Über Salze einer Hexaacetato-tripyridin-trichrombase.

Von

R. F. WEINLAND und ERNST GUSSMANN.

Durch Einwirkung von Pyridin auf das von dem einen von uns in Gemeinschaft mit P. DINKELACKER¹ dargestellte Biacetat der grünen Hexaacetato-trichrombase,

haben wir Pyridin in diese Base einzuführen vermocht. Die bis jetzt von uns aus den Reaktionsprodukten in Form von Salzen isolierte Base enthält 3 Mol. Pyridin. Sie ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihrer Salze mit den Halogenwasserstoffsäuren,² der Salpetersäure und zahlreichen anderen Säuren, während die Salze der pyridinfreien Hexaacetato-trichrombase mit jenen Säuren zwar gut kristallisieren, aber nicht schwerlöslich sind.

Fügt man Pyridin zur konzentrierten wässrigen Lösung des Biacetats der Hexaacetato-trichrombase (auf 1 Mol. Biacetat 5—6 Mol. Pyridin) und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad, wobei keine Fällung entsteht, so verändert die ursprünglich tiefgrüne Flüssigkeit ihre Farbe, sie ist dann in dicker Schichte schmutzigrot, in dünner hellgrün. Beim Erkalten scheidet sich aus ihr in reichlicher Menge ein graugrüner, fein nadlig kristallisierender Körper ab. Dieser stellt das Biacetat³ einer Hexaacetato-tripyridin-trichrombase dar:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3009.

² Das Fluorid ist nicht schwerlöslich, s. unten S. 173.

³ Mehr oder weniger vermischt mit dem Monoacetat der Base, siehe unten S. 175.

⁴ Py = Pyridin.

da, wie wir weiter unten (S. 169) erörtern werden, die neue Base im Kation höchst wahrscheinlich die 6 Essigsäurereste noch enthält, welche sich in der ursprünglichen Trichrombase befinden.

Die von diesem Salz getrennte Mutterlauge ist mehr oder weniger tief violett gefärbt, und zwar um so tiefer, je mehr Pyridin man zugesetzt und je länger man erhitzt hat. Von den in ihr enthaltenen violetten Körpern haben wir bis jetzt einen isolieren können, der die Zusammensetzung eines basischen Acetats aufweist und pyridinfrei ist:

Wir werden über ihn in einer späteren Mitteilung berichten.

Das Pyridin wirkt also in zweifacher Weise auf die Hexaacetotrichrombase ein, teils tritt es in das Kation ein, teils entreißt es diesem Essigsäurereste unter Bildung basischer Acetate. Bis zur Abscheidung von Chromihydroxyd kommt es auch bei großem Überschuß von Pyridin und langem Kochen nach unseren Beobachtungen nie.

Das, wie oben beschrieben, zu erhaltende Acetat der Tripyridinbase diente uns als Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Salze. Da die Lösung, aus der es auskristallisiert, viel Pyridinacetat enthält, ist es durch dieses verunreinigt und riecht daher nach Pyridin (auch in getrocknetem Zustand). Um es hiervon zu befreien, fällt man es aus wässriger Lösung durch Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Essigsäure um. Es ist dann frei von Pyridinacetat, aber es stellt je nach den Umfällungsbedingungen ein wechselndes Gemenge von Mono-, Bi- und Triacetat dar.¹ Das umgefällte Acetat bildet ein graugrünes, glänzendes, geruchloses Pulver. Um aus ihm oder dem Rohacetat die anderen Salze darzustellen, fügt man zu seiner wässrigen, mehr oder weniger stark verdünnten Lösung entweder das Alkalisalz der betreffenden Säure, oder auch die freie Säure selbst (siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil). Wir setzten jedesmal soviel von dem Alkalisalz oder der Säure hinzu, daß nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung des Salzes stattfand. Die Lösungen waren also an dem auskristallisierenden Salze übersättigt. Diese durch langsames Verdunstenlassen ungesättigter

---

¹ Für die Darstellung der anderen Salze aus diesem umgefällten Acetat ist es natürlich gleichgültig, ob dieses ein Gemenge mehrerer Acetate oder ausschließlich eines der drei Acetate vorstellt.

Lösungen darzustellen, ist nicht möglich, da hierbei aus der Base Pyridin austritt (siehe unten S. 172).

Wir haben primäre und sekundäre Salze der Base, sowie ein tertiäres Salz derselben erhalten.

Primär ist das Jodid, Nitrat, Chloroplatinat, Permanganat, Ferricyanid:

Das Jodid und das Chloroplatinat sind wasserfrei.

Sekundär ist das Chloridacetat, das Nitratacetat und das Chlorostannat:

Ein von uns erhaltenes Chromat formulieren wir am einfachsten als ein solches von 2 Mol. der Base:

in ihm fungiert 1 Mol der Base sekundär, das andere primär.

Es existieren außerdem noch ein Monoacetat und ein Biacetat, aber wir haben beide nur in Gemengen voneinander erhalten.

Tertiär ist das Triacetat

Von diesen Salzen sind zum qualitativen Nachweis der Base am geeignetsten das Jodid, das Nitrat und das Permanganat, welche aus sehr verdünnten Lösungen auch bei Gegenwart von Pyridinacetat rein ausfallen. Sehr charakteristisch ist auch das Chloroplatinat, aber es muß aus einer pyridinacetatfreien Lösung gefällt werden.

Dafs höchstwahrscheinlich 6 Essigsäurereste bei dieser Base und ihren Salzen zum Kation zu rechnen sind, folgern wir daraus,

daß sämtliche — etwa 10 — von uns unter den verschiedensten Bedingungen (neutral, sauer, verdünnt, konzentriert) dargestellten Salze nie weniger als 6 Essigsäurereste enthalten. Hierfür spricht namentlich, daß die in großer Verdünnung gefällten Salze, nämlich das Jodid, das Chloroplatinat und das Permanganat 6 Essigsäurereste aufweisen. Würde etwa der 6. Essigsäurerest als Anion fungieren, so würde man zu erwarten haben, daß wenigstens bei einem der Salze dieser durch einen anderen Säurerest ersetzt worden wäre.

Was die zum Kation zu rechnenden Hydroxylgruppen und Wassermoleküle betrifft, so haben wir in dieser Abhandlung wie bei den früheren über die Salze der Hexaacetatochrom-¹ und Ferribase² unter der einstweiligen Annahme, daß die primären und sekundären Salze Hydroxosalze im Sinne der Hydroxosalztheorie von WERNER und PFEIFFER³ vorstellen, die Salze so formuliert, daß wir bei den primären beide Hydroxylgruppen, bei den sekundären 1 Hydroxylgruppe und 1 Mol. Wasser ins Kation schrieben.

Über die nähere Konstitution des Kations der Base lassen sich, da schon diejenige des Kations der Salze der Trichrom-hexaacetatobase nicht geklärt ist, keine Angaben machen. Es ist möglich, daß jedes der 3 Chromatome durch Nebenvalenzen je 1 Mol. Pyridin an sich gekettet hat, es ist aber auch möglich, daß nur 1 der 3 Chromatome sämtliche 3 Mol. Pyridin an sich gebunden hat.

A. WERNER hat, ausgehend vom Chloropentamminchromchlorid, Salze einer Hexaacetatotrichrombase mit 1 Mol. Ammoniak erhalten, welche grün und sehr leicht löslich sind. Er schreibt z. B. dem Nitrat die Formel zu:

wonach die Koordinationszahl 10 beträgt. Bei den Salzen der Base mit 3 Mol. Pyridin würden sich, wenn wirklich 6 Essigsäurereste

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 2997.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3881; *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 157.

³ WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 2. Aufl., 1909.

zum Kation gehören, im ganzen 11 Reste bzw. Moleküle im Kation befinden.¹

Was die Farbe der Salze betrifft, so sind diejenigen mit farblosen Säuren in festem und klein kristallinischem Zustande, wie wir sie erhalten haben, blaß grünlich gefärbt. Die konzentrierte wässerige Lösung der leichter löslichen, z. B. der Acetate, ist dagegen im durchfallenden Lichte dunkelschmutzigrot; verdünnt man die Lösung stark, so ist sie blaßschmutziggrün. Bei weniger starker Verdünnung ist sie dichroitisch grün und rot. Durch den Eintritt der Pyridinmoleküle hat sich daher die Farbe der rein grünen Trichrom-hexaacetatobase nicht unwesentlich verändert. Auch die Farbe der konzentrierten wässerigen Lösung der freien Base, dargestellt aus dem Jodid mittels Silberoxyd (siehe unten S. 173), ist schmutzigrot.

Bemerkenswert ist die oben schon erwähnte Schwerlöslichkeit² zahlreicher Salze der Base mit anorganischen und organischen Säuren. Wir haben z. B. die Löslichkeit des Nitrats bestimmt und gefunden, daß sich 1 Teil in rund 217 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst. Noch schwerer löslich als dieses Nitrat sind das Jodid, das Chloroplatinat, das Chromat, das Per-

¹ Ich möchte hier bemerken, daß ich im Verein mit E. BÜTTNER beobachtet habe, daß man in die Hexaacetato-chrombase auch direkt Ammoniak einführen kann und zwar durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Biacetats, da die Base in wässriger Lösung von Ammoniak zersetzt wird. Wir haben bis jetzt Salze einer Base mit 3 Mol. Ammoniak isolieren können, welche der obigen mit 3 Mol. Pyridin entspricht und auch wie jene ein schwerlösliches Jodid, Nitrat usw. bildet. Auch die Farbe der Salze ist ähnlich, nämlich blaßgrün. Es sei hier das wasserfreie Jodid erwähnt.

Hellgrünes Pulver, unter dem Mikroskop blaßgrüne, feine Nadelchen.

0.3807 g Substanz lieferten 0.2802 g CO₂ und 0.1359 g H₂O.

0.2785 g „ „ 15.0 ccm N (17.5°, 722 mm).

0.3387 g „ „ 0.1087 g AgJ und 0.1097 g Cr₂O₃.

0.4713 g „ „ 0.1527 g Cr₂O₃.

Ber.: Cr 21.65; J 17.58; C 19.93; H 4.04; N 5.81.

Gef.: Cr 22.2; J 17.35; C 20.07; H 3.99; N 6.00.

Cr 22.2.

Wir werden später über die Salze dieser Base berichten. W.

² Siehe hierüber auch weiter unten S. 173.

manganat, das Rhodanid, das Pikrat, ein Perjodid, ein Quecksilberjodiddoppelsalz, ein Phosphormolybdänat. Leichter löslich als das Nitrat sind das Chloridacetat, das Chlorostannat, das Molybdänat, das Karbonat, das Oxalat, das Fluorid, das Jodat, das Cyanid, Ferro- und Ferricyanid, Kobalticyanid und das Tetranitrodiamminkobaltiat. Leicht löslich sind die Acetate, das Sulfat, das Sulfit und das Phosphat. Die Löslichkeit der Salze der Halogenwasserstoffsäuren nimmt mit steigendem Atomgewicht des Halogens stark ab.

Die wässrige Lösung der sekundären und tertiären Salze reagiert sauer, sie sind in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten. Die wässrige Lösung der primären reagiert neutral.

Beim Kochen der wässrigen Lösung eines der Salze, etwa des umgefällten Acetats, verflüchtigen sich Pyridin und Essigsäure, und die anfangs je nach der Konzentration schmutzige oder grünrote oder blafsgrüne Lösung wird tiefgrün. Die Base erleidet also hierbei Zersetzung, indem Pyridin aus dem Kation auswandert. Ob hierbei alle 3 Mol. Pyridin auswandern oder nur 2 oder nur 1 haben wir noch nicht untersucht. Jedenfalls ist keine Base in der gekochten Lösung vorhanden, die ein schwerlösliches Jodid bilden würde. Das Chrom ist aber in der gekochten Lösung gegen Ammoniak in der Kälte immer noch maskiert. Hiernach sitzen die Pyridinmoleküle der Base (wenn nicht alle, so doch einzelne) im Kation nicht besonders fest. Diese Zersetzung erleidet die Base in der wässrigen Lösung ihrer Salze auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur langsamer, wobei der Geruch nach Pyridin auftritt. Läßt man die wässrige Lösung langsam verdunsten, so ist es zwar möglich, daß das ursprüngliche Salz sich wieder ausscheidet, es kann aber auch durch Salze einer pyridinärmeren oder der pyridinfreien Base verunreinigt sein. Daher führt eine Umkristallisation der Salze behufs Reinigung nicht mit Sicherheit zum Ziel.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung eines der Salze mit Ammoniak, so wird kein Chromhydroxyd gefällt. Dies geschieht erst bei längerem Kochen, dann aber vollständig. Alkalien und Alkalikarbonate fallen in der Kälte nicht, beim Kochen tritt wiederum Fällung ein und zwar rascher als bei Ammoniak.

Verdünnte Salpetersäure und Salzsäure bewirken in der kalten, wässrigen, nicht allzu verdünnten Lösung eines der leichter löslichen Salze die Abscheidung des Nitrats bzw. Chlorids in grünlich grauen Flocken (unter dem Mikroskop feine Nadeln). Erhitzt man die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, so lösen sich die zuerst aus-

geschiedenen Salze und nach einigem Kochen wird die Flüssigkeit tief grün, worauf aus ihr durch Ammoniak sogleich Chromhydroxyd gefällt wird. Salpetersäure und Salzsäure zersetzen also die Base völlig unter Bildung von Chrominitrat bzw. Chromichlorid; ebenso wirken alle stärkeren Säuren.

Die freie Base läßt sich aus dem Jodid durch Zerreiben mit überschüssigem Silberoxyd in wässriger Lösung darstellen. Das Filtrat vom Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd reagiert stark alkalisch und ist ebenso gefärbt wie die Lösung der Salze, nämlich wenn die Lösung der Base konzentriert ist, schmutzigrot, sonst je nach der Verdünnung rotgrün oder blafsgrün. Die freie Base ist aber in wässriger Lösung nicht beständig, schon nach etwa sechs Stunden ist die alkalische Reaktion der Lösung nur noch schwach. Fügt man aber Salpetersäure hinzu, so entsteht noch eine starke Ausscheidung von schwerlöslichem Nitrat. Hieraus geht hervor, daß nur ein Teil der Base sich zersetzt unter Austritt von Essigsäure aus dem Kation. Ist die alkalische Reaktion der Lösung aufgehoben, so hört diese Art der Zersetzung auf und die noch vorhandene Base bleibt erhalten.

Die Tripyridinbase ist stärker als die pyridinfreie Hexaacetato-trichrombase. Erstens ist die alkalische Reaktion ihrer wässrigen Lösung stärker; zweitens liefert sie sehr gerne sekundäre Salze; drittens kann man in wässriger Lösung ein tertiäres Acetat darstellen, was bei der Hexaacetato-trichrombase nur bei Ausschluss von Wasser¹ gelingt; viertens bildet sie ein Karbonat und ein Cyanid, wozu die pyridinfreie Base nicht befähigt ist. Der basische Charakter der Hexaacetatobase wird, wie zu erwarten, durch den Eintritt der Pyridinmoleküle verstärkt.

Wir haben schliesslich noch folgende Salze der Base durch Zusatz der betreffenden Säure oder eines Alkalisalzes derselben zur wässrigen Lösung des mit Natriumacetat umgefällten Acetates dargestellt:

Fluorid, mit Kaliumfluorid, äusserst feine Nadeln, nicht schwer löslich.

Perchlorat, mit Überchlorsäure, schwerlösliche, farblose Stäbchen, als schweres, kristallinisches Pulver absitzend.

Jodat, mit Jodsäure, feinnadelig, leichtlöslich.

---

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3011.

- Sulfat, mit verdünnter Schwefelsäure oder einem Alkalisulfat, nadelig, leichtlöslich.
- Sulfit, mit Natriumbisulfit, leichtlöslich.
- Molybdänat, mit Ammoniummolybdänat, hellgrüne Nadeln, nicht schwerlöslich.
- Phosphat, mit Monokaliumphosphat, leichtlöslich, nadelig.
- Karbonat, mit Kaliumbikarbonat, feine, hellgrüne Nadeln, nicht schwerlöslich.
- Perjodid, mit Jodjodkalium, äußerst schwerlöslicher, rotbrauner, flockiger Niederschlag, allmählich pulverig werdend (wie bei vielen Alkaloiden).
- Quecksilberjodiddoppelsalz, mit Quecksilberjodidjodkalium, sehr schwerlöslicher, flockiger, farbloser Niederschlag, unter dem Mikroskop kristallinisch.
- Phosphormolybdänat, mit Phosphormolybdänsäure, sehr schwerlöslicher, bläsgelber, flockiger Niederschlag.
- Oxalat, mit Oxalsäure, feine Nadeln, nicht schwerlöslich.
- Pikrat, mit Pikrinsäure, kurze, gelbe Prismen, sehr schwerlöslich.
- Rhodanid, mit Rhodankalium, sehr schwerlösliche feine Nadeln.
- Cyanid, mit Cyankalium, feine, lange Nadeln, leichtlöslich.
- Ferrocyanid, mit Kaliumferrocyanid, grüne, rechtwinklige Tafeln mit einem Stich ins Gelbe; nicht sehr schwerlöslich.
- Kobalticyanid, mit Kobalticyankalium, feine, hellgrüne Nadeln, nicht sehr schwerlöslich.
- Tetranitrodiamminkobaltiat, mit Ammoniumtetranitrodiamminkobaltiat, gelbgrüne, vierseitige, dachförmig begrenzte Prismen, nicht schwerlöslich.

Experimenteller Teil.

1. Acetate.

Das als Ausgangsmaterial für die anderen Salze dienende Acetat oder Acetatgemenge der Base stellt man folgendermaßen am raschesten dar: Man löst 20 g Biacetat der Hexaacetato-trichrombase¹ in 35.0 g Wasser und fügt 13.5 g Pyridin (auf 1 Mol. Biacetat 6 Mol. Pyridin) hinzu. Die klare, tiefgrüne Flüssigkeit wird etwa 10 Minuten in einem offenen Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Acetat der Tripyridinbase

---

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009.

in reichlicher Menge in graugrünen, aus feinsten mikroskopischen Nadelchen bestehenden Massen aus. Das Salz wird abgesaugt und auf Ton gestrichen. Die ablaufende Mutterlauge ist tief violett gefärbt und liefert beim Stehen an der Luft oder über Natronkalk noch eine weitere Kristallisation des Acetats. Schließlich erhält man aus der Mutterlauge das im Allgemeinen Teil S. 168 erwähnte, violette, pyridinfreie, basische Chromiacetat der Formel:

Die Ausbeute an Acetat der Tripyridinbase beträgt 12—15 g.

Läßt man die mit Pyridin versetzte Lösung des Biacetats bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäße stehen, so bildet sich die Tripyridinbase gleichfalls, nur langsamer und das Acetat derselben (oder Acetatgemenge) scheidet sich allmählich aus (im Laufe von mehreren Tagen). In diesem Falle ist die Mutterlauge weniger tief violett gefärbt.

Nimmt man statt 6 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Biacetat nur 3 oder 4, so erhält man gleichfalls Acetate der Tripyridinbase, jedoch in geringerer Ausbeute, ebenso wenn man mehr als 6 Mol. Pyridin verwendet. In diesem letzteren Falle ist die Mutterlauge tief dunkelviolett gefärbt.

Im obigen haben wir beschrieben, wie Pyridin auf die konz. wässrige Lösung des Biacetats der Hexaacetato-trichrombase einwirkt. Dieses Salz löst sich aber auch in Pyridin allein. Läßt man diese Lösung (1 Mol. Biacetat in etwa 15 Mol. Pyridin) an der Luft an einem zugigen Orte stehen, so verdunstet das Pyridin und allmählich scheidet sich ein Acetat der Tripyridinbase aus. Dieses ist aber durch Pyridinacetat und außerdem durch einen grünen, in Wasser schwerlöslichen Körper verunreinigt, dessen Untersuchung noch aussteht.

Das auf kaltem oder heißem Wege erhaltene Rohacetat der Tripyridinbase ist durch Pyridinacetat verunreinigt. Befreit man es hiervon durch Umfällen mit Natriumacetat (s. u. S. 176 das Verfahren), so erhält man ein Acetat, das ein Gemenge von Biacetat und Monoacetat vorstellt. Hieraus kann man schließen, daß das Rohacetat ebenfalls aus einem Gemenge dieser beiden Acetate besteht. Fällt man dagegen mit Natriumacetat unter Zusatz von Essigsäure um, so kann man je nach der Menge der Essigsäure ein tertiäres Acetat oder ein Gemenge von diesem mit Biacetat oder wohl auch

Biacetat allein bekommen. Wir haben uns damit begnügt, ein reines tertiäres Acetat zu isolieren. Für die Benutzung der Acetate zur Darstellung der anderen Salze kommt es nicht darauf an, ob man ein Acetat allein, oder ein Gemenge der verschiedenen Acetate verwendet.

Will man von einem der Acetate oder einem anderen leichter löslichen Salz nachweisen, daß es ein solches der Tripyridinbase ist, so eignet sich hierzu am besten seine Überführung in das wasserfreie Jodid (s. u. beim Jodid [S. 177] die Art seiner Fällung). Zum qualitativen Nachweis können auch die oben (S. 171 u. 173) erwähnten schwerlöslichen Salze dienen, z. B. das Nitrat.

A. Acetate, in der Hitze mit 6 Mol. Pyridin in wässriger Lösung dargestellt.

Durch Umfällen des wie oben beschrieben bereiteten Rohacetats durch Natriumacetat mit oder ohne Zusatz von Essigsäure erhielten wir die folgenden Acetate.

a. Umfällung mit Natriumacetat allein.

Wir lösten 15 g Rohacetat in etwa 300 ccm Wasser und fügten 20 g Natriumacetat in konz. Lösung hinzu. Hat nach einiger Zeit die Abscheidung des Salzes nicht stattgefunden, so muß noch mehr Natriumacetat zugesetzt werden.

Sämtliche Acetate bilden graugrüne Pulver, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Sie sind in Wasser leicht löslich.

Analyse.

Wir haben dieses und die folgenden Salze in lufttrockenem Zustand analysiert.

0.2910 g Substanz verbr. 47.53 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ¹ = 14.2 % Cr.

0.3516 g „ lieferten 0.0724 g Cr_2O_3 = 14.1 % Cr.

0.1680 g „ „ 0.1998 g CO_2 = 32.44 % C.

Hiernach verhält sich Cr : C = 3 : 30.0.

Daraus ergibt sich, daß das so gefällte Salz aus einem Gemenge von Mono- und Biacetat besteht, denn

im Monoacetat verhält sich Cr : C = 3 : 29,

im Biacetat „ „ Cr : C = 3 : 31.

b. Umfällung mit Natriumacetat unter Zusatz von verdünnter Essigsäure.

Wir lösten 15.0 g Rohacetat in etwa 300 ccm Wasser, fügten 100 ccm 15 %ige Essigsäure hinzu und sodann eine Lösung von

¹ Siehe diese Bestimmungsmethode des Chroms unten beim Jodid S. 178.

20 g Natriumacetat in wenig Wasser. Sollte keine Abscheidung stattfinden, so setzt man noch eine weitere Menge Natriumacetat hinzu.

Analyse.

0.3194 g Substanz verbr. 51.86 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $S_2O_3Na_2 = 14.1\%$ Cr.

0.1554 g „ lieferten 0.2021 g $CO_2 = 35.47\%$ C.

0.1421 g „ „ 5.0 ccm N (15° , 716 mm) = 3.93% N.

Hiernach verhalten sich Cr : C : N = 3.0 : 32.8 : 3.1.

Daraus ergibt sich, daß dieses Salz ein Gemenge von viel Triacetat mit wenig Biacetat vorstellt, denn

im Biacetat verhält sich Cr : C = 3 : 31,

im Triacetat verhält sich Cr : C = 3 : 33.

c. Triacetat.

Man löst wiederum 15 g Rohacetat in 300 ccm Wasser und setzt 50 g Eisessig, sowie 20 g Natriumacetat in konz. Lösung hinzu.

Analyse.

0.3087 g Substanz lieferten 0.0636 g Cr_2O_3 .

0.1749 g „ „ 0.2339 g CO_2 und 0.0839 g H_2O .

0.1393 g „ „ 4.8 ccm N (15° , 716 mm).

Ber.: Cr 14.38 C 36.43 N 3.86 H 5.56.

Gef.: Cr 14.1 C 36.47 N 3.85 H 5.37.

B. Acetat, bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Mol. Pyridin in wässriger Lösung dargestellt.

Wir haben es durch Überführung in das Jodid identifiziert.

0.2436 g Substanz lieferten 0.0640 g $AgJ = 14.2\%$ J.

0.1908 g „ verbr. 37.83 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $S_2O_3Na_2 = 17.2\%$ Cr.

Berechnet für das Jodid (s. unten): 13.97% J und 17.21% Cr.

Man löst 10 g Rohacetat in 4 Liter Wasser und fügt eine Lösung von etwa 20 g Jodkalium hinzu. Das Salz scheidet sich nach kurzer Zeit aus und sitzt als schweres Pulver zu Boden. Man saugt es ab und wäscht es einige Male mit wenig Wasser aus. Es bildet ein graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop hell blafsgrüne, fast farblose, gerade abgeschnittene Prismen.

Analyse.

Wir haben bei diesem Salze die Essigsäure nach der Methode bestimmt, die wir früher bei den Salzen der Hexaacetato-trichrombase¹ angewendet haben.² Sie ist aber bei den schwerer löslichen Salzen der Tripyridinbase nicht gerade bequem, wir haben daher bei allen anderen Salzen den Gesamtkohlenstoff (von der Essigsäure und vom Pyridin) durch eine Verbrennung ermittelt.

Zur Bestimmung des Chrms lösten wir die Substanz in etwa 100 ccm warmem Wasser, fügten 20 ccm 20 %ige Natronlauge und 20 ccm 2 %iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und ließen bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Oxydation des Chrms (reine Gelbfärbung der Flüssigkeit) stehen. Hierauf wird bis zu völliger Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds erhitzt, nach dem Erkalten Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt und mit Natriumthiosulfat das ausgeschiedene Jod titriert.

Den Pyridingehalt der Salze haben wir meistens durch Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS festgestellt, beim Jodid haben wir ihn außerdem auf folgende Weise ermittelt: Man destilliert aus der wie bei der Bestimmung des Chrms angegeben zu erhaltenden Lösung des Salzes, welche das Chrom als Chromat enthält, durch Kochen das Pyridin in überschüssige verdünnte Salzsäure. Diese salzsaure Lösung wird nach Zusatz von überschüssiger Platinchloridchlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und das ausgeschiedene Pyridinchloroplatinat nach einiger Zeit auf einem Gooch-Tiegel abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Zur Bestimmung des Jods wird das Salz in mindestens 200 ccm heissem Wasser gelöst, Silbernitrat hinzugefügt und Salpetersäure usw.

0.4025 g	Substanz	verbr.	80.24 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $S_2O_3Na_2$.
0.3266 g	„	„	65.71 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $S_2O_3Na_2$.
0.4200 g	„	lieferten	0.1093 g AgJ.
0.4025 g	„	verbr.	13.42 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH (Essigs. best.)
0.1243 g	„	lieferten	0.1634 g CO_2 und 0.0462 g H_2O .
0.1310 g	„	„	5.5 ccm N (16.5°, 715 mm).
0.4945 g	„	„	0.4445 g $PtCl_6H_2 \cdot 2C_5H_5N$.

Ber.:	Cr 17.21	J 13.97	CH_3COO 38.97	C_5H_5N 26.11	C 35.67	N 4.62	H 3.88.
Gef.:	Cr 17.31	J 14.07	CH_3COO 39.4	C_5H_5N 25.0	C 35.86	N 4.66	H 4.16.
	Cr 17.40.						

3. Chloridacetat.

Man löst 10 g Rohacetat in etwa 500 ccm Wasser, fügt 15 ccm 15 %ige Essigsäure und solange gesättigte Chlorkaliumlösung hinzu, bis nach etwa 1 Minute die Abscheidung des Salzes beginnt. Es

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3005.

² Die Gegenwart des Pyridins stört hierbei nicht, da es den Umschlag des Phenolphthaleins nicht beeinflusst.

ist nicht schwerlöslich genug, daß man es mit kaltem Wasser waschen könnte.

Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop sehr feine Nadeln.

Analyse.

0.4105 g Substanz verbr. 74.04 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.
 0.2100 g „ lieferten 0.0310 g AgCl.
 0.1576 g „ „ 0.2036 g CO_2 und 0.0682 g H_2O .
 0.1265 g „ „ 4.7 ccm N (16° , 712 mm).

Ber.: Cr 15.87 Cl 3.60 C 35.33 H 5.22 N 4.27.

Gef.: Cr 15.66 Cl 3.65 C 35.24 H 4.84 N 4.11.

4. Nitrat.

Man setzt zu einer Lösung von 10 g Rohacetat in etwa 3 Liter Wasser portionsweise gesättigte Kaliumnitratlösung und wartet nach dem jedesmaligen Zusatz, ob nicht die Ausscheidung des Salzes durch Auftreten von Schlieren sich anzeigt. Dann hört man mit der Zugabe des Kaliumnitrats auf. Fällt man eine weniger verdünnte Lösung, so ist es möglich, daß nicht das reine Nitrat, sondern ein Gemenge von diesem mit Nitratacetat (Nr. 5) ausfällt. Dieses Salz läßt sich mit kaltem Wasser etwas waschen.

Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop blaßgrüne Nadeln.

Analyse.

0.2251 g Substanz lieferten 0.0551 g Cr_2O_3 .
 0.2854 g „ verbr. 54.93 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.
 0.3612 g „ lieferten 0.1512 g Nitronnitrat.
 0.1416 g „ „ 7.6 ccm N (17° , 718 mm).
 0.1895 g „ „ 0.2404 g CO_2 und 0.0872 g H_2O .

Ber.: Cr 16.74 C 34.69 H 5.18 N 6.00 NO_3 6.64.

Gef.: Cr 16.71 C 34.60 H 5.15 N 5.97 NO_3 6.9.

Cr 16.76.

Bestimmung der Löslichkeit des Nitrats in Wasser.

Es wurden 1.2 g Salz mit 100 ccm Wasser 4 Stunden lang geschüttelt. 30.81 g des Filtrates lieferten durch Fällung mit Ammoniak in der Hitze 0.0364 g Cr_2O_3 = 0.4592 g Nitrat in 100 g gesättigter Lösung. Hiernach löst sich 1 g Nitrat in 216.9 g Wasser.

5. Nitratacetat.

Man versetzt die wässrige Lösung von 10 g Rohacetat in $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser mit 100 ccm 15% iger Essigsäure und dann mit gesättigter Kaliumnitratlösung, wie beim Nitrat.

Graugrünes Pulver, unter dem Mikroskop feine Nadeln.

Analyse.

0.1350 g Substanz lieferten 0.0316 g Cr_2O_3 .

0.1194 g „ „ 6.5 ccm N (16.5°, 717 mm).

0.1302 g „ „ 0.1730 g CO_2 und 0.0520 g H_2O .

Ber.: Cr 16.32 C 36.34 H 4.73 N 5.85.

Gef.: Cr 16.03 C 36.24 H 4.47 N 6.0.

6. Chloroplatinat.

Man versetzt eine Lösung von etwa 2 g Acetat,¹ Nitrat oder Chloridacesat in 800 ccm Wasser mit einer Lösung von 1.5 g $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Das Salz scheidet sich nach einiger Zeit in schönen Kriställchen aus, die sich rasch absetzen. Man kann es mit kaltem Wasser waschen.

Silbergraues Pulver, unter dem Mikroskop graugrüne, flache, zu Büscheln aggregierte Prismen.

Analyse.

Chrom und Platin werden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt. Beim Lösen der Schmelze in Wasser bleibt das Platin quantitativ zurück.

0.1855 g Substanz lieferten 0.0435 g Cr_2O_3 und 0.0183 g Pt.

0.1383 g „ „ 5.2 ccm N (16°, 720 mm).

0.1983 g „ „ 0.2367 g CO_2 und 0.0622 g H_2O .

Ber.: Cr 15.86 Pt 9.89 C 32.80 H 3.55 N 4.26.

Gef.: Cr 16.05 Pt 9.86 C 32.56 H 3.51 N 4.21.

7. Chlorostannat.

Man setzt zur Lösung von 10 g Rohacetat in 400 g Wasser eine Lösung von Natriumchlorostannat oder von Zinntetrachlorid in verdünnter Salzsäure bis zum Auftreten von Schlieren.

¹ Mit Natriumacetat umgefällt (s. S. 176).

Hellgraues Pulver, unter dem Mikroskop feinnadelig. Es ist zu bemerken, daß dieses Salz anders zusammengesetzt ist als das Chloroplatinat, auch ist es viel weniger schwerlöslich als jenes.

Analyse.

0.2786 g Substanz lieferten 0.0508 g Cr_2O_3 und 0.0369 g SnO_2 .¹
 0.1785 g „ „ 0.1685 g CO_2 und 0.0632 g H_2O .
 0.1341 g „ „ 4.0 ccm N (20.5°, 720 mm).

Ber.: Cr 12.60 Sn 9.60 C 26.10 H 4.06 N 3.38.

Gef.: Cr 12.48 Sn 10.4 C 25.75 H 3.96 N 3.28.

8. Permanganat.

Man versetzt eine Lösung von 10 g Rohacetat in 5 Liter Wasser mit einer solchen von etwa 10 g Kaliumpermanganat in 200 g Wasser. Die Abscheidung beginnt bald und ist sehr reichlich. Man wäscht das Salz mit etwas kaltem Wasser.

Violettrotes Pulver, unter dem Mikroskop rosarote kurze Stäbchen. Das Salz ist in Wasser sehr schwerlöslich.

Analyse.

Zur Bestimmung von Chrom und Mangan schmilzt man mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser scheidet sich das gesamte Mangan als Mangansuperoxydhydrat ab. Man filtriert es ab, löst es in verdünnter heißer Salzsäure und fällt mit Ammoniak und Ammonkarbonat. Die Übermangansäure haben wir außerdem mit einer gegen Kaliumpermanganat eingestellten Ferrosulfatlösung titriert.

0.2591 g Substanz lieferten 0.0653 g Cr_2O_3 .
 0.2547 g „ „ 0.01054 g O.
 0.2193 g „ „ 0.0172 g Mn_2O_4 .
 0.1150 g „ „ 0.1478 g CO_2 und 0.0460 g H_2O .
 0.1334 g „ „ 5.3 ccm N (15°, 716 mm).

Ber.: Cr 17.02 Mn 5.98 C 35.28 H 4.10 N 4.58.

Gef.: Cr 17.26 Mn 5.68 C 35.05 H 4.4 N 4.44.

Mn 5.65.

---

¹ Trennung von Zinn und Chrom siehe: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3016.

9. Ferricyanid.

Man fügt zu einer Lösung von 12 g Rohacetat in etwa 1½ Liter Wasser eine solche von 15 g Kaliumferricyanid in 50 g Wasser. Die Abscheidung des Salzes beginnt bald.

Blaßgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, unter dem Mikroskop ebenso gefärbte, rechtwinkelige Tafeln.

Analyse.

Chrom und Eisen wurden durch Schmelzen mit Natriumnitrat und Soda im Nickeltiegel getrennt.

0.2819 g	Substanz	lieferten	0.0087 g Fe_2O_3 .
0.2412 g	„	„	0.0076 g Fe_2O_3 und 0.0617 g Cr_2O_3 .
0.1809 g	„	„	0.2535 g CO_2 und 0.0754 g H_2O .
0.1441 g	„	„	9.7 ccm N (16.5°, 714 mm).

Ber.: Cr 17.25 Fe 2.05 C 38.40 H 4.63 N 7.73.

Gef.: Cr 17.5 Fe 2.15 C 38.22 H 4.66 N 7.45.

Fe 2.20.

10. Chromat.

Man versetzt eine Lösung von 10 g Rohacetat in 3 Liter Wasser mit einer solchen von 20 g Chromsäure in 100 ccm Wasser. Das Salz wäscht man mit etwas Wasser.

Schmutzig gelbgrünes Pulver, unter dem Mikroskop gelbe, flache, schlechtbegrenzte Prismen.

Analyse.

0.1418 g	Substanz	lieferten	0.0501 g Cr_2O_3 (Gesamtchrom).
0.3394 g	„	„	bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat ¹ 0.01122 g O.
0.2677 g	„	„	bei der Titration mit Ferrosulfat und Permanganat 0.00892 g O.
0.1507 g	„	„	0.1905 g CO_2 und 0.0524 g H_2O .
0.1280 g	„	„	5.3 ccm N (20.5°, 720 mm).

Ber.: Cr (3 wertig) 17.00 Cr (6 wertig) 7.09 C 35.20 H 3.89 N 4.57.

Gef.: Cr „ 16.95 Cr „ 7.18 C 34.5 H 3.89 N 4.55.

Cr „ 7.24

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3893.

Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 8. April 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1910.