

## Über grüne und violette komplexe Chromiacetate.

Von

R. F. WEINLAND und ERNST BÜTTNER.

Übersicht: Einleitung S. 293. I. Über Salze einer Hexaacetato-triammin-trichromibase S. 296. Experimenteller Teil S. 328. — II. Über eine einfache Darstellung von Salzen der Hexaacetato-monammin-trichromibase S. 300. Experimenteller Teil S. 339. — III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-  
verbindung S. 301. Experimenteller Teil S. 342. — IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromibase S. 304. Experimenteller Teil S. 344. — V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromibase S. 316. Experimenteller Teil S. 359. — Zusammenstellung der bis jetzt nachgewiesenen Chromessigsäurekomplexe S. 325. — VI. Über das Auftreten von Isomeren bei Chromiacetaten S. 325. Tabelle der Chromiacetate S. 326.

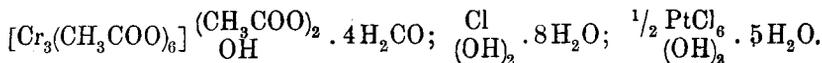
In mehreren Mitteilungen hatte der Eine von uns über Chromiacetate (-propionate, -formiate) berichtet, welche 3 Atome Chrom im Mol. enthalten und dadurch ausgezeichnet sind, daß die Essigsäurereste teils ionogen, teils nicht ionogen gebunden sind, und daß die komplexen, aus Chromatomen und Essigsäure-(Propionsäure-, Ameisensäure-)Resten bestehenden Kationen eine bei Aquosalzen sonst nicht beobachtete Beständigkeit zeigen.

Am besten untersucht ist bis jetzt eine grüne Reihe,<sup>1</sup> der das Kation I, bzw. die Base II zugrunde liegt:



Diese Reihe wurde fast gleichzeitig von A. WERNER<sup>2</sup> beobachtet.

Die Base tritt vorwiegend einsäurig auf, aber auch zwei- und dreisäurig. Es seien das Biacetat, das Chlorid und das sehr charakteristische Chloroplatinat angeführt:



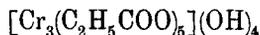
Das komplexe Kation ist so beständig, daß Ammoniak in der Kälte nicht wie bei den anderen Chromiaquosalzen sogleich Chromhydroxyd fällt, sondern erst beim Kochen.

<sup>1</sup> WEINLAND und FIEDERER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3236. — WEINLAND und DINKELACKER, ebenda **42** (1909), 2997.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 3447.

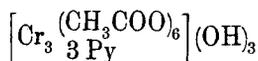
Die durchaus analogen Basen bilden die Ameisensäure, die Propionsäure und andere Fettsäuren.<sup>1</sup>

Außer dieser grünen Reihe hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit K. HÖHN<sup>2</sup> bei den Chromipropionaten eine violette Reihe gefunden, welche im Kation zwar wiederum 3 Chromatome, dagegen nur 5 Propionsäurereste enthält, der also demgemäß die (meist ein- oder zweisäurige) Base



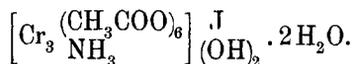
zugrunde liegt.

Das Kation der grünen Hexaacetato-trichromreihe vermag, ohne daß Essigsäurereste austreten, 3 Mol. Pyridin aufzunehmen;<sup>3</sup> die entstehende Base

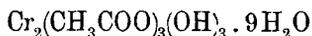


ist stärker basisch als die pyridinfreie, sie bildet auch mit schwachen Säuren Salze. Die Salze dieser Reihe sind viel schwerer in Wasser löslich als die der Hexaacetatobase. Sie sind blaßgrün, die wässrige Lösung ist dichroitisch grün und rot.

Ferner hat A. WERNER,<sup>4</sup> ausgehend vom Chloro-pentamminchromchlorid, 1 Mol. Ammoniak in die grüne Hexaacetatobase einzuführen vermocht; die Salze dieser Hexaacetato-monammin-trichrombase sind grün, es sei das Jodid angeführt:



Endlich ist ein violettees, sehr basisches Acetat der Formel



beobachtet, über seine Konstitution aber nichts festgestellt worden.<sup>5</sup>

Wir (WEINLAND und BÜTTNER) haben die Untersuchung der komplexen Chromiacetate fortgesetzt und dabei fürs erste konstatiert, daß man in die Hexaacetatobase ebenso wie 3 Mol. Pyridin so auch 3 Mol. Ammoniak einführen kann.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3447.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 69 (1910), 158.

<sup>3</sup> WEINLAND und GUSSMANN, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 167.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3451.

<sup>5</sup> E. GUSSMANN, Z. anorg. Chem. 69 (1911), 217.

<sup>6</sup> Diese Beobachtung haben wir in der Veröffentlichung über die Hexaacetato-tri-pyridin-trichrombase [Z. anorg. Chem. 67 (1910), 171] bereits mitgeteilt.

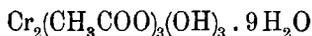
Ferner haben wir für die oben erwähnte Hexaacetatomonamin-trichrombase eine einfachere und durchsichtigere Darstellungsweise aufgefunden.

Bei dieser Untersuchung über den Eintritt von Ammoniak in die Hexaacetato-trichrombase haben wir Andeutungen erhalten, daß sie auch 2 Mol. Ammoniak aufzunehmen vermag.

Sodann haben wir beobachtet, daß beim Versuche, das Rhodanid der grünen Hexaacetatobase darzustellen, ein Rhodanrest in den Komplex eintritt, wodurch eine Verbindung entsteht, in deren wässriger Lösung kein Säurerest ionogen gebunden ist. Dieser Rhodanatokörper bildet die erste derartige Verbindung bei dem Hexaacetato-trichromkomplex.<sup>1</sup>

Weiterhin vermochten wir, aus der bei mehrmaligem Eindampfen der wässrigen Lösung der grünen Hexaacetato-trichrombase entstehenden violetten Flüssigkeit Salze einer violetten Pentaacetato-trichrombase zu isolieren, die durch die Fähigkeit, zahlreiche Acetate zu bilden und überhaupt durch die Kristallisationskraft ihrer Salze ausgezeichnet ist.

Von dem oben erwähnten, basischen, violetten Chromiacetat der Formel



konnten wir nachweisen, daß es wie die anderen Chromiacetato-komplexe 3 Chromatome enthält, und daß ihm höchst wahrscheinlich ein Kation von 3 Chromatomen und 3 Essigsäureresten zugrunde liegt. Wir fanden außerdem, daß in dieses Kation unter bestimmten Bedingungen Ammoniak einzutreten vermag.

Schließlich beobachteten wir Verbindungen, die Salze von gleichzeitig zwei derartigen Chromiacetatobasen vorstellen, nämlich ein Doppelacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Pentaacetatobase, sowie ein gemeinsames Sulfat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase.

Unter den zahlreichen von uns aufgefundenen Chromiacetaten sind mehrere unter sich und mit früher dargestellten Chromiacetaten isomer.

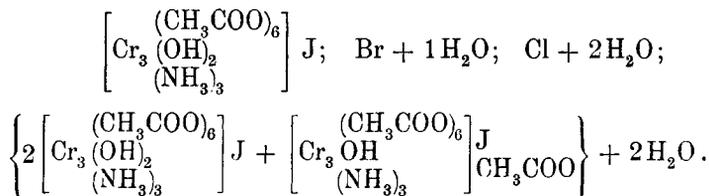
---

<sup>1</sup> Bei dem Hexaacetato-monamin-trichromkomplex hatte WERNER schon eine solche Rhodanatoverbindung beobachtet, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3451.

### I. Über Salze einer Hexaacetato-triammin-trichromibase.

Während Pyridin vom Kation der grünen Hexaacetato-base aufgenommen wird, wenn man ihr Biacetat mit Pyridin behandelt,<sup>1</sup> gelingt die Einführung von Ammoniak durch Einleiten von Ammoniakgas in die wässrige Lösung des Biacetats nicht, da hierbei nach einiger Zeit Chromhydroxyd gefällt wird. Der Eintritt von Ammoniak läßt sich dagegen bewerkstelligen, wenn man entweder in die absolut-alkoholische Lösung des Biacetats oder des sehr gut kristallisierenden Chlorids der Hexaacetato-base trockenes Ammoniak einleitet, oder wenn man die wässrige Lösung des Biacetats mit Ammoniumacetat und starkem Ammoniak versetzt. Die Bildung der ammoniakhaltigen Komplexe braucht einige Zeit, etwa  $\frac{1}{2}$ —1 Tag. Die Lösungen werden hierbei olivgrün und sie enthalten neben anderen Reaktionsprodukten Acetate der Hexaacetato-triammin-trichrombase. Diese läßt sich in Form eines Acetats oder gewisser schwerlöslicher Salze isolieren. Die Base ist charakterisiert durch die relative Schwerlöslichkeit zahlreicher Salze im Vergleich zur ammoniakfreien Base. Schwerlöslich sind z. B. das Rhodanid, Perchlorat, Perjodid, Jodid, Bromid, Chloroplatinat, Phosphormolybdänat, Quecksilberjodiddoppelsalz und das Pikrat, leichter löslich sind das Acetat, Karbonat, Chlorid, Sulfat, Nitrat u. a. Wir haben die Salze durch Zusatz des Alkalisalzes der betreffenden Säure zu den, wie oben beschrieben, zu erhaltenden Lösungen (event. nach teilweiser Konzentration) dargestellt, siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teile S. 329.

Die Salze enthalten meist 1 Säurerest auf 1 Mol. der Base. Es existieren aber auch solche mit 2 Säureresten. Folgende Salze wurden analysiert:



Von diesen Salzen ist zum qualitativen Nachweis am geeignetsten das schwerlösliche Jodid, das unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Tafeln und Durchkreuzungszwillinge bildet.

<sup>1</sup> WEINLAND UND GUSSMANN, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 167.

Keines der von uns wiederholt dargestellten Salze enthielt weniger als sechs Essigsäurereste, woraus wir schließen, daß im Kation der Base die sechs Essigsäurereste der Trichromhexaacetatbase noch vorhanden sind. Dies war auch bei der Tripyridinbase der Fall. Überhaupt gleichen die Triamminsalze den Tripyridinverbindungen.

Über die Konstitution des ammoniakhaltigen Kations läßt sich ebensowenig wie über diejenige des pyridinhaltigen eine Angabe machen.

Was die Eigenschaften der Salze betrifft, so sind diejenigen mit farblosen Säuren in festem und kleinkristallinischem Zustande blaßgrünlich gefärbt. Großkristallisiert haben wir kein Salz erhalten können. Ihre wässrige Lösung ist olivgrün, während diejenige der Salze der Tripyridin-hexaacetato-base im durchfallenden Lichte dichroitisch grün und rot ist. Die wässrige Lösung der primären und sekundären Salze reagiert neutral. Versucht man eines der Salze aus kaltem Wasser oder Methylalkohol umzukristallisieren, so erhält man ammoniakärmere Verbindungen. Ob hierbei Kationen mit 2 oder mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$  sich bilden, haben wir nicht mit Sicherheit entscheiden können. Zwar fällt Jodkalium aus Lösungen, die einige Zeit gestanden haben, gut kristallisierte Jodide aus, die gelegentlich 2 Mol.  $\text{NH}_3$  enthalten, aber diese Jodide liefern beim Umfällen meistens wieder ammoniakreichere Salze, so daß es möglich ist, daß die Salze mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$  Doppelverbindungen von solchen mit 3 und 1 Mol.  $\text{NH}_3$ , oder solche mit 3 Mol.  $\text{NH}_3$  und ammoniakfreien Salzen vorstellen. Ebenso schied sich aus einer konzentrierten, mit viel Ammoniumacetat und starkem Ammoniak versetzten Lösung des Biacetats der Hexaacetatbase ein Acetat in schönen, zu würfelähnlichen Häufchen aggregierten, blaßgrünen Kriställchen aus, dessen Ammoniakgehalt meist zwischen 2 und 3 Mol. schwankte, in einigen Fällen aber auch unter 2 Mol. herunterging. Aus mehreren von ihnen stellten wir Jodide dar, die zwar unter dem Mikroskop einen einheitlichen Eindruck machten, deren Ammoniakgehalt aber ebenfalls zwischen 2 und 3 Mol. schwankte. Außerdem war das Verhältnis von Cr zu  $\text{NH}_3$  im Jodid fast stets ein anderes, als im Ausgangsmaterial. Auch aus diesem Acetat konnten wir Salze mit 2 Mol.  $\text{NH}_3$  im Kation nicht darstellen.

Ebensowenig waren wir imstande, aus den Triamminsalzen die Monamminsalze von WERNER (siehe oben S. 294) zu gewinnen. Läßt man nämlich die wässrige Lösung eines der Salze längere

Zeit stehen, so gibt schließlich Jodkalium keine Fällung mehr, woraus hervorgeht, daß keine Triammin- und wohl auch keine Diamminbase mehr vorhanden ist. Es wäre nun zu erwarten gewesen, daß man aus dieser Lösung ein Salz mit 1 Mol.  $\text{NH}_3$  zu isolieren vermöchte. Das ist aber nicht der Fall.<sup>1</sup>

Aus wässrigen Lösungen von Salzen der Triammin-hexaacetato-base scheidet sich auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur kein Chromihydroxyd aus, auch findet keine Änderung der Reaktion und der Farbe statt. Beim Erhitzen der Lösungen zum Sieden und längerem Kochen tritt ebenfalls keine Abscheidung von Chromihydroxyd ein, auch wird kein Ammoniak frei, aber die Lösung färbt sich blaugrün und nimmt Opaleszenz an. Die Reaktion ist nach wie vor neutral.

Versetzt man die wässrige Lösung eines der Triamminsalze mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, so wird die Lösung bei längerem Stehen schmutzig-violett, später blaugrün, und es scheidet sich im Verlaufe von 24 Stunden etwas Chromihydroxyd ab. Erhitzt man jedoch zum Sieden, so tritt bald Fällung von Chromihydroxyd ein; aber diese wird erst durch längeres Kochen vollständig. Alkalien und Alkalikarbonate fallen bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Kochen wird jedoch allmählich Chromihydroxyd niedergeschlagen.

Mineralsäuren zersetzen die Salze in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen schneller unter Bildung des betreffenden Chromisalzes; Ammoniak fällt aus Lösungen, welche ein solches enthalten, sogleich Chromihydroxyd.

Der basische Charakter der Hexaacetato-base wird, wie es beim Eintritt des Pyridins der Fall war, so auch durch das Ammoniak verstärkt. Die Triamminbase ist imstande, ein Cyanid und ein Karbonat zu bilden, wozu die ammoniakfreie Base nicht befähigt ist. Außerdem fallen auch in verdünnter wässriger Lösung sekundäre Salze aus.

Wir haben endlich noch folgende Salze dieser Reihe durch Zusatz des Alkalisalzes der betreffenden Säure zur wässrig-ammoniakalischen Lösung des Acetats der Triamminbase dargestellt:

---

<sup>1</sup> Dagegen sei hier erwähnt, daß wir das Acetat der WERNERSCHEN Monamin-hexaacetato-base durch Erhitzen des Biacetats der Hexaacetato-base in konzentrierter wässriger Lösung mit Ammoniumacetat (ohne Zusatz von Ammoniak) darstellen konnten (siehe unten S. 300).

Sulfat, mit Natriumsulfat, hellgrüne, kleine Nadeln, sehr leichtlöslich.

Thiosulfat, mit Natriumthiosulfat, hellgrüne, kleine, kurze Stäbchen und Durchkreuzungszwillinge, leichtlöslich.

Fluorid, mit Kaliumfluorid, hellgrüne, kurze Nadeln, leichtlöslich.

Perjodid, mit Jodjodkalium, braungelbe, kleine Würfel, sehr schwerlöslich.

Perchlorat, mit Natriumperchlorat, hellgrünes Pulver, sehr schwerlöslich.

Nitrat, mit Natriumnitrat, hellgrüne, sehr lange, schmale, dachförmig begrenzte Tafeln, Durchkreuzungszwillinge, ziemlich leichtlöslich.

Nitrit, mit Kaliumnitrit, hellgrüne, kleine Würfel, ziemlich schwerlöslich.

Karbonat, mit Natriumkarbonat, hellgrüne, kurze Stäbchen, ziemlich leichtlöslich.

Phosphat, mit primärem Ammoniumphosphat, hellgrüne, feine Körnchen, sehr leichtlöslich.

Molybdänat, mit Ammoniummolybdänat, hell-olivgrüne, quadratförmige, meist aggregierte Blättchen, ziemlich schwerlöslich.

Permanganat, mit Kaliumpermanganat, rosarotes Pulver, ziemlich schwerlöslich.

Phosphormolybdänat, mit Phosphormolybdänsäure, blaß gelbgrüne, sehr feine Körnchen, sehr schwerlöslich.

Quecksilberjodiddoppelsalz, mit Quecksilberjodidjodkalium, hellgrüne, fast weiße, sehr kleine Stäbchen, äußerst schwerlöslich.

Tetranitro-diammin-kobaltiat, mit Ammoniumtetranitro-diammin-kobaltiat, gelbgrüne, metallisch glänzende, große quadratförmige, dünne Blättchen, teils mit abgeschnittenen Ecken und einspringenden Seitenkanten.

Ferrocyanid, mit Kaliumferrocyanid, hellgrüne, quadratförmige, häufig aggregierte Blättchen, leichtlöslich.

Kobalticyanid, mit Kaliumkobalticyanid, hellgrüne, dicke, meist sternförmig aggregierte Nadelchen, weniger leichtlöslich.

Cyanid, mit Cyankalium, hellgrünes, feines Pulver, leichtlöslich.

Rhodanid, mit Rhodankalium, hellgrüne, feine Nadeln, sehr schwerlöslich.

Chloroplatinat, mit Natriumchloroplatinat, hellgrüne, längliche, schräg abgeschnittene Platten, die häufig fächerförmig aggregiert sind, ziemlich weniglöslich.

Formiat, mit Ammoniumformiat, hell olivgrüne, metallisch glänzende, sehr dünne rechteckige Tafelchen mit nur wenig abgeschnittenen Ecken, leichtlöslich.

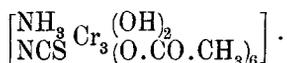
Acetat, mit Ammoniumacetat, hell olivgrüne, metallisch glänzende, große, dünne, quadratförmige Blätter, leichtlöslich.

Oxalat, mit Kaliumoxalat, hellgrüne, sehr dünne, sechsseitige Tafelchen, häufig zu Aggregaten kombiniert, leichtlöslich.

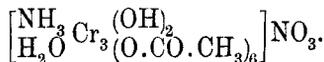
Pikrat, mit Pikrinsäure, gelbgrüne flache Tafeln, doppelt bis dreimal so lang als breit, mit trichterförmiger Begrenzung, Durchkreuzungszwillinge, sehr schwerlöslich.

## II. Über eine einfache Darstellung von Salzen der Hexaacetatomammin-trichromi-base.

Wie oben (S. 294) mitgeteilt, hat WERNER,<sup>1</sup> ausgehend vom Chloropentammin-chromchlorid, Salze einer Monammin-hexaacetato-trichrom-base erhalten. Er erhitzte Chloropentammin-chromchlorid mit Rhodankalium und Eisessig und gelangte auf umständlichem Wege zu einer Rhodanato-monommin-hexaacetato-trichrom-Verbindung von der Formel:

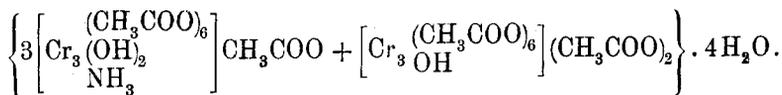


Aus ihr stellte er mittels Salpetersäure das Nitrat der Monamminbase dar, wobei die Rhodanatogruppe eliminiert wurde



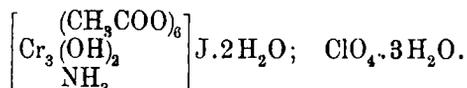
Aus diesem Nitrat gewann er sodann das Jodid derselben Base.

Wir beobachteten, daß man ein Acetat dieser Base viel einfacher durch Erhitzen einer Lösung des oft genannten Biacetats der Hexaacetato-trichrombase mit Ammoniumacetat auf dem Wasserbade erhält. Dieses Acetat stellt eine Verbindung von 3 Mol. des Monoacetats der Monamminbase mit 1 Mol. Biacetat der ammoniakfreien Hexaacetatobase vor:



<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3451.

Es ist in kaltem Wasser zwar langsam, aber doch reichlich löslich. In heißem Wasser löst es sich schnell. Aus beiden Lösungen erhält man beim Verdunsten das Salz nicht wieder zurück. Durch Jodkalium und Natriumperchlorat kann man aus den in der Kälte<sup>1</sup> bereiteten Lösungen die betreffenden Salze der Monamminbase fällen, welchen folgende Formeln zukommen:



Dagegen erhält man bemerkenswerterweise mittels Rhodankalium Salze, welche mehr als 1 Mol.  $\text{NH}_3$  und zwar 1—2 Mol. im Molekül Rhodanid enthalten. Dies rührt wohl daher, daß das Monamminacetat in wässriger Lösung Veränderungen in dem Sinne erleidet, daß einerseits ammoniakfreie Hexaacetato-trichrombase und andererseits Triammin- und wohl auch Diammin-hexaacetatabase entstehen. Aus einer solchen Lösung fallen, da das Rhodanid der Triamminbase sehr schwerlöslich ist, das Rhodanid der ammoniakfreien Hexaacetatabase dagegen leichtlöslich ist, ammoniakreichere Salze aus, als der Monamminbase entspricht.

Auch ein Quecksilberjodiddoppelsalz, das ziemlich schwerlöslich ist, enthielt auf drei Cr-Atome etwa 1.7 Mol.  $\text{NH}_3$ . Dergleichen erhält man gelegentlich Jodide, welche zuviel Ammoniak aufweisen. Um reines Monamminjodid zu erhalten, fällt man daher durch Zusatz von wenig Jodkalium zuerst das schwerlösliche Triamminjodid aus und scheidet dann nach der Filtration durch weitere sehr reichliche Zugabe von Jodkalium das Monamminjodid ab.

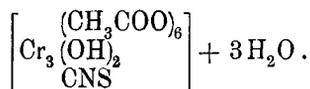
Die Salze der Monamminbase sind von grüner Farbe mit einem Stich ins Olivgrüne, sie zeigen frisch gefällt schönen Metallglanz.

### III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung.

Bei dem Versuche, das Rhodanid der Hexaacetato-trichromi-base aus der wässrigen Lösung des Biacetats mit Rhodankalium darzustellen, beobachteten wir, als die Lösung erwärmt wurde, die Abscheidung eines grasgrünen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Körpers. Die Untersuchung desselben ergab, daß er zwar die Zusammensetzung eines normalen Rhodanids hatte, daß

<sup>1</sup> Die in der Hitze bereiteten Lösungen enthalten die Monamminbase nicht mehr, denn sie geben mit den angeführten Salzen keine Fällungen.

er aber kein solches vorstellt, sondern vielmehr das Rhodan in nicht ionogener Bindung enthält. Denn seine methylalkoholische, mit Wasser unter Abkühlung verdünnte Lösung gibt mit Eisenchlorid nicht die bekannte Rotfärbung, diese tritt erst nach längerer Zeit auf. Desgleichen fällt Silbernitrat aus derselben Lösung ganz langsam Rhodansilber aus. Selbstverständlich ist das Chrom des Körpers gegen Ammoniak maskiert. Hiernach sind in dieser Verbindung sechs Essigsäurereste und der Rhodanrest direkt an das Chrom gebunden:



Sie gehört daher wahrscheinlich in die Gruppe der Verbindungen vom Typus des Trinitro-triammin-kobalts.

Der Körper könnte aber auch, indem Wasser eintritt, eine Säure sein:



wofür seine leichte Löslichkeit auch in verdünnten Basen (Ammoniak, Pyridin) zu sprechen scheint, sowie die Tatsache, daß von den drei Wassermolekülen im Vakuum über Schwefelsäure auch im Laufe von Monaten sich nicht mehr als zwei verflüchtigen.

Wie oben erwähnt, ist die Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich. Indessen löst sich bei andauerndem Schütteln im Laufe eines halben Tages doch soviel, daß eine grüne Lösung entsteht. Diese enthält aber nicht mehr den Rhodanatokörper, sondern das Rhodanid der Hexaacetatobase, insofern Eisenchlorid und Silbernitrat sogleich die Rhodanreaktionen geben. Dagegen ist in der Lösung in verdünntem Ammoniak kurze Zeit nach ihrer Darstellung der Rhodanatokörper noch vorhanden, denn sie gibt nach dem Ansäuern weder mit Eisenchlorid noch mit Silbernitrat eine Rhodanreaktion.

Diese Verbindung ist die erste derartige von der Trichromhexaacetato-Reihe.<sup>1</sup> Wir haben vergebens versucht, in diese Reihe andere Säurereste, als das Rhodan, nichtionogen einzuführen. Es ist allerdings möglich, daß das von GÜSSMANN<sup>2</sup> und auch wieder-

<sup>1</sup> WERNER hat ein Rhodanato-hexaacetato-monammin-trichrom erhalten (dessen Formel siehe oben S. 300).

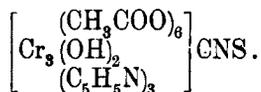
<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 69 (1911), 220.

holt von uns erhaltene (siehe S. 329), sehr schwerlösliche, grüne Acetat  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  hierher zu rechnen wäre. Es bildet sich beim längeren Erhitzen des Biacetats der Hexaacetatobase auf  $100\text{--}110^\circ$ . In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, und man kann daher nicht feststellen, ob wirklich kein Essigsäurerest in ihm ionogen gebunden ist.

Der Rhodanatokörper bildet ein lebhaft grünes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop quadratförmige Blättchen mit abgeschnittenen Ecken. In Wasser ist er, wie schon oben erwähnt, ziemlich schwer löslich. Die Lösung ist nur schwach grün gefärbt. Er ist dagegen leichtlöslich in Methyl- und Äthylalkohol und, wie oben erwähnt, in Basen, etwas weniger in Aceton, nicht in Eisessig, Äther und Chloroform. Die methyllkoholische, mit Wasser versetzte Lösung reagiert neutral.

Die Verbindung löst sich in konzentriertem, 20% igem Ammoniak ziemlich leicht; die Lösung ist zuerst grasgrün, wird dann blaugrün, nach einiger Zeit violett und geseht schließlich zu einer graublauen Gallerte.

Von heißem Pyridin wird die Rhodanatoverbindung reichlich gelöst, man erhält hierbei eine olivgrüne Flüssigkeit. In kaltem Pyridin löst sich der Körper ebenfalls in erheblicher Menge; aus der Lösung kristallisiert beim Verdunsten des Pyridins das Rhodanid der Tripyridin-hexaacetato-trichromi-base<sup>1</sup> in lang zugespitzten Doppelpyramiden von hellgrüner Farbe aus:



Von kalter Sodalösung wird die Rhodanatoverbindung nur wenig aufgenommen, die entstehende Lösung besitzt grüne Farbe. Behandelt man aber die Verbindung mit warmer Sodalösung, so löst sich mehr, als im ersteren Falle, die Farbe der Lösung ist jedoch blaugrün, was beweist, daß hierbei schon Zersetzung des Rhodanatokörpers eingetreten ist. Die Farbe der in der Wärme dargestellten Lösung wird nach längerem Stehen blau, und nach ca. 24 Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer hellblauen Gallerte.

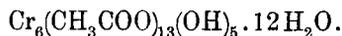
<sup>1</sup> WEINLAND und GUSSMANN, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 174.

#### IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base.

Bei der Darstellung des oben S. 297 erwähnten, zu würfelförmlichen Häufchen aggregierten, Acetats einer ammoniakhaltigen Hexaacetato-trichrombase beobachteten wir in einem Falle neben jenem grünen Salze einen violetten, in Nadeln kristallisierenden Körper. Wäscht man beide auf der Nutsche mit Alkohol, so kann man die violette Mutterlauge vollständig entfernen. Behandelt man nunmehr das Salzgemenge mit Wasser, so löst sich lediglich der violette, nicht aber der grüne Körper. Aus der violetten Lösung scheidet sich dann auf Zusatz von Ammoniumacetat der erstere wieder aus. Eine Untersuchung über die Ursache des Auftretens dieser violetten Verbindung ergab, daß man diese nur erhält, wenn man bei der Darstellung des würfelig aggregierten Acetats von einem Biacetat der Hexaacetatobase ausgeht, das nicht lediglich, wie unten S. 329 beschrieben, durch Verdampfen der erstmals erhaltenen stark essigsäuren Lösung dargestellt, sondern das so bereitet worden war, daß die wässrige Lösung des zuerst erhaltenen Biacetats auf dem Wasserbade verdampft und dieses Verfahren wiederholt wurde. Hierbei nimmt das grüne Biacetat einen Stich ins Violette an. Aus diesem Acetat erhält man den violetten, nadligen Körper in reichlicherer Ausbeute, und wenn zur Lösung des Biacetats nur Ammoniumacetat, aber kein Ammoniak zugesetzt wurde, ohne Beimengung des grünen, ammoniakhaltigen Acetats.

Daß Lösungen des grünen Biacetats der Hexaacetatobase durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers schließlich rein violett werden, war schon früher von WEINLAND in Gemeinschaft mit DINKELACKER<sup>1</sup> und GUSSMANN<sup>2</sup> beobachtet worden. Dem letzteren war es gelungen, aus den violetten Lösungen ein sehr basisches, violettes, bipyramidales Acetat zu isolieren. Von diesem Acetat wird im V. Abschnitt die Rede sein (S. 316).

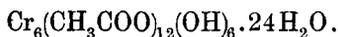
Die Analyse des violetten, nadligen Acetats ergab, daß in ihm auf sechs Cr-Atome 13 Essigsäurereste kommen und daß es frei ist von Ammoniak. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



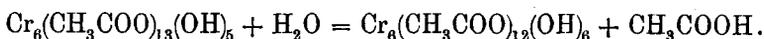
<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3003.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 217.

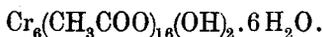
Versucht man dieses Acetat aus Wasser umzukristallisieren, so erhält man ein in großen, dunkelvioletten Rhomboedern<sup>1</sup> kristallisierendes Acetat, welches essigsäureärmer ist und die Formel besitzt:



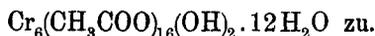
Der Essigsäureverlust ist eine Folge der hydrolytischen Spaltung des ersten Acetats:



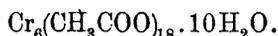
Löst man das letztere Acetat in Alkohol und verdünnter Essigsäure, so erhält man ein Acetat, das an Essigsäure reicher ist, als das erstmals erhaltene nadlige Acetat. Es enthält nämlich auf sechs Cr-Atome 16 Essigsäurereste und besitzt die Formel:



Dasselbe Acetat mit anderem Wassergehalt scheidet sich aus einer Lösung des rhomboedrischen Acetats in Eisessig durch Zusatz von wasserfreiem Äther aus. Ihm kommt die Zusammensetzung



Aus einer Lösung des rhomboedrischen Acetats in 100%igem Eisessig scheidet sich ein noch essigsäurereicherer Acetat ab von der Formel:



Diese sauren Acetate sind sämtlich violett gefärbt.

Beim Versuch, sie aus Wasser umzukristallisieren, verlieren die drei letzteren sauren Acetate, wie das nadlige, Essigsäure, und es scheidet sich wieder das rhomboedrische Salz ab.

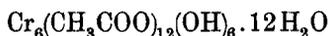
Das letztere ist durch seine Kristallform, sowie durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Es ist das leitende Salz dieser Reihe. Alle anderen Salze, die mehr Essigsäure im Anion enthalten und auch diejenigen mit Mineralsäuren, wie z. B. das Chloridacetat, geben dieses Acetat bei der Behandlung mit heißem Wasser unter Abspaltung der betreffenden Säure durch hydrolytische Dissoziation. Man kann es auch, ohne vorher das nadlige Acetat darzustellen, direkt aus dem Biacetat der Hexaacetato-base gewinnen (siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teil S. 347). Außerdem läßt es sich aus dem oben (S. 304) angeführten essigsäurearmen violetten, bipyramidalen Chromiacetat durch Behandeln mit

<sup>1</sup> Siehe unten S. 350.

verdünnter Essigsäure erhalten (siehe unten S. 322 im V. Abschnitt und S. 349 im Experimentellen Teil).

Das rhomboedrische Acetat ist in Wasser von 17.5° im Verhältnis 1:21.5 löslich. Die anderen Acetate sind darin viel leichter löslich, und so kommt es, daß aus ihren konzentrierten Lösungen, in denen sie hydrolytisch gespalten sind, jenes sich ausscheidet.

Gegen Methylalkohol zeigt das rhomboedrische Acetat ein interessantes Verhalten: Übergießt man es mit diesem Alkohol, so findet im Moment des Zusammentreffens Lösung statt, aber sogleich scheidet sich ein hellvioletttes Salz aus, welches das wasserärmere Hydrat:



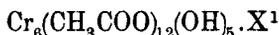
vorstellt. Die anderen Acetate zeigen diese Erscheinung nicht, sie lösen sich in Methyl- und auch in Äthylalkohol nur sehr wenig. Das beste Lösungsmittel für das rhomboedrische Acetat ist Eisessig; in dieser Lösung befinden sich natürlich saure Acetate.

Die wässrige Lösung von allen dieser Reihe angehörenden Acetaten wird von Ammoniak in der Kälte nicht sogleich gefällt, und auch beim Erwärmen tritt die Fällung langsamer ein, als bei der grünen Hexaacetatobase. Hieraus geht hervor, daß auch in diesen violetten Acetaten ein sehr beständiger Chrom-Essigsäurekomplex vorhanden ist.<sup>1</sup>

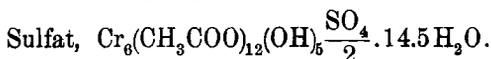
Um die Zusammensetzung dieses Komplexes festzustellen, war zu ermitteln, wie viele von den Essigsäureresten ionogen und wie viele direkt an das Chrom gebunden sind und ferner, ob das komplexe Kation nicht, wie bei der grünen Trichrom-hexaacetatobase drei Cr-Atome enthält und daher die obigen Formeln halbiert werden müssen. Hierzu suchten wir den oder die Essigsäurereste des Anions durch andere Säurereste zu ersetzen. Hierbei fanden

<sup>1</sup> Ob eines der von RECOURA (*Compt. rend.* 129 (1899), 159, 209, 288) bzw. COLSON (*Compt. rend.* 141 (1905), 332, 1026) beschriebenen violetten Chromiacetate etwa hierher gehört, haben wir nicht untersucht. RECOURA stellte ein Acetat „en lamelles minces, brillantes, violettes“ dar und nennt es nach dem Verhalten gegen Alkalien „Chromi-mono-essigsäure“,  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ . Ein anderes violettes Acetat, die „Chromi-diessigsäure“  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ , erhielt er nur in Lösung und hat es nicht isoliert. — COLSON beschreibt ein violettes, basisches Acetat der Formel  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als „paillettes amorphes“. Aus der wässrigen Lösung dieser Acetate wird nach den Angaben der beiden Autoren durch Alkalien kein Chrom gefällt.

wir, daß die in reinem Zustand isolierten Salze mit Ausnahme eines Formiats nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt sind, nämlich das



Denkt man sich in diesen Salzen den Rest X durch Essigsäure ersetzt, so gelangt man zu dem Acetat der Formel  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5(\text{CH}_3\text{COO})$ , welches in dem zuerst erhaltenen Salz der Reihe, dem nadelförmigen Acetat, vorliegt.

Ein von uns dargestelltes Formiat enthielt gleichfalls zwölf Essigsäurereste auf sechs Cr-Atome, aber zwei Ameisensäurereste:



Was die Darstellung dieser Salze betrifft, so erhält man diejenigen mit den Mineralsäuren, indem man eine gesättigte Lösung des nadligen oder rhomboedrischen Acetats mit einem geringen Überschuß der betreffenden Säure versetzt und über Schwefelsäure im Vakuum verdampfen läßt. Hierbei erweist sich das violette Kation als ziemlich beständig, nur wenn die Lösung zu lange steht oder bei großem Überschuß an Mineralsäure wird sie grün, indem sich das Chromisalz der betreffenden Säure bildet. Die Lösung wird dann durch Ammoniak sogleich gefällt. Man kann aber auch mit einem größeren Überschuß an Mineralsäure arbeiten, wenn man dafür Sorge trägt, daß das darzustellende Salz sich sogleich abscheidet; dies ist der Fall, wenn man das rhomboedrische Acetat mit der betreffenden, ziemlich konzentrierten Mineralsäure in nicht zu großer Menge zerreibt. Nach kurzer Zeit erhält man dann einen Brei des neuen Salzes.

Das Formiat bereitet man durch Zerreiben des rhomboedrischen Acetats mit 85%iger Ameisensäure, wobei sich dieses in das in feinen Nadeln kristallisierende Formiat verwandelt.

Wir haben zahlreiche Versuche unter weitgehender Änderung der Darstellungsweise angestellt, ob sich nicht Salze, besonders Chloride und Bromide erhalten lassen, welche auf sechs Cr-Atome weniger

<sup>1</sup> X = einwertiger Säurerest.

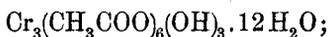
als zwölf Essigsäurereste enthalten. Dies gelang aber nicht. Auch viele andere Säuren, die mit der grünen Hexaacetatobase teilweise typische Salze bilden, wie die Platinchlorwasserstoffsäure, die Chromsäure, ferner die Phosphorsäure, die Oxalsäure und die Molybdän-säure lieferten weder als solche noch in Form von Salzen mit dem rhomboedrischen Acetat ein entsprechendes Salz; speziell aus einer Lösung in Platinchlorwasserstoffsäure kristallisierte es unverändert wieder aus.

Hiernach scheint es, als ob das Kation dieser Salze auf sechs Cr-Atome zwölf Essigsäurereste enthielte, und das rhomboedrische Acetat  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  wäre die freie Base. Hiergegen spricht aber einmal, daß die wässerige Lösung dieses Acetats nicht im geringsten alkalisch, sondern frisch bereitet neutral und nach einigen Tagen sauer reagiert. Sodann scheidet sich dieses Acetat aus essigsäuren und auch aus mineral-säuren Lösungen (von Bromwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure) wieder aus, was für eine Base ungewöhnlich wäre.

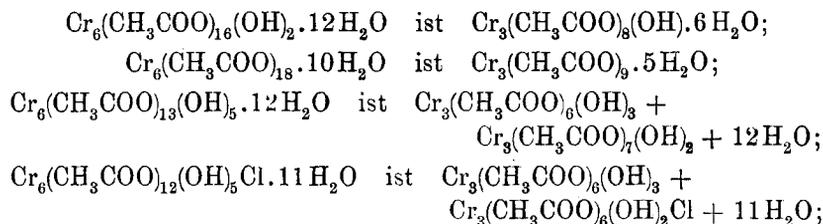
Wenn unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen zur Darstellung von Salzen mit anderen Säuren dieses Acetat oder die oben angeführten Salze mit zwölf Essigsäureresten auf sechs Cr-Atome die schwerlöslichsten Salze waren, dann mußten trotzdem nicht die zwölf Essigsäurereste zum Kation zu gehören, sondern einer oder mehrere von ihnen konnten sich im Anion befinden.

Wir wollen nun zunächst die Frage erörtern, ob der Komplex sechs oder drei Chromatome enthält und sodann auf die Auseinandersetzung über die Zahl der zum Kation zu rechnenden Essigsäurereste zurückkommen. Alle analytischen Befunde lassen sich mit drei und sechs Cr-Atomen formulieren.

Das rhomboedrische Acetat  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ist mit drei Cr-Atomen formuliert:



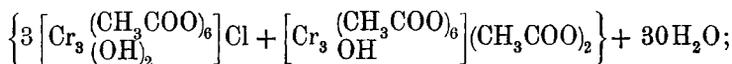
und entsprechend ist es bei den anderen Salzen:



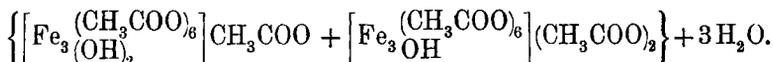
Das Bromid und das Sulfat sind dem letzteren Salze analog zusammengesetzt.

Derartige Doppelverbindungen, wie sie die zuletzt angeführten Salze vorstellen, sind bei diesen Chrom- und Eisen-Acetatokomplexen nicht selten. Es seien von ihnen folgende erwähnt:

1. Eine Verbindung von 3 Mol. des Chlorids der Hexaacetato-base mit 1 Mol. des Biacetats derselben:<sup>1</sup>



2. eine Verbindung von je 1 Mol. Mono- und Biacetat der Tri-ferri-hexa-acetato-base:<sup>2</sup>



Wir haben zur Entscheidung der Frage nach der Zahl der Cr-Atome des Komplexes das Molekulargewicht des rhomboedrischen Acetats, nachdem es über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz entwässert war und noch 2 Mol. Wasser (für das Salz mit sechs Cr-Atomen) enthielt, auf kryoskopischem Wege in Wasser und in Acetophenon bestimmt. Wir erhielten in Wasser in einer etwa 0.5%igen Lösung den Wert 569; für  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hätte 1158 gefunden werden müssen. Wie man sieht, stimmt der gefundene Wert auf die Formel mit drei Cr-Atomen,  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 579$ . Bei der doppelten müßte man annehmen, daß eine weitgehende Dissoziation stattgefunden hätte, was wegen der geringen Leitfähigkeit (siehe unten) ausgeschlossen ist. In Acetophenon fanden wir in etwa 0.5%iger Lösung den Wert 324, in etwa 1%iger Lösung 567 und in nicht ganz 1.5%iger den Wert 831. Diese Zahlen sind also sehr von der Konzentration abhängig, jedenfalls deuten sie aber nicht auf 1 Mol. mit sechs Cr-Atomen hin. Den niedrigen Wert von etwa 300 in den verdünnten Lösungen können wir nicht erklären. An eine Dissoziation in ein Kation einerseits und in  $\text{CH}_3\text{COO}$ -Ionen andererseits kann man in Acetophenon wohl kaum denken. Eher kommt vielleicht ein Austritt von Wasser aus dem Kation in Betracht.

Nach alledem sprechen die bei der Bestimmung des Molekulargewichtes gefundenen Werte weit mehr für das Kation mit drei Cr-

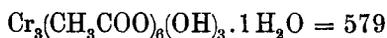
<sup>1</sup> WEINLAND und DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3012.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 250.

Atomen, als für dasjenige mit sechs. Für jenes kann ferner noch angeführt werden, daß die grüne Base, aus welcher die violette entsteht, auch drei Cr-Atome im Kation enthält, daß weiterhin die violette Propionatobase<sup>1</sup> gleichfalls aus drei Cr-Atomen aufgebaut ist, und daß bis jetzt bei diesen Reihen Kationen mit sechs Cr-Atomen nicht beobachtet worden sind. Es erscheint uns daher berechtigt, auch für die Salze dieser violetten Acetatochrombase ein Kation mit drei Cr-Atomen anzunehmen.

Wir kommen jetzt auf die Frage zurück, ob Essigsäurereste des rhomboedrigen Acetats zum Anion gehören und gegebenenfalls wie viele.

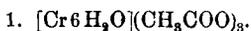
Die Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung dieses Acetats hatte für sein Molekulargewicht den Wert 569 ergeben, der für die Formel



paßt. Hieraus geht hervor, daß die Dissoziation eines ionogen gebundenen Essigsäurerestes nur sehr klein sein kann, anderenfalls hätte ein kleineres Molekulargewicht gefunden werden müssen. Daß die Verbindung sehr wenig dissoziiert ist, zeigen aber auch die für die elektrische Leitfähigkeit gefundenen Werte (in mol. n.-Lösung nach WERNER):

Temperatur 25°	
$\nu$	$\mu$
125 <sup>2</sup>	3.07
250	4.82
1000	9.15

Diese Leitfähigkeit ist sehr klein. Zur Beurteilung von ihr haben wir die Leitfähigkeit von einigen anderen Chromiacetaten bestimmt, und zwar 1. von dem Triacetat der Hexaquo-chrombase,<sup>3</sup> 2. dem Monoacetat der grünen Hexaacetato-trichrombase und 3. von dem Acetat, welches ein Doppelacetat der grünen und violetten Base darstellt (S. 314).



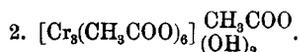
Temperatur 25°	
$\nu$	$\mu$
125 <sup>4</sup>	82.65

<sup>1</sup> WEINLAND und HÖHN, *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.

<sup>2</sup> 0.3108 g in 50 ccm.

<sup>3</sup> Über dieses Acetat siehe unten S. 370.

<sup>4</sup> 0.1349 g in 50 ccm.



Eine Lösung dieses Acetats stellten wir aus dem Chlorid der grünen Base, welches leicht rein darstellbar ist, und der berechneten Menge Silberacetat dar. Die erhaltene Lösung war frei von Chlor- und Silberion.

Temperatur 25°

$v$	$\mu$
125 <sup>1</sup>	49.5
250	54.0
500	55.6



Temperatur 25°

$v$	$\mu$
125 <sup>2</sup>	29.0

Aus den gefundenen Werten geht hervor, daß die Leitfähigkeiten der Acetate überhaupt klein sind. Nach den Untersuchungen von WERNER und MIOLATI<sup>3</sup> zeigen Salze, die in vier Ionen dissoziieren können, für  $v = 125$  und  $t = 25^\circ$  Werte, die etwas über 300 liegen. Dagegen zeigt das vierionige Triacetat der Hexaquo-base nur 82.6. Die Leitfähigkeit der anderen Salze, die in zwei Ionen zerfallen können, ist auch klein, nämlich für  $v = 125$  nur 50 und 29, während sonst ein in zwei Ionen zerfallendes Salz Werte von etwa 100 aufweist.

Sehr klein ist endlich die Leitfähigkeit der violetten rhomboidrischen Verbindung (für  $v = 125$  rund 3). Wenn diese ein Acetat vorstellt, ist es nur sehr wenig dissoziiert. Aber auch die Acetate anderer Metalle zeigen geringe Leitfähigkeiten. Wir setzen die Äquivalent-Leitfähigkeiten einiger Acetate nach dem Handbuch von ABEGG hierher:

$v$	Temperatur 25°				
	Calcium-acetat	Zink-acetat	Quecksilber-acetat <sup>4</sup>	Blei-acetat	Aluminium-acetat <sup>4</sup>
	$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$	$\mu$
100	71.9	—	—	—	—
128	—	76.5	13.2	57.4	30.3
200	75.0	—	—	—	—
256	—	—	—	68.2	—
512	—	86.1	—	79.1	41.6

<sup>1</sup> 0.2896 g  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und 0.0668 g Silberacetat in 50 ccm.

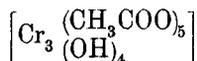
<sup>2</sup> 0.5380 g in 50 ccm.

<sup>3</sup> *Ztschr. physik. Chem.* 12 (1893), 48; 21 (1896), 227.

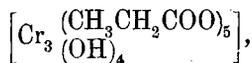
<sup>4</sup> Molekulare Leitfähigkeit.

Es existieren hiernach sehr wenig leitende Acetate, und auch eine so kleine Leitfähigkeit, wie die beim rhomboedrischen Acetat beobachtete, ist daher für ein Acetat möglich. Sieht man andererseits die Verbindung nicht als ein Acetat an, so würde sie als eine Base anzusprechen sein. Diese müßte aber äußerst schwach sein. Es läßt sich aus der Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit entscheiden, welche von beiden Möglichkeiten zutrifft.

Für die Salze der violetten Trichromi-propionato-base hatten WEINLAND und HÖHN<sup>1</sup> früher nachgewiesen, daß nicht mehr als fünf Propionatoester zum Kation gehören. Da aber die Salze dieser Base auf dieselbe Art und Weise aus der grünen Hexapropionato-trichrombase entstehen und gleichfalls violett sind, ist wohl die Vermutung berechtigt, daß auch die Salze der violettèn Acetatotrchrombase nicht mehr als fünf Essigsäurereste im Kation enthalten. Dazu kommen die oben S. 308 genannten Umstände. Wir möchten daher die Salze vorläufig einmal unter dieser Annahme formulieren. Es liegt ihnen dann die Base



zugrunde, wobei noch festzustellen ist, ob sämtliche 4OH-Gruppen basisch fungieren oder teilweise Ol-Gruppen im Sinne WERNERS<sup>2</sup> vorstellen, die zur Salzbildung nicht fähig sind. Von den dargestellten Salzen enthält die Mehrzahl ein oder zwei Säurereste im Anion, ein Acetat dagegen drei und ein weiteres vier Essigsäurereste. Die Zusammensetzung dieses letzteren Acetats würde dafür sprechen, daß keine Hydroxylgruppe als Ol-Gruppe fungiert. Da aber saure Acetate einwertiger Basen existieren, wie Kalium-di- und Triacetat  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ , könnte das Tetraacetat der Pentaacetatobase ein derartiges saures Salz sein und ebenso das Triacetat. In diesem Falle wären zwei Hydroxylgruppen als Ol-Gruppen anzusehen, da von den anderen Salzen keines mehr als zwei Säurereste im Anion enthält. Die Pentaacetatobase ist hiernach zweisäurig. Auch von der oben angeführten Pentapropionato-trichromi-base,



sind Salze mit mehr als zwei Säureresten im Anion nicht beobachtet worden.

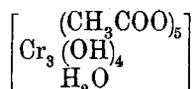
<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 158.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2113.

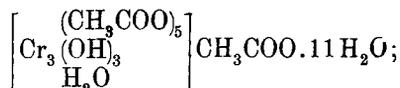
Was die Zahl der zum Kation gehörenden Wassermoleküle betrifft, so möchten wir eines dazu rechnen, denn wir fanden, daß sowohl beim rhomboedrischen, als auch beim nadelförmigen Acetat über Schwefelsäure im Vakuum je 1 Mol. Wasser auf das Kation  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5$  zurückbleibt. Ferner beobachteten wir, daß das rhomboedrische Acetat innerhalb 5 Stunden bei einer Temperatur von  $60^\circ$  von 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  elf verlor, so daß wiederum eines beim Komplex zurückblieb. Dieses haben wir bei den folgenden Formeln dem Kation zugeteilt.

Was die  $\text{OH}$ -Gruppen betrifft, so haben wir sie in das Kation der Formeln geschrieben, wie es bisher bei diesen komplexen Acetaten geschah.

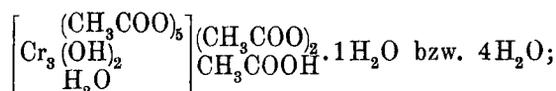
Nach alledem sind im folgenden die obigen Salze unter Zugrundelegung der Base



formuliert. Hiernach ist das rhomboedrische Acetat  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot (\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  das Monoacetat jener Base:

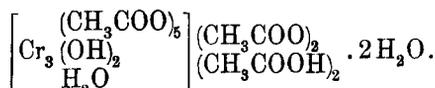


dem sauren Acetat  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{OH}) \cdot 3$  bzw.  $6\text{H}_2\text{O}$  kommt entsprechend folgende Formel zu:

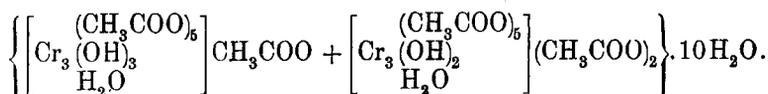


es ist das Triacetat der Base.

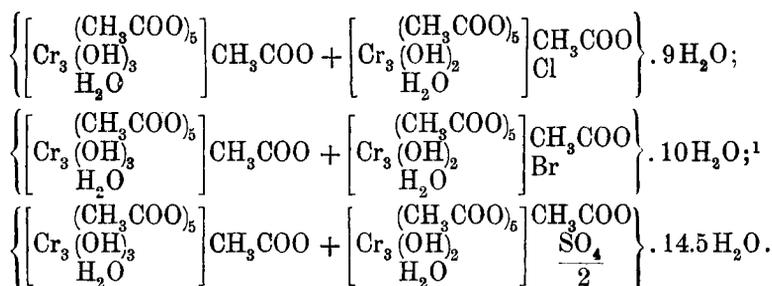
Das saure Acetat  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ist das Tetraacetat der Base:



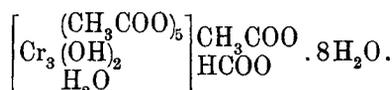
Das nadelförmige Acetat  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{13}(\text{OH})_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  muß als Doppelverbindung je eines Moleküls Mono- und Biacetat der Base aufgefaßt werden, es ist ein Sesquiacetat:



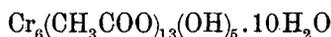
Das Chlorid  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , das Bromid  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5\text{Br}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und das Sulfat  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{OH})_5\frac{\text{SO}_4}{2}\cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$  müssen ebenfalls als Doppelverbindungen von je 1 Mol. Monoacetat mit je 1 Mol. Chloridacetat usw. geschrieben werden:



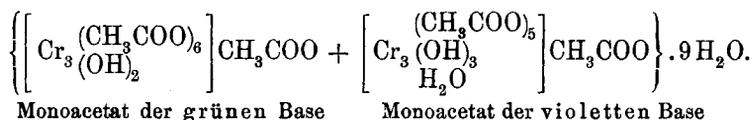
Das Formiat  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2(\text{HCOO})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ist das Formiatacetat der Base:



Wir erwähnen schließlich noch, daß wir außer den obigen Acetaten ein solches beobachtet haben, das dadurch interessant ist, daß es eine Doppelverbindung eines Acetats der grünen Hexaacetatobase mit einem Acetat der violetten Pentaacetatobase vorstellt. Es kommt ihm die Formel



zu. Löst man es in Wasser, so scheidet sich das ziemlich schwerlösliche, rhomboedrische, violette Acetat der Pentaacetatobase aus, während die Mutterlauge grün wird. Diese gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure das charakteristische Chloroplatinat<sup>2</sup> der Hexaacetatobase. Das Salz ist hiernach eine Doppelverbindung von je 1 Mol. des Monoacetats der beiden Basen:



<sup>1</sup> Außer diesem Bromidacetat haben wir noch ein solches beobachtet, in dem auf 1 Mol. Monoacetat nicht 1 Mol. Bromidacetat, sondern 3 Mol. des letzteren kommen (siehe im experimentellen Teil S. 357).

<sup>2</sup> WEINLAND und DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3009.

Dieses Salz schied sich als schwerlöslicher Körper beim Behandeln des Rückstandes, der beim zweimaligen Eindampfen einer wässrigen Lösung des grünen Biacetats der Hexaacetatobase (siehe S. 304) zurückbleibt, mit kaltem Alkohol ab. Es bildet sehr feine, schmutzig hellviolette Nadelchen, die sich ziemlich reichlich in Methylalkohol, besser in einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol lösen. In Chloroform allein ist die Verbindung wenig löslich, gar nicht in Aceton, Ather, Essigäther und Benzol.

Im folgenden sind die Eigenschaften der Salze der violetten Pentaacetatobase zusammengestellt. Sämtliche Salze mit farblosen Säuren sind rein violett. Sind die Kristalle stärker ausgebildet, so sind sie von tief dunkelvioletter Farbe. Von Wasser werden die Salze schwer benetzt, die Lösung geht langsam vor sich. Am schwersten löslich ist das rhomboedrische Acetat (1:21,5), die anderen Salze sind leichter löslich.

Die wässrige Lösung des Monoacetats reagiert anfangs neutral, diejenige der Salze mit mehr als einem Säurerest im Anion, wie die des Sesquiacetats und des Bromid- und Chloridacetats, sauer.

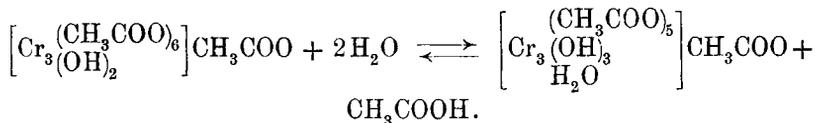
In Aceton ist das Monoacetat wenig löslich, alle anderen Salze sind darin schwer löslich. In Methylalkohol löst es sich vorübergehend reichlich unter baldiger Abscheidung eines wasserärmeren Salzes; dagegen lösen sich die anderen Salze in Methyl- und Äthylalkohol weniger als jenes oder kaum. Während in Pyridin nur das Monoacetat löslich ist, lösen sich die Acetate in Phenol sämtlich, weniger gut aber das Chlorid- und Bromidacetat; Acetophenon löst die Acetate leicht. In Äther sind alle Salze unlöslich im Gegensatz zu den Salzen der Pentapropionato-trichromi-base, die in Äther leicht löslich sind.

Die wässrige Lösung der Salze der Pentaacetatobase wird durch Ammoniak in der Kälte nicht gefällt, erst bei längerem Stehen scheidet sich wenig Chromhydroxyd aus, wobei die anfangs violette Lösung blaugrün wird. Erhitzt man mit Ammoniak, so tritt erst beim Kochen Fällung von Chromhydroxyd ein. Natronlauge fällt in der Kälte nicht, aber die Flüssigkeit färbt sich zuerst bräunlich und schließlich grün. Erhitzt man mit Natronlauge zum Sieden, so entsteht eine Fällung von Chromhydroxyd. Kalte Soda-lösung färbt Lösungen der Salze rotviolett, ohne Chromhydroxyd zu fällen.

Gegen starke Säuren, wie Salzsäure, ist der Chrom-Essigsäurekomplex dieser Reihe ziemlich beständig. Mit wenig Salzsäure oder

Bromwasserstoffsäure lassen sich die Acetate sogar einige Zeit erwärmen, ohne daß der Komplex eine Zersetzung erleidet. Eine größere Menge dieser Säuren ertragen die Salze bei gewöhnlicher Temperatur auch noch ziemlich lange. Beim Erhitzen tritt aber bald Verwandlung in Chromichlorid bzw. -bromid ein (vgl. hierzu die Darstellung der Salze der Base S. 307 und 355).

Bei längerem Erhitzen mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade werden die Salze der violetten Pentaacetatobase in die grünen der Hexaacetatobase verwandelt,<sup>1</sup> welche letztere leicht durch das charakteristische Chloroplatinat identifiziert werden können. Andererseits bildet sich die violette Base beim Erhitzen der Acetate der grünen Hexaacetatobase mit Wasser. Die Bildung beider Basen ist daher eine umkehrbare Reaktion:



Verdampft man die Lösung der Acetate der violetten Reihe zur Trockne und wiederholt dieses oftmals, so tritt abermals Essigsäure aus dem Kation aus, und man erhält Acetate einer essigsäureärmeren, gleichfalls violetten Base, von der im Abschnitt V (S. 316) die Rede sein wird.

Die Acetate der violetten Pentaacetatoreihe sind z. T. isomer mit denen der grünen Reihe; da sie aber außerdem mit einigen Acetaten der im folgenden Abschnitt zu behandelnden Reihe isomer sind, werden wir diese Isomeriefälle im Abschnitt VI im Zusammenhang darstellen (S. 325).

### V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base.

Wie oben S. 304 erwähnt, bilden sich beim zwei- bis dreimaligen Eindampfen der wässrigen Lösung eines Acetats der grünen Hexaacetatobase Acetate einer violetten Pentaacetatobase (Abschnitt IV); setzt man das Eindampfen dieser Lösung fort, so bleibt sie zunächst zwar violett, aber es tritt doch Verlust an Essigsäure ein, und es entstehen essigsäureärmere Komplexe.

<sup>1</sup> Bemerkenswert ist, daß die Salze der Pentaacetatobase beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure im Reagenzglas nicht in diejenigen der grünen Hexaacetatobase übergehen.

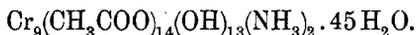
Im folgenden werden wir Salze eines auf diese Weise entstehenden rotvioletten Komplexes beschreiben, der höchstwahrscheinlich aus drei Cr-Atomen und drei Essigsäureresten besteht.

Das leitende Salz dieser Reihe hatte schon GUSSMANN<sup>1</sup> isoliert, es ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und durch seine Kristallform ausgezeichnet. Es bildet tetragonale Bi-Pyramiden, die der oktaedrischen Form sehr angenähert sind.<sup>2</sup> Seine Farbe ist von der des Monoacetats der Pentaacetato-trichromibase etwas verschieden, es ist deutlich rotviolett. GUSSMANN erteilte diesem Acetat nach der Analyse die Formel  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Er gewann es 1. aus den, wie oben angegeben, zu erhaltenden Lösungen, 2. aus den beim Erhitzen von Acetaten der grünen Hexaacetatobase mit wässrigem Pyridin entstehenden violetten Lösungen,<sup>3</sup> 3. aus einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung von 1 Mol. Chromihydroxyd in 2 Mol. Essigsäure; diese lieferte nach monatelangem Stehen das Acetat.

Wir fanden, daß man dieses Acetat auf folgenden Wegen in besserer Ausbeute darstellen kann.

1. Nach einer Modifikation des ersten, von GUSSMANN angegebenen Verfahrens aus den violetten, durch wiederholtes Abdampfen des grünen Hexaacetatobiacetats mit Wasser entstehenden Lösungen, siehe die Einzelheiten im Experimentellen Teil S. 360.

2. Man verdünnt die bei der Darstellung des Sesquiacetats der Pentaacetatobase (S. 304) zurückbleibenden grünen<sup>4</sup> Mutterlaugen, welche reich an Ammoniumacetat sind, mit viel Wasser und verdampft unter Ersatz des Wassers diese Lösung mehrmals auf dem Wasserbade, wobei sie schnell violett wird; sie liefert schließlich in guter Ausbeute ein in langen spitzén Bi-Pyramiden kristallisierendes, ammoniakhaltiges Acetat der Formel:



Dieses Acetat verliert beim Kochen seiner wässrigen, mit wenig verdünnter Essigsäure versetzten Lösung Ammoniak. Aus der er-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 69 (1911), 217; siehe oben S. 304.

<sup>2</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. RICH. LANG, Assistenten am Geolog.-mineralogischen Institut zu Tübingen.

<sup>3</sup> Wobei sich Acetate der Tripyridin-hexaacetato-base ausscheiden. *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 167.

<sup>4</sup> Durch das Ammoniumacetat ist die Pentaacetatobase als Sesquiacetat abgeschieden worden, und die Mutterlauge enthält jetzt nur noch Acetate der grünen Hexaacetatobase.

kalteten Lösung scheidet sich im Laufe einiger Zeit das rotviolette Acetat in tetragonalen Bi-Pyramiden ab.

3. Man stellt das Hexaacetatobiacetat wie im Experimentellen Teil S. 329 beschrieben ist, dar, verwendet aber die nicht ganz reine, schwefelsäurehaltige, käufliche Chromsäure. Dieses Biacetat wird vier- bis sechsmal mit Wasser abgedampft. Aus der schließlich erhaltenen, ziemlich konzentrierten Lösung scheidet sich in reichlicher Menge ein schmutzigrüner, in langen flachen Prismen kristallisierender, schwefelsäurehaltiger Körper der Zusammensetzung



aus. Die Lösung dieses Körpers in Wasser liefert nun das rotviolette, in Bipyramiden kristallisierende Acetat; die Mutterlauge ist grün, sie enthält ein Sulfat der Hexaacetatobase.

Als Bildungsweise des bipyramidalen Acetats erwähnen wir noch, daß es aus den Acetaten der violetten Pentaacetatobase durch Eindampfen mit Wasser entsteht.

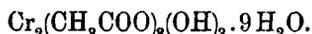
Außer der charakteristischen Kristallform und Farbe zeigt dieser Körper bemerkenswerte Löslichkeitsverhältnisse. Daß er in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, wurde schon oben angegeben, 1 Teil löst sich bei Zimmertemperatur in 1016 Teilen Wasser zu einer nur schwach rotviolett gefärbten Flüssigkeit. In heißem Wasser ist er aber entgegen der Angabe GUSSMANN'S viel leichter löslich; die heißen Lösungen zeigen eine grünlich-violette Farbe. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil des gelösten Acetats wieder aus, wobei die Flüssigkeit rotviolett wird, wie die in der Kälte bereitete Lösung. Obgleich das Salz sehr essigsäurearm ist, findet doch auch bei längerem Kochen seiner wässrigen Lösung keine Abscheidung von Chromhydroxyd statt. Im Gegensatz zu den Acetaten der Pentaacetatobase ist dieses rotviolette Acetat in Methylalkohol sehr leicht löslich, weniger in Äthylalkohol. Die konzentrierte, methylalkoholische Lösung weist dieselbe Farbe auf, wie die heiße wässrige Lösung. Aus ihr wird auf Zusatz von Wasser das Acetat nicht sofort wieder ausgeschieden, wohl aber nach einiger Zeit.

Die mit Methylalkohol hergestellte und mit Wasser verdünnte Lösung reagiert zuerst neutral, nach einigen Tagen jedoch schwach sauer. Wesentlich leichter löslich, als in kaltem Wasser ist das Salz in verdünnter Essigsäure und überhaupt in verdünnten Säuren. In Eisessig löst es sich sehr reichlich, aber aus dieser Lösung

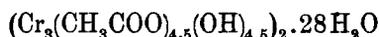
kristallisiert alsbald ein saures Acetat aus (siehe S. 320). Ferner ist es löslich in Phenol, Acetophenon und in Pyridin. Unlöslich ist es in Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und etwas in Aceton.

Auch dieses Acetat muß einen Chrom-Essigsäurekomplex enthalten, da es in methylalkoholischer, mit Wasser versetzter Lösung durch Ammoniak nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst beim Kochen zersetzt wird.

Die aus der Analyse sich ergebende einfachste Formel des Acetats ist die oben angeführte:



Es ist aber ebenso gut möglich, daß der Komplex drei Cr-Atome enthält und daß die Formel des Körpers



ist. Die hierfür sprechenden Gründe werden wir weiter unten erörtern, nachdem wir die Zusammensetzung und die Eigenschaften der übrigen Verbindungen besprochen haben werden, die sich von diesem Komplex darstellen ließen. Sie sind unter Zugrundelegung eines Komplexes von drei Cr-Atomen formuliert.

Fürs erste sei angeführt, daß das obige Acetat außer in der bipyramidalen Form auch noch in schönen quadratförmigen Blättchen existiert. In diese Form geht das bipyrimidale Acetat unter einer Lösung von Ammoniumacetat über.

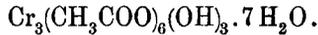
Sodann haben wir außer dem Hydrat mit 28 H<sub>2</sub>O (dem bipyramidalen Acetat), noch zwei andere Hydrate beobachtet; das erste mit 18 Mol. H<sub>2</sub>O kristallisiert aus einer Lösung des pyramidalen Acetats in Methylalkohol; es bildet dunkelviolette, an den Enden abgeschrägte, flache Prismen.

Das zweite Hydrat enthält 12 Mol. H<sub>2</sub>O und scheidet sich aus der Lösung des bipyramidalen Acetats in Methylalkohol auf Zusatz von absolutem Äther als graugrünlich-violettes Pulver in mikrokristallinischer Form ab. Diese beiden Hydrate gehen bei der Behandlung mit heißem Wasser wieder in das Hydrat mit 28 H<sub>2</sub>O über.

Daß das letztere im Vakuum über Schwefelsäure ziemlich schnell sein gesamtes Wasser abgibt, hatte schon GUSSMANN beobachtet; es nimmt hierbei eine blaugrünliche Färbung an, welche derjenigen der heißen wässerigen oder der konzentrierten methylalkoholischen Lösung ähnlich ist.

Wie die violette Pentaacetatobase, so ist auch die dieser Reihe zugrunde liegende Base befähigt, mehrere saure Acetate (3) zu bilden.

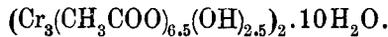
Das erste enthält auf drei Cr-Atome sechs Essigsäurereste:



Es ist bis auf den Wassergehalt isomer mit dem leitenden Salz der violetten Pentaacetatoreihe, dem rhomboedrischen Acetat,  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (S. 313).

Es scheidet sich aus einer methylalkoholischen Lösung des bipyramidalen Acetats, der eine bestimmte Menge Eisessig zugesetzt wurde, beim Verdunsten in Form von glänzenden, sechseitigen, violetten Tafeln aus.

Das zweite saure Acetat enthält auf drei Cr-Atome 6.5 Essigsäurereste:



Es ist abgesehen vom Wassergehalt isomer mit dem nadelförmigen Acetat der Pentaacetatoreihe,  $\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{13}(\text{OH})_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (S. 313).

Man erhält es durch Zusatz von absolutem Äther zu einer mit Eisessig versetzten methylalkoholischen Lösung des entwässerten bipyramidalen Acetats. Es bildet olivgrüne Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen.

Das dritte saure Acetat enthält auf drei Cr-Atome neun Essigsäurereste:



Es scheidet sich aus einer in der Kälte bereiteten Lösung des bipyramidalen Acetats in wasserfreiem Eisessig allmählich aus. Das Salz bildet kleine olivgrüne Oktaeder.

Über seine Isomerie mit drei anderen Acetaten siehe unten S. 325.

Alle diese sauren Acetate gehen durch Behandlung mit heißem Wasser infolge von hydrolytischer Abspaltung von Essigsäure wieder in das pyramidenförmige über.

Wir haben sodann versucht, Salze der dieser Reihe zugrunde liegenden Base mit Mineralsäuren darzustellen. Dies ist aber nicht gelungen. Zwar löst sich das bipyramidale Acetat leichter in verdünnten Mineralsäuren, als in Wasser und zwar mit violetter Farbe, aber der Komplex ist nicht so fest, daß er der längeren Einwirkung der Säure (Salzsäure, Bromwasserstoffsäure), welche bei

der Verdunstung der Lösung bei Zimmertemperatur stattfindet, widerstehen kann; die Lösungen werden bald grün infolge der Bildung des Chromisalzes der betreffenden Säure. Auch war kein derartiges Salz so schwerlöslich, daß es sich vor der Zersetzung der Base abschied. Auch ein Chloroplatinat oder Chromat der Base konnten wir nicht darstellen, weder mit den freien Säuren, noch mit Natriumchloroplatinat bzw. -chromat. Die beiden Säuren hatten auch mit der Pentaacetatbase kein Salz geliefert (S. 308).

Das oben bei einer der Darstellungsmethoden (S. 318) des bipyramidalen Salzes als Zwischenprodukt erwähnte schmutzig-grünviolette Sulfat der Formel



zerfällt, wie dort angegeben, bei der Behandlung mit kaltem Wasser einerseits in das pyramidenförmige Acetat, andererseits in das Sulfat der grünen Hexaacetatbase, welche letztere durch die Darstellung des Chloroplatinats identifiziert wurde. Die Verbindung ist ein Sulfat-acetat gleichzeitig der grünen Hexaacetatbase und der violetten Base dieser Reihe, und man kann in ihr ein Sulfat der letzteren Base annehmen. Dieses wäre dann bis jetzt das erste Salz dieser rotvioletten Base mit einer anorganischen Säure.

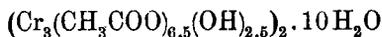
Endlich ist noch als eine Verbindung, der die Base dieser Reihe zugrunde liegt, das gleichfalls oben S. 317 unter den Darstellungsverfahren erwähnte ammoniakhaltige Salz der Formel



zu erwähnen. Es bildet sich aus dem grünen Hexaacetatbiacetat in sehr verdünnter Lösung bei Anwesenheit von Ammoniumacetat durch wiederholtes Eindampfen, indem einerseits Essigsäurereste aus dem Komplex der Hexaacetatbase austreten und andererseits Ammoniakmoleküle einwandern. Dieses Salz hat einen nur wenig höheren Essigsäuregehalt, als das bipyramidale, insofern auf drei Cr-Atome in ihm 4.67 Essigsäurereste kommen, während beim bipyramidalen das Verhältnis von Chrom zu Essigsäure 3:4.5 ist.

Wir kommen nun auf die Frage, ob die Base zwei oder drei Cr-Atome im Komplex enthält, zurück (siehe oben S. 319). Folgende Tatsachen sprechen dafür, daß es drei sind:

1. Das oben S. 320 beschriebene saure Acetat



läßt sich in einfacher Weise nur mit drei Cr-Atomen formulieren und nicht mit zwei. Dasselbe gilt für das oben angeführte ammoniak-haltige Salz



2. Eine Bestimmung des Molekulargewichtes des völlig entwässerten bipyramidalen Acetats in Acetophenon auf kryoskopischem Wege ergab als Mittel von drei Bestimmungen (518, 569, 483) den Wert 514. Für  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{OH})_3$  ist berechnet 332, für  $\frac{1}{2}(\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})_9)$  498. Der gefundene Wert deutet demnach auf ein Molekül mit drei Cr-Atomen hin.

GUSSMANN hatte früher in Phenol den Wert 363 erhalten, der eher auf ein Molekül mit zwei Cr-Atomen paßt. Indessen ist Phenol in diesem Falle kein geeignetes Lösungsmittel, da zur Lösung auf etwa 60° erwärmt werden muß und da das Phenol hygroskopisch ist.

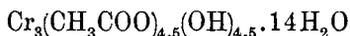
3. Es läßt sich einerseits der Pentaacetatokomplex in denjenigen des bipyramidalen Acetats leicht verwandeln, nämlich durch mehrfaches Eindampfen eines Acetats jener Base mit Wasser. Andererseits aber geht das pyramidenförmige Acetat durch Einwirkung von Essigsäure unter bestimmten Umständen wieder glatt in das Monoacetat der Pentaacetatobase über. Da aber die letztere Base zweifellos drei Cr-Atome oder ein Multiplum hiervon enthält, so ist es wahrscheinlich, daß der Komplex des bipyramidalen Acetats auch drei Cr-Atome aufweist.

Der Triacetatokomplex läßt sich aber auch in den grünen, ebenfalls drei Cr-Atome enthaltenden Hexaacetatokomplex durch längeres Kochen eines der Acetate mit Eisessig überführen.

4. Alle bis jetzt beobachteten Chrom-Essigsäurekomplexe bauen sich aus drei Cr-Atomen auf. Dies gilt auch von denjenigen mit Ammoniak und Pyridin (siehe oben S. 294 u. 296).

Hiernach kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß auch die Base der rotviolettten Reihe drei Cr-Atome im Komplex enthält.

Was sodann die Zahl der zum Komplex gehörenden Essigsäurereste betrifft, so geht fürs erste aus der Zusammensetzung des pyramidenförmigen Acetats

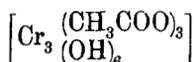


hervor, daß nicht mehr als vier Essigsäurereste dazu gehören können. Nimmt man nun als Kation einen Komplex von drei Cr-Atomen mit

vier Essigsäureresten an, so erscheint das bipyramidale Salz als ein anomales dieses Kations:



Dies hat aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da bis jetzt derartige Salze bei diesen Basen nicht beobachtet worden sind. Es ist daher die Annahme, daß der fragliche Komplex nur drei Essigsäurereste auf drei Cr-Atome enthält, wohl richtiger. Den Salzen liegt dann die Base



zugrunde. Im folgenden werden wir die Salze vorläufig mit diesem Komplex formulieren.

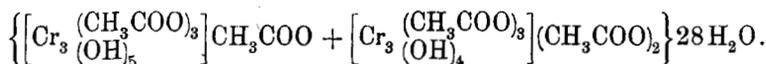
Die molekulare Leitfähigkeit des bipyramidalen Acetats ist, wie diejenige des Monoacetats der Pentareihe (S. 310) klein, sie beträgt für  $v = 1000^1$  und  $t = 25^\circ$  10,7, nach mehreren Stunden 13,8. Diese Acetate sind sehr wenig dissoziiert.

Wie viele von den Hydroxylgruppen den Charakter von Ol-Gruppen besitzen, läßt sich nicht mit Sicherheit aus den bisherigen Beobachtungen entscheiden, da die essigsäurereichen Acetate saure Salze vorstellen können (vgl. S. 312). Da aber das sauerste Salz der Reihe, nämlich  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nur zwei Mol. Wasser enthält, können nicht mehr als zwei OH-Gruppen als Ol-Gruppen fungieren. Wir möchten daher bei dieser Triacetatobase zwei Hydroxylgruppen als Ol-Gruppen ansehen, wie bei der Pentaacetatobase, die Base ist dann viersäurig.

Was die Frage betrifft, ob der Komplex Wassermoleküle enthält, so ist auf Grund der von GUSMANN konstatierten Tatsache, daß das bipyramidale Acetat im Vakuum über Schwefelsäure sämtliches Wasser verliert, zu schließen, daß dem Komplex kein Wasser angehört.

Im folgenden sind die Salze dieser Reihe entsprechend den entwickelten Annahmen als Trichromi-triacetato-Salze formuliert:

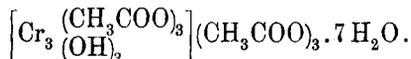
1. Das in quadratischen Bi-Pyramiden kristallisierende Acetat  $(\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{4,5}(\text{OH})_{4,5})_2 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  ist als eine Doppelverbindung von je einem Molekül Mono- und Biacetat jener Base anzusehen:



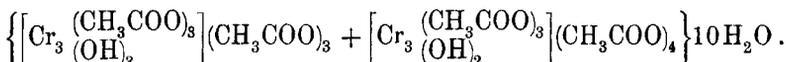
<sup>1</sup>  $1/2(\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_6 \cdot 28\text{H}_2\text{O})$  zu 1000 l gelöst.

Aus dem in Acetophenon gefundenen Molekulargewicht (S. 322) würde dann hervorgehen, daß in dieser Lösung die Doppelverbindung vollständig gespalten ist.

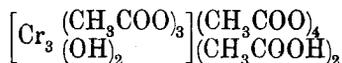
2. Das Acetat  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ist das Triacetat der Base:



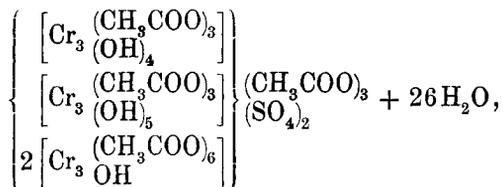
3. Entsprechend ist das Acetat  $(\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{6.5}(\text{OH})_{2.5})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  eine Doppelverbindung eines Triacetats mit einem Tetraacetat der Base:



4. Das Acetat  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist das Hexaacetat der Base:



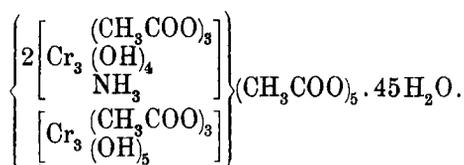
5. Das S. 321 erwähnte, kompliziert zusammengesetzte Sulfat, welches gleichzeitig grüne Hexaacetatobase und violette Triacetatobase enthält, liefert bei der Behandlung mit Wasser etwa so viel des schwerlöslichen pyramidalen Acetats, als der Hälfte von den vorhandenen Cr-Atomen entspricht. Hiernach sind in dem Salze je 2 Mol. der beiden Basen vorhanden. Über die Verteilung der im Anion befindlichen Säurereste auf die einzelnen Moleküle der beiden Basen läßt sich aber nichts aussagen. Die Formel des Körpers kann folgendermaßen geschrieben werden:



wobei die Annahme, daß die Hexaacetatobase zweibasisch, ein Molekül der Triacetatobase zweibasisch, das andere einbasisch fungiert, willkürlich ist, da die Basizität der einzelnen Basen in der Verbindung unbekannt ist.

6. Endlich ist das violette, ammoniakhaltige Salz der Formel  $\text{Cr}_9(\text{CH}_3\text{COO})_{14}(\text{OH})_{13}(\text{NH}_3)_2 \cdot 45\text{H}_2\text{O}$  (siehe oben S. 321) als das Acetat einer ammoniakhaltigen Triacetatobase anzusehen. Wir haben darin keinen anderen Chromessigsäurekomplex nachweisen können. Dafür spricht auch der niedrige Essigsäuregehalt des Salzes. Da

dieses Acetat neun Cr-Atome enthält, liegen ihm drei Moleküle der Trichrom-triacetato-base zugrunde. Von der Verteilung der im Anion befindlichen Essigsäurereste auf die einzelnen Moleküle der Base und von ihrer Basizität gilt dasselbe, wie beim vorhergehenden Salze. Auch über die Verteilung der Ammoniakmoleküle auf die Kationen läßt sich nichts aussagen. In der folgenden Formel sind die beiden Ammoniakmoleküle zwei Kationen zuerteilt:



### Zusammenstellung der bis jetzt nachgewiesenen Chromessigsäurekomplexe.

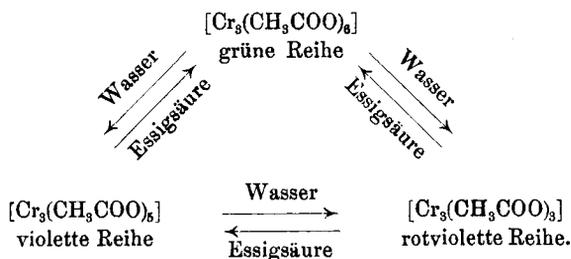
Den bis jetzt dargestellten komplexen Chromiacetaten liegen die folgenden Kationen zugrunde:

$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  grüne Trichrom-hexaacetato-Reihe

$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5]$  violette Trichrom-pentaacetato-Reihe

$[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  rotviolette Trichrom-triacetato-Reihe.

Wie im vorstehenden ausgeführt wurde, lassen diese sich sämtlich ineinander überführen. Das folgende Schema soll dies veranschaulichen:



## VI. Über das Auftreten von Isomeren bei den Chromiacetaten.

Die zahlreichen, von uns in dieser Arbeit beschriebenen Chromiacetate sind teils untereinander isomer (abgesehen vom Wasser-

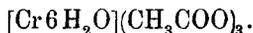
<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3010.

## Übersicht über die bis jetzt

Verhältnis von Cr: CH <sub>3</sub> COO		Acetate der grünen Hexaacetatobase	Acetate der violetten Pentaacetatobase
3 : 9 (1 : 3)	Empir. Formel	Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> · 5 H <sub>2</sub> O
	Kon- stitutions- formel	$\left[ \text{Cr}_3 \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right)_6 \right] (\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ Triacetat	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \left( \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \\ (\text{CH}_3\text{COOH})_2 \end{array} \right) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Tetraacetat
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	Weinland und Büttner
3 : 8	Empir. Formel	Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (OH) · 4 H <sub>2</sub> O	Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (OH) · 3 bzw. 6 H <sub>2</sub> O
	Kon- stitutions- formel	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ \text{Cr}_3\text{OH} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Biacetat	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \left( \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{array} \right) \cdot 1$ bzw. 4 H <sub>2</sub> O Triacetat
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	Büttner
3 : 7	Empir. Formel	Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	
	Kon- stitutions- formel	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{CH}_3\text{COO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Monoacetat	
	Autor	Weinland u. Dinkelacker	
3 : 6.5	Empir. Formel	(Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>6.5</sub> (OH) <sub>2.5</sub> ) <sub>2</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	
	Kon- stitutions- formel	$\left\{ \left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{CH}_3\text{COO} + \left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{CH}_3\text{COO} \right\} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ Hexaacetato-monoacetat + Pentaacetato-monoacetat	
	Autor	Weinland und Büttner	
3 : 6.5	Empir. Formel		(Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>6.5</sub> (OH) <sub>2.5</sub> ) <sub>2</sub> · 12 H <sub>2</sub> O
	Kon- stitutions- formel		$\left\{ \left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{CH}_3\text{COO} \right\} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $\left\{ \left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] (\text{CH}_3\text{COO})_2 \right\}$ Sesquiacetat
	Autor	Weinland und Büttner	
3 : 6	Empir. Formel		Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub> · 12 H <sub>2</sub> O bzw. 6 H <sub>2</sub> O
	Kon- stitutions- formel		$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ \text{Cr}_3(\text{OH})_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{CH}_3\text{COO} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ bzw. 5 H <sub>2</sub> O
	Autor	Büttner	
3 : 4.5	Empir. Formel		
	Kon- stitutions- formel		
	Autor		



gehalt), teils sind sie es mit den von dem Einen von uns im Verein mit P. DINKELACKER<sup>1</sup> dargestellten Acetaten der grünen Hexaacetatobase. Außerdem enthalten einige von ihnen Chrom und Essigsäure in demselben Verhältnis, wie das von RECOURA<sup>1</sup> aufgefundene und von WERNER<sup>2</sup> in seiner Konstitution geklärte Hexaquo-chromi-acetat



Die zahlreichen Isomeriefälle kommen so zustande, daß den einzelnen Acetaten verschiedene Komplexe zugrunde liegen.

Die auf den vorstehenden Seiten befindliche Tabelle enthält sämtliche bis jetzt in kristallisiertem Zustande erhaltenen Chromiacetate.<sup>3</sup> Es sind im ganzen mit den verschiedenen Hydraten ein und desselben Acetats 17. Von diesen sind in dieser Arbeit zwölf neu aufgefunden und beschrieben.

Es existieren aber noch andere Chromiacetate, z. B. scheidet sich ein violettees, pulverförmiges Acetat aus einer Lösung von ein Mol. grünem Chromchloridhydrat und drei Mol. Natriumacetat in reichlicher Menge aus; wir haben es noch nicht untersucht. Auch das grüne, sehr schwerlösliche Acetat der annähernden Zusammensetzung  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2$  (S. 303) haben wir nicht in der Tabelle aufgeführt.

Die Anlage der Tabelle ist ohne weiteres verständlich. Aus ihr geht z. B. hervor, daß allein vom Verhältnis  $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO} = 3:9$  vier Isomere existieren, vom Verhältnis  $3\text{Cr}:8\text{CH}_3\text{COO}$  zwei Isomere, vom Verhältnis  $3\text{Cr}:6.5\text{CH}_3\text{COO}$  drei Isomere und vom Verhältnis  $3\text{Cr}:6\text{CH}_3\text{COO}$  drei Isomere.

Es ist bemerkenswert, daß das essigsäurearme Kation der Triacetatoreihe Acetate bildet, welche den Essigsäuregehalt der Acetate der essigsäurereicheren Kationen der anderen Reihen erreichen.

Von keinem anderen Metall ist eine solche Anzahl von Acetaten bekannt, wie vom Chrom, und nur bei diesem sind isomere Acetate bisher beobachtet worden.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 129 (1899), 159.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3448.

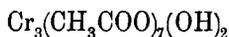
<sup>3</sup> Die von RECOURA bzw. COLSON erhaltenen, oben S. 306 erwähnten, violetten Chromiacetate haben wir nicht aufgenommen, da sie zu wenig untersucht sind.

## Experimenteller Teil.

### I. Über Salze einer Hexaacetato-triammin-trichrom-base.

Die zur Darstellung der meisten Salze dieser Reihe benutzte Lösung eines Acetats der Triamminbase wurde folgendermaßen dargestellt:

Wir erwärmten 30 g Biacetat der grünen Hexaacetato-base<sup>1</sup> mit 200 ccm absolutem Alkohol, wobei in der Regel ein feines, grünes Pulver ungelöst blieb, welches das von GUSSMANN<sup>2</sup> beobachtete, sehr schwerlösliche, in seiner Konstitution noch nicht aufgeklärte Acetat der annähernden Zusammensetzung



vorstellt (siehe S. 303). Da dasselbe durch Filtration nur schwierig zu beseitigen ist, läßt man es in einem hohen Zylinder sich absetzen oder man zentrifugiert die grüne alkoholische Lösung. In die auf die eine oder andere Art geklärte Lösung leiteten wir

<sup>1</sup> Die Darstellung dieses Acetats nach WEINLAND und DINKELACKER. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3009, wurde vereinfacht und ökonomischer ausgebildet:

Man übergießt 200 g schwefelsäurefreie Chromsäure in einem Rundkolben von 2 l, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 400 ccm käuflichem Eisessig und leitet die Reaktion durch vorsichtiges Erhitzen auf nicht kochendem Wasserbade ein. Wird die Reaktion zu heftig, so kühlt man ab. Wenn die Kohlensäureentwicklung nachzulassen beginnt, erhitzt man etwa 2 Stunden lang auf stark siedendem Wasserbade am Rückflußkühler. Man läßt dann den dicken, braunen Kolbeninhalt, welcher aus Chromaten der Hexaacetatotrchrombase besteht, etwas erkalten und fügt hierauf zur völligen Reduktion der noch vorhandenen Chromsäure durch den Kühler in kleinen Anteilen zuerst 50%igen, dann reinen 96%igen Äthylalkohol hinzu (im ganzen etwa 100 ccm starken Alkohol). Hierauf wird der Kolben auf dem Wasserbade noch 1 Stunde erwärmt, wobei die Flüssigkeit rein grün wird, indem die gesamte Chromsäure schließlich reduziert und in Hexaacetatobase verwandelt wird. Man verdampft alsdann die grüne Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und erhält das Biacetat als grünes Pulver von der Formel:



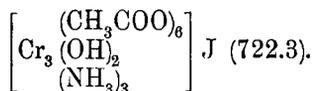
Man erhält so das gesamte Chrom in Form von Hexaacetatobase, während man früher die Chromate als solche isolierte und deren Chromsäure mit Bleiacetat beseitigen mußte.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 69 (1911), 220.

unter Kühlung mit Eis Ammoniak, das mit Natronkalk getrocknet war, aus einer Bombe ein. Unterläßt man hierbei die Abkühlung, so kann Zersetzung der Hexaacetatobase unter Abscheidung von Chromhydroxyd eintreten. Die Sättigung mit Ammoniak ist meist in etwa 4 Stunden beendet. Man läßt nun, um der Base Zeit zur Bildung zu lassen, etwa 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf gießt man die olivgrüne Lösung in eine flache Glasschale und läßt an einem zugigen Ort etwa die Hälfte des Alkohols verdunsten. Diese Lösung benutzten wir zur Darstellung der Salze. Man kann aber auch die alkoholische Lösung noch weiter verdampfen lassen, wobei sich ein olivgrünes Acetat der Base in quadratförmigen und rechteckigen Täfelchen von schönem Metallglanz abscheidet. Dieses löst man in wässrigem, verdünntem Ammoniak und kann aus dieser Lösung, wie weiter unten beschrieben werden wird, die Salze darstellen.

Das Chlorid der Reihe erhielten wir direkt durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des Chlorids der Hexaacetatobase. Das Bromid stellten wir außer mit der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Biacetats noch aus der wässrigen, mit Ammoniumacetat und Ammoniak versetzten Lösung desselben dar.

### 1. Jodid,



Man verdünnt 50 ccm der obigen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung, welche Acetate der Triammin-hexaacetato-base enthält, auf 700 ccm mit 6%igem wässrigem Ammoniak und fällt mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm 6%igem Ammoniak. Es entsteht allmählich ein olivgrüner, glitzernder Niederschlag des Jodids der Triamminbase; man saugt ihn nach etwa 1 Stunde ab und wäscht mit wenig 6%igem Ammoniak. Will man das Salz umfällen, so löst man es in der hinreichenden Menge 6%igem Ammoniak (wozu man ziemlich viel braucht) und versetzt nochmals mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm 6%igem Ammoniak.

Bei der Darstellung dieses Salzes und des Bromids kommt es auf den Ammoniakgehalt der Lösung an, aus welcher man das Salz fällt. Ist sie zu arm an Ammoniak, so erhält man leicht Salze mit zu geringem Ammoniakgehalt, enthält sie dagegen zuviel

Ammoniak, so kristallisieren Salze aus, welche einen zu niedrigen Gehalt an Jod bzw. an Brom aufweisen.

Das Jodid bildet ein olivgrünes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Täfelchen und sehr schöne Durchkreuzungszwillinge. Die wässrige Lösung des Salzes reagiert neutral. 1 Teil des Salzes löst sich in 347 Teilen Wasser von 17°. In Methylalkohol ist das Jodid wenig löslich im Gegensatz zum Jodid der Monamminbase (S. 341), welches sich darin sehr leicht löst.

### Analyse.<sup>1</sup>

Die Essigsäure wurde in diesen Salzen durch Destillation im Wasserdampfstrom in schwefelsaurer Lösung in  $\frac{1}{5}$ -norm. Natronlauge bestimmt. Hierbei muß besonders Kohlensäure sorgfältig abgehalten werden, man entwickelt daher den Wasserdampf aus Wasser, dem Bariumhydroxyd zugesetzt wurde, und schließt die Vorlage nach außen durch ein Natronkalkrohr ab. Sind Halogene vorhanden, so fügt man Silbersulfat oder Silberoxyd hinzu. Die Bestimmung wird auf 1% genau und kann in  $1\frac{1}{2}$  Stunden ausgeführt werden.<sup>2</sup>

Zuweilen wurde die Bestimmung der Essigsäure durch eine Verbrennung kontrolliert.

Das Chrom mußte in manchen Fällen mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt werden; oft ließ es sich auch, wenn Salze von Säuren vorlagen, die sich bei Rotglut verflüchtigen, durch vorsichtiges allmählich gesteigertes Erhitzen des Salzes im bedeckten Platintiegel als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmen. Mehrfach wurde auch die Bestimmung des Chroms in der Weise ausgeführt, daß es in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu Chromsäure oxydiert und diese jodometrisch ermittelt wurde.<sup>3</sup>

Das Ammoniak wurde durch Destillation mit Natronlauge in  $\frac{1}{5}$ -norm. Salzsäure bestimmt. Die Ammoniakbestimmung wurde gelegentlich durch eine Stickstoffbestimmung nach DUMAS kontrolliert.

---

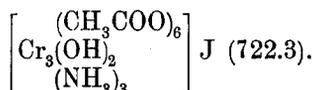
<sup>1</sup> Den Berechnungen liegen die Werte der Atomgewichte der 7. Aufl. der Tabelle von F. W. KÜSTER (1907) zugrunde.

<sup>2</sup> Siehe die Einzelheiten und eine Abbildung des benützten Apparates, sowie Beleganalysen eines reinen Acetates in der Dissertation von E. BÜTTNER, „Über grüne und violette komplexe Chromiacetate“, Tübingen 1912.

<sup>3</sup> Siehe die Einzelheiten in *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 178.

I	0.3807 g	Substanz:	0.2802 g	CO <sub>2</sub>	und	0.1359 g	H <sub>2</sub> O.
	0.2785 g	,,	15.0 ccm	N	(17.5°, 722 mm).		
	0.4713 g	,,	0.1527 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .			
	0.3387 g	,,	0.1097 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	und	0.1087 g	AgJ.

II	0.3290 g	,,	0.1059 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.4012 g	,,	16.53 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
	0.3718 g	,,	7.98 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
	0.4427 g	,,	12.07 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .



Ber.: Cr 21.65%; C 19.93%; H 4.04%.

Gef.: I Cr 22.2%; C 20.07%; H 3.99%.

Cr 22.2%.

II Cr 22.0%.

Ber.: N 5.81%; NH<sub>3</sub> 7.06%; CH<sub>3</sub>COO 49.01%; J 17.58%.

Gef.: I N 6.00%; J 17.35%.

II NH<sub>3</sub> 7.31%; CH<sub>3</sub>COO 48.6%; J 17.31%.

### Bestimmung der Löslichkeit des Jodids in Wasser.

Das Salz wurde mit einer zur Lösung bei weitem nicht hinreichenden Menge Wasser einen halben Tag lang bei 17° geschüttelt.

71.21 g des Filtrates lieferten durch Fällung des Chroms mit Ammoniak in der Hitze und Glühen des Niederschlages 0.0646 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diese Menge entspricht 0.2044 g Jodid.

Demnach löst sich 1 Teil Jodid in 347 Teilen Wasser von 17°.

### 2. Bromid.

35 ccm der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung werden mit 70 ccm wässrigem 6—15%igem Ammoniak verdünnt und unter Umrühren in eine Lösung von 25 g Bromkalium in 145 ccm ebensolchen Ammoniaks eingegossen. Verfährt man umgekehrt, so erhält man leicht ein Bromid mit zu niedrigem Bromgehalt. Nach  $\frac{3}{4}$ stündigem Stehen saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas verdünntem Ammoniak.

Aus dem, wie oben S. 330 angegeben, isolierten Acetat der Triammin-hexaacetato-base erhielten wir auf folgende Weise dasselbe Bromid:

Man löst 10 g Acetat in 100 ccm 8%igem Ammoniak und gießt diese Lösung in eine solche von 25 g Bromkalium in 150 ccm 6%igem Ammoniak.

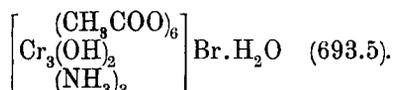
Endlich läßt sich dieses Bromid, allerdings in weniger guter Ausbeute darstellen, indem man 30 g Biacetat der Hexaacetato-base in 45 ccm Wasser löst, eine Lösung von 35 g Ammoniumacetat in 100 ccm 20%igem Ammoniak hinzufügt, nach 1½ Tagen von dem abgeschiedenen, würfelig aggregierten Acetat (siehe oben S. 297) abfiltriert und das violette Filtrat mit 100 ccm 10%igem Ammoniak und sodann mit einer Lösung von 30 g Bromkalium in 50 ccm Wasser versetzt. Daß die Lösung hierbei violett wird, zeigt, daß das Ammoniak unter diesen Umständen nicht nur in die Hexaacetato-base eintritt, sondern noch in anderer Weise wirkt. Aber auch die Triamminbase ist in der ammoniakalischen Lösung nicht beständig, denn nach 14 Tagen erhält man mit Jodkalium oder Bromkalium keine Fällung von Salzen dieser Base mehr.

Das Bromid bildet ein olivgrünes, glänzendes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop entweder abgeschrägte oder dachförmig und zuweilen auch trichterförmig begrenzte, lange, flache Prismen, teils allein, teils als Durchkreuzungszwillinge. Zuweilen sind die Prismen büschelförmig oder sternförmig aggregiert. In Wasser ist das Bromid etwas leichter löslich als das Jodid. Es löst sich ferner in heißem Methylalkohol mit olivgrüner Farbe und scheidet sich daraus beim Erkalten der Lösung in sehr langen sechsseitigen Täfelchen wieder ab. Hierbei findet eine teilweise Zersetzung des Salzes statt, denn das auskristallisierte Bromid zeigt nicht mehr den normalen Gehalt an Ammoniak.

#### Analysen.

Die Salze I und II waren aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung erhalten worden, Salz III ebenso, aber mit dem Unterschied, daß die Lösung nicht 6-, sondern 15%iges Ammoniak enthielt. Salz IV wurde aus dem Acetat der Triamminbase dargestellt; die Salze V und VI wurden aus dem Hexaacetato-biacetat mittels Ammoniak und Ammoniumacetat in wässriger Lösung bereitet.

I	0.4864 g	Substanz:	0.1628 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.2240 g	„	57.87 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.6526 g	„	0.1751 g	AgBr.
	0.6044 g	„	13.51 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
II	0.5059 g	„	10.46 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
	0.6892 g	„	0.2253 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.4333 g	„	0.1432 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.9339 g	„	0.2524 g	AgBr.
	0.4009 g	„	0.3035 g	CO <sub>2</sub> und 0.1638 g H <sub>2</sub> O.
III	0.3905 g	„	0.1304 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.5997 g	„	0.1597 g	AgBr.
	0.5881 g	„	13.51 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
IV	0.6204 g	„	12.95 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
V	0.7698 g	„	16.86 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
VI	0.2227 g	„	0.0581 g	AgBr.
	0.3053 g	„	6.57 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.: Cr 22.55%; Br 11.53%; NH<sub>3</sub> 7.35%; C 20.76%; H 4.51%.

Gef.: I Cr 22.9%; Br 11.42%; NH<sub>3</sub> 7.60%;

Cr 22.43%;

II Cr 22.38%; Br 11.50%; NH<sub>3</sub> 7.04%; C 20.65%; H 4.57%.

Cr 22.6%;

III Cr 22.86%; Br 11.33%; NH<sub>3</sub> 7.8%;

IV NH<sub>3</sub> 7.11%;

V NH<sub>3</sub> 7.46%;

VI Br 11.10%; NH<sub>3</sub> 7.33%.

### 3. Chlorid.

Versucht man das Chlorid, wie das Jodid und Bromid, aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit Chlorkalium zu fällen, so erhält man Chloride, welche weniger als 3 Mol. NH<sub>3</sub> enthalten. Man muß daher folgenden Weg einschlagen:

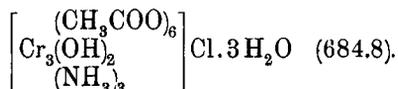
20 g des Chlorids der Hexaacetatobase<sup>1</sup> löst man in 60 ccm absolutem Alkohol und leitet unter Abkühlung trockenes Ammoniakgas ein. Hierbei scheidet sich allmählich das Salz aus. Man saugt es von der Mutterlauge ab und wäscht es mit alkoholischem Am-

<sup>1</sup> WEINLAND und DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3012. — WERNER, ebenda **41** (1908), 3459.

moniak. Es bildet ein hellgrünes, feinkristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinkelige, dicke Platten. Von Wasser wird es ziemlich schwer benetzt, löst sich aber reichlich nach einiger Zeit. Die Lösung in Wasser gibt mit Jodkalium die charakteristischen länglichen, sechsseitigen Täfelchen des Jodids.

## Analyse.

0.5455 g	Substanz:	0.1872 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.7882 g	„	0.1492 g	AgCl.
0.3552 g	„	7.71 ccm	1/5-norm. HCl.
0.5080 g	„	22.95 ccm	1/5-norm. NaOH.



Ber.: Cr 22.83%; Cl 5.18%; NH<sub>3</sub> 7.46%; CH<sub>3</sub>COO 51.7%.

Gef.: Cr 23.5%<sup>1</sup>; Cl 4.68%; NH<sub>3</sub> 7.39%; CH<sub>3</sub>COO 53.3%.

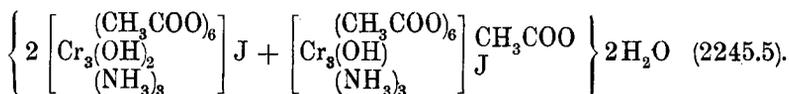
## 4. Jodidacetat.

10 g der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung werden mit 235 ccm 5%igem Ammoniak versetzt und diese Mischung in eine Lösung von 25 g Jodkalium in 250 ccm 6%igem Ammoniak eingegossen. Nach halbstündigem Stehen wird der kristallinische Niederschlag abfiltriert und mit 8%igem Ammoniak einige Male gewaschen.

Das Salz bildet ein olivgrünes Pulver, unter dem Mikroskop sechsseitige, nach einer Achse etwas gestreckte Blättchen und Durchkreuzungszwillinge. In Wasser ist der Körper ziemlich schwer löslich.

## Analyse.

0.6156 g	Substanz:	0.1907 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.1979 g	„	48.24 ccm	1/20-norm. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.2453 g	„	0.1839 g	CO <sub>2</sub> und 0.0958 g H <sub>2</sub> O.
0.8754 g	„	0.2690 g	AgJ.
0.5941 g	„	12.42 ccm	1/5-norm. HCl.



<sup>1</sup> Der zu hohe Wert für Chrom rührt vermutlich daher, daß dem Chlorid etwas Chromhydroxyd beigemischt war.

Ber.: Cr 20.89<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; C 20.31<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; H 4.17<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; J 16.96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; NH<sub>3</sub> 6.83<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.  
 Gef.: Cr 21.21<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; C 20.45<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; H 4.37<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; J 16.61<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; NH<sub>3</sub> 7.12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.  
 Cr 21.17<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### 5. Acetate mit schwankendem Ammoniakgehalt.

Wie im Allgemeinen Teil S. 297 erwähnt wurde, erhält man aus Lösungen des Biacetats der Hexaacetatobase, die mit Ammoniumacetat und Ammoniak versetzt sind, Acetate von Hexaacetato-ammin-trichromi-Verbindungen mit einem meist zwischen 2 und 3 Mol., zuweilen aber auch unter 2 Mol. liegenden Ammoniakgehalt.

Wir lösten 30 g Hexaacetato-trichromi-biacetat in 45 g Wasser und fügten eine Lösung von 35 g Ammoniumacetat in 100 ccm 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniak hinzu. Im Laufe von 1—2 Stunden schied sich ein hellgrünes Salz aus in der Form von eigentümlichen, würfelähnlichen Aggregaten.<sup>1</sup> Die violette Mutterlauge wurde abgesaugt und das Salz zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Die bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate zeigten wechselnde Zusammensetzung:

#### I

0.5718 g Substanz:	0.1922 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 23.02 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Cr.
0.1985 g „	0.1694 g CO <sub>2</sub>	= 23.27 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> C.
		= 57.24 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> CH <sub>3</sub> COO.
0.6825 g „	12.71 ccm <sup>1</sup> / <sub>5</sub> -norm. HCl	= 6.34 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> NH <sub>3</sub> .
Verhältnis Cr:CH <sub>3</sub> COO:NH <sub>3</sub> = 3:6.96:2.53.		

#### II

0.6522 g Substanz:	0.2151 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 22.58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Cr.
0.4740 g „	0.1564 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 22.59 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Cr.
0.9100 g „	15.26 ccm <sup>1</sup> / <sub>5</sub> -n. HCl	= 5.71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> NH <sub>3</sub> .
0.9180 g „	15.49 ccm <sup>1</sup> / <sub>5</sub> -n. HCl	= 5.75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> NH <sub>3</sub> .
0.9393 g „	45.57 ccm <sup>1</sup> / <sub>5</sub> -n. NaOH	= 57.3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> CH <sub>3</sub> COO.
0.7240 g „	34.54 ccm <sup>1</sup> / <sub>5</sub> -n. NaOH	= 56.3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> CH <sub>3</sub> COO.
Verhältnis Cr:CH <sub>3</sub> COO:NH <sub>3</sub> = 3:6.6:2.34.		

<sup>1</sup> Man erhält aber auch derartige Acetate aus anders zusammengesetzten Lösungen:

Z. B.: 30 g Biacetat, 15 g Ammoniumacetat, 50 ccm Wasser und 25 ccm 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iges Ammoniak; ferner: 30 g Biacetat, 30 g Ammoniumacetat, 50 ccm Wasser und 75 ccm 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iges Ammoniak. Auch durch große Steigerung der Ammoniakmenge gelangt man nicht zu Acetaten, die 3 Mol. NH<sub>3</sub> besitzen,

## III

0.5080 g	Substanz:	22.95 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 53.3 %	CH <sub>3</sub> COO.
0.1780 g	„	0.0595 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 22.89 %	Cr.
0.4448 g	„	7.58 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.80 %	NH <sub>3</sub> .

Verhältnis Cr:CH<sub>3</sub>COO:NH<sub>3</sub> = 3:6.2:2.32.

## IV

0.3505 g	Substanz:	0.1204 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 23.52 %	Cr.
1.1021 g	„	50.06 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 53.62 %	CH <sub>3</sub> COO.
0.9343 g	„	16.04 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.85 %	NH <sub>3</sub> .

Verhältnis Cr:CH<sub>3</sub>COO:NH<sub>3</sub> = 3:6.03:2.28.

## V

0.9110 g	Substanz:	14.29 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.34 %	NH <sub>3</sub> .
0.6812 g	„	33.61 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 58.23 %	CH <sub>3</sub> COO.
0.6060 g	„	0.2002 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 22.62 %	Cr.

Verhältnis Cr:CH<sub>3</sub>COO:NH<sub>3</sub> = 3:6.8:2.16.

## VI

0.7165 g	Substanz:	0.2429 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 23.21 %	Cr.
0.5363 g	„	25.28 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 55.6 %	CH <sub>3</sub> COO.
0.5026 g	„	7.25 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 4.91 %	NH <sub>3</sub> .

Verhältnis Cr:CH<sub>3</sub>COO:NH<sub>3</sub> = 3:6.33:1.94.

## VII

0.4290 g	Substanz:	0.1444 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 23.05 %	Cr.
0.5185 g	„	24.07 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 54.8 %	CH <sub>3</sub> COO.
0.3651 g	„	5.12 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 4.78 %	NH <sub>3</sub> .

Verhältnis Cr:CH<sub>3</sub>COO:NH<sub>3</sub> = 3:6.3:1.89.

Keines der so dargestellten Acetate zeigt somit eine glatte Zusammensetzung.

Um zu sehen, ob es möglich ist, aus einem dieser Acetate etwa Salze mit 2 Mol. NH<sub>3</sub> im Kation zu isolieren, stellten wir aus mehreren von ihnen durch Fällung mit Jodkalium Jodide dar. Aber auch diese zeigten einen wechselnden Ammoniakgehalt.

Zur Darstellung der Jodide lösten wir 5 g Acetat in etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essig-

wohl aber findet sich in den violettgefärbten Lösungen Triammin-hexaacetato-base. Denn man kann aus ihr mit Jodkalium oder Bromkalium die betreffenden Salze fällen (siehe oben S. 333).

säure (in Wasser allein sind diese Acetate schwerlöslich) und fügten eine Lösung von 25 g Jodkalium in 75 ccm Wasser zu. Das Jodid scheidet sich im Laufe einiger Stunden ab. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet bilden die Jodide hellolivgrüne Pulver, unter dem Mikroskop längliche, sechsseitige Täfelchen und Durchkreuzungszwillinge.

## Analysen.

## I

0.5774 g	Substanz:	0.1820 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	= 21.58 %	Cr.
1.1864 g	„	46.84 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 46.6 %	$\text{CH}_3\text{COO}$ .
0.4329 g	„	6.55 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.15 %	$\text{NH}_3$ .
0.7731 g	„	20.77 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 17.06 %	J. <sup>1</sup>

## II

Dieses Salz wurde aus ziemlich stark essigsaurer Lösung gefällt:

Eine Lösung von 5 g Acetat in etwa 400 ccm 7.5 % iger Essigsäure wurde mit einer solchen von 25 g Jodkalium in 40 ccm 7.5 % iger Essigsäure versetzt.

0.7018 g	Substanz:	0.2168 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	= 21.15 %	Cr.
0.7804 g	„	31.43 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 47.5 %	$\text{CH}_3\text{COO}$ .
0.6720 g	„	11.15 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.65 %	$\text{NH}_3$ .
0.2815 g	„	7.28 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 16.42 %	J.

## III

0.4575 g	Substanz:	0.1438 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	= 21.5 %	Cr.
0.4955 g	„	18.90 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 45.0 %	$\text{CH}_3\text{COO}$ .
0.4665 g	„	6.90 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.04 %	$\text{NH}_3$ .
0.5195 g	„	13.48 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 16.49 %	J.

## IV

0.5298 g	Subst.:	130.0 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 21.3 %	Cr.
0.7688 g	„	31.48 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH	= 48.3 %	$\text{CH}_3\text{COO}$ .
0.6204 g	„	9.22 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.1 %	$\text{NH}_3$ .
0.7903 g	„	20.91 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 16.8 %	J.

## V (aus stark essigsaurer Lösung)

0.6771 g	Substanz:	0.2088 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	= 21.1 %	Cr.
0.5798 g	„	9.92 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl	= 5.8 %	$\text{NH}_3$ .

<sup>1</sup> Das Jod wurde mittels Eisenammoniakalaun und Schwefelsäure in eine Jodkaliumlösung überdestilliert und mit  $\frac{1}{20}$ -norm. Thiosulfatlösung titriert.

Hiernach verhalten sich:

	Cr	: CH <sub>3</sub> COO	: NH <sub>3</sub>	: J
in I	3	: 5.73 <sup>1</sup>	: 2.19	: 0.97
„ II	3	: 5.97	: 2.46	: 0.96
„ III	3	: 5.56 <sup>1</sup>	: 2.15	: 0.95
„ IV	3	: 6.00	: 2.18	: 0.97
„ V	3	: —	: 2.54	: —

## II. Über eine einfache Darstellung von Salzen der Hexaacetato-monammin-trichromi-base.

Wie im Allgemeinen Teil S. 300 mitgeteilt wurde, fanden wir, daß man zu den Salzen dieser von WERNER<sup>2</sup> zuerst beobachteten Reihe leicht gelangt, wenn man das Biacetat der Hexaacetato-base mit Ammoniumacetatlösung erhitzt. Aus dem so erhaltenen Körper, einer Verbindung von 3 Mol. Monamminacetat mit 1 Mol. Hexaacetato-Biacetat, lassen sich die anderen Salze darstellen.

### 1. Acetat.

Die Lösung von 24 g Biacetat der Hexaacetato-trichromi-base, das, wie oben S. 329 beschrieben, erhalten wird, in 56 ccm Wasser wird nach Beseitigung des schwerlöslichen, grünen Acetats (vgl. S. 329) mit 16 g festem Ammoniumacetat versetzt und die Lösung in einer Kristallisierschale auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich eine reichliche Menge eines hellgrünen, mikrokristallinischen Pulvers abgeschieden hat. Dieses ist das Monamminacetat. Nach dem Erkalten verdünnt man das dickliche, grüne Gemisch mit Alkohol und saugt die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Acetat ab. Zur Reinigung verrührt man es mit 96%igem Alkohol, saugt mittels Nutsche die grüne Flüssigkeit ab und wiederholt das Aufschlänmen mit Alkohol und Absaugen noch einmal. Schließlich wäscht man noch so lange, bis der Alkohol fast farblos abläuft. Die alkoholische Waschflüssigkeit darf nur noch eine schwache Ammoniakreaktion geben. Man streicht das Acetat auf Ton und trocknet es zuerst an der Luft, später im Schwefelsäureexsikkator noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang. Die Ausbeute an Monamminacetat beträgt etwa 15 g.

<sup>1</sup> Diese zu niedrigen Essigsäurewerte rühren vermutlich von etwas den Salzen beigemengtem Chromhydroxyd her.

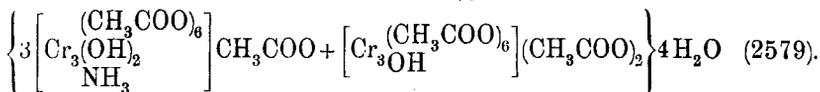
<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3451.

Das Acetat bildet unter dem Mikroskop flache Nadeln, die meist zu drusenartigen Häufchen vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich reichlich, aber doch sehr langsam löslich, da es sehr schwer benetzbar ist. In heißem Wasser löst es sich leicht, kristallisiert beim Erkalten der Lösung aber nicht wieder aus. Beim Erwärmen in wässriger Lösung tritt Zersetzung des Komplexes ein, denn die Fällungsmittel Jodkalium, Rhodankalium und Natriumperchlorat bewirken in den erwärmten Lösungen keine Ausscheidung der entsprechenden Monamminsalze mehr, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Alkohol und Aceton lösen das Acetat äußerst langsam und nur wenig.

#### Analysen.

I	0.5234 g	Substanz:	0.1878 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	1.3830 g	„	77.66 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
	1.0359 g	„	6.30 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
II	0.7965 g	„	0.2848 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	0.6649 g	„	37.69 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
	1.5095 g	„	8.80 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.: Cr 24.25%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  66.37%;  $\text{NH}_3$  1.98%.

Gef.: I Cr 24.57%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  66.28%;  $\text{NH}_3$  2.07%.

II Cr 24.48%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  66.91%;  $\text{NH}_3$  1.99%.

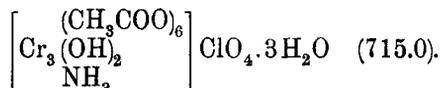
#### 2. Perchlorat.

Man stellt durch Schütteln von etwa 20 g Hexaacetato-monammin-acetat mit 250 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur eine Lösung dieses Salzes her. Eine Filtration vom Ungelösten ist nicht leicht durchführbar. Man läßt daher entweder den suspendierten Körper in einem Standzylinder an einem kühlen Ort sich absetzen oder man trennt ihn von der Lösung durch Zentrifugieren. Die klare Lösung erscheint bei künstlicher Beleuchtung im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün. Man versetzt sie nach und nach mit kalt gesättigter Natriumperchloratlösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das in schönen, verhältnismäßig großen, häufig parallel aufeinandergeschichteten, grünen Tafeln von quadratförmigem Umriß kristallisierende Perchlorat der Monamminbase aus. Man saugt es von der Mutterlauge ab und wäscht

es mit wenig eiskaltem Wasser. Es wird auf Ton abgepreßt und  $\frac{1}{2}$  Tag lang an der Luft und schließlich  $\frac{1}{4}$  Stunde über Schwefelsäure getrocknet. In Wasser ist es ziemlich leichtlöslich, ebenso in Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol und Aceton.

## Analyse.

0.6219 g	Substanz:	0.2004 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
0.6219 g	„	0.1200 g	$\text{AgCl}$ . <sup>1</sup>
0.6107 g	„	4.55 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. $\text{HCl}$ .



Ber.: Cr 21.87 %; Cl 4.96 %;  $\text{NH}_3$  2.38 %.

Gef.: Cr 22.06 %; Cl 4.77 %;  $\text{NH}_3$  2.54 %.

## 3. Jodid.

180 ccm der bei gewöhnlicher Temperatur, wie es bei der Darstellung des Perchlorats beschrieben wurde, bereiteten Monamminacetatlösung versetzt man zur Beseitigung etwa vorhandenen Triamminsalzes mit 10 g Jodkalium, filtriert nach einiger Zeit das ausgeschiedene Salz ab und fügt nunmehr zum Filtrat noch 70 g festes Jodkalium. Nach etwa 1 Stunde saugt man das auskristallisierte Monamminjodid auf der Nutsche scharf ab, wäscht es mit kleinen Quantitäten einer Mischung von gleichen Teilen Essigäther, Alkohol und eiskaltem Wasser und läßt es auf Ton 4 Stunden lang an der Luft trocknen.

Es kristallisiert in quadratförmigen, dünnen, grünen Blättchen. In Wasser, Äthyl- und Methylalkohol löst es sich leicht, nicht in Äther und Essigäther.

Dieses Salz ist von A. WERNER<sup>2</sup> auf andere Weise schon erhalten worden (siehe oben S. 300).

## Analysen.

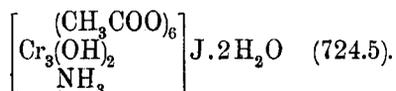
I	0.5495 g	Substanz:	0.1735 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	0.7736 g	„	32.36 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. $\text{NaOH}$ .
	0.5495 g	„	7.29 ccm	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{AgNO}_3$ . <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde das Salz mit Soda im Platintiegel mäßig erhitzt und das gebildete Chlorion mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung gefällt.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 41 (1908), 3451.

<sup>3</sup> Halogenbestimmung nach VOLHARD in salpetersaurer Lösung (nach Ausfällung des Chroms durch Ammoniak) mittels  $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitrat- und Rhodanammionlösung.

0.1719 g	Substanz:	4.53 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . <sup>1</sup>
0.7759 g	„	6.49 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.
II 0.3520 g	„	9.82 ccm	$\frac{1}{20}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . <sup>1</sup>
0.4333 g	„	2.71 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.:	Cr	21.58%	$\text{CH}_3\text{COO}$	48.88%	J	17.51%	$\text{NH}_3$	2.35%
Gef.:	I Cr	21.62%	$\text{CH}_3\text{COO}$	49.38%	J	16.84%	$\text{NH}_3$	2.85%
					J	16.73%		
	II	—	—	—	J	17.71%	$\text{NH}_3$	2.13%

Wie im Allgemeinen Teil S. 301 erwähnt wurde, erhielten wir mit Rhodankalium aus der Lösung des Monamminacetats Rhodanide mit zu hohem Ammoniakgehalt.

#### Analysen.

I 0.3345 g	Substanz:	3.72 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl = 3.78% $\text{NH}_3$ .
II 0.2552 g	„	2.98 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl = 3.98% $\text{NH}_3$ .

Da für das wasserfreie Monamminrhodanid nur 2.69% Ammoniak berechnet sind, ist der gefundene Wert viel zu hoch. Den vermutlichen Grund hierfür siehe oben S. 301. Desgleichen war ein Quecksilberjodiddoppelsalz zu reich an Ammoniak (vgl. S. 301). Man erhält es durch Zusatz einer Quecksilberjodidjodkaliumlösung zur Lösung des Monamminacetats in Form eines gelbgrünen, kristallinen Pulvers, das in Wasser sehr schwerlöslich ist.

#### Analyse.

0.5816 g	Substanz:	0.1022 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 12.0\%$ Cr.
0.7703 g	„	5.02 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl = 2.22% $\text{NH}_3$ .
Hiernach verhält sich Cr: $\text{NH}_3 = 3 : 1.7$ .			

### III. Über eine Rhodanato-hexaacetato-trichromi-Verbindung.<sup>2</sup>

Man erwärmt eine Lösung von 15 g Hexaacetato-biacetat und 6 g Rhodankalium in 40 ccm Wasser nach Zusatz von 4 g Eisessig auf dem Wasserbade; hierbei scheidet sich die Verbindung in sehr

<sup>1</sup> Jodbestimmung durch Destillation mit Ferri-ammon-sulfat und verdünnter Schwefelsäure.

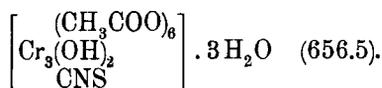
<sup>2</sup> Vgl. hierzu S. 301 ff.

guter Ausbeute (etwa 80% der berechneten Menge) ab. Man läßt erkalten und saugt das saftgrüne, kristallinische Pulver ab, zerdrückt die Aggregate auf der Nutsche und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nur noch schwach grün gefärbt ist. Um das Rhodankalium völlig zu beseitigen, kristallisiert man die Verbindung aus 50%igem Methylalkohol um. Man trocknet  $\frac{1}{2}$  Stunde im Schwefelsäureexsikkator.

Die Bildung der Verbindung erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur viel langsamer. Ihre Eigenschaften sind bereits auf S. 303 beschrieben.

Analyse der aus 50%igem Methylalkohol umkristallisierten Verbindung.

I	0.7137 g	Substanz:	0.2502 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	0.7137 g	„	10.79 ccm	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{AgNO}_3$ .
II	0.6893 g	„	0.2409 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	0.6893 g	„	10.41 ccm	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{AgNO}_3$ .
	1.3604 g	„	62.98 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. $\text{NaOH}$ . <sup>1</sup>
III	1.0853 g	„	0.3787 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	1.0853 g	„	16.07 ccm	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{AgNO}_3$ .



Ber.: Cr 23.82%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  53.94%; CNS 8.84%.

Gef.: I Cr 24.00%; — CNS 8.78%.

II Cr 23.93%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  54.6%; CNS 8.77%.

III Cr 23.89%; — CNS 8.60%.

Verhalten der drei Moleküle Wasser des Körpers im Vakuum über Schwefelsäure:

1.4480 g verloren unter diesen Umständen im Laufe von 7 Wochen  $0.0496 \text{ g H}_2\text{O} = 3.43\% \text{ H}_2\text{O}$  und im Laufe von 11 Wochen  $0.0617 \text{ g H}_2\text{O} = 4.26\% \text{ H}_2\text{O}$ . Berechnet sind für einen Verlust von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O} : 2.74\%$ . Hiernach verliert die Verbindung nur sehr langsam Wasser und zwar in 7 Wochen etwa  $1\frac{1}{4}$  Mol. und in 11 Wochen etwa 1.6 Mol.

<sup>1</sup> Die Bestimmung der Essigsäure kann auch bei diesem Körper durch Destillation mit Schwefelsäure und Silbersulfat im Wasserdampfstrom ausgeführt werden (vgl. S. 331). Eine Zersetzung des Rhodansilbers durch die schließlich ziemlich konzentrierte Schwefelsäure findet nicht statt.

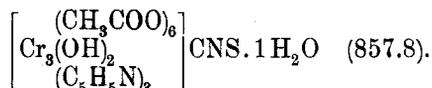
Eine sehr bemerkenswerte Reaktion des Rhodanatokörpers ist folgende:

Aus seiner Lösung in Methylalkohol scheidet sich auf Zusatz von konzentriertem wässerigen Ammoniak bald eine hellgrüne Verbindung in feinen Nadeln aus, die das Rhodanid<sup>1</sup> der im 1. Abschnitt (S. 296) beschriebenen Hexaacetato-triammin-base in unreinem Zustande vorstellt. Zu diesem Rhodanid gelangt man auch nach der als zweite Darstellung des Bromids S. 333 angegebenen Methode.

Desgleichen erhält man aus der methylalkoholischen mit Pyridin versetzten Lösung das Rhodanid der Tripyridinbase.<sup>2</sup> In besonders gut ausgebildeten Kristallen scheidet sich diese Verbindung aus einer filtrierten Lösung von 5 g Rhodanatokörper in 50 g kaltem Pyridin beim Verdunsten des Pyridins an der Luft allmählich aus. Sie bildet hellolivgrüne, flache Prismen mit lang zugespitzten Enden.

#### Analyse.

0.3477 g	Substanz:	0.0917 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.3048 g	„	3.88 ccm	$\frac{1}{10}$ -norm. AgNO <sub>3</sub> .
0.4047 g	„	7.02 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.: Cr 18.23 %; CNS 6.77 %; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 27.65 %.

Gef.: Cr 18.06 %; CNS 7.4 %; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 27.42 %.

#### IV. Über Salze einer violetten Pentaacetato-trichromi-base.

Das leitende Salz dieser Reihe ist, wie oben S. 305 ausgeführt wurde, das Monoacetat. Es ist charakterisiert durch seine Kristallform (Rhomboeder) und durch seine im Vergleich zu den anderen Salzen geringe Löslichkeit. Bei der Behandlung von diesen mit Wasser scheidet sich daher, da sie außerdem hydrolytisch gespalten

<sup>1</sup> Analyse eines solchen Rhodanids.

0.5625 g Substanz: 146.8 ccm  $\frac{1}{20}$ -norm. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 22.7 % Cr.

0.7140 g „ 12.54 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. HCl = 6.0 % NH<sub>3</sub>.

0.5531 g „ 7.38 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO<sub>3</sub> = 7.7 % CNS.

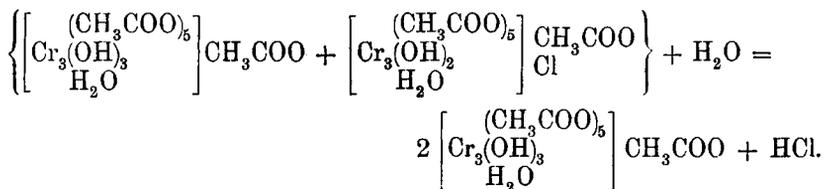
0.7261 g „ 31.66 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 51.5 % CH<sub>3</sub>COO.

Hiernach verhalten sich:

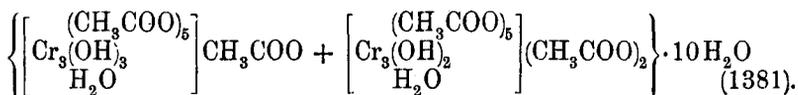
Cr : NH<sub>3</sub> : CNS : CH<sub>3</sub>COO = 3 : 2.4 : 0.92 : 6.0.

<sup>2</sup> WEINLAND und GUSMANN, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 174.

sind, dieses weniger leichtlösliche Monoacetat aus. Auch die Salze der Base mit Mineralsäuren<sup>1</sup> verhalten sich so, z. B. das Chloridacetat:



### 1. Sesquiacetat,



Diejenigen Salze dieser Reihe, zu denen man von der grünen Hexaacetato-trichromi-base aus zuerst gelangt, sind das nadelförmige Sesquiacetat und das rhomboedrische Monoacetat. Diese dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung der anderen Salze.

Das nadlige Sesquiacetat erhält man folgendermaßen:

Man löst etwa 80 g des grünen Biacetats der Hexaacetato-chrombase<sup>2</sup> in ca. 400 ccm Wasser und verdampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis der Rückstand einen sehr dicken Sirup bildet. Die Farbe ist dann schon nicht mehr rein grün. Man nimmt von neuem mit 400 ccm Wasser auf, verdampft wiederum und wiederholt dies noch einmal, im ganzen verdampft man also die Lösung dreimal, und zwar das letztmal bis zur Trockne. Man löst sodann 30 g des schmutziggrünen Rückstandes in etwa 45 ccm Wasser durch Erwärmen, filtriert die schmutziggrüne Lösung heiß von dem fast stets vorhandenen, schwerlöslichen grünen Acetat (S. 329) ab, fügt zum klaren Filtrat 24 g festes Ammoniumacetat hinzu, erwärmt zur vollständigen Lösung des letzteren

<sup>1</sup> Bei dem Bromidacetat scheidet sich unter diesen Umständen nur wenig Monoacetat aus.

<sup>2</sup> Wie oben S. 329 angegeben, erhält man dieses Biacetat durch Eindampfen seiner essigsauren Lösung auf dem Wasserbade. Es empfiehlt sich nicht, das Salz so lange zu erhitzen, bis es nicht mehr nach Essigsäure riecht, da sich hierbei erhebliche Mengen des S. 329 erwähnten sehr schwerlöslichen, grünen Acetats bilden, sondern es ist vorzuziehen, es zur Beseitigung anhängender Essigsäure über Natronkalk zu legen. Verwendet man ein noch stark nach Essigsäure riechendes Präparat zur Darstellung der violetten Base, so muß noch ein- oder zweimal mehr eingedampft werden, als oben angegeben.

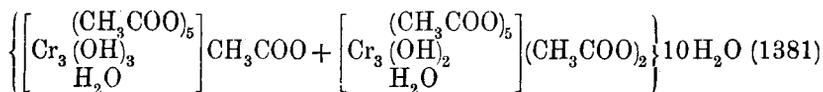
nochmals auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Im Laufe eines Tages scheidet sich das hellviolette, nadelförmige Sesquiacetat in einer Ausbeute von etwa 15—20% des grünen Biacetats aus. Man saugt die jetzt rein grün gefärbte Mutterlauge vom violetten Salz ab und wäscht dieses mit absolutem Alkohol, bis derselbe fast farblos abläuft. Läßt man die Mutterlauge bei etwa 40° längere Zeit stehen, so erhält man nochmals annähernd die gleiche Menge Sesquiacetat. Um dasselbe vollständig von Ammoniumacetat zu befreien, muß man es mit absolutem Alkohol verreiben, diesen absaugen und das Salz noch einmal ebenso behandeln. Man läßt es dann an der Luft liegen, bis der größte Teil des Alkohols verdunstet ist und legt es schließlich kurze Zeit über Schwefelsäure zur völligen Trocknung. So dargestellt ist das Sesquiacetat meist direkt rein und erscheint unter dem Mikroskop durchaus einheitlich. Sollte es durch den schwerlöslichen, grünen Körper etwas verunreinigt sein, so löst man es in der gerade hinreichenden Menge warmen Wassers (1 Teil in etwa 22 Teilen Wasser), filtriert, fügt etwa die sechs- bis achtfache Menge (in bezug auf die Menge des angewandten Sesquiacetats) Ammoniumacetat und etwas verdünnte Essigsäure hinzu, erwärmt zur Lösung und läßt erkalten. Das ausgeschiedene Acetat wird, wie oben, mit Alkohol gewaschen.

Es bildet lange, dünne, flache, gerade abgeschnittene Nadeln, die häufig zu Büscheln aggregiert sind. Es ist unlöslich in Aceton und Methylalkohol und wenig löslich in Äthylalkohol.

Zur Analyse wurde die Substanz eine halbe Stunde lang über Schwefelsäure getrocknet.

#### Analysen.

I	0.3245 g Substanz:	0.1070 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.8503 g „	39.71 ccm 1/5-norm. NaOH.
II	0.4191 g „	0.1389 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.4741 g „	22.43 ccm 1/5-norm. NaOH.



Ber.: Cr 22.64%; CH<sub>3</sub>COO 55.55%.

Gef.: I Cr 22.58%; CH<sub>3</sub>COO 55.1%.

II Cr 22.69%; CH<sub>3</sub>COO 55.8%.

Man kann das Sesquiacetat auch aus dem Monoacetat der Base (siehe unten S. 347) durch Einwirkung von Ammoniumacetat

allein oder auch von Ammoniumacetat und verdünnter Essigsäure darstellen. Dies beruht, wenn man Ammoniumacetat allein anwendet, auf dessen hydrolytischer Spaltung; seine Lösung reagiert sauer.

a) Zu einer Lösung von 4 g Monoacetat in 80 ccm warmem Wasser und 25 ccm Methylalkohol fügt man 10 g Ammoniumacetat hinzu. Man läßt dann bei etwa 30° verdunsten, wobei bald, und zwar nach mehrmaliger Erschütterung der Kristallisierschale (die Lösung ist manchmal übersättigt), die Abscheidung des nadelförmigen Acetats beginnt.

b) 4 g Monoacetat werden in 80 ccm warmem Wasser und 25 ccm Methylalkohol gelöst und der Lösung nach der Filtration 10 g Ammoniumacetat und 7.5 g konzentrierte Essigsäure zugesetzt. Nach etwa 1—2tägigem Stehen bei ungefähr 30° haben sich lange, hellviolette, an den Enden gerade abgeschnittene Nadeln ausgeschieden.

#### Analysen.

- a) 0.3504 g Substanz: 0.1171 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 0.6271 g „ 29.22 ccm 1/5-norm. NaOH.  
 b) 0.3059 g Substanz: 0.1013 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 0.8035 g „ 37.78 ccm 1/5-norm. NaOH.  
 Ber.: Cr 22.64%; CH<sub>3</sub>COO 55.55%.  
 Gef.: a) Cr 22.88%; CH<sub>3</sub>COO 55.0%.  
 „ b) Cr 22.67%; CH<sub>3</sub>COO 55.5%.

Bestimmung des Wasserverlustes des Sesquiacetats im Vakuum über Schwefelsäure.

2.5001 g Substanz verloren in 7 Wochen im Vakuum über Schwefelsäure 0.3301 g Wasser = 13.20% H<sub>2</sub>O. Hiernach war Gewichtskonstanz eingetreten. Für den Verlust von 10 Mol. H<sub>2</sub>O aus Cr<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>13</sub>(OH)<sub>5</sub>·12H<sub>2</sub>O (1381) berechnen sich 13.04%.

Von den 12 Molekülen Wasser haften demnach zwei fester, als die übrigen zehn (vgl. hierzu unten S. 351).

#### 2. Monoacetat.

a)<sup>1</sup> mit 12H<sub>2</sub>O.



Ebenso wie das Sesquiacetat kann man auch das rhomboedrische Monoacetat der violetten Base vom grünen Hexaacetato-biacetat

<sup>1</sup> b) s. unten S. 352.

aus darstellen. Man verfährt hierzu, wie bei der Darstellung des Sesquiacetats, verdampft aber im ganzen nur zweimal und zuletzt nur so weit, bis ein dünner Sirup entstanden ist. Beim Erkalten scheidet sich dann meist das Monoacetat in dunkelvioletten Kristallen aus. Man wäscht es mit 50%igem Aceton. Diese Darstellungsmethode ist nicht unbedingt sicher, da es für die Abscheidung des Monoacetats sehr auf die Menge der violetten Base in der Lösung ankommt.

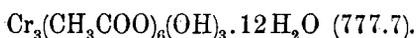
Mehr Aussicht auf Erfolg und eine gute Ausbeute bietet das folgende Verfahren:

Man verdampft beim zweiten Male zur völligen Trockne, zerreibt den Rückstand zu einem feinen Pulver, übergießt 50 g desselben mit 100 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur und läßt unter häufigem Schütteln 3 Tage lang stehen. Hierbei scheidet sich das Salz aus. Die Ausbeute beträgt etwa 10—15% vom Ausgangsmaterial.

Analyse eines nach dieser Methode dargestellten und aus schwach essigsaurem Wasser umkristallisierten Monoacetats:

0.5211 g Substanz: 0.1519 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.6439 g „ 25.24 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.11%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  45.53%.

Gef.: Cr 19.96%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  46.27%.

Obleich die geschilderte Darstellungsmethode eine ziemlich gute Ausbeute an Monoacetat liefert, ist dennoch einem der beiden im folgenden zu beschreibenden Verfahren der Vorzug zu geben, da sie sicher zum Ziele führen, während es bei jener auf die Konzentration der grünen und violetten Acetate in der wässrigen Lösung ankommt, welche man nicht immer richtig trifft, so daß der Fall eintreten kann, daß man das Monoacetat überhaupt nicht erhält; dann ist das grüne Hexaacetatobiacetat nicht oft genug oder aber auch zu häufig mit Wasser abgedampft worden.

1. Man geht vom Sesquiacetat der violetten Base aus (S. 345) und verrührt 10 g davon mit 35 g heißem Wasser; hierbei findet vorübergehend Lösung statt, bald beginnt aber die Abscheidung des Monoacetats, die beim Verdunsten der Lösung an der Luft weiter fortschreitet. Die Ausbeute beträgt, wenn man nach 1 Stunde abfiltriert, 80—83% vom angewandten Sesquiacetat.

## Analysen.

I 0.6462 g	Substanz:	0.1918 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
II 0.5449 g	„	0.1603 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.4645 g	„	17.91 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
III 0.2777 g	„	0.0825 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.1975 g	„	0.1347 g	CO <sub>2</sub> und 0.0988 g H <sub>2</sub> O.
0.4456 g	„	17.30 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

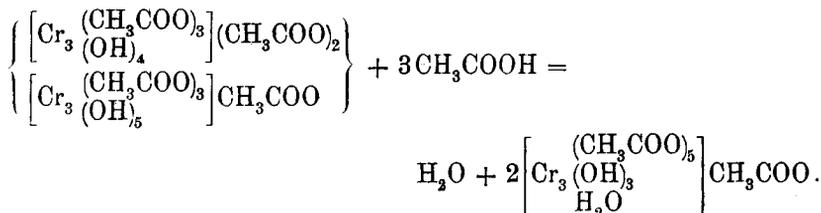
Ber.: Cr 20.11%; CH<sub>3</sub>COO 45.53%; C 18.52%; H 5.83%.

Gef.: I Cr 20.32%.

II Cr 20.14%; CH<sub>3</sub>COO 45.51%.

III Cr 20.34%; CH<sub>3</sub>COO 45.83%; C 18.60; H 5.60%.

2. Man geht von dem im V. Abschnitt (S. 359) beschriebenen rotvioletten, bipyramidalen Sesquiacetat der Triacetatobase aus, indem man in dessen Kation durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure Acetatoreste einführt:



30 g des bipyramidalen Acetats werden in 200 ccm 10%iger Essigsäure durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dann läßt man die filtrierte Lösung einige Zeit in einer flachen Kristallisierschale bei einer Temperatur von 60° stehen. Man bemerkt hierbei, daß die ursprünglich rotviolette Lösung des bipyramidalen Acetats eine mehr blauviolette Färbung annimmt. Nach wenigen Stunden beginnt die Abscheidung des Monoacetats in plattigen Rhomboedern. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten der überstehenden Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert noch eine weitere Menge Monoacetat aus. In der Regel werden auf diese Weise aus 100 g bipyramidalem Sesquiacetat 65—70 g Monoacetat erhalten. Sollten sich außerdem hellviolette Nadeln eines Acetats von höherem Essigsäuregehalt ausscheiden, so setzt man zur Lösung noch etwas warmes Wasser hinzu, wodurch hydrolytische Spaltung in Monoacetat und Essigsäure erfolgt.

Dieses Verfahren liefert außer guter Ausbeute ein sehr reines Salz.

Analysen eines nach dieser Methode dargestellten Monoacetats:

I 0.3877 g Substanz: 0.1152 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

II 0.2913 g „ 0.0862 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ber.: Cr 20.11%.

Gef.: I Cr 20.34%.

II Cr 20.26%.

Analyse eines nach dieser Methode bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Monoacetats.

0.2913 g Substanz: 0.0862 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.3362 g „ 13.45 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.11%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  45.53%.

Gef.: Cr 20.26%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  47.2%.

Die letzte von uns beobachtete Bildungsweise des Monoacetats ist folgende:

Wie wir oben S. 314 erwähnten, erhielten wir aus dem Biacetat der Hexaacetatobase außer Salzen der Pentabase allein ein Doppelacetat der grünen Hexaacetato- und der violetten Pentaacetatobase (seine Darstellung und Beschreibung s. unten S. 358). Dieses Salz liefert mit warmem Wasser das Monoacetat der violetten Pentaacetatobase. Man übergießt 5 g desselben mit 10 ccm lauwarmem Wasser und rührt um, worauf sich nach einigen Minuten das Monoacetat in den charakteristischen Rhomboedern abscheidet. Man erhält etwas mehr als die Hälfte des angewandten Doppelacetats.

#### Analyse.

0.4222 g Substanz: 0.1246 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.3552 g „ 13.89 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.11%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  45.53%.

Gef.: Cr 20.21%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  46.2%.

Das Monoacetat bildet dunkelviolette Rhomboeder<sup>1</sup> mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Rhomboeder. Die Kristalle sind schwach doppelbrechend und zeigen schwachen Dichroismus, und zwar rotviolett und blau.

Die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser siehe unten S. 351. Leichter löst es sich in heißem Wasser, dem etwas Methylalkohol zu-

<sup>1</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. RICHARD LANG, Assistenten am Geologisch-Mineralogischen Institut in Tübingen.

gesetzt ist. Es ist ferner ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Aceton und gar nicht in Äther. Das beste Lösungsmittel ist 96%iger Eisessig. Das Salz läßt sich unzersetzt aus kaltem und warmem Wasser umkristallisieren.

Analyse eines aus kaltem Wasser umkristallisierten Monoacetats:

0.3031 g Substanz: 0.0898 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Ber.: Cr 20.11%; gef.: Cr 20.29%.

Bei der Umkristallisation aus heißem Wasser setzt man etwas verdünnte Essigsäure und Methylalkohol zu.

Die frisch bereitete Lösung des Salzes reagiert neutral, nach etwa 4 Tagen ist sie aber schwach sauer.

Bestimmung der Löslichkeit des Monoacetats in Wasser.

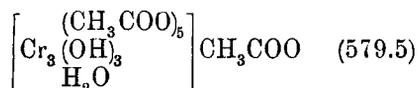
Eine Probe des Salzes wurde fein verrieben und mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge Wasser einen halben Tag lang bei  $17.5^\circ$  geschüttelt.

12.986 g des Filtrates lieferten beim Eindampfen und Veraschen des Rückstandes im Platintiegel 0.1698 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entsprechend 0.5783 g Monoacetat. Hiernach löst sich 1 Teil des Monoacetats in 21.5 Teilen Wasser von  $17.5^\circ$ .

Wasserverlust des Monoacetats beim Trocknen.

a) Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das zerriebene Monoacetat schnell Wasser, wobei es eine mehr blaue Färbung annimmt. Schon nach 8 Tagen ist Gewichtskonstanz eingetreten. Nach etwa 7 Wochen hatten 1.9132 g des Acetats unter diesen Umständen 0.4916 g Wasser verloren = 25.69%  $\text{H}_2\text{O}$ . Für einen Verlust von 11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  sind 25.48% Verlust berechnet. Hiernach hat das Salz von den 12 Mol. hierbei 11 verloren.

Eine Chrombestimmung ergab aus 0.3068 g entwässertem Salz 0.1220 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  = 27.23% Cr; für



sind berechnet: 26.98% Cr.

b) Läßt man das Monoacetat bei einer Temperatur von  $60^\circ$  verwittern, so entweichen innerhalb 5 Stunden 11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

1.5410 g verloren 0.3815 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 24.76%. Die Analyse des Trockenrückstandes zeigt, daß in dem Verhältnis von Chrom zu

Essigsäure keine Änderung eingetreten war, daß also auch beim Erhitzen des Salzes auf 60° nur eine Abgabe von 11 Mol. H<sub>2</sub>O stattgefunden hatte.

#### Analyse.

0.3678 g Substanz: 0.1424 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.4992 g „ 25.97 ccm 1/5-norm. NaOH.

Ber.: Cr 26.98%; CH<sub>3</sub>COO 61.11%.

Gef.: Cr 26.5%; CH<sub>3</sub>COO 61.4%.

#### Bestimmung des Molekulargewichtes des Monoacetats mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O auf kryoskopischem Wege.

1. 0.1069 g Substanz bewirkten in 20.433 g Wasser eine Depression von 0.017° (Mittel von 0.019°, 0.017° und 0.014°), was einem Molekulargewicht von 569 entspricht. Konstante des Wassers: 18.5 (nach RAOULT).<sup>1</sup>

2. 0.1131 g Substanz bewirkten in 22.532 g Acetophenon eine Depression von im Mittel 0.0875° (0.085° und 0.090°), was ein Molekulargewicht von 324 ergibt. Die Gefrierpunktskonstante beträgt für Acetophenon nach GARELLI und MONTANARI<sup>2</sup> 56.5.

3. 0.2193 g Substanz bewirkten in 23.374 g Acetophenon eine Depression von im Mittel 0.0935° (0.097° und 0.090°), was den Wert 567 ergibt.

4. 0.3406 g Substanz bewirkten in 24.11 g Acetophenon eine Gefrierpunktserniedrigung von im Mittel 0.0935° (0.096°, 0.093° und 0.092°), was einem Molekulargewicht von 853.6 entspricht.

Berechnet ist für die Formel mit drei Cr-Atomen 579.

#### b) Monoacetat mit 6H<sub>2</sub>O.

3 g rhomboedrisches Monoacetat werden zu einem feinen Pulver verrieben und auf dem Filter einer Nutsche ausgebreitet. Während man einen starken Luftstrom durch das Filter saugt, gießt man in einem Zuge 40 ccm Methylalkohol auf das Pulver. Es findet im Augenblick Lösung des Monoacetats statt, aber aus dem dunkelvioletten Filtrat scheidet sich sofort ein hellvioletter, pulverförmiger Körper, das neue Hydrat, ab. Nach etwa 1 Stunde trennt man dieses von der schwach gefärbten Mutterlauge und wäscht es mit Methyl-

<sup>1</sup> Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Auflage, S. 501.

<sup>2</sup> Dieselben Tabellen S. 503.

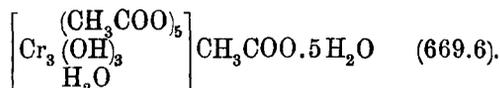
alkohol, in welchem es unlöslich ist. Man trocknet es  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf Ton an der Luft.

Das Acetat bildet unter dem Mikroskop kleine, dicke Plättchen von rhombischem Umriß. Es ist sehr schwerlöslich in Äthyl- und Methylalkohol und in Aceton, ziemlich leichtlöslich dagegen in Wasser. Aus der Lösung in letzterem scheidet sich beim Verdunsten des Wassers wieder das Monoacetat mit 12 Mol. Wasser ab.

## Analyse.

0.1961 g Substanz: 0.0665 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2635 g „ 11.57 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.35%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  52.88%.

Gef.: Cr 23.22%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  51.83%.

Aus den beiden beschriebenen Salzen, dem Sesqui- oder dem Monoacetat wurden die folgenden Salze der Pentaacetatobase dargestellt.

## 3. Triacetat.

Wir erhielten auf zwei Wegen das Triacetat der Pentaacetatobase, aber mit verschiedenem Wassergehalt.

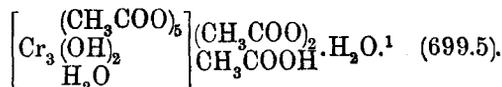
a) Acetat mit  $3\text{H}_2\text{O}$ .

Aus einer Lösung von Monoacetat in einer Mischung gleicher Teile 96%igen Alkohols und 25%iger wässriger Essigsäure scheidet sich über Schwefelsäure nach einigen Tagen ein hellvioletttes Salz in langen, flachen Prismen aus. Es ist ein Triacetat der Pentaacetatobase. Das Salz wurde mit Aceton gewaschen und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang über Schwefelsäure getrocknet.

## Analyse.

0.2197 g Substanz: 0.0706 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2512 g „ 14.29 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 22.35%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  67.50%.

Gef.: Cr 22.0%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  67.2%.

<sup>1</sup> Über diese Formulierung des Salzes mit einem Essigsäuremolekül siehe oben S. 312 ff.

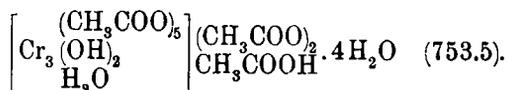
b) Acetat mit 6H<sub>2</sub>O.

Man löst 4 g Monoacetat in 25 g 96% igem Eisessig und filtriert die violette Lösung in 350 ccm Äther. Es scheidet sich sofort das hellviolette Triacetat aus, das mikroskopisch kleine, undeutliche Würfelchen bildet. Man filtriert es nach 1 Stunde auf gewöhnlichem Filter ab und streicht es auf Ton. Ist die Substanz abgetrocknet, so legt man sie noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang über Schwefelsäure.

Das Salz ist leichtlöslich in kaltem und heißem Wasser.

## Analysen.

- I 0.7178 g Substanz: 0.2183 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 0.5743 g „ 30.37 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.  
 II 0.5098 g „ 0.1549 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 0.6687 g „ 35.96 ccm  $\frac{1}{6}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.75%; CH<sub>3</sub>COO 62.66%.

Gef.: I Cr 20.82%; CH<sub>3</sub>COO 62.4%.

II Cr 20.81%; CH<sub>3</sub>COO 63.5%.

Beide Triacetate liefern beim Übergießen mit Wasser die charakteristischen Rhomboeder des Monoacetats.

## 4. Tetraacetat.

4 g Monoacetat wurden mit 18 ccm 100% igem Eisessig (KAHLBAUM) in einem Porzellanmörser verrieben, wobei sogleich Lösung eintritt. Diese wird filtriert und über Schwefelsäure gestellt. Nach 2—3 Tagen hat sich das Acetat in violetten, regelmäßigen, länglich-sechseitigen, dünnen Tafeln abgeschieden. Es wird abfiltriert, mit etwas absolutem Äther und Benzol gewaschen, schnell auf Ton abgedrückt und  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde über Schwefelsäure neben geraspeltes Paraffin gelegt. Das Acetat riecht infolge hydrolytischer Spaltung durch den Wasserdampf der Luft nach Essigsäure.

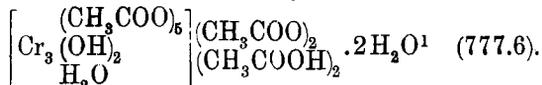
In Wasser ist es ziemlich leichtlöslich mit blauvioletter Farbe. Diese Lösung reagiert stark sauer und hinterläßt beim Konzentrieren in mäßiger Wärme Monoacetat.

## Analysen.

- I 0.5244 g Substanz: 0.1537 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 0.4975 g „ 29.06 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II 0.2055 g Substanz: 0.0605 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.2865 g „ 16.18 ccm 1/5-norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.11%; CH<sub>3</sub>COO 68.31%.

Gef.: I Cr 20.07%; CH<sub>3</sub>COO 68.9%.

II Cr 20.16%; CH<sub>3</sub>COO 66.7%.

### 5. Chloridacetat.

Man kann dieses Chloridacetat sowohl vom Mono- als auch vom Sesquiacetat aus erhalten.

a) 2 g Monoacetat löst man in 30 ccm warmem Wasser und fügt 3 g 36%ige Salzsäure hinzu; die filtrierte Lösung liefert über Schwefelsäure im Laufe eines Tages hellviolette Nadeln dieses Chloridacetats. Man wäscht das Salz mit Aceton.

b) Man löst 3.5 g Sesquiacetat in 25 ccm Wasser, fügt 2.5 g 36%ige Salzsäure hinzu, filtriert und stellt über Schwefelsäure.

Das Salz bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol und Aceton.

Aus der 10%igen, wässrigen Lösung dieses Chloridacetats scheidet sich beim Verdunsten des Wassers das rhomboëdrische Monoacetat aus (siehe oben S. 345). Die überstehende Flüssigkeit reagiert dann sauer.

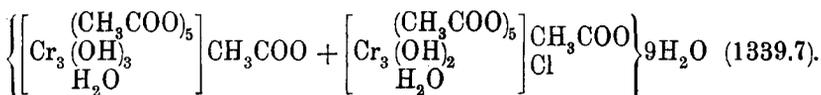
### Analysen.

I 0.2676 g Substanz: 0.0916 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.0259 g AgCl.

0.1584 g „ 7.08 ccm 1/5-norm. NaOH.

II 0.5228 g „ 0.1789 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.0557 g AgCl.

0.2660 g „ 12.30 ccm 1/5-norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.34%; Cl 2.65%; CH<sub>3</sub>COO 52.87%.

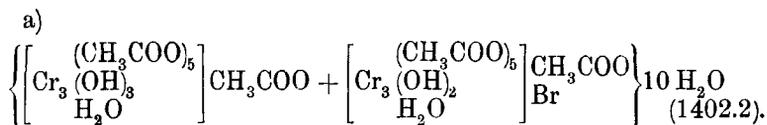
Gef.: I Cr 23.44%; Cl 2.39%; CH<sub>3</sub>COO 52.76%.

II Cr 23.43%; Cl 2.63%; CH<sub>3</sub>COO 54.6%.

### 6. Bromidacetate.

Wir erhielten ein Bromidacetat mit einem Bromatom auf sechs Cr-Atome und ein solches mit drei Bromatomen auf zwölf Cr-Atome.

<sup>1</sup> Über diese Formel siehe oben S. 312 ff.



I. Man löst 3.5 g Sesquiacetat unter Erwärmen in 25 ccm Wasser, oder 3 g Monoacetat in 30 ccm Wasser, fügt sogleich 1.5 g 40%ige Bromwasserstoffsäure hinzu und läßt die filtrierte Lösung über Schwefelsäure verdunsten.

Die abgeschiedenen Salze werden mit Aceton gewaschen und 1½ Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Das Bromid bildet violette, feine Nadeln.

#### Analysen.

##### α) Aus Sesquiacetat.

0.4764 g	Substanz:	0.1531 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.8193 g	„	0.1116 g	AgBr.
0.5670 g	„	24.52 ccm	1/5-norm. NaOH.

##### β) Aus Monoacetat.

0.5958 g	Substanz:	0.1957 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
0.6281 g	„	4.81 ccm	1/10-norm. AgNO <sub>3</sub> .	
0.5287 g	„	22.15 ccm	1/5-norm. NaOH.	
Ber.:	Cr	22.30 %;	Br 5.70 %;	CH <sub>3</sub> COO 50.51 %.
Gef.:	Iα) Cr	22.00 %;	Br 5.80 %;	CH <sub>3</sub> COO 51.0 %.
	β) Cr	22.49 %;	Br 6.1 %;	CH <sub>3</sub> COO 49.4 %.

II. Schneller gewinnt man dieses Bromidacetat nach folgender Methode: Man löst 3 g Monoacetat in 10 ccm 20%iger Bromwasserstoffsäure durch Verreiben in einem Porzellanmörser und filtriert sofort. Nach etwa 1½ Stunden hat sich eine reichliche Menge eines hellvioletten Salzes, des Bromidacetats, ausgeschieden. Man saugt es, ohne länger zu warten, da sich sonst ziemlich viel grünes Chrombromid bildet, auf einer Nutsche ab und befreit es durch zweimaliges Aufschlänmen mit absolutem Alkohol und Absaugen desselben von anhaftendem Chrombromid und von grünvioletter Mutterlauge. Schließlich wäscht man das Salz noch einmal mit absolutem Alkohol auf dem Filter nach.

Das so dargestellte Bromid bildet hellviolette Nadelchen. Es löst sich nicht in Alkohol, wohl aber leicht in Wasser.

## Analyse.

0.4191 g Substanz: 0.1355 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und: 2.79 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

0.5015 g „ 21.64 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{NaOH}$ .

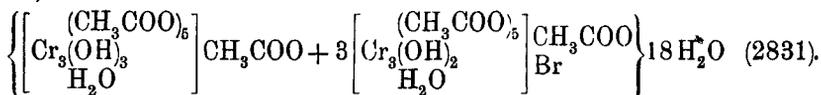
0.4802 g „ 20.60 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{NaOH}$ .

Ber.: Cr 22.30%; Br 5.70%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  50.51%.

Gef.: Cr 22.14%; Br 5.32%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  50.9 %.

$\text{CH}_3\text{COO}$  50.64%.

b)



Man löst 5 g Sesquiacetat in 65 ccm warmem Wasser, fügt 4 g 70%ige Bromwasserstoffsäure hinzu, filtriert und läßt im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten.

Das Salz bildet sehr feine, lange Nadeln.

## Analyse.

0.4356 g Substanz: 0.1418 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2766 g „ 0.0569 g  $\text{AgBr}$ .

0.5403 g „ 22.81 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{NaOH}$ .

Ber.: Cr 22.09%; Br 8.47%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  50.03%.

Gef.: Cr 22.29%; Br 8.75%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  49.83%.

## 7. Sulfatacetat.

Es schieden sich aus Lösungen, die Sesquiacetat und Schwefelsäure in verschiedenen Mengen enthielten, Salze von annähernd derselben Zusammensetzung aus; einer Lösung war noch etwas verdünnte Essigsäure hinzugefügt worden.

I. Man löst 6.5 g Sesquiacetat in einem Gemisch von 40 ccm Wasser, 20 ccm 15%iger Essigsäure und 7 ccm 25%iger Schwefelsäure ohne zu erwärmen auf und fügt dasselbe Volumen Aceton hinzu, worauf sich das Salz sogleich ausscheidet. Man wäscht es mit Aceton.

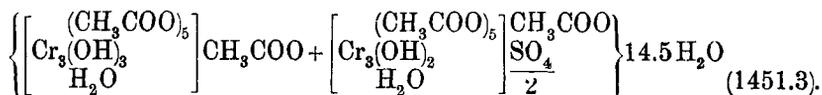
Es bildet dünne, lange, hellviolette Nadeln, welche häufig zu Büscheln vereinigt sind.

## Analyse.

0.1557 g Substanz: 38.34 ccm  $\frac{1}{20}$ -norm.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

1.5570 g „ 0.1366 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.8152 g „ 34.37 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm.  $\text{NaOH}$ .



Ber.: Cr 21.55%; SO<sub>4</sub> 3.31%; CH<sub>3</sub>COO 48.91%.

Gef.: Cr 21.38%; SO<sub>4</sub> 3.61%; CH<sub>3</sub>COO 49.8%.

II. Aus einer Lösung von 5 g Sesquiacetat in einer Mischung von 1.5 g 25%iger Schwefelsäure und 35 ccm Wasser erhielten wir ebenfalls durch Fällung mit Aceton ein nadliges Sulfatacetat, das dem ersten ähnlich zusammengesetzt war, aber einen anderen Wassergehalt aufwies.

#### Analyse.

0.3113 g Substanz: 71.5 ccm  $\frac{1}{20}$ -norm. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 19.95% Cr.

1.2454 g „ 0.1010 g BaSO<sub>4</sub> = 3.34% SO<sub>4</sub>.

0.5506 g „ 20.62 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 44.21% CH<sub>3</sub>COO.

Hiernach verhalten sich:

$$\text{Cr} : \text{SO}_4 : \text{CH}_3\text{COO} = 6 : 0.54 : 11.7.$$

#### 8. Formiatacetat.

Es wurden 3 g Monoacetat mit 10 ccm 85%iger Ameisensäure verrieben, wobei nach kurzer Zeit das Ganze fast völlig erstarrte, indem das Monoacetat sich unter vorübergehender Lösung in das Formiatacetat verwandelte.

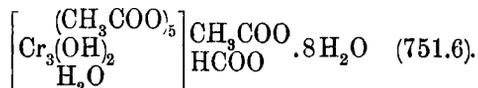
Dieses bildet violette Nadeln von Seidenglanz und ist in Wasser leicht löslich.

#### Analyse.

0.3261 g Substanz: 39.63 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.1561 g „ 0.1185 g CO<sub>2</sub>.

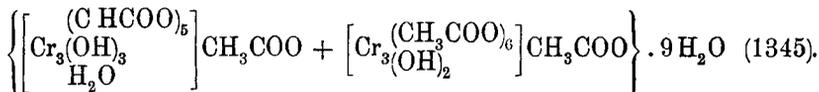
0.4495 g „ 0.2899 g HgCl.<sup>1</sup>



Ber.: Cr 20.81%; C 20.76%; HCOO 5.99%.

Gef.: Cr 21.11%; C 20.71%; HCOO 6.16%.

#### 9. Doppelverbindung des Monoacetats der Pentaacetatobase mit dem Monoacetat der grünen Hexaacetatobase,



<sup>1</sup> Die Ameisensäure wurde nach FRANZEN und EGGER (*Journ. prakt. Chem.* 83 (1911), 323) bestimmt.

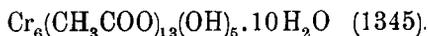
Den beim zweimaligen Eindampfen einer wässrigen Lösung von 50 g des grünen Biacetats der Hexaacetatobase<sup>1</sup> (siehe oben S. 329) in 250 ccm Wasser zurückbleibenden Rückstand pulvert man und behandelt ihn mit 300 ccm absolutem Alkohol bei Zimmer-temperatur unter häufigem Umschütteln 2 Tage lang. Hierbei löst sich das in die neue Verbindung nicht eingetretene Hexaacetato-biacetat mit grüner Farbe, während ein nadelförmiger, graugrüner Körper ungelöst zurückbleibt. Man filtriert ihn ab und wäscht ihn mit absolutem Alkohol. Nach dem Abpressen des Salzes auf Ton trocknet man es noch  $\frac{1}{2}$  Stunde über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 18% des angewandten grünen Biacetats.

Die Doppelverbindung bildet sehr schmale, schiefabgeschnittene, schmutzig-grauviolette Prismen.

Ihr interessantes Verhalten gegen Wasser siehe oben S. 350.

#### Analysen.

I	0.6892 g	Substanz:	0.2364 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.7171 g	„	34.70 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.7480 g	„	0.2558 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.7977 g	„	38.41 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.25%; CH<sub>3</sub>COO 57.05%.

Gef.: I Cr 23.49%; CH<sub>3</sub>COO 57.12%.

II Cr 23.42%; CH<sub>3</sub>COO 56.84%.

#### V. Über Salze einer violetten Triacetato-trichromi-base.

Das leitende Salz dieser Reihe ist, wie oben S. 317 ausgeführt wurde, das in tetragonalen Bipyramiden kristallisierende Sesquiacetat. Es ist durch seine Kristallform sowie durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet.

Wie bei der Behandlung der höheren Acetate der Pentaacetato-reihe mit Wasser das Monoacetat jener Base erhalten wird, so scheidet sich aus der wässrigen Lösung aller bis jetzt von uns dargestellten sauren Acetate der Triacetato-reihe das charakteristische Sesquiacetat ab.

Ein anderes schwerlösliches Salz, etwa ein Chloroplatinat, wie bei der grünen Hexaacetatobase, haben wir bis jetzt nicht beobachtet.

<sup>1</sup> Aus der Lösung muß das schwerlösliche, grüne Acetat beseitigt sein (S. 329).

## 1. Sesquiacetat.

Im folgenden ist zunächst die Darstellung des Sesquiacetats nach den drei oben S. 317 kurz angegebenen Methoden geschildert.

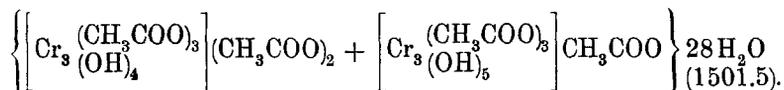
1. Man löst 200 g grünes Hexaacetatobiacetat in 2 l Wasser, verdampft die Lösung, nimmt den Rückstand wiederum in 2 l Wasser auf, verdampft die Lösung abermals und wiederholt dies etwa sechs- bis achtmal. Der nunmehr schmutzig-violette Rückstand wird alsdann gepulvert und 100 g desselben in 200 ccm Wasser in der Hitze gelöst, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Nach etwa 8 Tagen hat sich eine reichliche Ausbeute des Salzes als feines kristallinisches Pulver abgesetzt. Man wäscht es mit kaltem Wasser.

Das Sesquiacetat läßt sich durch Umkristallisation aus 50% igem Methylalkohol in sehr gut ausgebildeten, ziemlich großen Kristallen gewinnen. Das so umkristallisierte Acetat ist von großer Reinheit und verwittert nicht so leicht, wie das mikrokristallinische.

## Analyse.

0.3659 g Substanz: 0.1112 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.7422 g „ 22.52 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 20.83%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  35.38%.

Gef.: Cr 20.81%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  35.82%.

2. Von der grünen Mutterlauge, die man bei der Darstellung des Pentaacetatosesquiacetats nach dem auf S. 345 beschriebenen Ammoniumacetatverfahren erhält, verdünnt man etwa 200 ccm mit 2 l Wasser, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale bis zum dünnen Sirup, nimmt wieder mit 2 l Wasser auf und verdampft abermals. In der Regel ist die Flüssigkeit nach diesem zweimaligen Eindampfen violett geworden, sollte dies jedoch nicht der Fall sein, so wiederholt man das Eindampfen noch ein drittes Mal. Man konzentriert die Lösung schließlich bis zum dünnen Sirup und läßt erkalten. Im Laufe von 24 Stunden kristallisiert das oben S. 317 genannte ammoniakhaltige Salz der Formel



in guter Ausbeute aus. Man saugt es ab und befreit es durch Aufstreichen auf Ton von anhängender Mutterlauge. Eventuell kristal-

liert man das Acetat aus 96<sup>o</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol um. Um aus diesem Salz das ammoniakfreie bipyramidale Sesquiacetat zu gewinnen, löst man es in möglichst wenig siedend heißem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure und kocht die Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, worauf beim Erkalten das Sesquiacetat, meist noch nicht ganz frei von Ammoniak, sich ausscheidet. Um es ganz rein zu erhalten, kristallisiert man es nochmals aus heißem Wasser um, dem man etwas verdünnte Essigsäure zugesetzt hat.

#### Analysen.

I	0.2637 g Substanz:	0.0794 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.4712 g „	14.13 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.3057 g „	0.0942 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	Ber.:	Cr 20.83 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> ; CH <sub>3</sub> COO 35.38 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> .
	Gef.:	I Cr 20.62 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> ; CH <sub>3</sub> COO 35.40 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> .
		II Cr 21.10 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> .

3. Man stellt, wie oben S. 329 beschrieben, aus käuflicher, schwefelsäurehaltiger Chromsäure<sup>1</sup> das Biacetat der grünen Hexaacetatobase dar. Etwa 150 g des erhaltenen schwefelsäurehaltigen Biacetats löst man in 2 l Wasser und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale bis zur Sirupskonsistenz; dies wiederholt man vier- bis sechsmal und konzentriert zuletzt bis zum dünnen Sirup. Im Laufe von einigen Tagen kristallisiert das Sulfatacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase aus (seine Formel siehe S. 321 und S. 324). Man wäscht es mit Aceton. 50 g dieses Sulfatacetats behandelt man mit 125 ccm kaltem Wasser, wobei sich sogleich das bipyramidale Sesquiacetat in sehr feiner, körniger Form abscheidet, während die Mutterlauge grün wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Salz in schönen, kleinen Kryställchen.

#### Analyse.

0.5075 g Substanz:	120.9 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
0.7714 g „	23.37 ccm $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.	
	Ber.:	Cr 20.83 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> ; CH <sub>3</sub> COO 35.38 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> .
	Gef.:	Cr 20.69 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> ; CH <sub>3</sub> COO 35.76 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> .

Das folgende Salz zeigt für Chrom und Essigsäure etwas höhere Werte, als sie dem Sesquiacetat zukommen. Diese stehen aber

<sup>1</sup> In der Preisliste von Merck als Acid. chromic. pur. cryst. Ph. austr. VII bezeichnet.

doch in demselben Verhältnis zueinander, wie in jenem. Das Acetat ist also das Sesquiacetat, aber etwas verwittert. Die Eigenschaft, leicht zu verwittern, zeigt dieses besonders im feinkristallisierten Zustande.

#### Analyse.

0.5120 g Substanz: 0.1666 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 22.28\%$  Cr.  
 0.7493 g „ 24.69 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH = 38.89%  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

Hiernach verhalten sich:



Die Eigenschaften des Sesquiacetats, insbesondere seine Löslichkeitsverhältnisse, sind größtenteils schon oben S. 318 mitgeteilt.

Zur Bestimmung seiner Löslichkeit in kaltem Wasser wurden 3 g des fein verriebenen Acetats 10 Stunden lang mit 350 ccm Wasser von  $17^\circ$  geschüttelt. 290.09 g des Filtrates ergaben nach dem Eindampfen der Lösung und nach dem Veraschen des Verdunstungsrückstandes im Platintiegel 0.0868 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entsprechend 0.2854 g gelöstem Sesquiacetat. Hiernach ist 1 Teil des Salzes in 1016 Teilen Wasser von  $17^\circ$  löslich.

Es läßt sich aus heißem Wasser und, wie oben angegeben, aus 50%igem Methylalkohol unverändert umkristallisieren. Die aus 30%igem Methylalkohol gewonnenen Kristalle erreichen oft eine beträchtliche Größe, sie erscheinen dann fast schwarzviolett. Auch aus einer Lösung in 2%iger warmer Essigsäure scheidet es sich unverändert wieder aus, wie die folgende Analyse eines so umkristallisierten Salzes zeigt.

#### Analyse.

0.6101 g Substanz: 0.1833 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 0.7610 g „ 22.52 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

Ber.: Cr 20.83%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  35.38%.

Gef.: Cr 20.57%;  $\text{CH}_3\text{COO}$  34.93%.

Aus Lösungen in stärkerer Essigsäure erhält man bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels essigsäurereichere Acetate derselben Reihe (siehe unten S. 365 ff.).

Bei längerer Einwirkung von stärkerer Essigsäure auf Acetate dieser Base bilden sich aber, zumal in der Wärme, solche der Pentaacetatereihe. So schied sich aus einer Lösung des Sesquiacetats der Triacetatobase in 50% Essigsäure bei langsamer Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur zuerst ein nadeliges

Salz der Pentaacetatobase<sup>1</sup> mit dem Verhältnis  $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO} = 6:12.4$  aus und sodann auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge das charakteristische rhomboedrische Pentaacetato-monoacetat. Die hierauf beruhende Darstellung des letzteren Salzes siehe oben S. 349.

Wie im Allgemeinen Teil S. 319 schon kurz erwähnt wurde, zeigt der Komplex des Triacetatosesquiacetats Ammoniak gegenüber ziemliche Beständigkeit. Die methylalkoholisch-wässrige Lösung des Salzes wird auch bei längerer Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt. Die Farbe der Lösung bleibt violett. Beim Kochen mit Ammoniak tritt jedoch nach etwa 1 Minute Fällung von Chromhydroxyd ein. Anders verhält sich hingegen Natronlauge: Die violette Lösung wird sogleich braun, nach kurzer Zeit aber schlägt die Farbe in grün um. Beim Kochen fällt nach etwa 1 Minute Chromhydroxyd aus.

Bestimmung des Molekulargewichtes des völlig entwässerten bipyramidalen Sesquiacetats in Acetophenon auf kryoskopischem Wege.

0.1136 g Substanz bewirkten in 22.529 g Acetophenon<sup>2</sup> eine Depression von 1. 0.055°, 2. 0.050°, 3. 0.059°, woraus sich die Werte: 518, 569 und 483 ergeben. Berechnet ist für die Formel  $\frac{1}{2}(\text{Cr}_6(\text{CH}_3\text{COO})_9(\text{OH})_9)$  das Molekulargewicht 498.5.

#### Sesquiacetat von anderer Kristallform.

Man löst 4 g bipyramidales Sesquiacetat in 40 ccm siedend heißem Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 3 g Ammoniumacetat in 4 ccm Wasser. Läßt man diese Flüssigkeit in einem flachen Schälchen bei einer Temperatur von etwa 30° verdunsten, so scheiden sich bald dünne, rotviolette Tafeln von rhombischem Umriß, sowie Bipyramiden des ursprünglichen Sesquiacetats aus, die sich beide nach weiterer Konzentration der Lösung in quadratförmige, dünne, rotviolette Blättchen verwandeln. Man saugt dann die nur noch schwach violett gefärbte Mutterlauge vom ausgeschiedenen Salz ab und wäscht dieses mehrmals, indem man es mit eiskaltem Wasser aufschlämmt, bis das Filtrat fast farblos abläuft und sich als ammoniakfrei erweist. Die Substanz wird auf

<sup>1</sup> 0.3635 g Subst.: 0.1196 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 22.53\%$  Cr.

0.3880 g „ 17.17 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. NaOH = 52.9%  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

Hiernach:  $\text{Cr}:\text{CH}_3\text{COO} = 6:12.4$ .

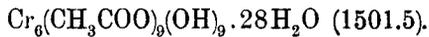
<sup>2</sup> Die Konstante des Acetophenons siehe oben S. 352.

Ton abgepreßt und schließlich nach dem Abtrocknen an der Luft noch  $\frac{1}{4}$  Stunde über Schwefelsäure getrocknet.

Das Acetat ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Methylalkohol und heißem Wasser. Aus der Lösung in letzterem kristallisiert beim Erkalten wieder das bipyramidale Sesquiacetat aus. Die in der Hitze bereitete wässrige Lösung reagiert neutral.

#### Analyse.

0.5103 g	Substanz:	0.1555 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
0.5397 g	„	0.1632 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
0.7439 g	„	22.62 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.:	Cr	20.83%	;	$\text{CH}_3\text{COO}$	35.38%
Gef.:	Cr	20.86%	;	$\text{CH}_3\text{COO}$	35.89%
	Cr	20.71%			

#### Andere Hydrate des Sesquiacetats.

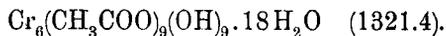
##### a) Hydrat mit $18\text{H}_2\text{O}$ .

Man löst 4 g über Schwefelsäure im Vakuum entwässertes, bipyramidales Sesquiacetat in 12 ccm Methylalkohol und läßt die filtrierte Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Die entstandenen Kristalle trennt man durch Absaugen von der Mutterlauge, streicht sie auf Ton und wäscht sie auf letzterem mit wenig Äther. Nach etwa 10 Minuten füllt man das Salz in einen gut verschließbaren Gläschen, da es an der Luft eine Änderung seines Wassergehaltes erleidet.

Es bildet große, flache, an den Enden abgeschrägte Prismen von fast schwarzvioletter Farbe. Es ist leichtlöslich in Methylalkohol und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Aus der wässrigen heißen Lösung kristallisiert beim Erkalten das Sesquiacetat in der bipyramidalen Form.

#### Analysen.

I	0.5053 g	Substanz:	0.1744 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	0.5605 g	„	19.58 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.4265 g	„	0.1482 g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
	0.5312 g	„	17.54 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.



Ber.: Cr 23.67%; CH<sub>3</sub>COO 40.20%.

Gef.: I Cr 23.63%; CH<sub>3</sub>COO 41.23%.

II Cr 23.79%; CH<sub>3</sub>COO 39.0%.

b) Hydrat mit 12H<sub>2</sub>O.

Man löst 4 g gewöhnliches bipyramidales Sesquiacetat in 10 ccm Methylalkohol, fügt 400 ccm absoluten Äther hinzu und wäscht das ausgeschiedene Salz zuerst mit Äther und dann mit Benzol.

Es bildet dünne, graugrünlich-violette Tafeln, die etwa doppelt so lang, als breit und durch sehr stumpfe Dächer begrenzt sind.

Analyse.

0.3551 g Substanz: 0.1341 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

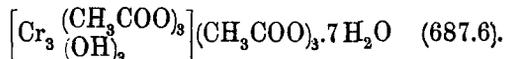
0.4046 g „ 14.97 ccm 1/5-norm. NaOH.

Cr<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>9</sub>(OH)<sub>9</sub>.12H<sub>2</sub>O (1213.3).

Ber.: Cr 25.77%; CH<sub>3</sub>COO 43.78%.

Gef.: Cr 25.86%; CH<sub>3</sub>COO 43.67%.

2. Triacetat,



4 g bipyramidales Sesquiacetat werden in einer Mischung von 15 ccm Methylalkohol und 1 ccm Eisessig gelöst. Nach der Filtration stellt man die in einem kleinen Schälchen befindliche Lösung in einen Exsikkator, der außer Schwefelsäure auch Natronkalk enthält. Im Verlauf eines Tages hat sich am Boden der Kristallierschale das Trichromi-triacetato-triacetat abgeschieden. Man saugt die Kristalle auf einer kleinen Nutsche von der tiefviolett gefärbten Mutterlauge ab und streicht sie auf Ton. Hier läßt man sie an der Luft etwa 1 Stunde lang trocknen, worauf man sie noch 1/2 Stunde über Natronkalk legt.

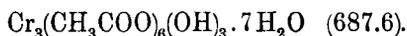
Das Triacetat bildet unter dem Mikroskop schön glänzende, längliche, sechsseitige, dunkelviolette Tafeln. Die größeren Kristalle sehen fast schwarz aus.

Das Salz riecht schwach nach Essigsäure; in kaltem Wasser ist es wenig löslich, jedoch etwas mehr, als das bipyramidale Sesquiacetat. Von Methylalkohol wird das Acetat sehr leicht gelöst, weniger von Äthylalkohol und Aceton. In Äther ist es unlöslich. Heißes Wasser löst es reichlich; aus der erkaltenden Lösung

kristallisieren die tetragonalen Bipyramiden des Sesquiacetats aus, während die Lösung stark sauer reagiert.

#### Analysen.

I	0.4037 g	Substanz:	0.1337 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	1.1373 g	„	50.24 ccm	1/5-norm. NaOH.
II	0.3797 g	„	0.1269 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.3638 g	„	16.33 ccm	1/5-norm. NaOH.



Ber.: Cr 22.74%; CH<sub>3</sub>COO 51.50%.

Gef.: I Cr 22.68%; CH<sub>3</sub>COO 52.14%.

II Cr 22.88%; CH<sub>3</sub>COO 52.99%.

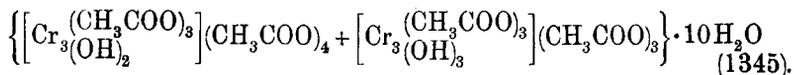
### 3. Verbindung von je 1 Mol. des Tetra- und Triacetats der Base.

3 g über Schwefelsäure im Vakuum entwässertes pyramidales Sesquiacetat werden in 20 ccm kaltem Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung sogleich mit 20 ccm 100%igem Eisessig (Kahlbaum) versetzt. Alsdann gießt man diese Lösung langsam in 400 ccm absoluten Äther. Hierbei scheidet sich sogleich, und noch mehr im Laufe einer halben Stunde ein Acetat in olivgrünen Oktaedern mit abgeschnittenen Spitzen aus. Es wird nach dem Absaugen mit wenig absolutem Äther und mit Benzol gewaschen und nach dem Aufstreichen auf Ton 1/4 Stunde lang über Paraffin gebracht.

An der Luft färbt sich das Acetat bald violett. Es riecht stark nach Essigsäure. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich. In heißem Wasser löst es sich jedoch leicht mit saurer Reaktion; beim Erkalten trübt sich diese Lösung unter Abscheidung von bipyramidalem Sesquiacetat.

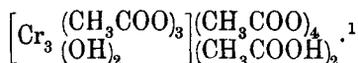
#### Analysen.

I	0.6525 g	Substanz:	0.2208 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.4989 g	„	24.74 ccm	1/5-norm. NaOH.
II	0.3049 g	„	0.1039 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.9503 g	„	46.12 ccm	1/5-norm. NaOH.
III	0.1986 g	„	0.0676 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.2680 g	„	13.04 ccm	1/5-norm. NaOH.



Ber.:	Cr	23.25 %	CH <sub>3</sub> COO	57.05 %
Gef.:	I Cr	23.17 %	CH <sub>3</sub> COO	58.5 %
	II Cr	23.33 %	CH <sub>3</sub> COO	57.29 %
	III Cr	23.31 %	CH <sub>3</sub> COO	57.44 %

## 4. Hexaacetat,



Man übergießt 3 g fein verriebenes, etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde über Schwefelsäure getrocknetes, pyramidales Sesquiacetat in einem kleinen Kölbchen mit 12 ccm 100 % iger Essigsäure (Kahlbaum) und schüttelt so lange um, bis alle violetten Teilchen verschwunden sind, was etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde dauert. Im Moment des Zusammentreffens von Eisessig und Sesquiacetat findet Lösung statt, aber sogleich scheidet sich ein hellolivgrüner Körper ab. Dieser stellt das Hexaacetat der Triacetatobase vor. Nach halbstündigem Stehen wird er abgesaugt, mit wenig 100 % igem Eisessig gewaschen und auf Ton gestrichen. Man legt das Salz  $\frac{1}{2}$  Stunde über Schwefelsäure und bringt es dann sofort in gut verschließbare Gläschen, da das Acetat stark nach Essigsäure riecht und somit an feuchter Luft schon Hydrolyse stattfindet.

Das Salz bildet kleine olivgrüne Oktaeder, die in heißem Wasser löslich sind. Diese stark sauer reagierende Lösung scheidet beim Erkalten wieder das bipyramidale Sesquiacetat ab. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwerlöslich, doch tritt beim Benetzen mit diesem gleich Violett färbung ein. In Methyl- und Äthylalkohol löst sich das Salz leicht, und zwar mit violetter Farbe.

Da das Acetat sehr leicht Essigsäure verliert, wurde es sogleich nach seiner Darstellung analysiert.

## Analysen.

I	0.3320 g	Substanz:	0.1042 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	1.1478 g	„	70.36 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
	0.3448 g	„	21.31 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
II	0.2376 g	„	0.0747 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	0.2551 g	„	15.19 ccm	$\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.
			Cr <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>9</sub> · 2H <sub>2</sub> O	(723.6).

<sup>1</sup> Über diese Formel vgl. oben S. 323 ff.

Ber.:	Cr	21.61%	CH <sub>3</sub> COO	73.41%
Gef.:	I Cr	21.49%	CH <sub>3</sub> COO	72.4%
			CH <sub>3</sub> COO	73.0%
	II Cr	21.53%	CH <sub>3</sub> COO	70.3%

## Analyse

eines Hexaacetats, das infolge der Verwendung von nicht ganz trockenem Sesquiacetat einen höheren Wassergehalt aufwies.

0.4983 g	Substanz:	0.1465 g	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
0.4417 g	„	25.40 ccm	1/5-norm. NaOH.	
Gef.:	Cr	20.13%	CH <sub>3</sub> COO	67.9%
	Verhältnis: Cr:CH <sub>3</sub> COO = 3:8.93.			

### 5. Sulfatacetat der grünen Hexaacetatobase und der violetten Triacetatobase,

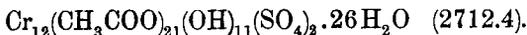


Die Darstellung ist bereits oben S. 361 unter 3. angegeben.

Die Farbe des Salzes ist schmutziggrün mit einem Stich ins Violette. Es bildet lange, flache, häufig zu Bündeln aggregierte Täfelchen, die dachförmig oder auch trichterförmig begrenzt sind. In Aceton ist das Salz unlöslich. Schon kaltes Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung des Triacetato-sesquiacetats, wobei die überstehende Flüssigkeit eine rein grüne Farbe annimmt und mit Platinchlorwasserstoffsäure das charakteristische Chloroplatinat<sup>1</sup> der Hexaacetatobase liefert. Über die Konstitution der Doppelverbindung siehe oben S. 324.

## Analyse.

0.3941 g	Substanz:	104.6 ccm	1/20-norm. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
0.9604 g	„	37.24 ccm	1/5-norm. NaOH.
0.9993 g	„	38.52 ccm	1/5-norm. NaOH.
1.2079 g	„	0.2164 g	BaSO <sub>4</sub> .

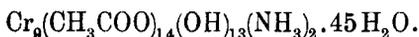


Ber.:	Cr	23.06%	CH <sub>3</sub> COO	45.70%	SO <sub>4</sub>	7.08%
Gef.:	Cr	23.05%	CH <sub>3</sub> COO	45.77%	SO <sub>4</sub>	7.37%
			CH <sub>3</sub> COO	45.50%		

<sup>1</sup> WEINLAND U. DINKELACKER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 3009.

Zur Feststellung der Mengenverhältnisse der beiden Komponenten des Salzes übergossen wir 3 g mit 10 ccm kaltem Wasser und ließen unter häufigem Umschütteln stehen. Der nach einiger Zeit abgeschiedene violette Niederschlag wurde auf gewogenem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen. Seine Menge betrug: 1.010 g, woraus hervorgeht, daß etwa die Hälfte des Salzes aus der violetten Komponente besteht, da hierfür 0.8304 g berechnet sind.

### 6. Ammoniakhaltiges Acetat der Triacetatobase,



Die Darstellung der Verbindung ist oben S. 360 unter 2. bereits beschrieben. Das Salz bildet sehr spitzige Bipyramiden und kann ohne Veränderung der Kristallform aus kaltem Äthylalkohol umkristallisiert werden. Trotz seines hohen Wassergehaltes ist es an der Luft ziemlich beständig. In kaltem Wasser ist es nur wenig leichter löslich, als das Triacetato-sesquiacetat, es löst sich jedoch reichlich in Methyl- und Äthylalkohol. Durch Behandlung der ammoniakhaltigen Verbindung mit kochendem Wasser werden die Ammoniakmoleküle eliminiert unter Bildung des ammoniakfreien bipyramidalen Sesquiacetats. Hinsichtlich der Farbe gleicht das ammoniakhaltige Salz vollkommen dem letzteren.

Über die mögliche Konstitution der Verbindung vgl. oben S. 324.

#### Analysen.

I. (nach dem Absaugen direkt auf Ton gestrichen).

0.2946 g Substanz: 0.0854 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.6753 g „ 20.03 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

0.6753 g „ 2.97 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.

II. (nach dem Absaugen direkt auf Ton gestrichen).

0.5208 g Substanz: 0.1518 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.9257 g „ 28.45 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

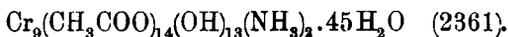
1.3140 g „ 5.94 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.

III. (aus kaltem 80%igem Alkohol umkristallisiert).

0.5389 g Substanz: 0.1559 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

2.1055 g „ 62.09 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

1.8448 g „ 7.38 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. HCl.



Ber.:	Cr	19.87 %	CH <sub>3</sub> COO	35.00 %	NH <sub>3</sub>	1.44 %
Gef.:	I Cr	19.85 %	CH <sub>3</sub> COO	35.01 %	NH <sub>3</sub>	1.50 %
	II Cr	19.96 %	CH <sub>3</sub> COO	36.28 %	NH <sub>3</sub>	1.54 %
	III Cr	19.81 %	CH <sub>3</sub> COO	34.81 %	NH <sub>3</sub>	1.36 %

### Anhang.

Das Hexaquochromiacetat, dessen Leitfähigkeit wir bestimmten (S. 310), stellten wir nach RECOURA, bzw. WERNER<sup>1</sup> aus Chromhydroxyd und Essigsäure dar und reinigten es folgendermaßen: 1 Volumen der sehr konzentrierten, wässrigen, filtrierten Lösung des Rohproduktes versetzten wir mit 1 Vol. Eisessig und allmählich mit etwa 2—3 Vol. Aceton. Hierbei schied sich das Acetat in schönen, dünnen, sechsseitigen Tafeln (Wachstumsanfängen) aus. Es wurde mit Aceton gewaschen, in dem es unlöslich ist, und über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.4627 g Substanz: 20.81 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

II. 0.3862 g „ 17.02 ccm  $\frac{1}{5}$ -norm. NaOH.

0.4549 g „ 0.1020 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	Ber.:	CH <sub>3</sub> COO	52.50 %	Cr	15.45 %
(337.26).	Gef.:	I CH <sub>3</sub> COO	53.09 %		
		II CH <sub>3</sub> COO	52.02 %	Cr	15.35 %

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 41 (1908), 3452.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 26. März 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1912.