

Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chromchloridpyridins.

Von

P. PFEIFFER.

Bekanntlich unterscheiden sich nach der WERNERSchen Koordinationslehre die organischen und die anorganischen Halogenide namentlich in einem Punkte wesentlich voneinander. Erstere geben bei der Addition von Ammoniak und analogen Molekülen sofort Einlagerungsverbindungen (Ammoniumsalze) unter Ionisation der betreffenden Halogenatome, letztere hingegen addieren zunächst Ammoniak- resp. Aminmoleküle an das Metallatom ohne Funktionswechsel der negativen Reste und gehen erst dann durch weiteren Zutritt derartiger Moleküle in Einlagerungsverbindungen über, wenn sich eine bestimmte Zahl von Addenden an das Metallatom angelagert hat. Es sind also in bezug auf die Bildung von Molekülverbindungen die organischen Halogenide in Parallele zu stellen mit den „reinen Anlagerungsverbindungen“ an die Metallhalogenide und nicht etwa mit den letzteren selbst. Hiernach erscheint es verständlich, daß die Existenzfrage der reinen Anlagerungsverbindungen eine große Rolle bei der Diskussion anorganischer Konstitutionsprobleme spielt und daß es von Wichtigkeit ist, für jedes einzelne Element derartige Verbindungen von möglichst einfacher Zusammensetzung aufzufinden und konstitutionell genau klarzulegen.

Beim Chrom nun sollten die diesbezüglichen Verbindungen der Formel $\left[\text{Cr}_{x_3}^{\text{a}_3} \right]$ entsprechen, indem sich für dieses Element auf Grund der Zusammensetzung und der Eigenschaften zahlreicher Derivate die Koordinationszahl 6 ergibt. Etwa 8 hierhergehörige Chromsalze sind bisher bekannt geworden. Ich erinnere zunächst an die von WERNER¹ untersuchten beiden Trirhodanatokörper $\left[\text{Cr} \left(\text{NH}_3 \right)_3 \left(\text{SCN} \right)_3 \right]$ und

¹ WERNER und RICHTER, *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 243. — WERNER und HALBAN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 2668.

$\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_{3/2} \\ (\text{OH}_2) \\ (\text{SCN})_3 \end{smallmatrix} \right]$, H_2O , ferner an das KOPPELSche¹ Alkoholadditionsprodukt $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right]$, welches wohl auch in diese Verbindungsgruppe gehört. Von mir selbst ist vor einiger Zeit die Thioharntoffverbindung $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right]$ ² beschrieben worden; außerdem gelang es mir, die Chloride $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_3 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right]$ ³; $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2) \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right]$, H_2O ; ⁴ $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}) \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ ⁵ und den Trihydroxokörper $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2) \\ (\text{OH})_3 \end{smallmatrix} \right]$, $6\text{H}_2\text{O}$ ⁵ darzustellen und zu charakterisieren.

Direkte Beweise für die Richtigkeit der angegebenen Konstitutionsformeln haben sich bisher nur bei drei dieser Verbindungen erbringen lassen. So fanden WERNER und RICHTER, daß das Rhodanid $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_{3/2} \\ (\text{OH}_2) \\ (\text{SCN})_3 \end{smallmatrix} \right]$, H_2O keine Rhodanionenreaktionen in wässriger Lösung gibt; ebenso konnte ich selbst zeigen, daß die Chloride $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2) \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right]$, H_2O und $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}) \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ primär nicht mit Silbernitrat reagieren.

Da nun aber die beiden ersten Körper einen anomalen Wassergehalt aufweisen und die letztere Verbindung ziemlich kompliziert zusammengesetzt ist, so erschien es mir von Interesse, auch für den einfachsten Repräsentanten der Verbindungsreihe, das Chromchloridpyridin $\text{CrCl}_3 + 3\text{Py}$, die Konstitutionsformel definitiv sicherzustellen.

Die Natur der Chloratome des Chromchloridpyridins auf dem gewöhnlichen Wege mit Silbernitrat zu bestimmen, ist in diesem Falle, wegen der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser, nicht durchführbar. Besonders charakteristisch aber, und für die Konstitutionsfrage entscheidend ist das Verhalten des Chlorids gegen

¹ Z. anorg. Chem. 28 (1901), 461.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 1926.

³ Z. anorg. Chem. 24 (1900), 279.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 39 (1906), 1879.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 39 (1906), 1864.

konzentrierte Salpetersäure. Das in Wasser völlig unlösliche Chromchloridpyridin löst sich nämlich leicht in konzentrierter Salpetersäure zu einer tiefgrünen Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von viel Wasser wieder unverändertes Chlorid in krystallisierter Form ausgefällt. Falls man die Lösung in konzentrierter Salpetersäure nicht zu lange stehen läßt, ist die Fällung geradezu quantitativ, auch dann, wenn man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur durchführt. Dieser Versuch schließt wohl vollständig die Möglichkeit aus, daß in der Verbindung $\text{CrCl}_3 + 3\text{Py}$ Chloratome Ionencharakter besitzen, etwa entsprechend der

Konstitutionsformel $\text{Cr} \begin{array}{l} \nearrow \text{PyCl} \\ \nearrow \text{PyCl} \\ \searrow \text{PyCl} \end{array}$; es müßte dann unbedingt die Salpeter-

säure, zum mindesten partiell, zersetzend einwirken. Berücksichtigt man nun noch, daß das in Wasser unlösliche Chromchloridpyridin sich gut in den organischen Lösungsmitteln Pyridin, Chloroform, Glykol, Glycerin löst, ferner auch, namentlich in der Wärme, in Methylalkohol und Aceton löslich ist, so sieht man, daß das ganze Verhalten des Chlorids völlig in Einklang steht mit der aus der

WERNERSchen Koordinationslehre abgeleiteten Formel: $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ \text{Py}_3 \end{array} \right] =$

$\text{Py} \nearrow \text{Cr} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$; es ist als Trichlorotripyridinchrom zu bezeichnen und

eines der einfachsten Beispiele „reiner Anlagerungsverbindungen“.

Im Anschluß hieran sei noch auf eine bequeme Gewinnungsweise des Chromchloridpyridins aus grünem Chromchloridhydrat hingewiesen. Löst man letzteres in Pyridin und fällt dann die entstandene grüne Lösung mit Wasser, so erhält man ein grünes Pulver, welches im wesentlichen ein Gemenge zweier Substanzen ist, des graugrünen Dihydroxodiaquodipyridinchromchlorids $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ und des grünen Trichlorotripyridinchroms $[\text{CrPy}_3\text{Cl}_3]$. Behandelt man das Gemisch mit Salzsäure, so geht, wie schon früher auseinandergesetzt worden ist,¹ das erstere Salz durch Addition von HCl als Tetraquodipyridinchromchlorid $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3$ mit tieferer Farbe in Lösung, während der Tripyridinkörper als unlösliches Pulver zurückbleibt. Zur Reinigung des Rohproduktes verwendet man zweckmäßig das weiter oben betonte Verhalten des Chromchloridpyridins gegen konzentrierte Salpetersäure. Man löst es in konzentrierter

¹ *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 416.

Salpetersäure auf und giest die filtrierte Lösung in Wasser; dann krystallisiert man das ausgefällte Produkt noch aus Pyridin um. Man erhält so tiefgrüne, glänzende Blättchen von dem Aussehen und Verhalten des aus violetterm Chromchlorid gewonnenen Körpers.

Analysendaten.

1. Analyse des aus grünem Chromchloridhydrat nach den obigen Angaben gewonnenen Salzes (umkrystallisiert aus Pyridin).

0.0981 g Substanz gaben 0.0192 g Cr_2O_3

0.0944 g „ „ 0.1026 g AgCl

Ber.: 13.17 % Cr 26.87 % Cl

Gef.: 13.40 % „ 26.67 % „

Cr:Cl = 1:2.97.

2. Analyse des aus der Lösung in konzentrierter HNO_3 mit H_2O gefällten Chlorids. Zweckmäfsig giest man die HNO_3 -Lösung in viel Wasser. Während das aus Pyridin krystallisierte Chlorid dunkelgrüne, glänzende Blättchen darstellt, besteht das Fällungsprodukt aus viel kleineren, glitzernden, hellgrünen Blättchen; beim Verreiben wird auch das dunkelgrüne Salz hellgrün. Aus 0.7 g Chlorid werden 0.7 g Fällungsprodukt erhalten.¹

Vor der Analyse wurde die Substanz über P_2O_5 getrocknet; es trat ein Gewichtsverlust von ca. 0.8 % ein.

0.1070 g Substanz gaben 0.0204 g Cr_2O_3

0.1347 g „ „ 0.1443 g AgCl

0.0927 g „ „ 9.1 ccm N (20°, 722 mm)

0.1023 g „ „ 10.1 ccm N (20°, 722 mm)

0.2726 g „ „ 26.4 „ N (20°, 728 mm)

Ber.: 13.17 % Cr 26.87 % Cl 10.62 % N

Gef.: 13.05 % „ 26.49 % „ 10.81; 10.95; 10.81 % N.

¹ Läßt man die Lösung in konz. HNO_3 einige Zeit stehen, so tritt eine Änderung in der grünen Farbennuance der Lösung ein und es bildet sich dann mit H_2O keine Fällung mehr.