. Bei weiterem Stehen wird sie teilweise violett. Über Schwefelsäure trocknet sie ein, ohne zu krystallisieren. Diese Umwandlung der grünen Base in eine violette beobachtet man auch, wenn man die wäßrige Lösung eines der Acetate auf dem Wasserbade verdampft, den Rückstand in viel Wasser auflöst und Eindampfen und Lösen mehrmals wiederholt. Beim jedesmaligen Eindampfen verflüchtigt sich Essigsäure. Die schließlich erhaltene violette Lösung enthält das Chrom noch in einem Zustande, daß es durch Ammoniak nicht sogleich gefällt wird. Wir beobachteten auch mehrmals die Abscheidung violetter Krystalle aus einer solchen Lösung, aber ihre Menge war so gering, daß wir sie nicht untersuchen konnten.

In der wiederholt erwähnten Abhandlung beschreibt Werner außer den Salzen der Acetatbase solche einer ebenfalls einsäurigen,

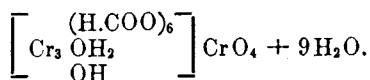
grünen Hexaformiato-diol-trichrombase (Formiat, Nitrat, Chlorid, Sulfat, Chlorauriat usw.). Das Formiat<sup>1)</sup>,



bildet sich leicht beim Erhitzen von Chromihydroxyd mit Ameisensäure vom spez. Gew. 1.15—1.20. Von ihm aus werden die anderen Salze dargestellt; das Chlorid wurde noch durch Erhitzen von Chromihydroxyd mit Ameisensäure und Salzsäure gewonnen. Wir haben konstatiert, daß auch von dieser Base sekundäre und tertiäre Salze existieren. Wir konnten ein tertiäres Formiat (I) auf dieselbe Weise wie das tertiäre Acetat (S. 2999) darstellen, es ist bis auf das Wasser koordinationspolymer mit dem von Werner<sup>2)</sup> beschriebenen Triformiat der Hexaquoabase (II):



Ferner existiert ein Chloridchromat<sup>3)</sup>. Ein sekundäres Salz, das Chromat, scheidet sich aus einer Lösung des primären Formiats in einer konzentrierten Lösung überschüssiger Chromsäure aus:



Endlich ist hinzuzufügen, daß das primäre Formiat der Base auch beim Erwärmen von Chromsäure mit wäßriger Ameisensäure entsteht, analog den Salzen der Hexaacetatotrchrombase.

### Experimenteller Teil.

#### I. Salze der Acetatobase.

##### 1. Bichromatacetat, $\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{COO})_6 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array} \right] \text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{CH}_3.\text{COO})$ .

Das als Ausgangsmaterial für die meisten Salze benützte Bichromatacetat wurde, wie in der ersten Mitteilung (S. 3241) angegeben, dargestellt. Bezüglich der Einwirkung von Chromsäure auf Eisessig<sup>4)</sup> haben wir gefunden, daß reine Chromsäure auf ganz reinen Kahlbaumschen

<sup>1)</sup> Erstmals von C. Häussermann (Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 383 [1894]) erhalten und als basisches Formiat bezeichnet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 3447 [1908].

<sup>3)</sup> Vergl. hierüber die Anmerkung 1 auf S. 2999.

<sup>4)</sup> Hr. A. Werner teilte mir brieflich mit, daß er keine Einwirkung von Chromsäure auf Eisessig, auch nicht beim Kochen, konstatieren könne. Daraufhin haben wir das Obige festgestellt. W.



Eisessig auch beim Kochen nicht einwirkt. Bei der ersten Darstellung der Salze war gewöhnlicher Eisessig benützt worden. Dieser enthält bekanntlich häufig reduzierende Substanzen, und diese leiten hiernach die Einwirkung der Chromsäure auf den Eisessig ein<sup>1)</sup>.

0.1464 g Sbst.: 27.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (Gesamtchrom). — 0.3038 g Sbst.: 12.9 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH (Essigsäurebest., s. unten).

|  |   |              |   |   |
|--|---|--------------|---|---|
| $\left[ Cr_3 \begin{matrix} (CH_3.COO)_6 \\ (OH_2)_2 \end{matrix} \right] Cr_2O_7$ | · | $(CH_3.COO)$ | · | Ber. Cr (gesamt) 31.70, $CH_3.COO$ 50.27. |
|  |   |              |   | Gef. » » 32.0, » 50.1.                    |

Analyse eines über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Saizes:

I. 0.5168 g Sbst.: 38.94 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wertig Cr). — 0.3439 g Sbst.: 64.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $C_2O_3Na_2$  (Gesamtchrom), 14.16 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — II. 0.3872 g Sbst.: 72.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$ , 16.11 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

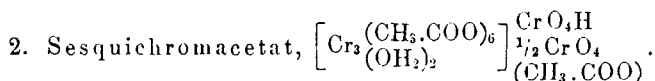
|  |   |                           |
|--|---|---------------------------|
| $\left[ Cr_2 \begin{matrix} (CH_3.COO)_6 \\ (OH_2)_2 \end{matrix} \right] Cr_2O_7$ | — | $\frac{1}{3} CH_3.COOH$ . |
|--|---|---------------------------|

|  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| Ber. Cr (gesamt) 32.50,                        | Cr (6-wertig) 13.0, $CH_3.COO$ 49.07. |
| Gef. » » 32.57, 32.53, » » 13.1, » 48.6, 49.1. |                                       |

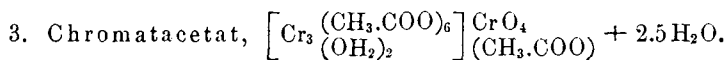
Über die Bestimmung der Essigsäure und des Chroms in diesen Salzen sei Folgendes bemerkt: Da sehr viele Essigsäurebestimmungen zu machen waren, mußte ein einfacherer Weg, als es eine Verbrennung ist, gefunden werden. Folgende Methode führt rasch zum Ziel; sie gestattet außerdem, das Chrom in derselben Portion zu bestimmen. Man löst etwa 0.3—0.35 g in einem Glasstöpsel-Erlenmeyer in wenig Wasser, fügt 50 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge (nach Küster aus Natrium kohlenstofffrei dargestellt) hinzu und sogleich 25 ccm Wasserstoffsperoxydlösung von etwa 2%, dessen Säuregehalt vorher ermittelt ist. Man läßt 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen oder so lange, bis die Flüssigkeit rein gelb erscheint. Hierauf wird im Wasserbad unter Darüberleiten von Wasserstoff zur Abhaltung der Kohlensäure so lange erwärmt, bis das überschüssige Wasserstoffsperoxyd zersetzt ist (etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden). Man titriert dann die überschüssige Lauge mit  $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure zurück (Indicator: Phenolphthalein). Dieser Flüssigkeit werden sodann zur Bestimmung des Gesamtchroms etwa 2 g Jodkalium und 15 ccm 15-proz. Salzsäure zugesetzt, und schließlich wird das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert. Nach Abzug der vom Chrom als Chromsäure, von der Säure des betreffenden Salzes und von der Säure des Wasserstoffsperoxyds verbrauchten ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge von den ursprünglich angewandten 50 ccm erhält man die Anzahl ccm, welche der Essigsäure entsprechen. Wir haben uns von der Brauchbarkeit der Methode überzeugt, indem wir bei demselben Salz die Essigsäure

<sup>1)</sup> Als wir bei einem Versuch mit größeren Mengen (etwa 200 g  $CrO_3$ ) zu stark erwärmten, wurde die Reaktion sehr heftig, und es bildete sich unter Feuererscheinung eine dicke Wolke von flockigem, äußerst feinem, grünem Chromoxyd.

außerdem noch durch Verbrennung und durch Destillation mit Schwefelsäure im Wasserdampfstrom in  $\frac{1}{5}$  n. Natronlauge bestimmten. Die Schwankungen betragen allerdings, weil die Bestimmung eine indirekte ist, bis zu 2% der Essigsäure. Da aber die Salze 40–70% Essigsäure enthalten, ist diese Genauigkeit zur Entscheidung der Frage nach dem Essigsäuregehalt der Salze ausreichend. Während der Oxydation des 3-wertigen Chroms durch das Wasserstoffsperoxyd bemerkt man nicht selten die Abscheidung von etwas Chromhydroxyd, das sich beim Erwärmen zusammenballt. Dies macht natürlich die Chrombestimmung unbrauchbar<sup>1)</sup>, nicht aber diejenige der Essigsäure, da man für das Chrom nur die ccm Natronlauge abzieht, welche dem zu niedrig bestimmten Chrom entsprechen. Wir fanden diese Abscheidung von Chromhydroxyd besonders stark bei Salzen, welche durch geringe Mengen feiner Partikelchen eines unlöslichen Körpers (z. B. abgekratzte Teilchen des Tontellers) verunreinigt waren. Bei dem Nitrat war diese Methode, die Essigsäure zu bestimmen, nicht anwendbar, aber auch nicht diejenige der Destillation. Diese letztere versagt auch bei den Chromatacetat. Will man bei den Chloriden die Essigsäure durch Destillation bestimmen, so muß Silbersulfat zugesetzt werden. Enthalten die Salze (wie die Chromatacete) noch 6-wertiges Chrom, so wird dieses so bestimmt, daß man die wäßrige Lösung mit Jodkalium versetzt, mit Salzsäure ansäuert und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert.



Zu seiner Darstellung verfährt man am einfachsten so, daß man in etwa 15 g Wasser so lange Bichromatacetat portionenweise einträgt, als es sich löst (etwa 10 g). Bald beginnt die Krystallisation des dunkelolivgrünen Salzes. Bei der Umkrystallisation aus Wasser geht es in das folgende Salz über.



Zu der unter I. in der ersten Mitteilung (S. 3242) angegebenen Analyse ist zu bemerken, daß sie nicht ein aus Bichromat durch Umkrystallisation aus Wasser bereitetes Salz betrifft, sondern ein von Fiederer<sup>2)</sup> durch sehr langes Erhitzen von Chromsäure mit neuen Mengen Essigsäure erhaltenes Salz.

<sup>1)</sup> Man muß dann eine Gesamtchrombestimmung in einer neuen Portion Salz machen; diese gelingt stets, wenn mehr Lauge, als oben angegeben, benutzt wird, etwa 10 ccm Kalilauge von 20%. Natürlich kann das Chrom auch durch längeres Erhitzen mit Ammoniak gefällt und so bestimmt werden.

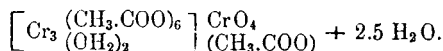
<sup>2)</sup> Dissertation, Tübingen 1908.

Zu seiner Darstellung aus Bichromatacetat löst man von diesem 10.0 g in etwa 25 g Wasser und läßt über Schwefelsäure krystallisieren. Man erhält es auch aus dem Bichromatacetat, indem man 1 Mol. desselben in konzentrierter wäßriger Lösung mit 1 Mol. Bleiacetat versetzt; das Filtrat vom Bleichromat liefert das Salz. Es läßt sich natürlich auch durch Umkrystallisation des Sesquichromats aus Wasser darstellen.

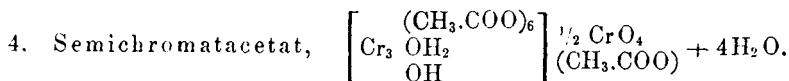
Dieses Salz läßt sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren.

I. Salz aus Bichromatacetat durch Umkrystallisation, II. aus Bichromatacetat mittels Bleiacetats, III. aus Sesquichromat durch Umkrystallisation erhalten.

I. 0.2684 g Sbst.: 10.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wert. Cr). — 0.1700 g Sbst.: 26.23 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (ges. Chrom). — 0.3044 g Sbst.: 14.2 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — II. 0.2442 g Sbst.: 9.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wert. Cr). — III. 0.2458 g Sbst.: 9.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wert. Cr).

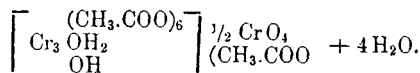


Ber. Cr (6-wertig) 6.80, Cr (gesamt) 27.20,  $CH_3.COO$  53.88.  
Gef. » » 6.72, 6.62, 6.82, » » 26.8, » 55.1.

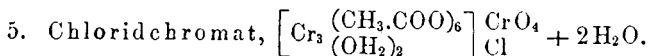


Man fügt zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Bichromatacetats (1 Mol.) Bleiacetat ( $1\frac{3}{4}$  Mol.), filtriert vom Bleichromat ab und läßt das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten. Das sehr leicht lösliche Salz krystallisiert erst aus der sirupdicken Lösung. Es muß aus Wasser umkrystallisiert werden, da es etwas Acetat enthält. Fügt man bei der Darstellung nur die berechnete Menge Bleiacetat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) hinzu, so erhält man neben dem Semichromatacetat das Chromatacetat. Es bildet dunkelschwarzgrüne, fast stets aggregierte Säulen. Die wäßrige Lösung reagiert ganz schwach sauer.

0.7598 g Sbst.: 16.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wert. Cr). — 0.1136 g Sbst.: 16.29 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (gesamt. Cr). — 0.2612 g Sbst.: 12.28 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH, 37.42 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (gesamt. Cr).



Ber. Cr (6-wert.) 3.55, Cr (gesamt) 24.84,  $CH_3.COO$  56.25.  
Gef. » » 5.75, » » 24.91, 24.80, » 55.80.

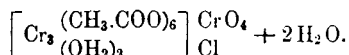


Die Darstellung aus Bichromatacetat s. erste Mitteilung S. 3243. Wir haben es sodann aus einem nach der Methode von Werner

durch Erhitzen von Chromihydroxyd mit Eisessig und Salzsäure erhaltenen Chlorid (s. unten S. 3012) dargestellt. Man löst das Chlorid in wenig Wasser, fügt die berechnete Menge Chromsäure hinzu und dann noch konzentrierte Salzsäure, worauf das Salz bald sich abzuschleiden beginnt. Es ist aus Wasser unzersetzt umkrystallisierbar.

I. Salz aus Bichromatacetat, II. aus Chlorid erhalten.

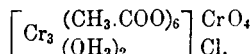
I. 0.5175 g Sbst.: 0.1014 g AgCl. — 0.3903 g Sbst.: 15.70 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wertiges Cr). — 0.2922 g Sbst.: 47.21 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (Cr gesamt). — 0.3078 g Sbst.: 12.5 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — II. 0.2866 g Sbst.: 46.42 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (Cr gesamt). — 0.5175 g Sbst.: 0.1014 g AgCl.



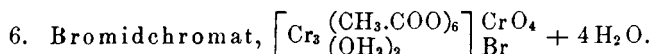
Ber. Cr (6-wert.) 7.10, Cr (ges.) 28.40, Cl 4.83,  $CH_3.COO$  48.24.  
Gef. » » 6.99, » » 28.1, 28.1, » 4.84, 4.84, » 47.94.

Ein über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Salz gab folgende Analyse. Dieses Salz enthält 2 Mol. Wasser.

0.2126 g Sbst.: 9.52 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wertiges Cr). — 0.8570 g Sbst.: 0.1788 g AgCl. — 0.3916 g Sbst.: 67.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (gesamt. Cr) — 0.2194 g Sbst.: 37.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$ , 17.18 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

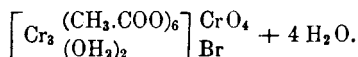


Ber. Cr (6-wertig) 7.47, Cr (gesamt) 29.87, Cl 5.08,  $CH_3.COO$  50.71.  
Gef. » » 7.78, » » 29.80, 29.77, » 5.16, » 51.8.

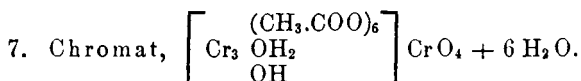


Man versetzt eine möglichst konzentrierte Lösung des Chromatacetats mit etwas mehr als der berechneten Menge Bromwasserstoffsäure von 40%. Die Abscheidung des Salzes beginnt fast sogleich. Wendet man Bromwasserstoffsäure von 82% an, so erhält man das weiter unten S. 3014 beschriebene Perbromid. Das Salz bildet ungleich 4- oder 6-seitige, dunkelgrüne Blättchen. Es ist nicht sehr beständig und riecht etwas nach Brom.

0.2700 g Sbst.: 9.76 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (6-wertiges Cr). — 0.7775 g Sbst.: 0.1877 g AgBr. — 0.2800 g Sbst.: 40.77 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  (gesamt. Cr), 10.22 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

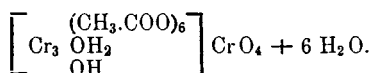


Ber. Cr (6-wertig) 6.40, Cr (gesamt) 25.60, Br 9.82,  $CH_3.COO$  43.47.  
Gef. » » 6.28, » » 25.71, » 10.01, » 43.1.



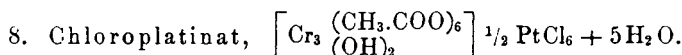
Primäres Chlorid (S. 3012) wird in konzentrierter Lösung mit der berechneten Menge Silberchromat umgesetzt. Im Filtrat vom Chlor-silber löst man Chromsäure (2 Mol. auf 1 Mol. Chlorid) und stellt über Schwefelsäure. Das Salz bildet dunkelschwarzgrüne, gut ausgebildete, teils recht-, teils spitzwinklige, dicke Tafeln.

0.6247 g Sbst.: 22.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (6-wertiges Cr). — 0.3430 g Sbst.: 53.80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (gesamt. Cr). — 0.3672 g Sbst.: 14.87 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



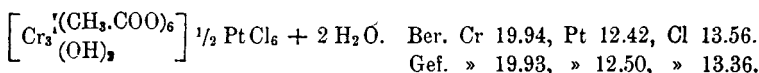
Ber. Cr (6-wert.) 6.77, Cr (gesamt) 27.09,  $\text{CH}_3.\text{COO}$  46.01.

Gef. » » 6.25, » » 27.20, » 47.8.



Die Darstellung s. in der ersten Mitteilung S. 3243. Es ist zu bemerken, daß auch aus stark essigsaurer Lösung dasselbe Salz erhalten wurde. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Salz nur ganz langsam Wasser; nach 6 Monaten war es so ziemlich gewichtskonstant. Es enthielt dann noch 2 Mol. Wasser.

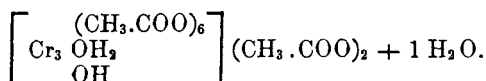
0.3729 g Sbst.: 0.0466 g Pt, 0.2014 g AgCl. — 0.3558 g Sbst.: 40.82 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .



Gef. » 19.93, » 12.50, » 13.36.

### 9. Acetate.

Man versetzt die heiße, wäßrige Lösung des Bichromatacetats mit etwas mehr als der berechneten Menge Bleiacetat, filtriert vom Bleichromat ab, sättigt zur Beseitigung des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff, filtriert und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne. Hierbei hinterbleibt ein grünes Pulver, das ziemlich genau die Zusammensetzung eines Biacetats hat (s. unten S. 3010):



Aus diesem Biacetat läßt sich ein krystallisiertes Biacetat darstellen und ferner ein Mono- und ein Triacetat. Auch die Mehrzahl

der anderen unten folgenden Salze haben wir von ihm aus dargestellt.

a) Monoacetat,  $\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right] (\text{CH}_3.\text{COO}) + 4 \text{ oder } + 6 \text{ H}_2\text{O}.$

Man löst das wie oben beschrieben erhaltene Biacetat in wenig Wasser und läßt die Lösung an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich das Salz aus. Die Lösung riecht nach Essigsäure. Es bildet 4- und 6-seitige Täfelchen. Das in der ersten Mitteilung S. 3243 beschriebene und als Biacetat bezeichnete Acetat sehen wir jetzt als ein Gemenge von Mono- und Biacetat an.

Aus einer mit Aceton versetzten Lösung erhielten wir das Monoacetat in schönen, langen Prismen, jedoch mit 4 Mol. Wasser.

I. Salz mit 6 H<sub>2</sub>O; II. Salz mit 4 H<sub>2</sub>O.

I. 0.2982 g Sbst.: 37.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, 15.10 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

$\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right] (\text{CH}_3.\text{COO}) + 6 \text{ H}_2\text{O}.$  Ber. Cr 21.97, CH<sub>3</sub>.COO 58.07.  
Gef. » 21.82, » 59.8.

II. 0.2744 g Sbst.: 36.58 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, 14.71 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

$\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right] (\text{CH}_3.\text{COO}) + 4 \text{ H}_2\text{O}.$  Ber. Cr 23.15, CH<sub>3</sub>.COO 61.16.  
Gef. » 23.16, » 63.3.

b) Biacetat,  $\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{COO})_6 \\ \text{OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] (\text{CH}_3.\text{COO})_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}.$

Man läßt eine Lösung des als Trockenrückstand erhaltenen Biacetats in Essigsäure von etwa 90% an der Luft stehen. Das Salz scheidet sich hierbei langsam und in geringer Menge ab. Damit die Lösung nicht eintrocknet, fügt man zuweilen neuen Eisessig hinzu. Das Salz bildet sehr kleine, grüne, schlecht begrenzte Blättchen, nur einzelne zeigen rhombischen Umriß. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

0.2208 g Sbst.: 27.74 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, 12.34 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. —  
0.1832 g Sbst.: 22.86 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, 10.41 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

$\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{COO})_6 \\ \text{OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] (\text{CH}_3.\text{COO})_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}.$

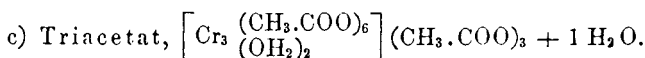
Ber. Cr 21.80, CH<sub>3</sub>.COO 65.82.

Gef. » 21.82, 21.67, » 66.1, 67.1.

Analyse des als Verdampfungsrückstand erhaltenen Biacetats.

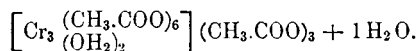
0.3819 g Sbst.: 51.33 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, 22.45 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

$\left[ \text{Cr}_3 \begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{COO})_6 \\ \text{OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] (\text{CH}_3.\text{COO})_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}.$  Ber. Cr 22.95, CH<sub>3</sub>.COO 69.30.  
Gef. » 23.35, » 69.40.

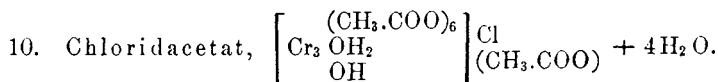


Das tertiäre Salz wird dargestellt, indem man das im Wasserbad scharf getrocknete Biacetat in wasserfreiem Eisessig löst und diese Lösung in wasserfreien Äther eingießt. Das Salz wird mit wasserfreiem Äther abgewaschen, der Äther mit Benzol verdrängt und das erhaltene Salz sogleich über Schwefelsäure gebracht. Beseitigt man den Äther nicht mit Benzol, so bewirkt dieser, indem er verdunstet, Abkühlung und infolge dessen Kondensation von Wasserdampf aus der Luft, wodurch das Salz Essigsäure verliert. Es bildet ein grünliches Pulver.

0.2018 g Sbst.: 12.58 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH und 24.49 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . —  
0.2515 g Sbst.: 0.0766 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.2960 g Sbst.: 35.62 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$   
und 17.03 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



Ber. Cr 21.00,  $\text{CH}_3.\text{COO}$  71.60.  
Gef. » 21.08, 20.90, 20.80, » 73.6, 67.9<sup>1)</sup>.

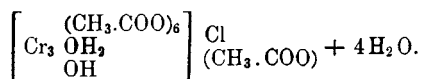


Man löst das Biacetat in etwa gleichviel Essigsäure von 50 % und fügt etwa das Doppelte der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure hinzu. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure das Salz aus. Dasselbe Chloridacetat erhielten wir ferner sowohl aus dem über Bichromatacetat als auch aus dem nach Werner durch Erhitzen von Chromihydroxyd mit Eisessig und Salzsäure dargestellten primären Chlorid (S. 3012), indem wir dieses in etwa gleichen Teilen Essigsäure von 50 % lösten und etwas konzentrierte Salzsäure hinzufügten. Auch aus einer Lösung des entwässerten Chlorids in wasserfreiem Eisessig erhält man dasselbe Chloridacetat. Es bildet 4- und 6-seitige grüne Blättchen.

Die Analyse eines aus Biacetat erhaltenen Salzes s. I. Mitteilung S. 3244. Salz I war aus primärem Chlorid, das vom Bichromatacetat aus bereitet worden war, erhalten, Salz II aus nach Werner dargestelltem Chlorid.

I. 0.2760 g Sbst.: 35.44  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  und 13.77 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. —  
0.4140 g Sbst.: 0.0886 g AgCl. — II. 0.3296 g Sbst.: 41.53 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$   
und 16.11 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.6496 g Sbst.: 0.1381 g AgCl.

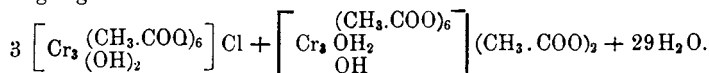
<sup>1)</sup> Dieser zu niedrige Wert rührt vermutlich daher, daß das betreffende Salz nicht sorgfältig genug mit Benzol gewaschen worden war.



Ber. Cr 21.90, Cl 4.99, CH<sub>3</sub>.COO 58.05.  
 Gef. » 22.3, 21.89, » 5.29, 5.26, » 58.9, 57.7.

Die wäßrige Lösung dieses Chloridacetats liefert dieses Salz nicht unverändert zurück. Man erhält einen gut krystallisierenden Körper, welcher als eine Verbindung (?) von 3 Mol. primärem Chlorid mit 1 Mol. Biacetat erscheint (s. oben S. 3002). Er bildet grüne, kurz prismatische Krystalle. Daß ihm dieselbe Base zugrunde liegt, wie den anderen Salzen, geht daraus hervor, daß er dasselbe charakteristische Platinsalz liefert wie diese.

I. 0.1670 g Sbst.: 20.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. — 0.2751 g Sbst.: 12.11 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.3932 g Sbst.: 16.4 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Na OH. — 0.5697 g Sbst.: 0.0845 g Ag Cl. — 1.828 g Sbst.: 0.2624 g Ag Cl. — II. 0.2421 g Sbst.: 29.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> und 10.69 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.3675 g Sbst.: 0.0554 g Ag Cl.



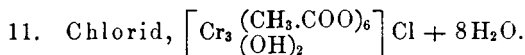
Ber. Cr 21.40, Cl 3.64, CH<sub>3</sub>.COO 52.45.  
 Gef. » 21.42, 21.42, » 3.67, 3.55, 3.73, » 52.1, 52.0, 52.1.

Analyse des aus diesem Doppelsalz dargestellten Chloroplatinates.

0.4200 g Sbst.: 0.0483 g Pt. — 0.3141 g Sbst.: 0.0364 g Pt. — 0.3004 g Sbst.: 31.46 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> und 10.59 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

(Formel s. S. 3009.)

Ber. Pt 11.62, Cr 18.66, CH<sub>3</sub>.COO 42.24.  
 Gef. » 11.50, 11.59, » 18.20, » 41.6.



Aus einer Lösung des Biacetats in verdünnter Salzsäure erhält man bei ihrem Verdunsten über Schwefelsäure dieses Salz. Ebenso scheidet es sich aus einer wäßrigen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Chloridacetats aus.

Es bildet sich aber auch beim Kochen von grünem oder violetter Chromchloridhydrat mit viel Eisessig in offenen Gefäßen (nicht am Rückflußkühler, damit Chlorwasserstoff entweichen kann). Die Lösung wird, sobald durch Ammoniak kein Chromhydroxyd mehr gefällt wird, auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und dann mit wenig Wasser aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisiert das Chlorid.

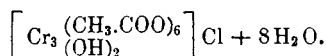


Das Salz zeigt große Krystallisationskraft, es bildet dunkelgrüne, große, dicke, 4- und 6-seitige Prismen. Es ist aus Wasser unzersetzt umkrystallisierbar.

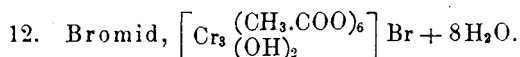
Wie oben S. 2997 erwähnt, hat Werner aus einer erwärmten Lösung von Chromihydroxyd in den für dieses Chlorid berechneten Mengen Eisessig und Salzsäure ein grünes Chlorid erhalten, das, abgesehen vom Wasser, dieselbe Zusammensetzung hat, wie das von uns beobachtete. Werner findet 6 Mol. Wasser, wir 8. Wir haben konstatiert, daß das nach der Methode von Werner dargestellte Chlorid auch 8 Mol. Wasser enthält und auch dieselbe Krystallform, wie das von uns erhaltene Chlorid besitzt, daß somit beide Salze identisch sind. Werner hatte außerdem von der Base nur primäre Salze beobachtet. Wir fanden, daß man, ausgehend von dem nach seiner Methode erhaltenen Chlorid, das von uns beobachtete und oben beschriebene Chloridacetat (S. 3011) als sekundäres und das Chloridchromat (S. 3007) als tertiäres Salz darstellen kann.

I. Salz aus Biacetat, II. aus Chloridacetat, III. nach Werner, IV. aus grünem Chromchloridhydrat erhalten, V. aus Wasser umkrystallisiert.

I. 0.3210 g Sbst.: 40.15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 13.8 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.2018 g Sbst.: 25.24 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$ . — 0.8742 g Sbst.: 0.1760 g AgCl. — II. 0.3109 g Sbst.: 38.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 12.91 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.4896 g Sbst.: 0.0963 g AgCl. — III. 0.3580 g Sbst.: 44.13 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 15.0 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 1.1826 g Sbst.: 0.2363 g AgCl. — IV. 0.3225 g Sbst.: 40.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 13.82 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.9314 g Sbst.: 0.1874 g AgCl. — V. 0.3836 g Sbst.: 47.98 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 16.35 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.5190 g Sbst.: 0.1028 g AgCl.

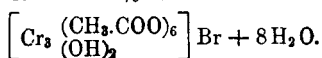


|           |               |    |       |            |        |
|-----------|---------------|----|-------|------------|--------|
| Ber. Cr   | 21.60,        | Cl | 4.89, | $CH_3.COO$ | 48.91. |
| Gef. I. » | 21.70, 21.73, | »  | 4.98, | »          | 50.7.  |
| » II. »   | 21.74,        | »  | 4.86, | »          | 49.1.  |
| » III. »  | 21.42,        | »  | 4.94, | »          | 49.5.  |
| » IV. »   | 21.66,        | »  | 4.97, | »          | 50.6.  |
| » V. »    | 21.73,        | »  | 4.90, | »          | 50.3.  |



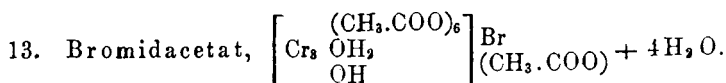
Man löst das Biacetat in möglichst wenig Wasser und fügt etwas mehr als die berechnete Menge konzentrierter Bromwasserstoffsäure hinzu. Das Salz bildet teils rechteckige, dünne, blaßgrüne Blättchen, teils feine Nadeln. Das erstmals erhaltene Salz muß aus Wasser umkrystallisiert werden. Wir fanden bei diesem Salze wie beim Chlorid 8 Mol. Wasser, Werner gibt dagegen nur an 6 (s. oben S. 3000).

0.3180 g Sbst.: 36.73 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 12.20 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.  
 — 0.3000 g Sbst.: 0.0768 g AgBr. — 0.3147 g Sbst.: 36.44 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$   
 und 12.44 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



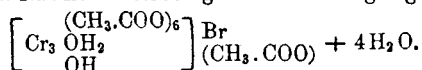
Ber. Cr 20.40, Br 10.43,  $CH_3.COO$  46.20.

Gef. » 20.07, 20.12, » 10.89, » 45.2, 46.7.



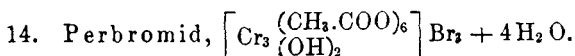
Man löst das Biacetat in wenig Eisessig und versetzt mit Bromwasserstoffsäure von 40 % im Überschuß. Das Salz bildet 6-seitige Säulen.

0.3007 g Sbst.: 35.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$ . — 0.2302 g Sbst.: 10.44 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.3861 g Sbst.: 0.1110 g AgBr.



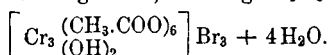
Ber. Cr 20.67, Br 10.57,  $CH_3.COO$  54.61.

Gef. » 20.61, » 12.23, » 53.5.



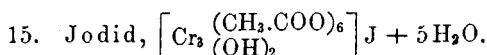
Man fügt zu einer Lösung von 5.0 g Bichromatacetat in 10 ccm Wasser 10 ccm Bromwasserstoffsäure von 82 %. Das Salz ist glänzend grün mit einem Stich ins Gelbgrüne. Es bildet lange, schmale, gerade abgeschnittene Prismen. Wird weniger Bromwasserstoffsäure bei der Darstellung angewandt, so fällt teilweise Bromidchromat aus (S. 3008).

0.3172 g Sbst.: 0.0854 g  $Cr_2O_3$ . — 0.5333 g Sbst.: 0.3452 g AgBr.



Ber. Cr 18.26, Br 28.01.

Gef. » 18.44, » 27.7.



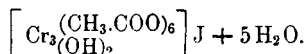
Man löst Biacetat in wenig Wasser und versetzt mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure von 70 %. Das Salz bildet flache Prismen. Werner findet bei diesem Salz 6 Mol. Wasser, nach unserem Befunde enthält es nur 5 (s. oben S. 3000).

I. Direkt erhalten, II. umkrystallisiert.

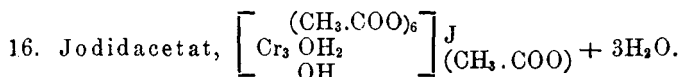
I. 0.4697 g Sbst.: 0.1467 g AgJ. — 0.3284 g Sbst.: 38.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 13.06 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.5084 g Sbst.: 59.81 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.

$S_2O_3Na_2$  und 20.20 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.2806 g Sbst.: [11.03 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

II. 0.3080 g Sbst.: 0.0936 g AgJ. — 0.2866 g Sbst.: 33.94 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 11.18 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

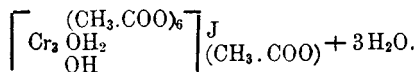


Ber. Cr 20.54, J 16.66,  $CH_3.COO$  46.51.  
 Gef. I. » 20.55, 20.44, » 16.88, » 46.9, 46.9, 46.4.  
 » II. » 20.57, » 16.42, » 46.1.

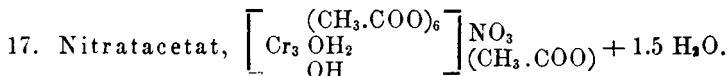


Man löst Biacetat in wäßrigem Eisessig und fügt Jodwasserstoffsäure von etwa 70% in geringem Überschuß hinzu. Das Salz bildet mehr oder weniger längliche, 6-seitige Täfelchen.

0.3100 g Sbst.: 0.0935 g AgJ. — 0.3917 g Sbst.: 44.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $S_2O_3Na_2$  und 16.76 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.



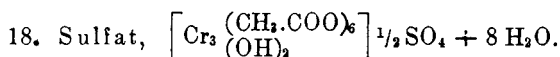
Ber. Cr 19.91, J 16.15,  $CH_3.COO$  52.61.  
 Gef. » 19.89, » 16.30, » 50.5.



Das Biacetat wird in Essigsäure von etwa 50% gelöst und Salpetersäure in geringem Überschuß hinzugefügt. Es läßt sich auch aus dem Bichromatacetate durch Umsetzung mit der zur Fällung der Chromsäure berechneten Menge Bleinitrat bereiten. Endlich entsteht es auch beim Erhitzen von violetter Chrominitrat mit Eisessig. Es bildet grüne, längliche, 6-seitige Täfelchen.

Die Analyse des aus Biacetate dargestellten Salzes findet sich in der ersten Mitteilung S. 3244.

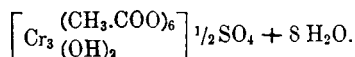
0.3105 g eines aus Chrominitrat erhaltenen Salzes lieferten 0.1034 g  $Cr_2O_3$  = 22.8% Cr; berechnet sind 22.55% Cr.



Man löst das Biacetate in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure. Das Salz bildet teils kleine, dünne Blättchen, teils große, derbe Säulen.

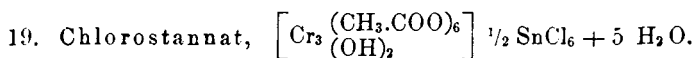
Die Schwefelsäure muß im Filtrat des durch Ammoniak abgeschiedenen Chromhydroxydes bestimmt werden.

1.1342 g Sbst.: 0.1982 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1556 g Sbst.: 18.75 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. — 0.3992 g Sbst.: 16.2 ccm <sup>1</sup>/<sub>5</sub>-n. NaOH.



Ber. Cr 21.23, SO<sub>4</sub> 6.52, CH<sub>3</sub>.COO 48.08.

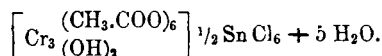
Gef. » 20.93, » 7.2, » 47.80.



3.5 g Biacetat werden in etwa 60 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, und hierauf wird etwa die berechnete Menge Zinntetrachlorid, in starker Salzsäure gelöst, hinzugefügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Salz in gleicher Zusammensetzung und Krystallform wie das Chloroplatinat (S. 3009) aus. Auch bei großem Überschuß von Zinntetrachlorid erhält man dasselbe Salz.

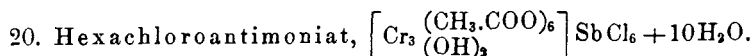
Das Zinn wird in schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Rösten in Zinndioxyd übergeführt. — Zur Bestimmung der Essigsäure und des Chroms braucht das Zinn nicht beseitigt zu werden. — Das Chlor läßt sich in der mit viel Weinsäure versetzten salpetersauren Lösung des Salzes mit Silbernitrat fällen.

0.6006 g Sbst.: 0.0563 g SnO<sub>2</sub>. — 0.3925 g Sbst.: 0.2176 g AgCl.  
0.2858 g Sbst.: 31.71 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> und 11.0 ccm <sup>1</sup>/<sub>5</sub>-n. NaOH.



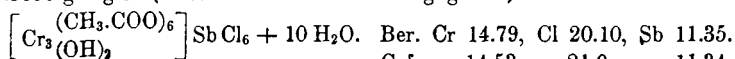
Ber. Cr 19.54, Sn 7.43, Cl 13.29, CH<sub>3</sub>.COO 44.24.

Gef. » 19.28, » 7.38, » 13.7, » 45.4.



Man löst 2.6 g Chlorid in etwa 100 ccm verdünnter Salzsäure und fügt einen Überschuß von Hexachlorantimonsäure<sup>1)</sup> oder von Antimonpentachlorid, in 100 ccm Salzsäure, gelöst hinzu. Das Salz scheidet sich sogleich in sehr feinen, zu Büscheln vereinigten, grünen Nadeln aus. Das Salz ist schwer löslich. Arbeitet man in stark essigsaurer Lösung, so scheiden sich sehr essigsäurereiche Salze aus.

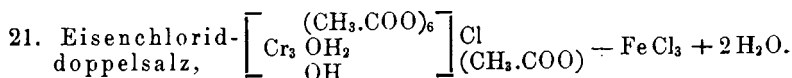
0.4068 g Sbst.: 0.0770 g Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, 0.0863 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.4074 g Sbst.: 0.3606 g AgCl (in stark weinsaurer Lösung gefällt).



Ber. Cr 14.79, Cl 20.10, Sb 11.35.

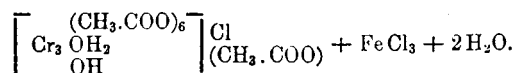
Gef. » 14.53, » 21.9, » 11.34.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 44, 43 [1905]. Zur Darstellung einer Lösung der Säure sättigt man eine Lösung von Antimonoxyd in Salzsäure mit Chlor und vertreibt das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom.



Man löst Chloridacetat (1 Mol.) (S. 3011) in etwa der doppelten Menge Essigsäure von 40% und fügt eine Lösung von Eisenchloridhydrat (1 Mol.) in konzentrierter Salzsäure hinzu. Das Salz bildet grüne, prismatische, bezw. wetzsteinförmige Krystalle.

0.2112 g Sbst.: 8.54 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH, 22.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2(\text{Cr})$ , 2.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2(\text{Fe})$ . — 0.4110 g Sbst.: 0.2900 g AgCl.

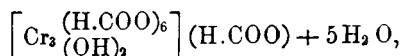


Ber. Cr 18.65, Cl 16.92, Fe 6.66,  $\text{CH}_3.\text{COO}$  49.28.

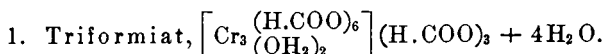
Gef. » 18.38, » 17.4, » 6.75, » 49.7.

## II. Salze der Hexaformiato-trichrombase.

Als Ausgangsmaterial diente das primäre Formiat,



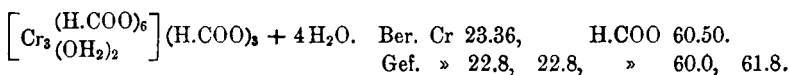
welches sich nach den Angaben von Häussermann (s. S. 3004) durch Erwärmen von Chromihydroxyd mit Ameisensäure leicht in großer Menge darstellen läßt. Man kann dieses Formiat auch durch Erhitzen von Chromsäure mit wäßriger Ameisensäure darstellen. Wasserfreie Ameisensäure wirkt auf Chromsäure nicht oder kaum ein.



3.0 g primäres Formiat, welches durch halbtägiges Erwärmen auf 60° möglichst entwässert worden war, wurden in etwa 10 ccm wasserfreier Ameisensäure gelöst und diese Lösung in etwa 40 ccm absoluten Äther eingegossen. Das sich sogleich ausscheidende grüne Pulver wird mit Äther und dann mit Benzol gewaschen und trocken aufbewahrt. An feuchter Luft gibt das Salz Ameisensäure ab.

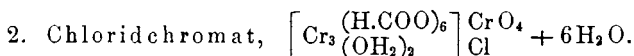
Die Ameisensäure läßt sich in diesen Salzen ebenso bestimmen, wie oben S. 3005 für die Essigsäure angegeben wurde. — Das Triformiat ballt sich in  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH leicht zu unlöslichen Klümpchen zusammen; um dies zu verhindern, läßt man die abgewogene Probe mit wenig Wasser über Nacht stehen.

0.2620 g Sbst.: 17.47 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH, 34.39 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ . — 0.3374 g Sbst.: 23.16 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH, 45.82 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ .



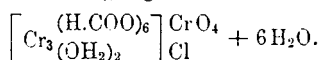
Ber. Cr 23.36, H.COO 60.50.

Gef. » 22.8, 22.8, » 60.0, 61.8.



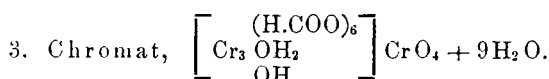
6.0 g Formiat ( $\frac{1}{100}$  Mol.) und 6.0 g Chromsäure ( $\frac{6}{100}$  Mol.) werden in 4.0 g verdünnter Salzsäure ( $\frac{3}{100}$  Mol.) durch ganz mäßiges Erwärmen gelöst. Beim Erhalten scheidet sich das Salz aus. Es bildet sehr lange, dünne, mitunter 4-seitige, grüne Nadeln.

0.3226 g Sbst.: 14.28 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (6-wert. Cr). — 0.3773 g Sbst.: 63.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (ges. Cr) und 15.34 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.4650 g Sbst.: 0.0928 g AgCl.



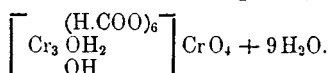
Ber. Cr (ges.) 28.88, Cr (6-wert.) 7.22, Cl 4.91, H.COO 37.40.

Gef. » » 29.0, » » 7.7, » 4.93, » 36.6.



In einer konzentrierten Lösung von Chromsäure (3 Mol.) wird das primäre Formiat (1 Mol.) aufgelöst. Die Abscheidung des Salzes beginnt bald. Es bildet dunkelolivengrüne Prismen mit Domen.

0.6191 g Sbst.: 25.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (6-wert. Cr). — 0.3014 g Sbst.: 49.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (ges. Cr), 12.44 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH. — 0.4266 g Sbst.: 69.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  (ges. Cr).



Ber. Cr (ges.) 28.19, Cr (6-wert.) 7.05, H.COO 36.51.

Gef. » » 28.40, 28.40, » » 7.07, » 37.15.

Tübingen, 1. August 1909.

#### 444. Arthur Stähler: Über die Einwirkung von Calciumoxyd auf Hydrazinhydrat.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. August 1909.)

Zur Darstellung des wasserfreien Hydrazins kennt man bisher vier Wege: 1. Aus Natriummethylat und Hydrazinchlorhydrat durch Eindampfen und Ausfrierenlassen, 2. durch Destillation von Hydrazinhydrat mit Bariumoxyd<sup>1)</sup>, 3. durch Erhitzen von Hydrazinborat oder 4. durch Destillation von Hydrazincarbonsäure über Calcium-

<sup>1)</sup> Lebry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 433 [1894]; **15**, 174 [1896].