

Zur Stereochemie des Chroms VII.

Über gemischte Luteosalze.

Von

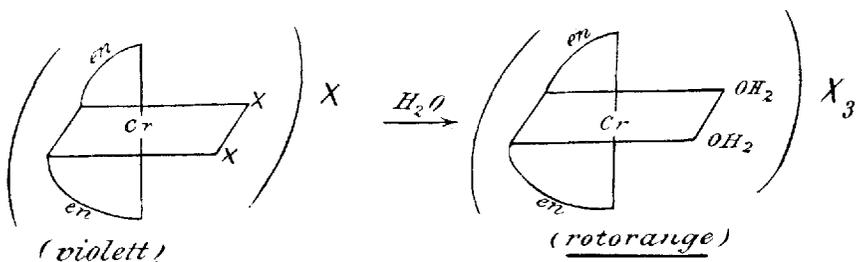
P. PFEIFFER

(experimentell bearbeitet von TH. GASSMANN und H. PIETSCH).

Im folgenden sollen die gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts: $[\text{Cr en}_2 \text{ pn}]\text{X}_3$ und $[\text{Co en}_2 \text{ pn}]\text{X}_3$ beschrieben werden. Ihre Darstellung erfolgte zu dem Zwecke, einen Beitrag zu der Frage zu liefern, ob sich die Konfigurationen metallhaltiger Ringsysteme mit koordinativen Bindungen und rein organischer Ringsysteme stereochemisch entsprechen.

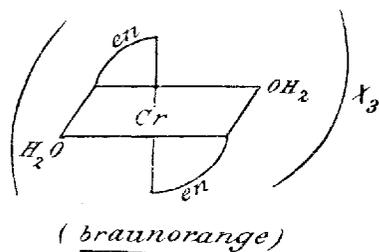
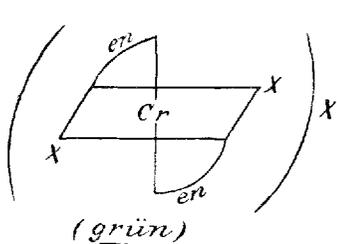
a) Stereochemisches.

In einer der vorhergehenden Abhandlungen¹ ist eingehend gezeigt worden, daß man bei den isomeren Diacidochromsalzen $[\text{Cr en}_2 \text{ X}_2]\text{X}$ die intraradikalen negativen Reste X durch Einschlebung von Wassermolekülen in den Ionenzustand überführen kann, ohne daß dabei die Isomerie verschwindet. Aus den violetten Cisdichloro- und Cisdibromosalzen entstehen so die rotorangen Cisdiaquosalze und aus den grünen Transdichloro- und Transdibromosalzen die braunorangen Transdiaquosalze:²

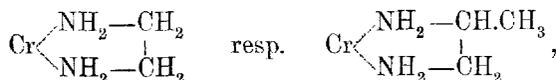


¹ Zur Stereochemie des Chroms V, *Z. anorg. Chem.* **58**, 228.

² Über das Vorhandensein von Doppelwassermolekülen in diesen Verbindungen, siehe die Abhandlung V, *Z. anorg. Chem.* **58**, 228.



Denkt man sich nun die Ionisation der intraradikalen negativen Reste durch Einschlebung der Diamine Äthylendiamin (en) oder Propylendiamin (pn) hervorgerufen, also durch Moleküle, welche sich ringförmig an das Chromatom anschließen:



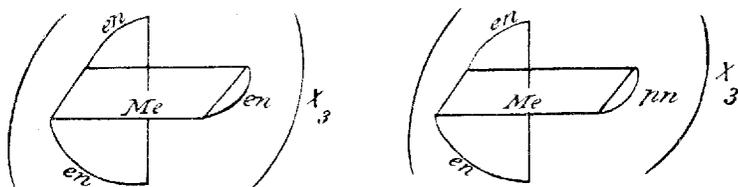
so ergibt sich die Frage, ob auch in diesen Fällen die Isomerie erhalten bleibt, ob also Luteosalze $[\text{Cr en}_2 \text{ en}] \text{X}_3$ und $[\text{Cr en}_2 \text{ pn}] \text{X}_3$ in einer Cis- und einer Transform existieren können? Das Experiment hat folgendes ergeben: Die bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf Cis- und Transdiacidosalze des Chroms, $[\text{Cr en}_2 \text{ X}_2] \text{X}$ entstehenden Luteosalze $[\text{Cr en}_3] \text{X}_3$ sind völlig identisch; ebenso treten die auf analoge Weise dargestellten gemischten Luteochromsalze $[\text{Cr en}_2 \text{ pn}] \text{X}_3$ nur in einer Form auf.

Ferner wurde gefunden, daß Cis- und Transdichlorokobaltchlorid $[\text{Co en}_2 \text{ Cl}_2] \text{Cl}$ beim Behandeln mit Propylendiamin dasselbe Luteokobaltchlorid $[\text{Co en}_2 \text{ pn}] \text{Cl}_3$ geben, während es bekanntlich WERNER¹ gelungen ist, die Luteosalze $[\text{Co en}_2 (\text{NH}_3)_2] \text{X}_3$ in zwei wohl charakterisierten isomeren Formen zu fassen.

Man sieht also, daß ein wesentlicher Unterschied darin besteht, ob man die Ionisation der intraradikalen negativen Reste durch Einschlebung von Wassermolekülen, oder aber durch Einschlebung eines Äthylendiamin- resp. Propylendiaminmoleküls bewirkt. Im ersteren Falle bleibt die Isomerie erhalten, im letzteren Falle verschwindet sie. Eine Erklärung dieser Tatsache ergibt sich leicht auf Grund der Annahme, daß die Konfiguration eines metallhaltigen Fünfringsystems mit zum Teil koordinativen Bindungen ganz der eines rein organischen Fünfringes entspricht. Dann ist in den Verbindungen der Formeln $[\text{Me en}_3] \text{X}_3$ und $[\text{Me en}_2 \text{ pn}] \text{X}_3$ eine Transstellung von

¹ Ann. Chem. 346 (1906), 59.

Äthylendiamin- und Propylendiaminmolekülen ausgeschlossen, und es kommen diesen Luteosalzen die Ciskonfigurationen



zu. Bei der Einwirkung von Äthylendiamin und Propylendiamin auf die Cisdiaacidosalze findet also eine normale Einschiebung der Diaminmoleküle statt, während bei den Transdiaacidosalzen mit der Luteosalzbildung eine Konfigurationsänderung von Trans nach Cis verbunden ist.

b) Eigenschaften der gemischten Luteosalze.

Über die gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts, $[\text{Cr en}_2 \text{ pn}]X_3$ und $[\text{Co en}_2 \text{ pn}]X_3$, seien folgende Einzelheiten mitgeteilt:

In der Chromreihe sind vor allem das Bromid, Jodid und Rhodanid näher untersucht worden. Diese Salze bilden kleine, hellgelbe Kryställchen, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen; in Wasser sind sie leicht mit gelber Farbe löslich. Das Bromid und Jodid der Kobaltreihe krystallisieren in schönen braunstichgelben goldglänzenden Nadeln, das Rhodanid der Kobaltreihe besteht aus kleinen, gelben Kryställchen. Schüttelt man das Luteokobaltbromid in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man eine stark alkalisch reagierende gelbe Flüssigkeit, welche die Base $[\text{Co en}_2 \text{ pn}](\text{OH})_3$ enthält.

Zur näheren Charakterisierung der neuen Luteokobaltsalze haben wir ihre Löslichkeiten in Wasser bestimmt. Die für die lufttrockenen Salze erhaltenen Zahlen seien im folgenden mitsamt den schon früher publizierten Löslichkeiten der Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminkobaltsalze¹ mitgeteilt; sie beziehen sich auf den Gehalt der gesättigten Lösungen an wasserfreiem Salz bei 16°:

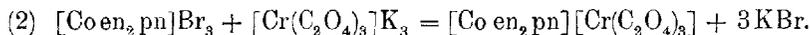
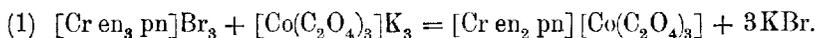
$[\text{Co en}_3]\text{Br}_3$	$[\text{Co en}_2 \text{ pn}]\text{Br}_3$	$[\text{Co pn}_3]\text{Br}_3$
4.3%	15.5%	8.9%
$[\text{Co en}_3]\text{J}_3$	$[\text{Co en}_2 \text{ pn}]\text{J}_3$	$[\text{Co pn}_3]\text{J}_3$
2.55%	4.0%	4.3%
$[\text{Co en}_3](\text{SCN})_3$	$[\text{Co en}_2 \text{ pn}](\text{SCN})_3$	$[\text{Co pn}_3](\text{SCN})_3$
2.0%	1.2%	0.81%

¹ *Ann. Chem.* **346** (1906) 59.

Diese Daten zeigen, daß die untersuchten Luteosalze scharf durch ihre Löslichkeiten charakterisiert sind, so daß also die Bestimmung der Löslichkeiten nahe verwandter komplexer Salze ein gutes Mittel ist, um sie voneinander zu unterscheiden. Von allgemeinen Gesetzmäßigkeiten sei hervorgehoben, daß die Bromide löslicher sind als die Jodide und letztere wiederum löslicher als die Rhodanide. Besonders auffällig ist, daß das gemischte Luteobromid $[\text{Co en}_2 \text{ pn}]\text{Br}_3$ eine größere Löslichkeit besitzt als die beiden Bromide $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3$ und $[\text{Co pn}_3]\text{Br}_3$ zusammengenommen.

c) Koordinationsisomerie bei den gemischten Luteosalzen.

Die weitere Untersuchung der gemischten Luteosalze des Chroms und Kobalts ergab zwei neue Beispiele für Koordinationsisomerie bei komplexen Metallverbindungen. Die folgenden beiden Reaktionen ließen sich leicht realisieren:



Nach Gleichung (1) entstand ein grünes Salz, nach Gleichung (2) ein isomeres, silbergraues Salz. Durch Abbau mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gingen die beiden isomeren Salze wieder rückwärts in diejenigen Luteobromide über, aus denen sie bei der Synthese entstanden waren. Aus dem grünen Salz konnte Luteochrombromid, aus dem silbergrauen Salz Luteokobaltbromid dargestellt werden. Hiermit sind also die Konstitutionsformeln der isomeren Doppeloxalate eindeutig auf analytischem und synthetischem Wege festgelegt.

Ganz analog den isomeren Doppeloxalaten wurden die isomeren Doppelcyanide $[\text{Cr en}_2 \text{ pn}][\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $[\text{Co en}_2 \text{ pn}][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ erhalten.¹

Beide Verbindungen sind gelb gefärbt; daß sie isomer zueinander sind, ergibt sich ganz scharf aus den Resultaten des Abbaus. Beim Verreiben mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure geht die erstere Verbindung, welche aus Luteochrombromid und Kobaltcyanalkalium entstanden ist, wieder rückwärts in Luteochrombromid über, während die zweite Verbindung, die aus Luteokobaltbromid und Chromicyanalkalium dargestellt worden ist, hierbei Luteokobaltbromid

¹ Die Stickstoffbestimmungen der bei 120° getrockneten Doppelcyanide stimmen am besten unter der Annahme, daß diese Salze noch ein fest gebundenes H₂O-Molekül besitzen.

gibt. Wir haben also auch hier wieder völlig eindeutige Beziehungen, aus denen sich mit Sicherheit die Konstitutionsformeln der isomeren Salze erschliessen lassen.

Die entsprechenden Isomeriefälle in der Triäthylendiamin-, Tripropylendiamin- und Hexamminreihe des Chroms und Kobalts sind schon früher von mir beschrieben worden.¹

Experimenteller Teil.²

a) Diäthylendiaminpropylendiaminkobaltisalze, $[\text{Co en}_2 \text{pn}]\text{X}_3$.

1. Bromid, $[\text{Co en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. (G.)

Zur Darstellung dieses Salzes geht man zweckmässig vom sauren Transdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid³ aus. Man macht dasselbe zunächst durch Erhitzen auf 100° säurefrei und versetzt es dann in Portionen von 2 g mit je 1.5 g Propylendiaminmonohydrat (in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen). Hierbei geht schon ein Teil des grünen Dichlorosalzes in das gelbe Luteosalz über. Man vollendet die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade; sobald sich die ganze Masse gelb gefärbt hat, kühlt man ab, löst das gebildete Produkt in wenig Wasser, filtriert und versetzt das gelbe Filtrat solange mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, als sich noch ein Niederschlag bildet. Man saugt denselben ab, löst ihn in Wasser und fällt mit Bromwasserstoffsäure wieder das Bromid aus. Dann krystallisiert man das Salz aus warmem Wasser um. Die Ausbeute an reinem Bromid beträgt etwa $\frac{3}{4}$ g. — Ganz denselben Körper erhält man durch Einwirkung von Propylendiaminmonohydrat auf Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid.⁴ Die Isolierung des gebildeten Produktes geschieht genau nach den obigen Angaben. — Das Bromid bildet schöne braunstichiggelbe, goldglänzende, prismatische Nadeln, die in kaltem wie warmem Wasser gut löslich sind. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 16° 15.55%₀ (bezogen auf wasserfreies Salz). Schüttelt man

¹ *Ann. Chem.* **346** (1906), 28.

² Der Anteil der beiden Mitarbeiter an den experimentellen Daten ist aus einem bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Vermerk ersichtlich.

³ Über die beste Gewinnungsweise dieses Salzes siehe WERNER, *Ber.* **34** (1901), 1733.

⁴ JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **41** (1890), 448.

die wässrige Lösung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd, so bildet sich ein Niederschlag von Bromsilber; das gelbe Filtrat zeigt ausgesprochen alkalische Reaktion; es enthält die Base $[\text{Coen}_2\text{pn}](\text{OH})_3$. Durch Kalilauge wird das Bromid erst beim Kochen zerstört; bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Veränderung statt. Charakteristische Niederschläge entstehen in der 4%igen wässrigen Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure, Pikrinsäure, Jodkalium, Rhodankalium, xanthogensaurem Kali, Ferrocyan- kalium und Bromwasser.

Analysen:

a) Bromid, dargestellt aus Transdichlorosalz.

H_2O -Bestimmung des lufttrockenen Salzes (die Krystalle färben sich beim Erhitzen dunkler, nehmen aber im Exsiccator wieder die ursprüngliche Farbe an).

0.4260 g Substanz gaben bei 120° 0.0424 g Gewichtsabnahme.

0.4530 g Substanz gaben bei 120° 0.0414 g Gewichtsabnahme.

Ber.: $3\text{H}_2\text{O}$ 9.87

Gef.: $3\text{H}_2\text{O}$ 9.95 9.14

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1436 g Substanz gaben 0.0456 g CoSO_4 .

0.0829 g Substanz gaben 0.0266 g CoSO_4 .

0.1253 g Substanz gaben 0.1430 g AgBr .

0.1171 g Substanz gaben 0.1347 g AgBr .

0.1461 g Substanz gaben 23.2 ccm N (17° , 719 mm).

0.1166 g Substanz gaben 18.8 ccm N (18° , 712 mm).

0.1258 g Substanz gaben 0.0798 g CO_2 und 0.0615 g H_2O .

0.1187 g Substanz gaben 0.0770 g CO_2 und 0.0575 g H_2O .

Ber.: **Co** 11.97 **Br** 48.68 **N** 17.04

Gef.: **Co** 12.08 12.21 **Br** 48.57 48.95 **N** 17.39 17.42

Ber.: **C** 17.04 **H** 5.27

Gef.: **C** 17.30 17.68 **H** 5.47 5.42

b) Bromid, dargestellt aus Cisdichlorosalz.

H_2O -Bestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1234 g Subst.gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0124g.

Ber.: $3\text{H}_2\text{O}$ 9.87

Gef.: $3\text{H}_2\text{O}$ 10.05

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1203 g Substanz gaben 0.1378 g AgBr.

0.1030 g Substanz gaben 16.0 ccm N (16°, 730 mm).

Ber.: Br 48.68 N 17.04

Gef.: Br 48.74 N 17.36

Löslichkeitsbestimmungen des lufttrockenen Bromids.

(Substanzproben dargestellt aus Transdichlorosalz.)

2 ccm einer bei 16° gesättigten wässrigen Lösung des Bromids hinterließen nach dem Verdunsten des Wassers 0.3104 g wasserfreies Bromid; bei einem Kontrollversuch gaben 2 ccm der gesättigten Bromidlösung einen Rückstand von 0.3120 g wasserfreiem Bromid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit des Bromids zu 15.5%, resp. 15.6%, bezogen auf wasserfreies Salz.

2. Jodid, $[\text{Co en}_2 \text{ pn}] \text{J}_3, 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. (G.)

5 g des Transdichlorochlorids $[\text{Co en}_2 \text{ Cl}_2] \text{Cl}$ (gewonnen durch Erhitzen des sauren Chlorids der Reihe auf 100°) werden mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. Das entstandene Produkt löst man in wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Jodkalium. Es bildet sich eine reichliche gelbe Fällung, die man aus warmem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Jodid in Form schöner, glänzender, braunstichig-goldgelber Nadeln, deren Löslichkeit in Wasser bei 16° 4.0% beträgt (bezogen auf wasserfreies Jodid; Mittelwert). Ein Gemenge von $[\text{Co en}_3] \text{J}_3$ und $[\text{Co pn}_3] \text{J}_3$ besitzt bei 16° eine Gesamtlöslichkeit von 5.5%.

Analysen:

H₂O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (die Krystalle färben sich beim Erhitzen dunkler, nehmen aber im Exsiccator wieder die ursprüngliche Farbe an).

0.8683 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0783 g H₂O.

0.3025 g Substanz verloren bei 100—110° 0.0270 g H₂O.

Ber.: $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 9.04

Gef.: $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 9.02 8.92

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1400 g Substanz gaben 0.0354 g CoSO_4 .

0.1426 g Substanz gaben 0.0361 g CoSO_4 .

0.1178 g Substanz gaben 0.1304 g AgJ .

0.1091 g Substanz gaben 0.1211 g AgJ .

0.2264 g Substanz gaben 0.2518 g AgJ .

0.1427 g Substanz gaben 17.5 ccm N (20° , 735 mm).

0.1137 g Substanz gaben 14.0 ccm N (20° , 730 mm).

Ber.: Co 9.31 J 60.06 N 13.25

Gef.: Co 9.62 9.63 J 59.83 60.00 60.12 N 13.55 13.54

Löslichkeitsbestimmungen.

2 ccm einer bei 16° gesättigten wässrigen Lösung des lufttrockenen Jodids hinterließen nach dem Abdampfen des Wassers 0.0785 g wasserfreies Jodid; bei einer Kontrollbestimmung gaben 2 ccm einer bei 16° gesättigten Jodidlösung einen Rückstand von 0.0816 g wasserfreiem Jodid. Hiernach beträgt die Löslichkeit des Jodids in Wasser bei 16° 3.92, resp. 4.08, also im Mittel 4.00 % (bezogen auf wasserfreies Salz).

2 ccm einer bei 16° gesättigten, wässrigen Lösung eines Gemenges von 0.3 g $[\text{Co en}_3]\text{J}_3$, H_2O und 0.5 g $[\text{Co pn}_3]\text{J}_3$, H_2O hinterließen nach dem Eindampfen einen Rückstand von 0.1106 g an wasserfreien Jodiden. Hiernach besitzt das Gemenge der Jodide eine Gesamtlöslichkeit von 5.5 % (bezogen auf die wasserfreien Salze). Das untersuchte Jodid $[\text{Co en}_2\text{pn}]\text{J}_3$ ist also sicher verschieden von einem Gemenge der Jodide $[\text{Co en}_3]\text{J}_3$ und $[\text{Co pn}_3]\text{J}_3$.

3. Rhodanid, $[\text{Co en}_2\text{pn}](\text{SCN})_3$. (G.)

5 g des Transdichlorochlorids $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (gewonnen durch Erhitzen des sauren Chlorids der Reihe auf 100°) werden mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis die ganze Masse gelb geworden ist. Das entstandene Produkt löst man in wenig Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer wässrigen Lösung von Rhodankalium. Es bildet sich ein reichlicher, kristallinischer Niederschlag, den man absaugt, mit Alkohol auswäscht und an der Luft trocknet. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus warmem Wasser erhält man das Rhodanid in Form kleiner gelber Kryställchen, deren Farbe satter ist, als die des

analogen Luteochromrhodanids $[\text{Cr en}_2\text{pn}](\text{SCN})_3$. Beim Erhitzen des Rhodanids auf $80-90^\circ$ ändert sich seine Farbe nicht wesentlich. Es ist wasserfrei; beim Erhitzen tritt nur ein minimaler Gewichtsverlust ein (0.1776 g lufttrockene Substanz verloren 0.0007 g an Gewicht). Die Löslichkeit des Rhodanids in Wasser bei 16° beträgt im Mittel 1.19 ‰.

Analysen der bei $80-90^\circ$ getrockneten Substanz:

0.1068 g Substanz gaben 0.0386 g CoSO_4 .
 0.0873 g Substanz gaben 0.0317 g CoSO_4 .
 0.0768 g Substanz gaben 0.0892 g AgSCN .
 0.0869 g Substanz gaben 0.1004 g AgSCN .
 0.0759 g Substanz gaben 20.4 ccm N (18° , 727 mm).
 0.0909 g Substanz gaben 23.9 ccm N (17° , 729 mm).

Ber.: Co 13.82 SCN 40.75 N 29.51
 Gef.: Co 13.75 13.81 SCN 40.64 40.42 N 29.65 29.25

Löslichkeitsbestimmungen.

2 ccm einer bei 16° gesättigten, wässrigen Lösung des Rhodanids hinterließen beim Eindampfen 0.0240 g Salz; bei einem Kontrollversuch gaben 2 ccm einer bei 16° gesättigten Rhodanidlösung einen Rückstand von 0.0235 g Rhodanid. Hiernach berechnet sich die Löslichkeit des Rhodanids in Wasser zu 1.20 resp. 1.18 ‰.

4. Trioxalatokobaltiat, $[\text{Co en}_2\text{pn}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Man gibt zu einer wässrigen Lösung von 1 g des Bromids der Reihe eine wässrige Lösung von 1 g Kaliumkobaltioxalat. In kurzer Zeit fällt dann das gewünschte Doppelsalz in schönen, glänzenden, grünen Kryställchen aus; man wäscht sie mit Wasser und trocknet sie auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt etwa 0.6 g. In der Farbe entspricht das Doppelsalz völlig dem analog konstituierten Chrom-Kobaltsalz $[\text{Cr en}_2\text{pn}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Analysen:

H_2O -Bestimmung des lufttrockenen Salzes:

0.2512 g Substanz verloren bei $60-70^\circ$ 0.0352 g H_2O .
 0.2217 g Substanz verloren bei $60-70^\circ$ 0.0293 g H_2O .

Ber.: $5\text{H}_2\text{O}$ 13.51
 Gef.: $5\text{H}_2\text{O}$ 14.01 13.22

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1092 g Substanz gaben	0.0588 g	CoSO ₄ .
0.0914 g Substanz gaben	0.0255 g	Co ₃ O ₄ .
0.0994 g Substanz gaben	0.0273 g	Co ₃ O ₄ .
0.1115 g Substanz gaben	15.0 ccm N	(20°, 712 mm).
0.1075 g Substanz gaben	14.4 ccm N	(20°, 720 mm).
Ber.: Co	20.49	N 14.58
Gef.: Co	20.48 20.49 20.17	N 14.68 14.78

5. Trioxalatochromiat, [Co en₂pn][Cr(C₂O₄)₃], 4¹/₂H₂O. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten wässrigen Lösung von 1 g des Bromids der Reihe 1 g blaues oxalsaures Chromkali. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Magma glänzender, silbergrauer Kryställchen, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute an lufttrockenem Produkt beträgt etwa 1.5 g. Das so erhaltene Doppelsalz ist in Wasser, wie in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Wird es mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure mehrmals verrieben, so entsteht ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne, gelbe Nadeln bildet. Dieselben stellen, gemäß den Ergebnissen der Analyse, das Luteokobaltbromid [Co en₂pn]. Br₃ dar.

a) Analyse des Doppelsalzes.

H₂O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes (dasselbe wird beim Erhitzen graustichig braun):

0.1570 g Substanz verloren bei	100—120°	0.0192 g H ₂ O.
Ber.: 4 ¹ / ₂ H ₂ O	12.46	
Gef.: 4 ¹ / ₂ H ₂ O	12.23	

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1096 g Substanz gaben	14.6 ccm N	(21° 725 mm).
0.1539 g Substanz gaben	20.2 ccm N	(20°, 723 mm).
Ber.: N	14.73	
Gef.: N	14.76 14.55	

b) Analyse des durch Spaltung gewonnenen Bromids, [Co en₂pn]Br₃ (getrocknet bei 100°).

0.0902 g Substanz gaben	0.0276 g	CoSO ₄ .
0.1104 g Substanz gaben	0.1254 g	AgBr.
0.1448 g Substanz gaben	0.1650 g	AgBr.

Ber.:	Co	11.97	Br	48.68
Gef.:	Co	11.64	Br	48.34 48.49

6. Hexacyanokobaltiat, $[\text{Co en}_2\text{pn}][\text{Co}(\text{CN})_6], 3\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Man fügt zu einer wässrigen Lösung von 0.8 g Kaliumkobaltcyanid eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 g des Bromids der Reihe. Es bildet sich bald in reichlicher Menge ein Niederschlag von goldglänzenden, kleinen gelben Kryställchen, die man absaugt, mit Wasser gut wäscht und auf Thon an der Luft trocknet. Das Doppelsalz ist in Wasser fast unlöslich.

Analysen:

Wasserbestimmung der lufttrockenen Substanz.

0.1112 g Substanz verloren bei 70—80°	0.0112 g H_2O .
0.2234 g Substanz verloren bei 70—80°	0.0233 g H_2O .

Ber.: $3\text{H}_2\text{O}$ 10.34

Gef.: $3\text{H}_2\text{O}$ 10.07 10.43

Analyse der wasserfreien Substanz.

0.0937 g Substanz gaben	0.0628 g CoSO_4 .
0.1123 g Substanz gaben	0.0748 g CoSO_4 .
0.0905 g Substanz gaben	29.2 ccm N (21°, 731 mm).
0.0953 g Substanz gaben	30.4 ccm N (22°, 731 mm).

Ber.: Co 25.21 N 35.90

Gef.: Co 25.50 25.34 N 36.03 35.50

7. Hexacyanochromiat, $[\text{Co en}_2\text{pn}][\text{Cr}(\text{CN})_6], 4\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Man gibt eine konzentrierte, wässrige Lösung von 1 g des Bromids der Reihe zu einer wässrigen Lösung von 0.8 g Chromicyankalium. Die Flüssigkeit bleibt zunächst völlig klar; allmählich krystallisiert dann das Doppelcyanid in glänzenden, gelben, durchsichtigen, unregelmäßig begrenzten prismatischen Nadeln aus. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es auf Ton an der Luft. Die Ausbeute beträgt etwa 0.7 g. In Wasser ist das Salz fast unlöslich, ebenso in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; dagegen löst es sich in einer wässrigen Bromkaliumlösung leicht auf. — Zum Abbau wird das Doppelsalz fein gepulvert und dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet; es findet lebhaft Blausäureentwicklung statt. Nach ca. 2 Stunden preßt

man die Masse auf Ton ab und gibt von neuem Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach etwa 1 Stunde preßt man wiederum auf Ton ab und krystallisiert das entstandene gelbe Pulver nunmehr aus warmem Wasser um. Man erhält so die charakteristischen goldglänzenden, braunstichig-gelben Nadeln des Luteokobaltbromids $[\text{Co en}_2\text{pn}]\text{Br}_3$.

Analysen:

a) Analysen des Doppelcyanids.

Die Analysenresultate stimmen am besten unter der Annahme, daß das bei 120° getrocknete Salz noch 1 Mol. H_2O besitzt.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes $[\text{Co en}_2\text{pn}][\text{Cr}(\text{CN})_6], 4\text{H}_2\text{O}$.

0.1534 g Substanz verloren bei 120° 0.0168 g H_2O .

0.1547 g Substanz verloren bei 120° 0.0169 g H_2O .

0.2008 g Substanz verloren bei 120° 0.0221 g H_2O .

Ber.: $3\text{H}_2\text{O}$ 10.13

Gef.: $3\text{H}_2\text{O}$ 10.95 10.92 11.01

Analyse des getrockneten Salzes $[\text{Co en}_2\text{pn}][\text{Cr}(\text{CN})_6], \text{H}_2\text{O}$.

0.1114 g Substanz gaben 35.2 ccm N (22° , 729 mm).

0.1525 g Substanz gaben 48.6 ccm N (23° , 732 mm).

Ber.: N 35.07

Gef.: N 35.07 35.40

b) Analyse des Spaltungsproduktes $[\text{Co en}_2\text{pn}]\text{Br}_3$. (Bei 100° getrocknet.)

0.1037 g Substanz gaben 0.0317 g CoSO_4 .

0.0807 g Substanz gaben 0.0916 g AgBr .

Ber.: Co 11.97 Br 48.68

Gef.: Co 11.63 Br 48.30

b) Diäthylendiaminpropylendiaminchromisalze $[\text{Cr en}_2\text{pn}]\text{X}_3$.

1. Bromid, $[\text{Cr en}_2\text{pn}]\text{Br}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Man versetzt eine konzentrierte, wässrige, mit HBr angesäuerte Lösung des Rhodanids oder Jodids der Reihe mit Bromkalium. Nach einiger Zeit fällt ein gelber, fein krystallisierter Niederschlag aus, der aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystalli-

siert wird. Man erhält so gelbe, glänzende, sternförmig gruppierte Nadelchen, die reines Bromid darstellen. — Das rohe Bromid läßt sich auch zweckmäÙig durch Umfällen mit Bromwasserstoffsäure reinigen. — Das Bromid ist in Wasser gut löslich, dagegen unlöslich in Alkohol und Äther.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2173 g Subst. gab. bei 120° einen Gewichtsverl. v. 0.0208 g H₂O.

Ber.: 3H₂O 10.00

Gef.: 3H₂O 9.57

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.1389 g Substanz gaben 0.0222 g Cr₂O₃.

0.1221 g Substanz gaben 0.0194 g Cr₂O₃.

0.0981 g Substanz gaben 0.1138 g AgBr.

0.0952 g Substanz gaben 0.1108 g AgBr.

0.1158 g Substanz gaben 0.1338 g AgBr.

0.1042 g Substanz gaben 16.6 ccm N (23°, 730 mm).

Ber.: Cr 10.72 Br 49.37 N 17.28

Gef.: Cr 10.94 10.88 Br 49.37 49.53 49.17 N 17.65

2. Jodid, [Cr en₂pn]J₃, 2H₂O. (P.)

Man löst das Rhodanid der Reihe in möglichst wenig Wasser und gibt zur Lösung eine konzentrierte wässerige Lösung von Jodkalium. Es scheiden sich nach kurzer Zeit eine Menge feiner, glänzender, gelber Nadelchen aus. Dieselben werden mehrfach aus warmem Wasser umkrystallisiert. — Die Löslichkeit des Jodids in Wasser ist viel größer als die des entsprechenden Salzes der Triäthylendiaminchromreihe, [Cr en₃]J₃, H₂O. In Alkohol und Äther ist das Jodid unlöslich.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.2001 g Substanz verloren bei 90—100° 0.0114 g H₂O.

Ber.: 2H₂O 5.43

Gef.: 2H₂O 5.70

Analyse des wasserfreien Salzes.

0.0786 g Substanz gaben 0.0096 g Cr₂O₃.

0.1229 g Substanz gaben 0.0153 g Cr₂O₃.

0.1469 g Substanz gaben 0.1658 g AgJ.
 0.0914 g Substanz gaben 0.1025 g AgJ.
 0.1024 g Substanz gaben 12.6 ccm N (20°, 727 mm).

Ber.:	Cr	8.31		J	60.76		N	13.40
Gef.:	Cr	8.36	8.52	J	61.01	60.62	N	13.71

3. Rhodanid, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}](\text{SCN})_3, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. (G. u. P.)

Man versetzt 2 g des bei 100° getrockneten Cisdichlorodiäthylendiaminchromchlorids, $[\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$, mit stark $\frac{1}{2}$ g Propylen-diaminmonohydrat und erhitzt dann das Gemenge auf dem Wasserbad in einem kleinen Kölbchen mit Steigrohr. Sobald die Masse gelb geworden ist, löst man sie in möglichst wenig Wasser, filtriert und gibt zu dem Filtrat eine konzentrierte, wässrige Lösung von Rhodanammonium. Es scheiden sich dann bald in reichlicher Menge kleine, gelbe Krystalle aus, die mehrfach aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisiert werden. Das Rhodanid besteht in reinem Zustand aus kleinen, gelben, verfilzten Nadelchen, die in Wasser gut löslich sind, sich aber in Alkohol und Äther nicht lösen. Die konzentrierte wässrige Lösung des Rhodanids gibt mit HBr, HJ, KBr und KJ krystallinische gelbe Niederschläge. Erhitzt man das Rhodanid auf 100—110°, so färbt es sich unter Zersetzung rot.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1372 g Substanz verloren bei 80—90° 0.0027 g H₂O.
 0.6866 g Substanz verloren bei 60° 0.0138 g H₂O.
 0.3556 g Substanz verloren bei 60° 0.0071 g H₂O.

Ber.:	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2.10		
Gef.:	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1.97	2.01	2.00

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.0944 g Substanz gaben 0.0171 g Cr₂O₃.
 0.1235 g Substanz gaben 0.0223 g Cr₂O₃.
 0.0899 g Substanz gaben 0.0162 g Cr₂O₃.
 0.0916 g Substanz gaben 0.1069 g AgSCN.
 0.0910 g Substanz gaben 0.1075 g AgSCN.
 0.0865 g Substanz gaben 0.1017 g AgSCN.
 0.1100 g Substanz gaben 30.4 ccm N (22°, 725 mm).

Ber.:	Cr	12.40		SCN	41.42		N	30.00		
Gef.:	Cr	12.40	12.36	12.34	SCN	40.83	41.34	41.14	N	30.51

4. Vergleich der Einwirkungsprodukte von Äthylendiamin und Propylendiamin auf Cis- und Transdiacidodiäthylendiaminchromsalze.

a) Einwirkungsprodukte von Äthylendiamin.

Es wurde die Einwirkung von Äthylendiamin auf Cis- und Transdichlorochlorid $[\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$ und auf Cis- und Transdibromobromid $[\text{Cr en}_2 \text{Br}_2]\text{Br}$ untersucht.

Die Diacidosalze wurden so lange mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Äthylendiaminmonohydrat auf dem Wasserbad in einem Kölbchen mit Steigrohr erwärmt, bis die ursprünglich violette resp. grüne Masse gelb geworden war. Die so aus Cis- und Transdichlorochlorid gebildeten gelben Chloride $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3$ waren völlig identisch. Nach dem Umkrystallisieren derselben aus warmem, alkoholischem Wasser wurden in beiden Fällen durchsichtige, gelbe, in Wasser spielend lösliche, prismatische Nadeln erhalten, aus denen durch doppelten Umsatz mit Jodkalium identische Jodide $[\text{Cr en}_3]\text{J}_3$ entstanden (letztere bilden glänzende, gelbe Täfelchen mit verschiedenartigen Umriffsformen).

Auch die aus Cis- und Transdibromobromid dargestellten Bromide $[\text{Cr en}_3]\text{Br}_3$ waren in bezug auf Farbe, Krystallgehalt und Löslichkeit völlig identisch. Beim doppelten Umsatz mit blauem oxalsaurem Chromkali gaben sie dasselbe Doppelsalz $[\text{Cr en}_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und beim Behandeln der Bromide mit Kobaltchlorür, Salzsäure und Alkohol entstanden in beiden Fällen schöne grüne Nadeln eines Kobaltchlorürdoppelsalzes des Luteochlorids, die sich in nichts voneinander unterschieden.

Analyse des Luteojodids aus Cisdichlorochlorid:

0.2509 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0068 g H_2O .

0.1179 g lufttrockene Substanz gaben 0.1312 g AgJ.

$[\text{Cr en}_3]\text{J}_3, \text{H}_2\text{O}$ Ber.: $1\text{H}_2\text{O}$ 2.85 J 60.37

Gef.: $1\text{H}_2\text{O}$ 2.71 J 60.15

Analyse des Luteojodids aus Transdichlorochlorid:

0.1081 g lufttrockene Substanz gaben 0.1208 g AgJ.

$[\text{Cr en}_3]\text{J}_3, \text{H}_2\text{O}$ Ber.: J 60.37

Gef.: J 60.40

b) Einwirkungsprodukte von Propylendiamin.

Zur Untersuchung kam die Einwirkung von Propylendiamin auf Cis- und Transdichlorochlorid $[\text{Cr en}_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$ und auf Transdibromobromid $[\text{Cr en}_2 \text{Br}_2]\text{Br}$.

Die Diacidosalze wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbad so lange mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Propylendiaminmonohydrat erwärmt, bis die ursprünglich violette, resp. grüne Masse gelb geworden war. Dann wurden die entstandenen Produkte in möglichst konzentrierter wässriger Lösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure umgefällt und die so erhaltenen Luteobromide $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3$ durch Umsatz mit Jodkalium in die Jodide $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{J}_3$ übergeführt, die aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert wurden.

Der Vergleich der so aus Cis- und Transdichlorochlorid erhaltenen Luteojodide ergab folgendes: Beide Jodide, die in gleicher Art und Weise aus der wässrigen Lösung auskrystallisieren, stellen goldgelbe, glänzende, prismatische Nadeln dar, die dieselbe Größenordnung, Farbnuance und Löslichkeit zeigen; auch unter dem Mikroskop konnte kein Unterschied aufgefunden werden. Gibt man zu der konzentrierten, wässrigen Lösung der Jodide eine konzentrierte Rhodanammoniumlösung, so scheidet sich in beiden Fällen ein Luteorhodanid $[\text{Cr en}_2 \text{pn}](\text{SCN})_3$ aus; die aus den beiden Jodiden erhaltenen Rhodanide sind in bezug auf Farbe, Löslichkeit und Krystallgehalt wiederum völlig identisch. Beide Rhodanide zeigen unter dem Mikroskop Büschel von Nadelchen, die häufig zu vieren zentral zusammengewachsen sind. Setzt man die beiden Luteojodide mit blauem oxalsaurem Chromkali um, so erhält man identische Krystalle des Doppelsalzes $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (grausilbernschillernde Blättchen).

Das aus dem Transdibromobromid dargestellte Jodid $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{J}_3$ unterscheidet sich in nichts von den bisher besprochenen Jodiden.

Analyse des Luteojodids aus Transdichlorochlorid (die Analysen des aus Cisdichlorochlorid gewonnenen Luteojodids sind schon weiter oben angegeben worden).

0.0820 g einer bei 100° getrockneten Substanzprobe gaben
0.0918 g AgJ.

$[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{J}_3$ Ber.: J 60.76
Gef.: J 60.51

5. Trioxalatochromiat, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässrigen Lösung des Bromids der Reihe, eine Lösung der äquimolekularen Menge von blauem, oxalsaurem Chromkali. Es entsteht sofort, in sehr guter Ausbeute, ein Niederschlag von grausilbern schillernden Blättchen,

die abgesaugt und mit Wasser gründlich ausgewaschen werden. Das Doppelsalz ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Analyse:

H₂O-Bestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.1752 g Subst. gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0.0226 g.

Ber.: $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 12.59

Gef.: $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 12.90

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1526 g Substanz gaben 0.0408 g Cr₂O₃.

0.1123 g Substanz gaben 15.4 ccm N (19°, 723 mm).

0.1564 g Substanz gaben 21.2 ccm N (19°, 723 mm).

Ber.: Cr 18.53 N 14.94

Gef.: Cr 18.31 N 15.25 15.07

6. Trioxalatokobaltiat, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von 0.5 g des Bromids der Reihe eine wässrige Lösung von 0.5 g Kobaltikaliumoxalat, so entsteht sofort ein Niederschlag von schönen, glänzenden, flachen, grünen Nadeln. Dieselben werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist sehr gut; in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Wird das Doppelsalz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verrieben, so bildet sich ein gelbes Pulver. Prefst man dasselbe auf einer Tonplatte ab, löst es in Wasser und fällt die Lösung dann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so erhält man einen krystallinischen, gelben Niederschlag, der gemäß seinen Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse aus dem Diäthylen-diaminpropylendiaminchrombromid $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3$ besteht.

a) Analyse des Doppelsalzes:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.3246 g Substanz gaben bei 60—70° einen Gewichtsverlust von 0.0408 g H₂O.¹

Ber.: $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 12.46

Gef.: $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 12.57

¹ Eine andere Substanzprobe zeigte einen etwas höheren Wassergehalt.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1109 g Substanz gaben 15.3 ccm N (18°, 709 mm).
 0.0974 g Substanz gaben 13.2 ccm N (18°, 711 mm).
 0.1419 g Substanz gaben 18.8 ccm N (22.5°, 730 mm).
 0.1412 g Substanz gaben 18.7 ccm N (21°, 730.5 mm).

Ber.: **N** 14.73

Gef.: **N** 15.10 14.87 14.70 14.78

b) Analyse des durch Abbau gewonnenen Bromids
 $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3$ (getrocknet bei 100°):

0.0914 g Substanz gaben 0.0143 g Cr_2O_3 .
 0.1315 g Substanz gaben 0.1530 g AgBr.

Ber.: **Cr** 10.72 **Br** 49.37

Gef.: **Cr** 10.71 **Br** 49.51

7. Hexacyanochromiat, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Cr}(\text{CN})_6], 3\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung des Bromids der Reihe (0.5 g) festes Chromicyankalium (0.5 g). Dasselbe löst sich bald auf und es beginnt dann allmählich die Abscheidung des Doppelsalzes in kleinen, gelben, glänzenden Kryställchen. Man wäscht das Salz mit Wasser und trocknet es dann auf Ton an der Luft. Die Ausbeute an dem Doppelcyanid ist schlecht; sie beträgt bei Anwendung der oben angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien etwa 0.1 g.

In Wasser ist das Doppelsalz fast ganz unlöslich; dagegen löst es sich glatt mit gelber Farbe in einer wässerigen Bromkaliumlösung.

Analyse:

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes.

0.0835 g Subst. gaben bei 110° einen Gewichtsverlust von 0.0092 g.

Ber.: **3H₂O** 10.65

Gef.: **3H₂O** 11.02

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.0889 g Substanz gaben 0.0296 g Cr_2O_3 .
 0.0962 g Substanz gaben 0.0321 g Cr_2O_3 .
 0.0741 g Substanz gaben 0.0246 g Cr_2O_3 .
 0.0806 g Substanz gaben 26.2 ccm N (19°, 726 mm).
 0.0873 g Substanz gaben 28.8 ccm N (19°, 724 mm).

Ber.:	Cr 22.94				N 37.00
Gef.:	Cr 22.80	22.85	22.73		N 36.30 36.74

8. Hexacyanokobaltiat, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{CN})_6], 3\text{H}_2\text{O}$. (P.)

Man gibt zu einer konzentrierten, wässrigen Lösung des Bromids der Reihe (0.5 g) festes Kobalticyankalium (0.5 g). Nachdem sich das Cyanid aufgelöst hat, beginnt allmählich die Abscheidung kleiner gelber, glänzender Krystalle. Dieselben werden mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an dem Doppelsalz ist schlecht. In Wasser, wie den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist dasselbe fast unlöslich; dagegen löst es sich leicht in einer wässrigen Bromkaliumlösung.

Zum Abbau läßt man das Doppelsalz zunächst etwa 24 Stunden lang mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure stehen, preßt die entstandene Masse auf Ton ab und behandelt den Rückstand nochmals 1 Stunde lang mit Bromwasserstoffsäure. Dann löst man das rein gelbgefärbte Produkt, nachdem man es vorher wiederum auf Ton abgepreßt hat, in möglichst wenig Wasser und setzt zur Lösung etwas konzentrierte Bromwasserstoffsäure. Es krystallisiert dann bald das Luteochrombromid, $[\text{Cr en}_2 \text{pn}]\text{Br}_3$, in hellgelben, glänzenden, in Wasser spielend löslichen Nadelchen aus.

a) Analyse des Doppelcyanids:

Die Analysenresultate stimmen am besten unter der Annahme, dafs das bei 120° getrocknete Salz noch 1 Mol. H_2O besitzt.

Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{CN})_6], 3\text{H}_2\text{O}$.

0.1798 g Substanz gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von
0.0122 g H_2O .

Ber.: **2H₂O** 6.99

Gef.: **2H₂O** 6.02

Analyse des getrockneten Salzes $[\text{Cr en}_2 \text{pn}][\text{Co}(\text{CN})_6], \text{H}_2\text{O}$:

0.1321 g Substanz gaben 41.5 ccm N (22° , 735 mm).

0.1282 g Substanz gaben 40.4 ccm N (22° , 732 mm).

Ber.: **N** 35.07

Gef.: **N** 35.16 35.12

b) Analyse des durch Abbau gewonnenen Bromids
[Cren₂pn]Br₃ (getrocknet bei 100°):

0.0983 g Substanz gaben 0.0162 g Cr₂O₃.

0.0897 g Substanz gaben 0.1044 g AgBr.

Ber.: Cr 10.72 Br 49.37

Gef.: Cr 11.28 Br 49.53

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, April 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1908.
