Über ein sehr basisches, violettes Chromiacetat.

Von

ERNST GUSSMANN.

In der Abhandlung über Salze einer Hexaacetatotripyridin-trichrombase von WEINLAND und GUSSMANN¹ war erwähnt worden, daß sich aus den bei der Darstellung des Acetats² dieser Base entstehenden, tiefvioletten Mutterlaugen ein violettes, basisches Acetat der Formel

gewinnen läßt. Die beste Ausbeute an diesem Acetat erhält man auf folgende Weise:

Man löst 10.0 g Biacetat der Hexaacetatotrichrombase³ in 15.0 g Wasser und 10.0 g Pyridin und erhitzt die Lösung am Rückflusskühler einen halben Tag lang zum Sieden. Beim Erkalten scheidet sich eine große Menge des graugrünen Acetats der oben genannten Tripyridinbase aus. Die tief violette Mutterlauge läßt man in einer mit durchlöcherem Uhrglas bedeckten Schale stehen, worauf sich im Laufe von mehreren Wochen das violette basische Acetat als feines Kristallmehl neben etwas graugrünem Acetat der Tripyridinbase ausscheidet. Dieses violette Acetat kristallisiert sehr langsam und man kann seine Kristallisation nicht durch rascheres Verdunstenlassen beschleunigen. Sollte die Lösung eintrocknen, so nimmt man den Rückstand wieder in wenig Wasser auf und läßt die Lösung unter denselben Bedingungen wieder verdunsten. Man befreit das violette Acetat von dem begleitenden graugrünen Acetat durch Waschen mit kaltem Wasser, in welchem das erstere sehr schwer löslich ist.

Das violette Acetat ist rein, wenn eine Probe unter dem Mikroskop lediglich aus gut ausgebildeten, violetten, vierseitigen, spitzigen Doppelpyramiden besteht (das graugüne Acetat bildet Nadeln). Man trocknet das auf Ton gestrichene Acetat höchstens eine halbe Stunde über Schwefelsäure, da es sonst verwittert.

Analyse.

I. 0.2038 g Substanz: 48.83 cm $1/_{20}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.1594 g Substanz: 0.0844 g CO_2 und 0.0868 g H_2O .

¹ *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 167.

² *l. c.* S. 168 u. 174.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009.

H. 0.0969 g Substanz: 0.0296 g Cr_2O_3 . — 0.1954 g Substanz: 0.1061 g CO_2 und 0.1004 g H_2O .

Ber.: Cr 21.08, C 14.56, H 6.12.

Gef.: Cr 20.81, C 14.4, H 6.04.

„ Cr 20.91, C 14.8, H 5.75.

Die Bildung dieses basischen Acetats aus der Hexaacetatotrichrombase muß man sich so erklären, daß das Pyridin dieser Base Essigsäurereste entreißt, wobei sie zerfällt:

Diese Zersetzung erleidet die Base aber auch schon bei wiederholtem Eindampfen der wässerigen Lösung ihres Biacetats, nur viel langsamer, man kann das basische Acetat daher auch auf folgende Weise gewinnen:

Man verdampft die wässerige Lösung von 50 g Biacetat der Trichrombase in etwa 2 l Wasser auf dem Wasserbad zur Trockne, löst den Rückstand wiederum in 2 l Wasser, verdampft von neuem und wiederholt diese Operation mindestens 10 mal. Schließlich erhält man eine violette Lösung, welche man auf ein Volum von etwa 500 ccm bringt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das basische violette Acetat langsam aus.

Analyse.

0.1457 g Substanz: 0.0444 g Cr_2O_3 . — 0.1437 g Substanz: 34.60 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$. — 0.2508 g Substanz: 7.64 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber.: Cr 21.08, CH_3COO 35.83.

Gef.: Cr 20.86, CH_3COO 35.96.

„ Cr 20.90.

Des weiteren fand ich, daß dieses Acetat auch aus der violetten, in der Kälte bereiteten Lösung von 1 Mol. frisch gefälltem Chromhydroxyd in 2 Mol. Essigsäure beim Stehen an der Luft sich ausscheidet. Vertrocknet die Lösung, so muß wieder Wasser hinzugefügt werden. Aber das so erhaltene Acetat war nicht rein, sondern mit Chromhydroxyd vermischt. Dieses liefs sich nicht daraus entfernen und ich mußte mich damit begnügen, die Identität dieses Acetats mit dem Obigen aus seiner charakteristischen Kristallform (vierseitige Doppelpyramiden) und seiner Farbe zu folgern.

Dieses basische Acetat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, auch in heißem Wasser löst es sich so wenig, daß das Wasser kaum schwach violett gefärbt wird. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, wobei sich aber Chromhydroxyd abscheidet. In Beziehung auf organische Lösungsmittel fand

ich, daß es sich in Phenol mit violetter Farbe löst. Außerdem wird es von verdünnten Säuren leicht mit violetter Farbe gelöst. Konzentrierte Salzsäure löst zunächst violett, aber die so gefärbte Lösung wird rasch grün, indem sich Chromchlorid bildet.

Das Acetat verwittert leicht über Schwefelsäure und zwar verliert es seinen ganzen Wassergehalt ohne Änderung der Farbe.

0.3918 g verloren 0.1270 g H_2O = 32.41 % H_2O .

0.3866 g „ 0.1259 g H_2O = 32.56 % H_2O .

Berechnet für $9H_2O$: 32.80 %.

Analyse des verwiterten Acetats.

0.1344 g Substanz: 0.0608 g Cr_2O_3 . — 0.1681 g Substanz: 0.1286 g CO_2 .
 $Cr_2(OH)_5(CH_3COO)_3$ (332.3).

Ber.: Cr 31.36, C 21.67.

Gef.: Cr 31.0, C 20.9.

Ich habe sodann das Molekulargewicht des entwässerten Acetats auf kryoskopischem Wege in Phenol bestimmt und hierbei einen auf die einfache Formel stimmenden Wert erhalten:

0.0925 g Substanz bewirkten in 12.733 g Phenol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.150° . Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 363.3; berechnet ist 332.3.

Einer Untersuchung des Acetats in bezug auf die Funktion der Essigsäurereste (ob etwa einer davon ionogen gebunden ist) steht die Schwerlöslichkeit der Verbindung im Wege. Indessen macht es diese Eigenschaft unwahrscheinlich, daß ein Essigsäurerest sich im Anion befindet.

Da die Verbindung in verdünnten Säuren leicht mit violetter Farbe löslich ist, kann man über die Natur der Hydroxylgruppen so viel aussagen, daß sie z. T. Hydroxocharakter¹ besitzen und nicht sämtlich ol-Gruppen¹ sind. Die leichte Löslichkeit der in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung in verdünnten Säuren macht den Eindruck, als sei sie eine Base.

Von dem in der Verbindung enthaltenen Wasser kann man behaupten, daß es nicht zum Komplex gehört, da sämtliche 9 Mol. sich leicht und ohne Änderung der Farbe der Verbindung verflüchtigen.

Außerdem ist das Mol.-Gewicht der Verbindung das einfache.

Dagegen läßt sich über die Verteilung der Hydroxylgruppen und Essigsäurereste auf die beiden Chromatome nichts aussagen. Man

¹ Siehe: WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 218 u. 186.

mufs sich bis auf weitere Untersuchungen mit der folgenden Formel begnügen:

Im Anschlufs an dieses violette, basische Acetat sei noch ein grünes, basisches Acetat kurz erwähnt, welches ich aber leider nur amorph erhalten habe und dessen Einheitlichkeit daher nicht fraglos ist. Dieses wie das beschriebene violette Acetat durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnete Acetat bildet sich beim Trocknen des Biacetats der Hexaacetatotrichrombase

im Luftbad bei 100—110°. Es bleibt beim Lösen des getrockneten Salzes in Wasser zurück und kann beliebig lange damit behandelt werden, ohne sich zu verändern. Es bildet ein amorphes, grünes Pulver.

Die analytischen Werte sind folgende: 0.1415 g Substanz: 0.0507 g Cr_2O_3 = 24.53 % Cr. — 0.1314 g Substanz: 0.1239 g CO_2 . Hiernach verhält sich Cr: CH_3COO wie 1:2.27. Leider führten Bestimmungen des Mol.-Gew. in Phenol nicht zum Ziele. Aus diesem Grunde und weil es möglich ist, daß der Körper nicht einheitlich ist, läfst sich eine Formel für ihn nicht aufstellen.

Dieses Acetat ist viel weniger basisch, als das oben beschriebene violette, in welchem Cr: CH_3COO sich wie 1:1.5 verhält. Seine Schwerlöslichkeit in Wasser ist daher auffallend.

Im Vakuum über Schwefelsäure verliert der Körper einen Teil seines Wassers und etwas Essigsäure; 0.1233 g Substanz: 0.0459 g Cr_2O_3 = 25.49 % Cr. — 0.1136 g Substanz: 0.1088 g CO_2 = 26.1 % C. Hiernach verhält sich Cr: CH_3COO wie 1:2.21. Das Acetat löst sich in Phenol mit grüner Farbe.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 7. Oktober 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1910.